



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICA

**CELIDAS SOLARES DE PELÍCULAS DELGADAS
DE Ag-Sb-S**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
JESÚS CAPISTRÁN MARTÍNEZ

TUTOR PRINCIPAL

DR. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHAN P. IER-UNAM

COMITÉ TUTOR

DRA. SANTHAMMA NAIR MAILEPPALLIL T. IER-UNAM
DRA. HAILIN ZHAO HU IER-UNAM
DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ CIICAp-UAEM
DRA. SARAH RUTH MESSINA FÉRNANDEZ UAN

TEMIXCO, MORELOS. JUNIO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jesús Capistrán Martínez: *Celdas solares de películas delgadas de Ag-Sb-S*
Junio de 2017

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DRA. SANTHAMMA NAIR MAILEPPALLIL T.
Secretario: DRA. HAILIN ZHAO HU
Vocal: DR. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHAN P.
1^{er}. Suplente: DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ
2^{do}. Suplente: DRA. SARAH RUTH MESSINA FÉRNANDEZ

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

TUTOR DE TESIS:

DR. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHAN P.

FIRMA

DEDICATORIA

A mi madre

Laura Martínez Rodríguez, la mujer que me dio la vida, me crío y me ha enseñado a cuidar y valorar a la familia. A ella que siempre está presente y con su ayuda me ha hecho llegar tan lejos.

A mi padre

Juan Capistrán Blanco quien se armó de valor para salir en busca de su futuro a Tixtla Guerrero, lugar donde encontró su alma mater Ayotzinapa pero sobre todo conoció a mi hermosa madre. A ti papá que has estado presente en juegos, alegrías y tristezas. A ti que nos enseñaste lo duro de la vida en el trabajo del campo y nos diste la oportunidad de aprender de los abuelos. A ti, dedico mi esfuerzos.

A mis hermanos

Ulises Capistrán Martínez y **Anahí Capistrán Martínez** que me han inspirado a seguir adelante, que me muestran el camino que voy a recorrer y que ya he recorrido. Que me dan la oportunidad de enseñar y aprender.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi tutor principal y padre académico Dr. Karunakaran Nair P. por brindarme la oportunidad de desarrollar mi proyecto de doctorado y compartir totalmente sus conocimientos. A mis tutores: Dra. Santhamma Nair, Dra. Hailin Zhao, Dra. Sarah Messina y Dra. Maria Elena Nicho que han participado activamente en el desarrollo y evaluación del presente proyecto de investigación.

A los técnicos académicos quienes me asistieron en la caracterización de materiales: M.C. Ma. Luisa Ramón por la medición de DRX; Dra. Patricia Altuzar por la medición de películas delgadas mediante DRX y capacitación para operar el equipo Rigaku Ultima IV; M.C. José Campos por su ayuda en la caracterización de propiedades eléctricas y capacitación para operar el equipo SEM Hitachi SU1510 y simulador solar *Sciencetech* PTS-2-QE; Ing. Rogelio Moran por la reparación del horno de vacío VBF-1200; Ing. Oscar Gomez Daza por su asistencia en el mantenimiento de los equipos de laboratorio y a Yareli Colin por su ayuda en la espectrofotometría UV-VIS-NIR.

A mis compañeros y amigos: Harumi Moreno, Lizbeth Morales, Jorge Narro, Victoria Flores, Ammiel Romero, Gabriela Gonzalez, Salvador Escobar, Lucero Angeles, Carlos Meza, Paulina Burgos, Jorge Tenorio, Beatriz de la Mora, Hugo Cortina, Alicia García y Adriana Lira por su apoyo incondicional. Mis compañeros de laboratorio que forman parte de la familia Nair: Laura Guerrero, Diego Gonzaga, Jorge Luis, Alberto Guadarrama, Olga Melendez, Angelica Lizbeth, Rebeca Aragon, Jose Escorcía, Enue Barrios, Joaquin Salaz, Bernardino Rios, Giovanni García y Fabiola de Bray.

A las dos personas del Tecnológico de Zacatepec que me acercaron al mundo científico del IER-UNAM: M.C. José Campos Alvarez y Dra. Ana Rosa García Angelmo. A una persona en especial que he encontrado al final de mi carrera, quien se que leerá de forma minuciosa esta tesis doctoral, a ti Diana Erendira Lara Llanderal que me has escuchado te agradezco la confianza y el cariño brindado.

Al IER-UNAM por brindar sus instalaciones y a todo su personal de calidad. Agradezco a los siguientes proyectos por el financiamiento otorgado: CONACYT por la beca de doctorado CVU-377884; DGP-UNAM por el apoyo económico para asistir al congreso internacional MRS; CeMIE-Sol P207450/35 por el apoyo e infraestructura otorgada; PAPIIT-UNAM IT100814, IT100917 y CONACYT 123122-LIFYCS.

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrollan materiales novedosos y celdas solares basados en calcogenuros de antimonio-plata por depósito químico. Se presenta una formulación química para obtener películas delgadas Ag-Sb-S amorfas que una vez sometidas a tratamiento térmico muestran la formación del compuesto ternario AgSbS_2 con E_g 1.79 eV, $\sigma_{\text{light}} = 1.6 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ y estructura cristalina cubica similar al mineral *cuoargyrite* ($a = 5.6520 \text{ \AA}$). Los tratamientos térmicos realizados a AgSbS_2 permiten mejorar la cristalinidad de la película delgada pero sin llegar a la etapa de crecimiento de grano cristalino. La caracterización de materiales muestra sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales en función del tratamiento térmico.

Con la película delgada AgSbS_2 se han desarrollado celdas solares en configuración *superstrate* TCO/CdS/ AgSbS_2 /C/Ag donde la heterounión CdS(cubico)/ AgSbS_2 (cubico) presenta un desacople de redes cristalinas del 2.6%. Las mejor celda solar con AgSbS_2 muestra $V_{oc} = 0.625 \text{ V}$, $J_{sc} = 1.35 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.64$ y $\eta = 0.54\%$. El problema principal de esta celda solar es el valor bajo de J_{sc} y por lo tanto se ha considerado incorporar Se en AgSbS_2 para la formación de soluciones solidas con el cual se mejorará la región espectral de absorción óptica.

La solución solida $\text{AgSbS}_{1.3}\text{Se}_{0.7}$ ha sido desarrollada al someter a tratamiento térmico las películas amorfas Ag-Sb-S en presencia de una fuente de selenio (selenización). La película delgada presenta $E_g = 1.47 \text{ eV}$ y $\Delta\sigma = 1.6 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Estas películas fueron aplicadas en celdas solares de configuración *superstrate* y se logro obtener $\eta = 0.65\%$ con $V_{oc} = 0.527 \text{ V}$, $J_{sc} = 2.07 \text{ mA/cm}^2$ y $FF = 0.60$. El problema que afecta a este tipo de celdas solares todabía es el bajo valor de J_{sc} . Para mejorar los problemas de difusión de selenio hacia CdS se muestra la prueba de concepto de celdas solares en configuración *substrate* Mo/ $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ / AgSbS_2 /CdS/ZnO/ZnO:Al.

Para finalizar se realiza análisis de la heterounión CdS/Absorbedor para determinar el ancho de la zona de agotamiento de una heterounión en equilibrio y en estado estacionario bajo iluminación. Con los parametros obtenidos durante el análisis y el desarrollo experimental de calcogenuros de antimonio-plata se realiza simulación de celdas solares mediante el software SCAPS-1D. En la simulación se muestra la importancia de diseñar celdas solares con espesor del absorbedor $d > 1 \mu\text{m}$ para evitar perdidas ópticas. Además, se muestran estrategias para el desarrollo de contactos traseros de las celdas solares.

ABSTRACT

In the present work novel materials and solar cells based in silver antimony chalcogenides are developed by all-chemical deposition. A chemical formulation for the deposition of amorphous Ag-Sb-S thin films is presented. When this film is annealed, the formation of AgSbS₂ is seen, which presents E_g of 1.79 eV, $\sigma_{\text{light}} = 1.6 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ with cubic crystalline structure similar to mineral cuboargyrite ($a = 5.6520 \text{ \AA}$). The heat treatment applied to AgSbS₂ promotes a better crystallinity of the film but satisfactory grain growth for solar cell application is not achieved. The optical, electrical and structural parameters of the films are related to the heating process.

With the AgSbS₂ thin film, some solar cells in superstrate configuration TCO/CdS/AgSbS₂/C/Ag were developed. The main heterojunction is formed between cubic-CdS/cubic-AgSbS₂, which has a lattice mismatch of 2.6%. The best solar cell shows $V_{oc} = 0.625 \text{ V}$, $J_{sc} = 1.35 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.64$ and $\eta = 0.54\%$. The problem of this solar cell is the lack of J_{sc} ; for this reason the incorporation of Se into AgSbS₂ is considered to form solid solutions which would enhance the optical absorption of the device.

The solid solution AgSbS_{1.3}Se_{0.7} is obtained when an amorphous Ag-Sb-S film is heat-treated with a Se source (selenization). This film shows $E_g = 1.47 \text{ eV}$ and $\Delta\sigma = 1.6 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. The solar cell with the solid solution is designed in superstrate configuration where $\eta = 0.65\%$ is obtained with the $V_{oc} = 0.527 \text{ V}$, $J_{sc} = 2.07 \text{ mA/cm}^2$ and $FF = 0.60$. The problem with this solar cells is still the lack of J_{sc} . To solve Se diffusion into CdS, a proof-of-concept solar cell in substrate configuration is presented: Mo/AgSb(S_xSe_{1-x})₂AgSbS₂/CdS/ZnO:Al.

Finally, an analysis of the heterojunction CdS/Absorber is made to estimate the length of the depletion region in equilibrium and under steady state illumination. With the parameters obtained during the analysis and experimental development of silver antimony chalcogenides, a simulation of solar cells is made using the software SCAPS-1D. In this simulation the modification of film thickness for improve solar cell design is predicted to prevent optical losses. Further, some strategies for modify the back contact of solar cells to improve the performance are also presented.

PREFACIO

En el presente trabajo se realizó el desarrollo de películas delgadas de AgSbS_2 por depósito químico con estructura cristalina cúbica y espesor de 700 nm para celdas solares: TCO/CdS/AgSbS₂/C/Ag. El diseño por el cual se optó trabajar en la celda solar es una heterounión abrupta entre dos materiales de estructura cristalina cúbica CdS/AgSbS₂. Al utilizar esta configuración se logró un acople de redes cristalinas del 2.6% y junto a un espesor del absorbedor AgSbS₂ de 700 nm se ha alcanzado una eficiencia de conversión $\eta = 0.54\%$ donde los valores más destacados son el $V_{oc} = 0.625\text{ V}$ y $FF = 0.64$. La debilidad se encuentra en J_{sc} ya que solo se observan hasta 1.35 mA/cm^2 comparado con 19 mA/cm^2 de J_L predicho para este material absorbedor al espesor empleado. Esta falta de densidad de corriente se puede deber a una recombinación inmediata de los portadores fotogenerados en el bulbo del material debido a su $\mu\tau < 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{V}$, así mismo pérdidas en la interfase.

Además de AgSbS_2 se desarrollan soluciones sólidas $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con estructura cristalina cúbica mediante selenización. La celda solar con solución sólida más representativa utiliza $\text{AgSb}_{1.3}\text{Se}_{0.7}$ en un dispositivo de configuración *superstrate*: TCO/CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂/C/Ag. La solución sólida presenta $E_g = 1.47\text{ eV}$ y $\Delta\sigma = 1.6 \times 10^{-5}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ y aplicada en celda solar logra una eficiencia de conversión $\eta = 0.65\%$ con $V_{oc} = 0.527\text{ V}$, $FF = 0.60$ y $J_{sc} = 2.07\text{ mA/cm}^2$. Aunque la J_{sc} aumenta debido a la mejora respecto a E_g de AgSbS_2 no se observa un incremento sustancial de η debido a que V_{oc} disminuye por la presencia de Se.

El trabajo de investigación se presenta en 4 capítulos que son descritos a continuación:

Capítulo 1: Antecedentes

Se muestra la situación actual de la energía solar fotovoltaica en México tanto en el sector industrial respecto a producción de energía, manufactura de módulos fotovoltaicos así como la investigación en el desarrollo de módulos fotovoltaicos en las principales universidades de México. Se realiza un bosquejo de la tecnología disponible de celdas para aplicaciones terrestres. Así como una revisión de literatura sobre los problemas a los que se enfrentan celdas solares ultradelgadas de CIGS y CdTe con $d < 1\ \mu\text{m}$ como espesor, activación de la

celda solar y contacto trasero. Finalmente se muestran las técnicas de depósito para la obtención de calcogenuros de antimonio-plata y un resumen de las celdas solares obtenidas con AgSbS_2 y $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ publicadas durante el desarrollo del presente proyecto de tesis.

Capítulo 2: Celdas solares con película delgada de AgSbS_2

Se muestra el desarrollo de películas delgadas Ag-Sb-S amorfas por depósito químico. Se analizan las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales en función del tratamiento térmico aplicado para promover la cristalización de la película Ag-Sb-S amorfa en AgSbS_2 de estructura cristalina cúbica. Las condiciones de tratamiento térmico se han propuesto con la intención de mejorar la cristalización e investigar el crecimiento de grano de AgSbS_2 . Con las películas delgadas de AgSbS_2 cúbico de hasta 700 nm y $E_g = 1.79$ eV se han desarrollado celdas solares en configuración *superstrate*.

Capítulo 3: Celdas solares con película delgada de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

Se presentan la metodología para selenizar películas delgadas amorfas Ag-Sb y formar soluciones sólidas $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ mediante dos fuentes de selenio diferentes. Con esta metodología se logra mejorar la absorción óptica de la película hacia una $E_g \approx 1.47$ eV. Al desarrollar celdas solares en configuración *superstrate* con $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ se observa pérdida de V_{oc} al realizar un incremento de Se durante el tratamiento térmico. Para solucionar este aspecto se logra realizar prueba de concepto de celdas solares en configuración *substrate* al obtener efecto fotovoltaico. Para realizar la prueba de concepto ha sido necesario obtener películas delgadas de Mo, ZnO y ZnO:Al por lo que se muestran las condiciones de depósito mediante *Sputtering*.

Capítulo 4: Análisis de heterounión CdS/Absorbedor

Se muestra el análisis de heterouniones con calcogenuros de antimonio-plata para obtener el ancho de la zona de agotamiento y voltaje interno. Se introduce el concepto de heterouniones en estado estacionario bajo iluminación debido a que los materiales que conforman las celdas solares son materiales fotoconductivos. Se muestra explicación del proceso de fotogeneración óptica así como su relación con el producto $\mu\tau$. Al final del capítulo se realiza la simulación de celdas solares con calcogenuros de antimonio-plata en configuración *superstrate* y *substrate*. La simulación muestra la necesidad de incorporar

solución sólida $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con espesores iguales a la longitud de colección $d = L_c$ de portadores de carga ($x_p + L_n$). Además, se muestra la necesidad de probar estrategias para mejorar contactos traseros.

PUBLICACIONES

La investigación realizada sobre la formación de AgSbS_2 y soluciones solidas $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ de película delgada han resultado en las siguientes publicaciones y asistencia a congresos internacionales:

PUBLICACIONES EN REVISTAS

- J. Capistrán-Martínez, P.K. Nair (2015) Photoconductive thin films of AgSbS_2 with cubic crystalline structure in solar cells, *Physica Status Solidi (a)*, 202 2869-2876.
- J. Capistrán Martínez, M.T.S. Nair, P.K. Nair (2014) Silver antimony sulfide-selenide for thin film solar cells, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1675 p.mrss14-1670-e05-11.

ASISTENCIA A CONGRESOS

- J. Capistrán-Martínez, M.T.S. Nair, P.K. Nair (2016) Chemically deposited $\text{AgSbS}_2:\text{Se}$, Symposium EE01: Emerging Materials and Phenomena for Solar Energy Conversion, *MRS Spring Meeting and Exhibit*, March 28 April 1, Phoenix Convention Center, Phoenix Arizona, USA.
- J. Capistrán-Martínez, M.T.S. Nair, P.K. Nair (2014) Silver antimony sulfide-selenide for thin film solar cells, Symposium E: Earth Abundant Inorganic Solar-Energy Conversion, *MRS Spring Meeting and Exhibit*, April 21-25, Moscone West, San Francisco California, USA.

ÍNDICE GENERAL

1	ANTECEDENTES	1
1.1	Introducción	1
1.2	La energía solar fotovoltaica en México	2
1.2.1	La industria solar fotovoltaica	3
1.2.2	Investigación de módulos fotovoltaicos	4
1.3	Tecnología de módulos fotovoltaicos	5
1.4	Celda solar de heterounión	6
1.5	Celdas solares ultradelgadas de calcogenuros	8
1.5.1	Celdas de heterounión: CdTe	9
1.5.2	Celdas de heterounión: CIGS	13
1.6	Calcogenuros de antimonio-plata	15
1.6.1	Sulfuro de antimonio-plata: AgSbS ₂	17
1.6.2	Selenuro de antimonio-plata: AgSbSe ₂	19
1.7	Conclusión	24
1.8	Alcance del proyecto de tesis	26
2	CELIDAS SOLARES CON PELÍCULA DELGADA DE SULFURO DE ANTIMONIO-PLATA	27
2.1	Deposito químico de AgSbS ₂	29
2.1.1	Formula y esquema de deposito químico	30
2.1.2	Análisis estructural: DRX	31
2.1.3	Análisis SEM y EDS	32
2.2	Tratamiento térmico 120 °C < T < 400 °C de AgSbS ₂ con 150 nm de espesor	34
2.2.1	Caracterización estructural	34
2.2.2	Caracterización óptica	39
2.2.3	Caracterización eléctrica	41
2.3	Tratamiento térmico 240 °C durante 2 h y 8 h de AgSbS ₂ con 150 nm de espesor	44
2.4	Sulfurización de Ag-Sb-S con 370 nm de espesor	45
2.4.1	Caracterización estructural	45
2.4.2	Caracterización óptica	45
2.4.3	Caracterización eléctrica	46
2.4.4	Caracterización fotoelectroquímica	47
2.4.5	Respuesta espectral de película delgada	48
2.5	Tratamiento térmico 260 °C < T < 340 °C de AgSbS ₂ con 370 nm de espesor	51
2.5.1	Caracterización estructural	51
2.5.2	Caracterización óptica	52
2.5.3	Caracterización eléctrica	52
2.6	Tratamiento térmico 240 °C a 500 Torr de AgSbS ₂ con 370 nm de espesor	54

2.6.1	Caracterización estructural	54
2.6.2	Caracterización óptica y eléctrica	55
2.7	Celdas solares con película delgada de AgSbS_2	56
2.7.1	Celda solar con AgSbS_2 de 150 nm horneada a 280 °C durante 30 min	58
2.7.2	Celda solar con AgSbS_2 de 150 nm horneada a 240 °C durante 2 h y 8 h	61
2.7.3	Sulfurización de celda solar Ag-Sb-S con 370 nm de espesor	67
2.7.4	Celda solar con AgSbS_2 de 370 nm horneada 260 °C < T < 340 °C	67
2.7.5	Celda solar con AgSbS_2 de 370 nm horneada 250 °C durante 12 h	69
2.7.6	Celda solar con AgSbS_2 de 370 nm de espesor horneada 240 °C durante 15 min y 8 h, 500 Torr .	71
2.7.7	Celda solar con AgSbS_2 de 370 nm y 700 nm de espesor horneadas hasta 260 °C, 500 Torr durante 15 min	72
2.8	Conclusion	74
3	CELDA SOLARES CON PELÍCULA DELGADA DE SELENIO-SULFURO DE ANTIMONIO-PLATA	75
3.1	Selenización de películas delgadas Ag-Sb-S	75
3.2	Selenización mediante película delgada de selenio	77
3.2.1	Celda solar en configuración <i>superstrate</i>	81
3.3	Selenización mediante polvo de selenio	82
3.3.1	Celda solar en configuración <i>superstrate</i>	85
3.3.2	Celda solar en configuración <i>substrate</i>	88
3.4	Conclusión	95
4	ANÁLISIS DE HETEROUNIÓN: CdS / ABSORBEDOR	97
4.1	Ancho de la zona de agotamiento: W	97
4.2	Potencial interno de la heterounión: V_{bi}	98
4.3	Heterounión en equilibrio (Obscuridad).	99
4.4	Heterounión en estado estacionario (Iluminación)	105
4.4.1	Fotogeneración de portadores de carga	106
4.4.2	Cuasi niveles de Fermi	107
4.5	Longitud de difusión de electrones: L_n	109
4.6	Densidad de corriente fotogenerada: J_L	110
4.7	Simulación de celda solar en SCAPS-1D	111
4.8	Celda solar en configuración <i>superstrate</i>	114
4.8.1	Curva JV en función del contacto trasero	115
4.8.2	Curva JV y EQE en función del espesor de AgSbS_2	117
4.8.3	Curva JV en función del material absorbedor	119
4.9	Celda solar en configuración <i>substrate</i>	122
4.9.1	Curva JV en función del contacto trasero	123
4.9.2	Curva JV y EQE en función del espesor	125
4.10	Conclusión	127

Conclusión general	129
Trabajo futuro	133
BIBLIOGRAFÍA	135

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Diagrama de energía de bandas planas para dos semiconductores diferentes antes de realizar heterounión n/p.	6
Figura 1.2	Diagrama de energía de heterounión n/p abrupta en equilibrio. Los niveles de Fermi se alinean y promueven el doblamiento de bandas debido a la presencia del campo eléctrico interno (\bar{E}_i).	7
Figura 1.3	Configuración básica de celdas solares CIGS y CdTe. Diagrama obtenido de celdas desarrolladas por NREL (<i>National Renewable Energy Laboratory</i>) [32].	9
Figura 1.4	Sección transversal de una celda solar de película delgada CIGS en configuración <i>substrate</i> . Se muestran los componentes que conforman la celda solar [48].	14
Figura 2.1	Representación de las etapas para formación de AgSbS ₂ cubico.	27
Figura 2.2	Esquema que muestra la organización de resultados del Capítulo 2 sobre el desarrollo de películas delgadas y celdas solares de AgSbS ₂ en función del tratamiento térmico y espesor de película.	28
Figura 2.3	DRX en haz rasante ($\delta = 1^\circ$) de películas delgadas con variación de la fracción molar de Ag ⁺ . TT: 320 °C, 10 Torr, N ₂ , 30 min.	31
Figura 2.4	SEM de películas delgadas. (a-b) películas Ag-Sb-S amorfas. (c-d) AgSbS ₂ policristalino: N ₂ , 10 Torr, 30 min. Escala 0.5 μ m.	32
Figura 2.5	EDS de películas delgadas Ag-Sb-S (150 nm) y AgSbS ₂ (140 nm) realizado con haz de electrones a 7 keV de energía.	33
Figura 2.6	Diagrama de fase a 300 °C presentado por Keighin y Honea del sistema Ag-Sb-S [55]. Se agrega <i>cuboargyrite</i> obtenido a 320 °C respecto a su composición en at. % obtenida por EDS.	34
Figura 2.7	Evolución de estructura cristalina evidenciada mediante DRX en haz rasante ($\delta = 1^\circ$) de Ag-Sb-S con 150 nm de espesor. Tratamiento térmico: 10 Torr, N ₂ durante 30 min.	35

Figura 2.8	Proceso de conversión de películas Ag-Sb-S hacia AgSbS_2 cuantificado como porcentaje de cristalinidad. Se muestra el color de Ag-Sb-S amorfa y las películas horneadas a 240°C y 320°C	37
Figura 2.9	DRX en haz rasante ($\delta = 1^\circ$) de Ag-Sb-S con tratamiento térmico a 350°C , 10 Torr N_2 durante 30 min.	38
Figura 2.10	DRX en haz rasante ($\delta = 1^\circ$) de Ag-Sb-S con tratamiento térmico a 400°C , 10 Torr N_2 durante 30 min.	38
Figura 2.11	Caracterización óptica de películas delgadas de Ag-Sb-S amorfa y AgSbS_2 (200°C y 320°C): a) Reflectancia, b) Transmittancia y c) Coeficiente de absorción óptica.	39
Figura 2.12	Determinación del tipo de E_g para AgSbS_2 : a) Curva $\alpha h\nu$ superlineal característica de E_g indirecta b) Transición permitida $(\alpha h\nu)^{1/2}$	40
Figura 2.13	Densidad de corriente fotogenerada por AgSbS_2 , aproximación realizada con α de AgSbS_2 de 140 nm de espesor horneada a 320°C	41
Figura 2.14	Conductividad eléctrica de películas delgadas de AgSbS_2 con 140 nm de espesor. 10 Torr N_2 durante 30 min.	42
Figura 2.15	Propiedades ópticas de AgSbS_2 con tratamiento térmico 240°C durante 2 h y 8 h, N_2 , 10 Torr. a) Coeficiente de absorción óptica, b) Brecha de energía directa-prohibida.	44
Figura 2.16	DRX en haz rasante $\delta = 1.5^\circ$ de Ag-Sb-S (370 nm) sulfurizadas con 20 mg de S en N_2 , 20 Torr durante 30 min.	46
Figura 2.17	Propiedades ópticas de Ag-Sb-S con tratamiento térmico en presencia de 20 mg de S durante 30 min, N_2 a 20 Torr. a) Coeficiente de absorción óptica, b) Brecha de energía directa-prohibida.	47
Figura 2.18	Conductividad eléctrica de películas delgadas de Ag-Sb-S horneadas en presencia de 20 mg de S: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{AgSbS}_2 + \text{Ag}_3\text{SbS}_3$	48
Figura 2.19	Prueba foto-electroquímica (PEC) de TEC15/Ag-Sb-S horneada a 280°C en presencia de 20 mg de S: $(\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{AgSbS}_2 + \text{Ag}_3\text{SbS}_3)$	49
Figura 2.20	Respuesta espectral normalizada de TEC15/Ag-Sb-S horneada en presencia de 20 mg de S: $(\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{AgSbS}_2 + \text{Ag}_3\text{SbS}_3)$	50

Figura 2.21	DRX en haz rasante $\delta = 1.5^\circ$ de Ag-Sb-S (370 nm) con tratamiento térmico en N_2 , 20 Torr durante 60 min.	52
Figura 2.22	Propiedades ópticas de Ag-Sb-S (370 nm) con tratamiento térmico durante 30 min, N_2 , 20 Torr. a) Coeficiente de absorción óptica, b) Brecha de energía directa-prohibida.	53
Figura 2.23	Conductividad eléctrica de películas delgadas Ag-Sb-S (370 nm) horneadas en N_2 durante 60 min a 20 Torr.	54
Figura 2.24	DRX en haz rasante ($\delta = 0.5^\circ$) de películas delgadas de CdS con y sin tratamiento térmico en mufla a $350^\circ C$ y $AgSbS_2$ horneadas en N_2 a $240^\circ C$, 500 Torr durante 15 min y 8 h.	55
Figura 2.25	Caracterización de $AgSbS_2$ horneada en N_2 a $240^\circ C$, 500 Torr durante 15 min y 8 h: a) Coeficiente de absorción óptica, b) Brecha de energía directa prohibida, c) Fotoconductividad	56
Figura 2.26	Metodología de preparación de celdas solares CdS/ $AgSbS_2$ en configuración <i>superstrate</i> por depósito químico.	57
Figura 2.27	Parámetros de CdS-TEA, horneado a $350^\circ C$ durante 30 min en mufla. a) Coeficiente de absorción óptica b) E_g directa-permitida c) Fotoconductividad eléctrica	59
Figura 2.28	DRX en haz rasante de celda solar CdS/ $AgSbS_2$ (II) con ángulo de incidencia 0.5° , 1.5° y 2.5°	60
Figura 2.29	Caracterización de celda solar $AgSbS_2$ horneada a $280^\circ C$ mediante curva JV y EQE: a) Curva JV en oscuridad , b) Representación de celda solar, c) Curva JV bajo iluminación de celdas con variación de espesor del absorbedor, d) EQE de CdS/ $AgSbS_2$ (II).	61
Figura 2.30	Parámetros de CdS con reducción de $Cd(NO_3)_2$. TT. $400^\circ C$, 15 min en mufla. a) Coeficiente de absorción óptica b) E_g directa-permitida c) Fotoconductividad eléctrica	62
Figura 2.31	DRX en haz rasante $\delta = 0.6^\circ$ de TEC15/CdS/ $AgSbS_2$ con tratamiento térmico en N_2 , 10 Torr a $240^\circ C$ durante 2 h y 8 h.	63
Figura 2.32	Curva JV de celdas solares con $AgSbS_2$ (150 nm) horneadas a $240^\circ C$ durante 2 h y 8 h.	64
Figura 2.33	Curva JV en oscuridad de $AgSbS_2$ (150 nm) con tratamiento térmico a $240^\circ C$, N_2 10 Torr durante 2 h.	66

Figura 2.34	Curva JV en oscuridad de AgSbS_2 (150 nm) con tratamiento térmico a 240°C , N_2 10 Torr durante 8 h.	66
Figura 2.35	Curva JV de celdas solares TCO/CdS/Ag-Sb-S (370 nm) horneadas a 260°C y 300°C , 20 Torr N_2 durante 60 min.	68
Figura 2.36	Curva JV de celdas solares con CdS (350 nm)/Ag-Sb-S (370 nm) horneadas a 250°C durante 12 h. Se realiza comparación respecto a formulación CdS.	69
Figura 2.37	Curva JV en oscuridad de celda solar CdS-cub 350°C /Ag-Sb-S(370 nm) a 250°C , 20 Torr N_2 durante 12 h: a) JV lineal b) JV semi-logarítmica.	70
Figura 2.38	Curva JV de celdas solares con CdS (350 nm)/Ag-Sb-S (370 nm) horneadas a 240°C , 500 Torr N_2 durante 15 min y 8 h.	71
Figura 2.39	Curva JV de celdas solares con CdS (350 nm)/AgSbS ₂ horneadas con doble tratamiento térmico $240^\circ\text{C} + 260^\circ\text{C}$ en N_2 500 Torr durante 15 min.	73
Figura 3.1	DRX en haz rasante ($\delta = 2^\circ$) de celdas solares de película delgada CdS(350°C)/AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ (700 nm) horneadas a $180^\circ\text{C} + 280^\circ\text{C}$, Ar, 200 Torr durante 30 min.	77
Figura 3.2	Composición de solución sólida determinada mediante ley de Vegard al analizar distancia interplanar correspondiente al plano (200): Solución sólida AgSbS _{1.3} Se _{0.7} horneada a $180^\circ\text{C} + 280^\circ\text{C}$, Ar 200 Torr durante 30 min.	78
Figura 3.3	Propiedades ópticas de CdS y AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ con 700 nm de espesor, tratamiento térmico en Ar ,200 Torr durante 30 min. a) Coeficiente de absorción óptica, b) Brecha de energía directa prohibida.	79
Figura 3.4	J_L de AgSbS ₂ y AgSbS _{1.3} Se _{0.7} calculado mediante películas de 700 nm de espesor horneadas a $180^\circ\text{C} + 280^\circ\text{C}$ en Ar 200 Torr durante 30 min.	80
Figura 3.5	Conductividad eléctrica de películas delgadas de CdS(350°C) y AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ con 700 nm de espesor horneadas a $180^\circ\text{C} + 280^\circ\text{C}$ en Ar 200 Torr durante 30 min.	80

Figura 3.6	Curva JV de celdas solares con $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ (700 nm) con y sin presencia de Se horneadas $180^\circ\text{C} + 280^\circ\text{C}$, Ar 200 Torr durante 30 min. Medición normalizada bajo radiación solar a 1000 W/m^2 : (a-b) Gráfica semilogarítmica JV en oscuridad; (c-d) Gráficas JV en oscuridad e iluminación.	81
Figura 3.7	DRX en haz rasante ($\delta = 2.5^\circ$) de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ horneadas con 0.7 mg, 1.4 mg y 2.2 mg de polvo de selenio a 250°C N_2 , 1.6×10^{-2} Torr, 30 min + 280°C , N_2 10 Torr.	83
Figura 3.8	Propiedades ópticas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con incorporación de Se a 250°C , N_2 1.6×10^{-2} Torr, 30 min + 280°C , N_2 10 Torr.	84
Figura 3.9	Conductividad eléctrica de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con incorporación de Se a 250°C , 1.6×10^{-2} Torr, N_2 , 30 min + 280°C , N_2 10 Torr.	85
Figura 3.10	Curva JV de celda solar con $\text{AgSbS}_2/\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ horneada hasta 300°C , N_2 10 Torr durante 30 min.	87
Figura 3.11	Curva JV de $\text{CdS}/\text{AgSbS}_2/\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2/\text{AgSbS}_2/\text{C}$ horneada hasta 300°C , N_2 , 10 Torr, 30 min.	87
Figura 3.12	DRX en haz rasante ($\delta = 1.5^\circ$) de ZnO con 180 nm depositado a 180 W y ZnO:Al con 320 nm depositado a 220 W y 280 W en <i>RF Sputtering</i>	92
Figura 3.13	Propiedades ópticas de ZnO con 180 nm depositado a 180 W y ZnO:Al con 320 nm a 220 W y 280 W en <i>RF Sputtering</i> . a) Espectro de transmitancia. b) Coeficiente de absorción óptica	93
Figura 3.14	Curva JV de celdas solares en configuración <i>substrate</i> con $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ y ZnO:Al depositado a 100 W y 150 W.	94
Figura 4.1	Densidad de portadores intrínsecos n_i de calcogenuros de antimonio-plata y CdS calculados a $T = 300\text{ K}$	102
Figura 4.2	Diagrama de energía de heterounión CdS/AgSbS ₂ en equilibrio. La zona de agotamiento presenta $V_{bi} = 0.983\text{ V}$ y se encuentra dominada por CdS, $x_n = 224\ \mu\text{m}$ y $x_p = 40\ \text{nm}$	104
Figura 4.3	Diagrama de bandas de celda solar CdS/AgSbS ₂ en estado estacionario. $V_{bi} = 1.5\text{ V}$, $x_n = 7\ \text{nm}$ y $x_p = 1456\ \text{nm}$	108
Figura 4.4	Diagrama de bandas de energía CdS/AgSbS ₂ en estado estacionario, condición de voltaje en circuito abierto $V_{oc} = 0.620\text{ V}$	109

Figura 4.5	Coefficiente de absorción óptica de calcogenuros de antimonio-plata simulado mediante Ec.4.27. Donde las constantes $A = 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$ y $B = 0$	113
Figura 4.6	Diagrama de situación para la simulación de celda solar configuración <i>superstrate</i> mediante SCAPS-1D. La celda solar se encuentra en configuración de generador.	114
Figura 4.7	Diagrama de bandas de energía obtenida mediante SCAPS-1D para celda solar de AgSbS_2 : $V = 0 \text{ V}$, $\Phi_{B(p)} = 0.96 \text{ eV}$	116
Figura 4.8	Diagrama de bandas de energía obtenida mediante SCAPS-1D. Celda solar de AgSbS_2 : $V = V_{oc}$, $\Phi_{B(p)} = 0.96 \text{ eV}$	117
Figura 4.9	Curvas JV simuladas mediante SCAPS-1D al realizar variación de espesor de AgSbS_2 de la celda solar en modo generador.	118
Figura 4.10	Espectros de <i>EQE</i> simulado mediante SCAPS-1D de celda solar TCO/ SnO_2 / CdS / AgSbS_2 /BC al variar el espesor de AgSbS_2	118
Figura 4.11	Curvas JV obtenidas mediante simulación en SCAPS-1D. Se muestra variación del material absorbedor: $\text{AgSbS}_2(1.5 \mu\text{m})$, $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2(1.8 \mu\text{m})$ y $\text{AgSbSe}_2(0.580 \mu\text{m})$	120
Figura 4.12	Diagrama de bandas de energía obtenido mediante SCAPS-1D para celda solar con $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. $V = 0 \text{ V}$, $\Phi_{B(p)} = 0.73 \text{ eV}$	121
Figura 4.13	Diagrama de bandas de energía obtenido mediante SCAPS-1D para celda solar con AgSbSe_2 . $V = 0 \text{ V}$, $\Phi_{B(p)} = 0.42 \text{ eV}$	121
Figura 4.14	Diagrama de situación para la simulación de celda solar de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ en configuración <i>substrate</i> mediante SCAPS-1D.	122
Figura 4.15	Curva JV obtenida mediante SCAPS-1D. Se muestra el comportamiento de la celda solar de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ al incluir una capa AgSbSe_2 para reducir la barrera de huecos $\Phi_{B(p)}$	123
Figura 4.16	Diagrama de bandas de energía obtenida mediante SCAPS-1D para celda solar de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. $V = 0 \text{ V}$, $\Phi_{B(p)} = 1.08 \text{ eV}$	124
Figura 4.17	Diagrama de bandas de energía obtenida mediante SCAPS-1D. Celda solar de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. $V = 0 \text{ V}$, $\Phi_{B(p)} = 0.77 \text{ eV}$	125
Figura 4.18	Diagrama de bandas de energía obtenida mediante SCAPS-1D para celda solar con 300 nm de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. $V = V_{oc}$	126

Figura 4.19 Espectros de *EQE* simulados mediante SCAPS-1D de celda solar al variar espesor del material absorbedor de celda solar: $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. . . 127

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Instalaciones fotovoltaicas para producción de energía eléctrica. Capacidad instalada (CAP) mayor o igual a 1 MW [6].	2
Tabla 1.2	Industria manufacturera de modulos fotovoltaicos en México.	3
Tabla 1.3	Eficiencia de módulos fotovoltaicos con Área > 800 cm ² , medición realizada bajo condiciones standard T=25 °C y espectro de radiación AM1.5G (IEC 60 904-3, ASTM G-173-3 Global) [18]. . . .	5
Tabla 1.4	Parámetros de celdas solares de película delgada con variación de espesor de CdTe [45]. .	13
Tabla 1.5	Parámetros de celdas solares de película delgada con variación de espesor de CIGS [50]. .	15
Tabla 1.6	Propiedades estructurales de los materiales presentes en el sistema Ag-Sb-S ocurridos en la corteza terrestre.	16
Tabla 1.7	Propiedades de los calcogenuros: AgSbS ₂ , AgSbSe ₂ y Sb ₂ S ₃	17
Tabla 1.8	Resumen de celdas solares con AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ como absorbedor en configuración <i>superstrate</i>	25
Tabla 2.1	Formulación para deposito químico de AgSbS ₂	30
Tabla 2.2	Parámetros estructurales de películas delgadas con diferente FM de Ag ⁺ . Tratamiento térmico: 320 °C, 10 Torr N ₂ durante 30 min.	32
Tabla 2.3	Análisis semi-cuantitativo mediante EDS de películas delgadas Ag-Sb-S y AgSbS ₂ con tratamiento térmico en N ₂ , 10 Torr, 30 min.	33
Tabla 2.4	Parámetros estructurales de películas delgadas CdS y AgSbS ₂ con tratamiento térmico: 240 °C, 500 Torr N ₂ durante 15 min y 8 h.	56
Tabla 2.5	Formulación modificada para deposito químico de CdS.	62
Tabla 2.6	Parámetros de curva JV de celdas CdS(400 °C) / AgSbS ₂ (150 nm) horneadas en N ₂ durante 2 h y 8 h a 240 °C, 10 Torr.	65
Tabla 2.7	Parámetros de curva JV de celdas CdS(350 °C)/AgSbS ₂ con tratamiento térmico a 260 °C y 300 °C en N ₂ , 20 Torr durante 60 min.	69
Tabla 2.8	Parámetros de curva JV de celdas CdS(350 °C)/Ag-Sb-S (370 nm) con tratamiento térmico a 250 °C en N ₂ , 20 Torr durante 12 h.	70

Tabla 2.9	Parámetros de curva JV de celdas CdS(350 °C)/Ag-Sb-S (370 nm) horneadas a 240 °C, 500 Torr N ₂ durante 15 min y 8 h.	72
Tabla 2.10	Parámetros de curva JV de celdas solares con CdS (350 nm)/AgSbS ₂ horneadas con doble tratamiento térmico 240 °C + 260 °C en N ₂ 500 Torr durante 15 min cada uno.	73
Tabla 3.1	Presión de vapor de azufre y selenio, elementos que constituyen la solución solida AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ [42].	76
Tabla 3.2	Parámetros de curva JV de celdas CdS(350 °C)/AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ (700 nm) con tratamiento térmico: 280 °C, Ar, 200 Torr, 30 min.	82
Tabla 3.3	V _{oc} [V] y J _{sc} [mA/cm ²] en función de temperatura de horneado de las celdas solares CdS/AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ /C. N ₂ 10 Torr, 30 min.	86
Tabla 3.4	Parámetros de curva JV de celdas solares con incorporación de Se: 1.4 mg y 2.1 mg. Medición realizada con fuente de tungsteno-halógeno calibrada a 1000 W/m ²	88
Tabla 3.5	Parámetros V _{oc} y J _{sc} de celdas solares en configuración <i>substrate</i> con absorbedor AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ /AgSbS ₂ . Se muestran resultados respecto a variación de selenio y deposito de ZnO/ZnO:Al.	94
Tabla 4.1	Cálculo de electronegatividad de elementos de interés mediante la Ec.4.10. Datos de EI y AE tomados de literatura [118].	100
Tabla 4.2	Cálculo de EN _{comp} y χ para calcogenuros de antimonio-plata. ΔE _c de heterounión CdS/Absorbedor. χ _n = 4.5 eV para CdS activado y χ _n = 4.0 eV para CdS no activado.	100
Tabla 4.3	Cálculo de densidad de portadores intrínsecos (n _i) a T = 300 K de calcogenuros de antimonio-plata. Se incluyen valores de Si y CdTe para mostrar la veracidad del cálculo realizado.	103
Tabla 4.4	Cálculo de densidad de portadores mayoritarios para la condición de obscuridad (n _{no} , p _{po}) e iluminación (n _n , p _p) a 1000 Wm ⁻²	103
Tabla 4.5	Cálculo de voltaje interno (V _{bi}) y ancho de zona de agotamiento (W) de la heterounión en equilibrio (Obscuridad): CdS/Absorbedor	105
Tabla 4.6	Cálculo de voltaje interno (V _{bi} = V _{bn} + V _{bp}) y ancho de la zona de agotamiento (W = x _n + x _p) de heterounión CdS/Absorbedor en estado estable (Iluminación).	108

Tabla 4.7	Cálculo de longitud de difusión de portadores minoritarios en calcogenuros de antimonio-plata tipo-p. Se considera $\mu_n = 3\mu_p$ y tiempo de vida de portadores minoritarios $\tau_n = 0.1$ ns y 1 ns [126].	110
Tabla 4.8	Densidad de corriente fotogenerada J_L teórica de calcogenuros de antimonio plata. Se considera $N_{PH}(h\nu > E_g)$ correspondiente a cada calcogenuro, $\alpha = 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y espesor igual a L_c	111
Tabla 4.9	Parámetros de calcogenuros de antimonio-plata utilizados para simulación de la heterounión CdS/Absorbedor en SCAPS-1D.	112
Tabla 4.10	Parámetros de semiconductores tipo-n utilizados para simulación de la heterounión en SCAPS-1D.	113
Tabla 4.11	Parámetros obtenidos de curva JV al simular reducción de barrera de huecos $\Phi_{B(p)}$ en celda solar TCO/SnO ₂ /CdS/AgSbS ₂ /BC. Espesor del material absorbedor $d = 1.5 \mu\text{m}$	115
Tabla 4.12	Parámetros de curva JV al simular variación de espesor del absorbedor de la celda solar TCO/SnO ₂ /CdS/AgSbS ₂ /BC.	117
Tabla 4.13	Parámetros de curva JV al simular variación del material absorbedor de la celda solar en configuración <i>superstrate</i> TCO/SnO ₂ /CdS/ Absorbedor/BC	119
Tabla 4.14	Parámetros de curva JV al simular la incorporación de AgSbSe ₂ en celda solar Mo/AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ /CdS/ZnO/ZnO:Al	124
Tabla 4.15	Parámetros de curva JV al simular con SCAPS-1D la variación de espesor del material absorbedor AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂	126

ACRÓNIMOS Y NOMENCLATURA

REN21	Red de Políticas en Energía Renovable para el Siglo 21
CFE	Comisión Federal de Electricidad
SENER	Secretaría de Energía
INERE	Inventario Nacional de Energías Renovables
CRE	Comisión Reguladora de Energía
IER	Instituto de Energías Renovables
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
CINVESTAV	Centro de Investigación y de Estudios Avanzado del Instituto Politécnico Nacional
CIO	Centro de Investigaciones en Óptica
LIFYCS	Laboratorio de Innovación Fotovoltaica y Caracterización de Celdas Solares
CeMIE-Sol	Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar
GPOM	Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia
DRX	Difracción de Rayos X
EDX	Espectroscopía de energía dispersiva
PLD	Deposito por láser pulsado
QNR	Region cuasi neutra - <i>Quasi neutral region</i>
EQE	Eficiencia cuántica externa
TCO	Oxido conductor transparente
SEM	Microscopio electrónico de barrido
EDS	Espectrometría por dispersión de energías de rayos-x
PDXL	Integrated X-ray Powder Diffraction Software
R	Reflectancia óptica especular
T	Transmitancia óptica
TEA	Trietanolamina, acomplejante
PEC	Prueba foto electroquímica, (<i>Photo-electrochemical test</i>)

SCE	Electrodo de Calomel saturado, (<i>Saturated Calomel Electrode</i>)
<i>TT</i>	Tratamiento térmico post-deposito
<i>FM</i>	Fracción molar de iones plata $FM = Ag^+ / (Ag^+ + Sb^{3+})$
<i>SD</i>	Penetración de muestreo, (sampling depth)
<i>cps</i>	Intensidad de DRX en cuentas por segundo
δ	Ángulo de haz rasante
Γ_m	Desacople entre redes cristalinas (<i>lattice mismatch</i>)
μ_L	Coefficiente de absorción lineal de rayos-X
V_{oc}	Voltaje en circuito abierto
J_{sc}	Densidad de corriente en corto circuito
J_o	Densidad de corriente de saturación
<i>FF</i>	Factor de forma
η	Eficiencia de conversión eléctrica
α	Coefficiente de absorción óptica
E_g	Brecha de energía
I_o	Intensidad de radiación que incide en la película delgada
I_{abs}	Intensidad de radiación absorbida por la película delgada
<i>d</i>	Espesor de la película delgada
<i>a</i>	Parametro de red cristalino
<i>b</i>	Parametro de red cristalino
<i>c</i>	Parametro de red cristalino
<i>P</i>	Presión en cámara de vacio
$E_{\sigma s}$	Energía de activación para conductividad eléctrica en estado solido
$E_{\sigma l}$	Energía de activación para conductividad eléctrica en estado liquido
μ_p	Movilidad de portadores de carga: huecos
μ_n	Movilidad de portadores de carga: electrones
λ	Longitud de onda

ρ	Resistividad eléctrica
T	Temperatura en Kelvin
ϕ_m	Función de trabajo de un metal (eV)
$\Phi_{B(p)}$	Barrera de huecos para unión metal-semiconductor (eV)
$\Phi_{B(n)}$	Barrera de electrones para unión metal-semiconductor (eV)
χ	Afinidad electrónica de semiconductor (eV)
r_p	Resistencia en paralelo, basado en modelo eléctrico de Shockley
r_s	Resistencia en serie, basado en modelo eléctrico de Shockley
n	Factor de idealidad para modelo eléctrico de celda solar (diodo ideal $n = 1$)
σ_{dark}	Conductividad eléctrica en oscuridad
σ_{light}	Conductividad eléctrica bajo iluminación
p_{po}	Densidad de portadores de carga mayoritarios: huecos en material tipo-p (en equilibrio)
p_p	Densidad de portadores de carga mayoritarios: huecos en material tipo-p (en estado estable)
n_{po}	Densidad de portadores de carga minoritarios: electrones en material tipo-p (en equilibrio)
n_{no}	Densidad de portadores de carga mayoritarios: electrones en material tipo-n (en equilibrio)
n_n	Densidad de portadores de carga mayoritarios: electrones en material tipo-n (en estado estable)
n_i	Densidad de portadores de carga intrínsecos de un semiconductor
N_D	Densidad de impurezas donadoras en material tipo-n
N_A	Densidad de impurezas aceptoras en material tipo-p
N_c	Densidad de estados efectivos en banda de conducción
N_v	Densidad de estados efectivos en banda de valencia
m_{de}	Masa efectiva de electrones de densidad de estados en banda de conducción

m_{dh}	Masa efectiva de huecos de densidad de estados en banda de valencia
m_0	Masa del electrón libre en reposo
M_c	Numero de mínimos de banda de conducción
E_c	Nivel de energía de banda de conducción
E_v	Nivel de energía de banda de valencia
D	Diámetro o tamaño de cristal
V_{bi}	Voltaje interno de la unión
W	Ancho de zona de agotamiento o campo eléctrico interno
J_L	Densidad de corriente fotogenerada
ϵ_r	Permitividad dieléctrica relativa
ϵ_0	Permitividad del vacío o espacio libre
ϕ	Función de trabajo (eV)
E_f	Energía de nivel de Fermi (eV)
ΔE_c	Diferencia de energía en banda de conducción (eV)
ΔE_v	Diferencia de energía en banda de valencia (eV)
$\psi(x)$	Función de potencial eléctrico
\bar{E}_i	Campo eléctrico interno
x_n	Ancho de la zona de agotamiento correspondiente al semiconductor tipo-n
x_p	Ancho de la zona de agotamiento correspondiente al semiconductor tipo-p
EN_{comp}	Electronegatividad de un material compuesto: Binario o ternario
EN_A	Electronegatividad de un elemento
EI	Energía de ionización de un elemento
AE	Afinidad electrónica de un elemento
$J_{o(\text{dark})}$	Densidad de corriente del diodo en oscuridad
$J_{o(\text{light})}$	Densidad de corriente del diodo en iluminación
$g(T)$	Generación de pares electrón hueco mediante energía térmica

$g_{(op)}$	Generación de pares electrón hueco mediante iluminación
δ_n	Exceso de electrones debido a fotogeración
δ_p	Exceso de huecos debido a fotogeración
τ	Tiempo de vida de portadores de carga minoritarios
$E_{g(n)}$	Brecha de energía de semiconductor tipo-n
$E_{g(p)}$	Brecha de energía de semiconductor tipo-p
$E_{f(n)}$	Nivel de Fermi - Electrones
$E_{f(p)}$	Nivel de Fermi - Huecos
$f_{e(n)}$	Cuasi nivel de Fermi - Electrones
$f_{e(p)}$	Cuasi nivel de Fermi - Huecos
L_n	Longitud de difusión de portadores minoritarios (electrones) en material tipo-p
L_c	Longitud de recolección de electrones fotogenerados $L_c = x_p + L_n$

ANTECEDENTES

1.1 INTRODUCCIÓN

Satisfacer la demanda energética es un reto actual que afronta la humanidad, por lo que es nuestro deber promover el consumo energético mesurado e impulsar el desarrollo de tecnología para la generación de energía mediante el aprovechamiento de los recursos naturales locales. Sin embargo, es importante aclarar que la explotación de estos recursos debe ser de forma sustentable para prever la supervivencia de nuestras próximas generaciones y mantener la naturaleza que nos rodea.

La participación de las energías renovables en la producción de electricidad a nivel mundial durante 2015 ha sido del 23.7%, reportado por la Red de Políticas en Energía Renovable para el Siglo 21 (REN21). De acuerdo a la capacidad de generación el estudio muestra que la energía hidráulica representa 16.6%, eólica 3.7%, bio-energía 2.0% y solar fotovoltaica 1.2%. Sin embargo, es importante destacar que el 77% de las nuevas instalaciones durante 2015 pertenece a la energía solar fotovoltaica y eólica, mientras que la hidráulica suma la mayor parte del resto [1].

En México, el consumo de energía eléctrica se puede cuantificar al analizar las ventas internas de la Comisión Federal de Electricidad (CFE) más la energía generada por empresas privadas para su autoabastecimiento. Durante el año 2014 la energía vendida por CFE fue aproximadamente 208 TWh, siendo el sector industrial y el residencial los mayores consumidores con un porcentaje del 58.2% y 25.9% respectivamente. De acuerdo al análisis de generación eléctrica por parte de la Secretaría de Energía (SENER) las fuentes fósiles representan el 82.1% y las fuentes no fósiles un 17.9% del total generado (301.4 TWh). Las fuentes de energía renovables con mayor participación fueron la hidráulica 12.9%, eólica 2.1% y geotermia 2.0% [2].

El Inventario Nacional de Energías Renovables (INERE) del año 2014 estima que el potencial de generación posible para México mediante renovables es 195.278 TWh, sin incluir el potencial de generación mediante energía solar. Este valor representa el 65% de la generación eléctrica total durante el mismo año y por lo tanto es una de

las razones para considerar que las energías renovables representan el futuro para la generación de energía eléctrica en nuestro país [2].

1.2 LA ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA EN MÉXICO

Estudios realizados sobre la irradiación solar del país, muestran que el 70 % del territorio recibe 5.2 kWh/m² y el 30 % restante 4.7 kWh/m² de irradiación global media diaria (promedio anual)[3]. Estos datos muestran que debido a la posición geográfica de México es factible la generación de energía eléctrica mediante la puesta en marcha de instalaciones fotovoltaicas. Las instalaciones pueden ser dimensionadas para abastecer el consumo de energía desde casas habitación hasta los grandes consumidores industriales.

México cuenta con un potencial de generación ya instalado de 62 GWh/a reportado al 30 de Junio del 2015. De las instalaciones fotovoltaicas que actualmente operan destaca la planta Aura Solar-I establecida en el municipio de La Paz, Baja California Sur con una capacidad instalada de 38.75 MW [4]. Esta instalación se posiciona como el primer proyecto fotovoltaico de gran escala bajo el esquema de Pequeña Producción de Energía otorgado por la Comisión Reguladora de Energía (CRE) [5]. En la Tab.1.1 se muestran las instalaciones fotovoltaicas que actualmente operan con capacidad instalada mayor a 1 MW reportadas por el INERE [6].

Tabla 1.1: Instalaciones fotovoltaicas para producción de energía eléctrica. Capacidad instalada (CAP.) mayor o igual a 1 MW [6].

Estado	Municipio	Productor	Modulos	CAP. [MW]
Ags	Aguascalientes	Privado	16 889	0.787
BC	Tijuana	Privado	4634	1.04
BC	Mexicali	CFE	20 000	5
BCS	La Paz	Privado	155 000	30
BCS	Mulegé	CFE	4172	1
Dgo	Durango	Privado	70 000	15.625
Gto	Apaseo el Grande	Privado	3164	0.976
Son	Miguel Alemán	Privado	3396	0.986
			Total	55.414

Los proyectos concedidos por la CRE al 30 de Abril de 2016 que se encuentran en operación para generación de energía eléctrica mediante tecnología fotovoltaica asciende a 115.6 MW. En dicha información destaca el estado de Durango con las plantas Tai Durango I a V las cuales en conjunto suman 61.6 MW. También se muestran las

plantas fotovoltaicas en construcción con una capacidad autorizada de 3028 MW. Respecto a los proyectos que se encuentran por iniciar obras, se les ha autorizado 5620 MW. Además, en el reporte de la CRE podemos observar proyectos fotovoltaicos de gran envergadura, tal es el caso de la empresa española Iberdrola quien cuenta con el permiso para instalar una planta fotovoltaica de 200 MW en el estado de San Luis Potosí [7].

1.2.1 La industria solar fotovoltaica

La industria fotovoltaica en México se encuentra principalmente en el área de manufactura de módulos fotovoltaicos. Se ha reportado que la capacidad de producción durante el año 2014 superó los 1215 MW. Esta capacidad posiciona a México como la base manufacturera de módulos más grande de América Latina [8]. En la Tab. 1.2 se presentan una lista de empresas que actualmente ensambla módulos fotovoltaicos de silicio.

Tabla 1.2: Industria manufacturera de módulos fotovoltaicos en México.

Empresa	País de Origen	Producción [MW/año]	Ubicación
Baja Sun Energy SRL de CV	México	100	BC
ERDM Solar SA de CV	México	60	Ver
IUSASOL SA de CV	México	125	Méx
Jabil Circuit Inc	EE.UU.	45	Chih
Kyocera Corp	Japón	150	BC
Sanyo	Japón	65	NL
SOLAREVER	México	100	Hgo
Solartec SA de CV	México	172.5	Gto
SOLARSOL	México	-	YN
SOLARVATIO	México	12	Oax
Sunpower Corp	EE.UU.	500	BC

La energía solar en México es tecnológicamente viable debido a que se cuenta con el recurso solar y la industria dedicada a la manufactura de módulos fotovoltaicos. Se espera que la integración de esta tecnología se lleve a cabo gradualmente ya que el sistema eléctrico nacional no fue diseñado para interactuar con plantas de generación intermitentes. Por lo que es necesario implementar un sistema eléctrico nacional basado en redes inteligentes.

1.2.2 Investigación de módulos fotovoltaicos

Las instituciones que cuentan con la infraestructura para el desarrollo de módulos fotovoltaicos prototipo son el Instituto de Energías Renovables (IER) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Centro de Investigación y de Estudios Avanzado del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV)-Merida y el Centro de Investigaciones en Óptica (CIO). Aquellas universidades con menor infraestructura se pueden encontrar en la lista de participantes del Laboratorio de Innovación Fotovoltaica y Caracterización de Celdas Solares (LIFYCS) y del Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-SOL) [9, 10].

El IER ha presentado módulos fotovoltaicos de sulfuro-selenuro de antimonio ($\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$) en la modalidad de nuevos materiales en película delgada con área de 40 cm^2 y eficiencia de 1 % [11]. También, cuenta con el proyecto de una planta piloto para la producción de celdas solares de telurio de cadmio (CdTe) ya que se han alcanzado eficiencias del 11 % a nivel laboratorio. Además existe investigación sobre celdas solares orgánicas, tipo Grätzel y Perovskita. En las instalaciones del IER se cuenta con el laboratorio nacional LIFYCS y se administra el proyecto CeMIE-Sol [12].

CINVESTAV-MERIDA desarrolla celdas solares tipo Grätzel y celdas de CdTe con eficiencia de conversión mayor a 12 %. Se participa en el proyecto CeMIE-Sol para desarrollar prototipos de módulos fotovoltaicos de 100 cm^2 con eficiencias de conversión del 10 % [13].

El CIO pertenece al sistema de centros públicos de investigación Conacyt y se encuentra localizado en la ciudad de León Guanajuato. En el Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) se han desarrollado celdas solares orgánicas (OPVs - *organic photovoltaics*) y prototipos de módulos fotovoltaicos. La innovación presentada por este grupo es el desarrollo de un cargador solar para teléfonos celulares, para generar la energía utilizaron un módulo fotovoltaico prototipo de 50 cm^2 [14]. El CIO también forma parte del proyecto CeMIE-Sol para el desarrollo de celdas solares de TiO_2 sensibilizadas con colorantes (DSCs - *dye sensitized solar cells*) y puntos cuánticos (QDs - *quantum dots*) [15].

En esta sección se puede observar que la comunidad científica ha apostado por las tecnologías de película delgada para el desarrollo de módulos fotovoltaicos. Sin embargo, se debe tener presente que la industria fotovoltaica en México se encuentra en la manufactura de módulos de silicio por lo que hace falta crear vínculos industria-investigación para beneficiar a la industria mexicana y promover la inversión privada a la comunidad científica.

1.3 TECNOLOGÍA DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS

En esta sección se pretende mostrar la tecnología fotovoltaica actual (2016) junto a sus parámetros más importantes: Voltaje de circuito abierto (V_{oc}), densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}), factor de forma (FF) y área. Con estos valores es posible calcular la eficiencia de conversión eléctrica (η) del dispositivo.

En la Eq.1.1 se define η como la relación entre la potencia de salida del dispositivo y la potencia de entrada de la radiación solar incidente. Con la intención de comparar el desempeño de los dispositivos fotovoltaicos alrededor del mundo se utiliza un estándar llamado espectro de radiación global AM1.5G el cual tiene una potencia de 1000 W/m^2 [16]. Además, en la norma IEC 60904-3:2008 se pueden encontrar los principios de medición para los dispositivos fotovoltaicos terrestres [17].

$$\eta = \frac{\text{Potencia de salida}}{\text{Potencia de entrada}} = \frac{V_{oc}[\text{V}] J_{sc}[\text{mA/cm}^2] FF}{100 \text{ mW/cm}^2} \quad (1.1)$$

La Tab.1.3 muestra una lista de parámetros de los mejores módulos fotovoltaicos existentes y clasificados de acuerdo a la tecnología utilizada. Las mediciones se realizaron bajo condiciones estándar: temperatura de 25°C y espectro de radiación AM1.5G [18].

Tabla 1.3: Eficiencia de módulos fotovoltaicos con Área $> 800 \text{ cm}^2$, medición realizada bajo condiciones standard $T=25^\circ\text{C}$ y espectro de radiación AM1.5G (IEC 60904-3, ASTM G-173-3 Global) [18].

Clasificación	η [%]	Área [cm^2]	V_{oc} [V]	I_{sc} [A]	FF	Ref.
GaAs	24.1 ± 1.0	858.5	10.89	2.255	84.2	Alta Devices [19]
Silicio (mono)	23.8 ± 0.5	11562	53.4	6.32	81.6	Panasonic [20]
Silicio (multi)	19.5 ± 0.4	15349	41.53	9.299	77.4	Hanwha Q Cells [21]
CdTe	18.6 ± 0.6	7038.8	110.6	1.533	74.2	First Solar [22]
CIGS (Libre de Cd)	17.5 ± 0.5	808	47.6	0.408	72.8	Solar Frontier [23]
CIGS (Cd)	15.7 ± 0.5	9703	28.24	7.254	72.5	Miasolé [24]
a-Si/nc-Si	12.3 ± 0.3	14322	280.1	0.902	69.9	TEL Solar [25]
Organico	8.7 ± 0.3	802	17.47	0.569	70.4	Toshiba [26]

Las celdas solares son la unidad básica para obtener un módulo fotovoltaico por lo tanto, al realizar las conexiones pertinentes se observa que la eficiencia de conversión del módulo fotovoltaico será menor que la eficiencia de la celda solar ($\eta_{\text{módulo}} < \eta_{\text{celda}}$). Por ejemplo para obtener un módulo fotovoltaico de silicio monocristalino con 23.8% de eficiencia, la empresa Panasonic utiliza celdas solares HIT (*Heterojunction Technology*) de 25.6% [27].

1.4 CELDA SOLAR DE HETEROUNIÓN

La celda solar es un dispositivo diseñado para transformar la radiación solar (fuente luminosa) en energía eléctrica y la configuración más común esta formada por un diodo de unión n/p. En el caso particular de una heterounión, esta se define como la unión formada por dos semiconductores diferentes. La Fig.1.1 muestra el diagrama de energía de bandas planas para dos semiconductores que se encuentran separados. En este diagrama se asume diferente brecha de energía E_g , permitividad dieléctrica relativa (ϵ_r), función de trabajo (ϕ) y afinidad electrónica (χ). La afinidad electrónica se define como la energía requerida para poder remover un electrón de la banda de conducción hacia el nivel de vacío.

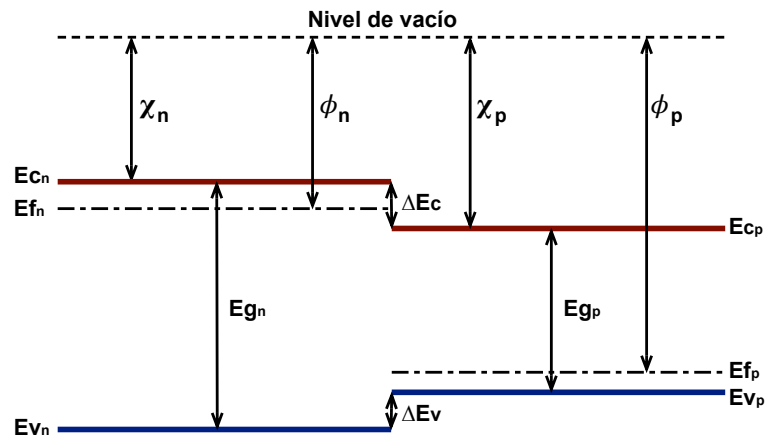


Figura 1.1: Diagrama de energía de bandas planas para dos semiconductores diferentes antes de realizar heterounión n/p.

La función de trabajo es la energía necesaria para remover un electrón desde el nivel de Fermi (E_f) al exterior del material (nivel de vacío). La diferencia de energía en banda de conducción y de valencia esta representa por ΔE_c y ΔE_v respectivamente. El valor de ΔE_c se encuentra debido a la diferencia de afinidades electrónicas entre los dos semiconductores, ver Ec.1.2. Para obtener el valor de ΔE_v es necesario incluir el valor $\Delta E_g = E_{g(n)} - E_{g(p)}$, ver. Ec.1.3.

$$\Delta E_c = \chi_p - \chi_n \quad (1.2)$$

La Ec.1.2 muestra una de las reglas mas importantes para el diseño de celdas solares ya que la diferencia de bandas de conducción permanece al realizar la heterounión. En literatura se considera $\Delta E_c < 0.3$ eV un valor aceptable, mayor a este valor la barrera de potencial forma-

da opondrá resistencia al flujo de electrones cuando la celda solar se encuentre en operación [28].

$$\begin{aligned}
 \Delta E_v &= E_{v(n)} - E_{v(p)} \\
 &= E_{g(n)} + q\chi_n - E_{g(p)} + q\chi_p \\
 &= \Delta E_g - \Delta E_c
 \end{aligned}
 \tag{1.3}$$

En la Fig.1.2 se muestra el diagrama de bandas de energía de una heterounión abrupta en equilibrio. Para poder describir el diagrama debemos considerar que a temperatura ambiente (300 K) los defectos puntuales del material están totalmente ionizados por lo tanto el material tipo-n tiene una densidad de electrones (n_{no}) equivalente a la densidad de defectos donadores (N_D). Para el material tipo-p la densidad de huecos (p_{po}) equivale a la densidad de defectos aceptores (N_A). En el diagrama se asume una interfase ($x = 0$) libre de trampas o centros de recombinación. Esta condición solo se cumple cuando la heterounión esta formada entre dos semiconductores diferentes pero con parámetro de red muy cercanos [29].

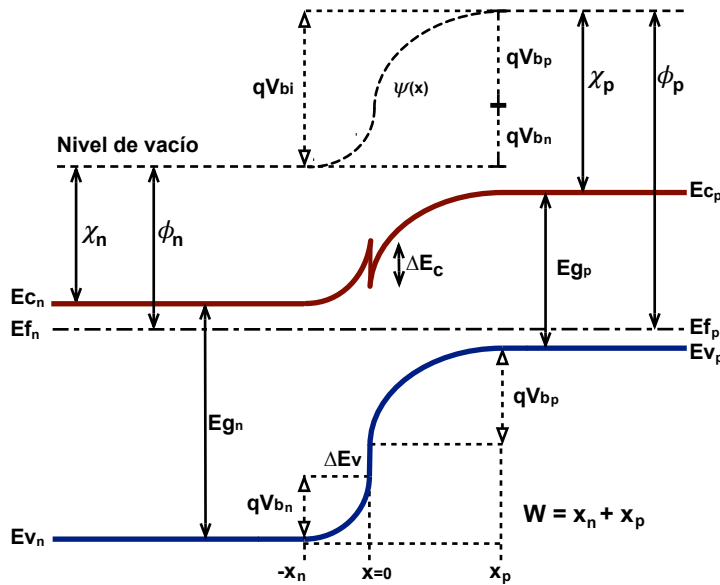


Figura 1.2: Diagrama de energía de heterounión n/p abrupta en equilibrio. Los niveles de Fermi se alinean y promueven el doblamiento de bandas debido a la presencia del campo eléctrico interno (\bar{E}_i).

El proceso llevado a cabo para llegar al equilibrio entre dos semiconductores de una heterounión n/p es el siguiente:

- Al realizar la heterounión, la densidad de portadores mayoritarios (n_{no}) del semiconductor tipo-n difunde hacia la región con menor densidad de portadores minoritarios (n_{po}) del material tipo-p.

- Al realizar la difusión de electrones y huecos entre ambos materiales se inicia la formación de una región denominada zona de agotamiento donde los portadores de carga presentan una densidad intrínseca característica de cada material.
- En la zona de agotamiento ($-x_n < x < 0$) del material tipo-n la densidad de defectos N_D queda cargada positivamente. En cambio del lado tipo-p en la región ($0 < x < x_p$) la densidad de aceptores N_A queda cargada negativamente.
- Debido a la presencia de cargas positivas y cargas negativas se crea un campo eléctrico interno el cual permite que los electrones del lado-p sean arrastrados hacia el material tipo-n y los huecos del material tipo-n sean arrastrados hacia el material tipo-p. Cuando el transporte de cargas debido a difusión y arrastre se igualan se dice que se ha llegado al estado estacionario y por lo tanto la heterounión se encuentra en equilibrio.
- La heterounión en equilibrio se representa en el diagrama de energía de la Fig.1.2 y se caracteriza por la alineación de los niveles de Fermi. Una consecuencia del alineamiento de los niveles de Fermi es el doblamiento de bandas y por lo tanto la formación del campo eléctrico interno. Este campo eléctrico interno o zona de agotamiento (W) se caracteriza por estar libre de portadores de carga mayoritarios y presentar un potencial denominado voltaje interno de la unión V_{bi} .

1.5 CELDAS SOLARES ULTRADELGADAS DE CALCOGENUROS

El enfoque actual sobre investigación y desarrollo de celdas solares se encuentra en la búsqueda de nuevos materiales para la obtención de dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia ($\eta_{\text{modulo}} > 15\%$) que compitan en precio respecto a la generación eléctrica de las actuales fuentes de generación fósil. Durante el año 2016 se han reportado eficiencias del 22.3 % para Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) y 22.1 % para telurio de cadmio (CdTe) en área activa de 0.5 cm² [30, 31]. De acuerdo a las eficiencias reportadas para celdas solares a nivel laboratorio podremos esperar en los próximos años módulos fotovoltaicos de CIGS y CdTe con $\eta_{\text{modulo}} > 20\%$. Esto permitirá tener una tecnología económicamente competitiva respecto a la tecnología de silicio.

Uno de los retos que enfrenta la investigación en celdas solares, es lograr la reducción del material utilizado en las capas absorbedoras. El espesor de la capa activa de celdas solares CIGS y CdTe es 2.5 μm y 8 μm respectivamente [32], ver Fig.1.3.

En lo que se refiere a costo, debido a la demanda de indio (In) para la industria electrónica, el precio de las reservas ha llegado a un máximo de \$ 1190/kilogramo y un costo promedio anual de \$ 540/kilogramo durante el año 2015. Respecto a telurio (Te) su precio máximo fue \$ 349/kilogramo en 2011 y para 2015 el precio como promedio anual fue de \$ 89/kilogramo [33].

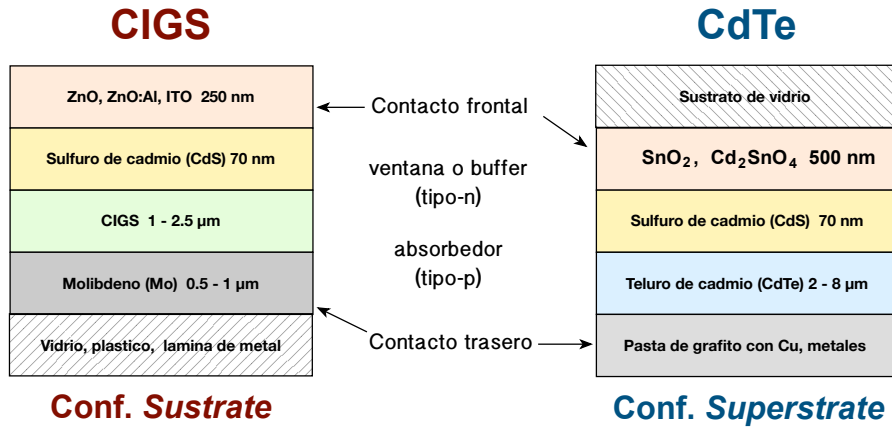


Figura 1.3: Configuración básica de celdas solares CIGS y CdTe. Diagrama obtenido de celdas desarrolladas por NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) [32].

El coeficiente de absorción óptica (α) tanto de CIGS y CdTe es del orden de 10^4 a 10^5 cm^{-1} en la región visible del espectro electromagnético. Por lo que ópticamente estos materiales tienen la capacidad de absorber cerca del 98% de la radiación solar en tan solo $1.3 \mu\text{m}$ de espesor. Dicha estimación se puede obtener al utilizar la ley de Beer-Lambert sin considerar las pérdidas ópticas por reflexión [34], ver Ec.1.4.

$$I_{abs} = I_0(1 - e^{-\alpha d}) \quad (1.4)$$

- I_0 : Intensidad de radiación que incide sobre la película delgada
- I_{abs} : Intensidad de radiación absorbida
- α : Coeficiente de absorción óptica
- d : Espesor de película delgada.

1.5.1 Celdas de heterounión: CdTe

CdTe es un semiconductor policristalino con E_g 1.47 eV de transición directa. Presenta estructura cristalina zinc blenda con parámetro de red $a = 6.46 \text{ \AA}$, movilidad de huecos $\mu_p = 60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y su conductividad tipo-p asociado a vacancias de cadmio (V_{Cd}) [35]. En la configura-

ción **Vidrio/SnO₂:F/CdS/CdTe/Contacto trasero** el material absorbedor CdTe utiliza hasta 8 μm de espesor para poder absorber el 99 % de la radiación solar incidente y evitar la recombinación de portadores de carga fotogenerados en el contacto trasero.

En la heterounión CdS/CdTe, el sulfuro de cadmio (CdS) tiene un espesor entre 70 nm y 300 nm, $E_g = 2.48$ eV de transición directa, movilidad de electrones $\mu_n = 160$ cm²/Vs, estructura cristalina hexagonal con parámetro de red $a = 4.1348$ Å y $c = 6.7490$ Å. La conductividad de CdS es tipo-n la cual se encuentra asociada a vacancias de azufre (V_S) [35]. En la configuración *superstrate* la radiación solar aprovechable solamente es aquella que incide sobre CdTe ($500 \text{ nm} < \lambda < 843 \text{ nm}$) debido a que los portadores de carga fotogenerados en CdS se recombinan instantáneamente [36].

A continuación se describe el comportamiento de la celda solar al reducir el espesor de la capa de CdTe. Esta información será de mucha utilidad ya que pretende mostrar las dificultades que se deben afrontar al desarrollar celdas solares por depósito químico con espesor $d < 1 \mu\text{m}$ del material absorbedor. Además, se muestran dos de los procesos necesarios para la obtención de celdas solares de CdTe: Activación de la unión y formación del contacto trasero.

Proceso de activación de celda solar mediante CdCl₂

El proceso de activación se refiere a aquel tratamiento térmico post-depósito aplicado a la película delgada en presencia de cloruro de cadmio (CdCl₂) [36]. El proceso de activación mediante inmersión en solución de CdCl₂ se describe a continuación:

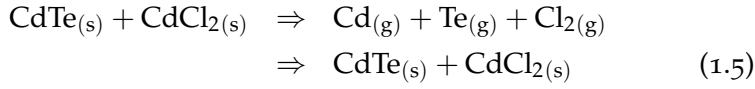
1. Inmersión de la celda solar TCO/CdS/CdTe en una solución saturada de CdCl₂-CH₃OH o CdCl₂-H₂O.
2. Secado de la solución para segregar una pequeña cantidad de CdCl₂ sobre la superficie de CdTe.
3. Tratamiento térmico en presencia de aire a una temperatura entre 400 °C y 500 °C, con variación del intervalo de tiempo.
4. Lavado de la película delgada de CdTe para remover el residuo de CdCl₂.

Al realizar el proceso de activación, la película delgada de CdTe es sometida a un proceso de re-cristalización que propicia crecimiento de grano. El material se beneficia debido a la disminución de resistividad eléctrica inicial, desde $\rho = 10^4$ - 10^5 Ω cm de la película depositada hasta $\rho = 7 - 100$ Ω cm después de su activación [37]. Sin embargo, la presencia de oxígeno durante el tratamiento térmico promueve la for-

mación de óxidos de cadmio y telurio los cuales deben ser removidos de la superficie antes de colocar el contacto trasero.

Aunado a la cristalización, en la celda solar se logra evitar la heterounión abrupta entre CdS y CdTe mediante la interdifusión de Te y S dando como resultado la formación de una unión entre soluciones solidas: $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}/\text{CdTe}_y\text{S}_{1-y}$. El efecto mas importante es la obtención de un acople graduado de brechas de energía que promueve la desaparición de estados interfase (centros de recombinación) de la unión principal [38].

Durante la activación, el CdTe es sometido al proceso de recuperación, recristalización y finalmente al crecimiento de grano. La presencia de $\text{Cl}_{2(g)}$ durante la reacción química promueve la formación de fase vapor de los elementos individuales $\text{Cd}_{(g)}$, $\text{Te}_{(g)}$, ver Ec. 1.5.



La presencia de O_2 en el proceso de activación es de suma importancia para la obtención de celdas solares de CdTe de alta eficiencia. Se ha reportado que el O_2 durante la activación incrementa la nucleación inicial para el crecimiento de grano de CdTe, ademas limita la interdifusión entre CdS y CdTe [39].

Estrategias para la formación de contacto trasero

El contacto trasero es vital para coleccionar e inyectar los portadores de carga fotogenerados en la celda solar. En celdas de CdTe no es posible realizar contactos del tipo CdTe/metal ya que al utilizar un metal con función de trabajo no adecuada en la interfase, se provoca la formación de una barrera Schottky. Esta barrera limita el transporte de huecos e incrementa la resistencia de contacto [40].

En la Ec.1.6 se puede evaluar la barrera Schottky ($\Phi_{B(p)}$) para huecos formada en la unión CdTe/metal [41]. Debido a la afinidad electrónica $\chi = 4.5 \text{ eV}$ y $E_g = 1.45 \text{ eV}$ de CdTe se observa que es necesario un metal con función de trabajo $\phi_m = 5.7 \text{ eV}$ para reducir la barrera a valores aceptables para el funcionamiento de la celda solar $\Phi_{B(p)} < 0.2 \text{ eV}$. El valor más alto de función de trabajo para metales corresponde al platino $\phi_{Pt} = 5.64 \text{ eV}$ mientras que para los metales mas comunes Ag(100), Cu(100) y Ni(100) son 4.64 eV, 5.10 eV y 5.22 eV respectivamente [42]. Por lo tanto es necesario utilizar una estrategia distinta para reducir la resistencia de contacto.

$$\Phi_{B(p)} = (\chi + E_g) - \phi_m \quad (1.6)$$

La estrategia para lograr contactos traseros de baja resistencia en celdas solares de CdTe se encuentra en la colocación de un material intermedio que brinde las propiedades eléctricas necesarias para mejorar el flujo de huecos. Los métodos más utilizados son:

- Utilizar un semiconductor intermedio con afinidad electrónica mayor a la de CdTe ($\chi_s > \chi_{\text{CdTe}}$) para reducir la barrera de contacto. Los materiales comúnmente utilizados son HgTe y ZnTe.
- Formar una región altamente dopada tipo-p⁺ en la superficie de CdTe para moderar el ancho de la barrera de contacto y promover el tunelaje de portadores de carga.

El Cu es el metal más utilizado para realizar un contacto óhmico, se aplica sobre la superficie de la celda solar de CdTe mediante: Evaporación de una capa muy delgada, una mezcla de pintura de grafito y sales de Cu o depósito de aleaciones de Cu. Posteriormente es necesario realizar tratamiento térmico para promover difusión de Cu y la formación Cu_{2-x}Te. Es importante tener control sobre Cu ya que colocarlo en exceso provocaría la degradación de la unión, en cambio si se utiliza muy poco Cu no se logrará la formación del contacto óhmico [43].

Se sugiere tomar en cuenta las estrategias aquí mencionadas para la formación del contacto trasero en caso de trabajar con celdas solares de película delgada en configuración *superstrate*.

Reducción de espesor de CdTe

En celdas solares de CdTe es común utilizar espesores $d > 2 \mu\text{m}$ con la finalidad de evitar un corto circuito entre el contacto trasero y la capa ventana [36]. Se ha reportado que al reducir el espesor de CdTe y adecuar el proceso de activación, el parámetro más afectado es el V_{oc} debido a las fugas de corriente y recombinación de portadores de carga cerca del contacto trasero. En el siguiente estudio sobre reducción de espesor de CdTe se observó que el V_{oc} disminuye de la siguiente forma 745 mV, 628 mV, 598 mV, 575 mV para espesores de 5 μm , 2.5 μm , 1 μm , y 0.5 μm respectivamente [44].

Se ha observado que el tamaño de grano de CdTe es la diferencia física más perceptible al comparar diferentes espesores. Para el absorbedor con $d = 5 \mu\text{m}$ se obtuvo tamaño de grano 1-3 μm mientras que para $d = 0.5 \mu\text{m}$ se logró un orden de magnitud menor: 200-700 nm. La diferencia respecto a eficiencia de conversión es muy grande, se obtuvo 13.2% y 4.7% para celdas con CdTe de 5 μm y 0.5 μm de espesor respectivamente [44].

La Universidad de Toledo (Toledo, USA) menciona que reducir el espesor de la capa activa a $d < 1 \mu\text{m}$ es uno de los retos mas importantes que se deben enfrentar para mejorar la tecnología de celdas solares de CdTe. Esta universidad ha logrado obtener eficiencias de 12.8%, 9.7% y 6.8% para espesores de CdTe 1.1, 0.5 y 0.3 μm respectivamente [45]. La obtención de estas eficiencias se ha logrado al utilizar la siguiente configuración **SnO₂:F/HRT/CdS/CdTe/Contacto Trasero**, donde es necesario introducir una capa resistiva y transparente (HRT-High Resistive Transparent Layer) acompañada de solo 60 nm de CdS, ver Tab.1.4 [46].

Tabla 1.4: Parámetros de celdas solares de película delgada con variación de espesor de CdTe [45].

d [μm]	η [%]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF	CdCl ₂ [min]	Cu [\AA]	Cu-dif [min]
2.6	13.3	840	24.3	68.3	38	30	45
1.1	12.8	803	24.4	68.1	18	10	20
0.5	9.7	735	21.1	62.2	5	10	7
0.3	6.8	708	17.5	56.0	5	10	5

En cuanto a la activación el tratamiento térmico se realizo a 387 °C y la duración varia de 38 a 5 minutos. Respecto al contacto trasero se utilizaron solo 10 \AA de Cu para CdTe con $d < 1.1 \mu\text{m}$ y el tratamiento térmico final $T=150 \text{ }^\circ\text{C}$ vario sustancialmente de 45 a 5 minutos para adecuar la difusión de Cu.

1.5.2 Celdas de heterounión: CIGS

Cu(In,Ga)Se₂ es una de las tecnologías de película delgada más prometedoras para la generación de energía eléctrica; se han logrado eficiencias de conversión récord de 22.3% a nivel laboratorio [30]. Debido a la configuración de deposito (*substrate*), es posible utilizar la tecnología *roll-to-roll* para imprimir celdas solares sobre sustratos flexibles (polimidas o laminas de metal), ver Fig.1.3.

La fabricación de la celda solar inicia con el deposito de CIGS sobre el contacto trasero de molibdeno (Mo), durante el crecimiento del material absorbedor se obtiene el compuesto MoSe₂ el cual forma un contacto cuasi-ohmico que beneficia la extracción de huecos [47]. La heterounión n/p se obtiene entre el semiconductor tipo-n CdS y el tipo-p CIGS, dando como resultado la creación del campo eléctrico interno de la celda solar. El contacto frontal es el encargado de la extracción de electrones, comúnmente se utiliza una bicapa de óxido conductor transparente ZnO/ZnO:Al. En la Fig.1.4 se muestra la sección transversal obtenida mediante SEM (*Scanning Electron Microscopy*) de una celda solar CIGS con mas de 18% de eficiencia [48].

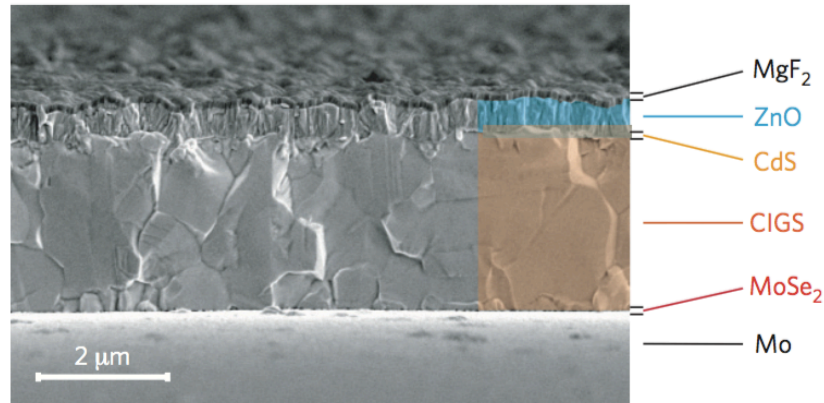


Figura 1.4: Sección transversal de una celda solar de película delgada CIGS en configuración *substrate*. Se muestran los componentes que conforman la celda solar [48].

Una de las ventajas de CIGS consiste en la posibilidad de variar el contenido Ga lo cual permite graduar la brecha de energía del material absorbedor desde 1 eV para CuInSe₂ (CIS) hasta 1.7 eV que corresponde a CuGaSe₂ (CGS) [49]. De esta manera la celda solar es capaz de absorber radiación solar con $\lambda < 1200$ nm, por lo tanto es posible aprovechar la región del cercano infrarrojo del espectro electromagnético al igual que las celdas solares de silicio.

A continuación se presenta la revisión de literatura sobre los problemas que se deben enfrentar al reducir el espesor de la capa CIGS $d < 1$ μm , para obtener celdas solares de alta eficiencia.

Reducción de espesor de CIGS

El espesor mínimo de una celda solar de película delgada se puede establecer en función de la longitud de absorción óptica del material absorbedor. Esto quiere decir que existe un espesor mínimo para el cual se minimizan las pérdidas por absorción óptica. En la sección 1.5 del presente capítulo se determinó que es necesario un espesor de 1.3 μm de CIGS para absorber el 98 % de la radiación solar incidente. Por lo tanto, celdas solares con espesores $d < 1$ μm se enfrentarán al problema de absorción óptica incompleta. Por ejemplo, con la Ec.1.4 es posible calcular una absorción óptica de solo el 77 % para CIGS de 0.5 μm y $\alpha = 3 \times 10^4$ cm^{-1} .

Estudios experimentales sobre reducción de espesor de CIGS han demostrado que las pérdidas de eficiencia son mínimas para $d = 1.5$ μm . Sin embargo, en celdas solares con espesor $d < 0.8$ μm las pérdidas son notables y se han relacionado principalmente a la recombinación de electrones (portadores minoritarios) cerca del contacto

trasero y a la absorción incompleta de los fotones incidentes [50]. En la Tab.1.5 se muestra el comportamiento de la resistencia en paralelo (r_p) respecto a la reducción de espesor de la capa CIGS (homogénea $E_g = 1.12$ eV). Mediante el análisis de la curva JV en iluminación y oscuridad se puede observar aumento en el factor de diodo (n) y disminución de la densidad de corriente de saturación (J_0) lo cual indica un incremento en la recombinación de portadores de carga al reducir el espesor del material absorbedor.

Tabla 1.5: Parámetros de celdas solares de película delgada con variación de espesor de CIGS [50].

JV Iluminación						JV Oscuridad	
d [μm]	η [%]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF	r_p [Ωcm^2]	n	J_0 [mA/cm^2]
1.8	15.9	648	32.2	76.2	1666	1.4	7×10^{-7}
0.8	12.7	638	27.8	71.4	833	1.6	6×10^{-6}
0.36	8.1	592	21.0	68.5	312	1.9	8×10^{-5}

En la universidad de Delaware (Newark-USA) también se ha mostrado que la reducción de espesor de CIGS cerca de $0.5 \mu\text{m}$ provoca disminución de la resistencia en paralelo (r_p) [51]. Este comportamiento ha sido identificado en celdas solares CIGS ultradelgadas, principalmente cuando la rugosidad superficial del material se aproxima al espesor de la película delgada [52].

Para concluir el tema de celdas solares ultradelgadas de CIGS, se recomienda utilizar la configuración *substrate* de celda solar para materiales que cuenten con la posibilidad de graduar su E_g , tal es el caso de materiales ternarios y cuaternarios. Al reducir el espesor es importante cuidar la calidad de material para minimizar las fugas de corriente. Se debe utilizar espesor $d > 0.8 \mu\text{m}$ y cuidar que la rugosidad superficial sea mucho menor al espesor de película absorbidora.

1.6 CALCOGENUROS DE ANTIMONIO-PLATA

La generación de tecnología es necesaria para mejorar la economía de nuestro país que hoy en día se encuentra en vías de desarrollo. Con esta premisa en mente, la investigación sobre materiales semiconductores brinda la oportunidad a México de desarrollar su propia tecnología de celdas solares de película delgada. Por lo tanto, en el presente proyecto de tesis se investigarán nuevos materiales absorbedores de radiación solar, basados en calcogenuros de antimonio-plata, los cuales ocurren en la corteza terrestre y se encuentran disponibles dentro del territorio nacional.

En materia de investigación, en las instalaciones de IER-UNAM se han desarrollado semiconductores de película delgada como el Sb_2S_3

mediante la técnica de depósito químico desde 1998 por el grupo Nair [53]. En 2013 en un proyecto de tesis de maestría **Celdas solares de película delgada de sulfuro de antimonio**, se mostró la forma de incorporar plata a sulfuro de antimonio ($\text{Sb}_2\text{S}_3:\text{Ag}$) mediante depósito químico. En este trabajo se logró detectar la formación del compuesto ternario cúbico sulfuro de antimonio plata (AgSbS_2) el cual al ser aplicado como material absorbedor de celda solar presentó mejoras sustanciales al factor de forma ($FF = 0.55$) de las curvas JV [54]. Debido a este resultado surge la idea de investigar a fondo los calcogenuros de antimonio-plata. Específicamente los compuestos ternarios de red cristalina cúbica AgSbS_2 y AgSbSe_2 .

En la Tab. 1.6 se muestran las propiedades estructurales de los calcogenuros correspondientes al sistema Ag-Sb-S [55]. Los compuestos del tipo AgSbX_2 donde $X=(\text{S}, \text{Se})$ tienen estructura cristalina FCC (fase obtenida en condiciones de alta temperatura $T > 380^\circ\text{C}$), donde los átomos de Ag y Sb se encuentran distribuidos estadísticamente entre las capas empaquetadas de S o Se [35, 56].

Tabla 1.6: Propiedades estructurales de los materiales presentes en el sistema Ag-Sb-S ocurridos en la corteza terrestre.

Nombre	Composición	Estructura	Parámetro de red [Å]
<i>Silver</i>	Ag	FCC	$a = 4.0862$
<i>Antimony</i>	Sb	Hexagonal	$a = 4.307, c = 11.273$
α Sulfur	S	Ortorrómico	$a = 10.4646, b = 12.8660, c = 24.4860$
β Sulfur	S	Monoclinico	$a = 11.04, b = 10.98, c = 10.92, \beta = 96^\circ 44'$
<i>Acanthite</i>	Ag_2S	Monoclinico	$a = 4.228, b = 6.928, c = 7.862, \beta = 99^\circ 35'$
<i>Argentite</i>	Ag_2S	BCC	$a = 4.870$
<i>Hi-Argentite</i>	Ag_2S	FCC	$a = 6.269$
<i>Allergentum</i>	Ag_6Sb	Hexagonal	$a = 2.958, c = 4.788$
<i>Dyscrasite</i>	Ag_3Sb	Ortorrómico	$a = 3.016, b = 5.192, c = 4.796$
<i>Stibinite</i>	Sb_2S_3	Ortorrómico	$a = 11.229, b = 11.310, c = 3.8389$
<i>Miargyrite</i>	AgSbS_2	Monoclinico	$a = 12.86, b = 4.41, c = 13.22, \beta = 98^\circ 38'$
<i>Cuboaargyrite</i>	AgSbS_2	FCC	$a = 5.653$
<i>Pyrostilpnite</i>	Ag_3SbS_3	Monoclinico	$a = 12.17, b = 15.84, c = 6.24, \beta = 90^\circ$
<i>Pyraryrite</i>	Ag_3SbS_3	Hexagonal	$a = 11.0520, c = 8.7177$
<i>Stephanite</i>	Ag_5SbS_4	Ortorrómico	$a = 7.82, b = 12.39, c = 8.50$
<i>Sb-billingsleyite</i>	Ag_7SbS_6	Ortorrómico	$a = 14.96, b = 14.99, c = 10.56$

En la Tab.1.7 se muestran las propiedades de calcogenuros de antimonio y antimonio-plata. Respecto a las propiedades como brecha de energía E_g y movilidad de huecos μ_h se espera que los calcogenuros de antimonio-plata presenten mejores características al ser utilizados como absorbedores de radiación solar. Los valores mostrados en la Tab.1.7 pertenecen a materiales en fase monocristalina por lo que su valor en el caso de películas delgadas puede disminuir debido al comportamiento policristalino.

Tabla 1.7: Propiedades de los calcogenuros: AgSbS_2 , AgSbSe_2 y Sb_2S_3

Parámetro	Sb_2S_3	AgSbS_2	AgSbSe_2
Estructura Cristalina	Ortorrómico	Cubico FCC	Cubico FCC
Parámetro de red [Å]	a = 11.299 b = 11.310 c = 3.8380	a = 5.6514	a = 5.786
Movilidad huecos [cm^2/Vs]	-	0.24	1500
Densidad [g/cm^3]	4.60	5.42	6.60
Temperatura de fusión [$^\circ\text{C}$]	549	512	636
Brecha de energía [eV]	1.88	1.73	0.58 .. 0.62

Las ventajas que se perciben al escoger trabajar con AgSbS_2 y AgSbSe_2 es la posibilidad de graduar E_g y μ_h respecto al contenido de Se. La incorporación de Se puede resultar en la formación de soluciones solidas del tipo $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

1.6.1 Sulfuro de antimonio-plata: AgSbS_2

Obtención de AgSbS_2

En 1994 se reportaron las propiedades ópticas de películas delgadas de AgSbS_2 depositadas por evaporación térmica con espesor promedio $d = 169$ nm. Las películas recién depositadas son amorfas por lo que se deben someter a tratamiento térmico post-deposito ($300 \text{ K} < T < 473 \text{ K}$). Al realizar análisis estructural por medio de Difracción de Rayos X (DRX) se identificó la presencia de estructura cristalina monoclinica con parámetros de red calculados $a = 13.2 \text{ Å}$, $b = 4.4 \text{ Å}$ y $c = 12.86 \text{ Å}$ que corresponden al mineral *Miargyrite* y $E_g = 1.77$ eV con transición directa permitida. [57].

En 1996 se obtiene $\text{Sb}_2\text{S}_3:\text{Ag}$ por deposito químico. Las películas fueron obtenidas en solución alcalina: trietanolamina $((\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})$ como agente acomplejante de antimonio, tioacetamida $(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)$ y nitrato de plata (AgNO_3) . Los estudios de DRX mostraron que al variar el contenido de iones Ag^+ se obtienen películas delgadas de Sb_2S_3 con estructura cristalina ortorrómica. Ag_2S , AgSbS_2 monoclinico y Ag_3SbS_3 trigonal [58].

Durante el año 2004 se reportaron películas delgadas de AgSbS_2 obtenidas con el método de láser pulsado (PLD) (*Pulsed laser deposition*). El equipo PLD esta formado por una cámara de vacío y un láser

óptico KrF (Lambda Physik COMPex 102). El haz del láser impacta con ángulo de incidencia de 45° sobre un *target* de AgSbS_2 amorfo. Las películas delgadas obtenidas fueron analizadas por DRX y EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*). Se observa que al utilizar esta técnica es posible reproducir la misma composición del *target* [59].

En 2007 se publica la obtención de películas delgadas de Ag-Sb-S por *RF Magnetron-Sputtering*. Las muestras obtenidas son homogéneas, tienen un espesor máximo de 288 nm y 5.4 nm de rugosidad. Al utilizar este proceso se logra ingresar hasta 11 at.% de Ag en el calcogenuro de antimonio. Respecto a tratamiento térmico se encontró que la temperatura de cristalización se ubica entre 240°C y 280°C al utilizar una tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{mín}$. Sin embargo, la temperatura de cristalización se puede reducir entre $220^\circ\text{C} < T < 235^\circ\text{C}$ al utilizar tasa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ [60].

En el año 2009 se presentó el estudio de AgSbS_2 por ablación láser. Para obtener películas delgadas, primero se sintetizó la fuente del calcogenuro mediante la fusión de los elementos constituyentes. Los elementos se sometieron a presión (P) de 10^{-3} Pa durante 30 mín dentro de una cápsula; se hornearon a 1000°C 24 h y al terminar el proceso se enfrió rápidamente en un recipiente con agua y hielo. Como conclusión de este trabajo se menciona que la técnica de ablación láser combinado con un espectrómetro de masas es de mucha ayuda para identificar la formación de *clusters* del tipo $\text{Ag}_p\text{Sb}_q\text{S}_r$ ternario o binarios Sb_qS_r [61].

En 2013 se reportó la formación de AgSbS_2 en nano-estructuras (*flower-nanorods*) mediante el método de síntesis asistido por microondas de AgNO_3 , L-cysteine ($\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$) y acetato de antimonio ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Sb}$) disueltos en etilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) con pH 4. Se logró determinar una E_g de 1.89 eV por espectroscopia. Mediante fotoluminiscencia con radiación de excitación $\lambda = 300$ nm se encontraron dos picos de emisión en $\lambda = 688$ nm y 857 nm característicos del material [62].

Celdas solares de AgSbS_2

Durante el año 2012 en el grupo Nair se presentó el primer trabajo sobre celdas solares de película delgada $\text{CdS}(200\text{ nm})/\text{AgSbS}_2/\text{C}$ con AgSbS_2 como material absorbedor. En esta configuración tipo *superstrate* se logró mostrar el efecto fotovoltaico con $V_{oc} = 490$ mV, $J_{sc} = 0.12$ mA/cm² y $FF = 0.46$ [63]. Para 2014 como parte de este trabajo doctoral se realizó modificación a la estructura fotovoltaica $\text{CdS}/\text{AgSbS}_2/\text{C}$ al reducir el espesor de CdS a 100 nm e incrementar la duración de horneado a 12 h manteniendo una temperatura

de 240 °C para promover mejor cristalización del material absorbedor. Los parámetros de la estructura se ven favorecidos de manera notable $V_{oc} = 610$ mV; $J_{sc} = 0.88$ mA/cm²; $FF = 0.53$ y $\eta = 0.28$ % [64].

Durante el año 2013 se reportó el material AgSbS₂ aplicado como sensibilizador de celdas solares híbridas tipo Grätzel (SSCs - *Liquid-junction semiconductor-sensitized solar cell*). El compuesto ternario se obtuvo al depositar una película amorfa de Sb-S sobre nanopartículas de Ag₂S incorporadas a una capa nanoporosa de TiO₂. Las nanopartículas de AgSbS₂ se observaron después de realizar tratamiento térmico a 350 °C. Las celdas solares de mejor eficiencia presentan $V_{oc} = 320$ mV; $J_{sc} = 2.42$ mA/cm² y $\eta = 0.34$ % bajo radiación de 1000 W/m² [65]. En 2014 se presenta una mejora al desempeño de la misma celda solar al incorporar nanopartículas de AgSbS₂ de menor diámetro de partícula, logrando $J_{sc} = 8.30$ mA/cm² y $V_{oc} = 300$ mV, $FF = 0.33$ y $\eta = 0.79$ % [66].

En el año 2015 se publica la celda solar TCO/CdS/AgSbS₂/C/Ag desarrollada por depósito químico en nuestro grupo de trabajo. En esta configuración se utilizó CdS cúbico de 100 nm el cual fue horneado en aire a 350 °C. Además, se incrementó el espesor de AgSbS₂ ($E_g = 1.79$ eV) hasta 420 nm. Fue necesario un tratamiento térmico a 280 °C de toda la celda solar junto a electrodos de carbono para promover la fase policristalina del material y reducir la resistencia del electrodo. Los parámetros obtenidos son: $V_{oc} = 615$ mV; $J_{sc} = 1.67$ mA/cm²; $FF = 0.54$ y $\eta = 0.55$ % [67]. En 2016 se presentó el trabajo *Chemically deposited AgSbS₂:Se solar cells* en modalidad poster, en el congreso MRS-2016 ubicado en la ciudad de Phoenix Arizona. Se reportaron celdas solares de película delgada con AgSbS₂ de 700 nm de espesor e incorporación de Se. En este trabajo se logró mejorar el $FF = 0.64$ y $V_{oc} = 626$ mV debido al incremento de espesor del absorbedor pero se reduce su densidad de corriente $J_{sc} = 1.35$ mA/cm² lo cual resulta en eficiencia de conversión de $\eta = 0.54$ % [68].

1.6.2 Selenuro de antimonio-plata: AgSbSe₂

Obtención de AgSbSe₂

En 1982 Patel et al. obtuvo AgSbSe₂ [69] por medio de la fusión de los elementos constituyentes en proporción estequiométrica. Posteriormente mediante evaporación térmica de la fuente se obtuvieron películas delgadas de AgSbSe₂ en fase amorfa. Las muestras fueron estudiadas mediante análisis de DRX y difracción de electrones. El mismo autor reportó que al aumentar la temperatura del sustrato

durante el proceso de evaporación de AgSbSe_2 se logran películas delgadas policristalinas [70].

En 1994 se realizó el estudio de propiedades eléctricas y estructurales de películas delgadas de AgSbSe_2 cubica con parametro de red $a = 5.766 \text{ \AA}$. Las muestras se obtuvieron mediante la misma metodología de Patel et al. donde la fuente de AgSbSe_2 se obtiene por medio de la fusión de los elementos constituyentes y películas delgadas por evaporación térmica. [71].

Durante 1996 se realizó el estudio sobre conductividad eléctrica y efecto termoeléctrico de AgSbSe_2 en fase solida y liquida. La preparación del material ha sido por fusión de los elementos constituyentes con grado de pureza 99.999% a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. Se determinó la energía de activación para conductividad eléctrica en estado solido (E_{σ_s}) de 0.343 eV y liquido (E_{σ_l}) igual a 0.813 eV. Además se obtuvo el coeficiente de decaimiento de brecha de energía $2.265 \pm 10^{-4} \text{ eV K}^{-1}$ [72].

En 1998 se reportaron las películas delgadas de AgSbSe_2 obtenidas por evaporación térmica sobre sustratos de cuarzo y vidrio a temperatura ambiente. Las películas inicialmente presentan estructura amorfa, por lo que son sometidas a tratamiento térmico en atmósfera de Ar a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h con el cual se promueve su fase policristalina de estructura cristalina cubica (FCC). Se determinó $E_g = 1.03 \text{ eV}$ para la fase policristalina y 1.2 eV para películas delgadas amorfas [73].

En 1999 se sintetiza AgSbSe_2 mediante la fusión de elementos constituyentes del compuesto ternario. Se realizaron estudios de DRX en presión de 15 GPa. Se concluye que el material mantiene su estructura cubica (FCC) a dicha presión [74].

Durante 2005 y 2006 el grupo Nair presenta por primera ocasión la formación de AgSbSe_2 mediante el tratamiento térmico de un *stack* de películas delgadas ($\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Ag} + \text{Se}$). Sulfuro de antimonio de 300 nm se obtiene por depósito químico, sobre esta capa se evaporan 80 nm de Ag. La fuente de selenio es una película delgada de Se de 300 nm obtenida de una solución con pH 4.5 de seleno-sulfato de sodio (Na_2SeSO_3) [75]. La reacción propuesta para obtener AgSbSe_2 se realiza en dos pasos: 1) $\text{Ag} + \text{Se} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{Se}$, plata reacciona con selenio para formar el compuesto selenuro de plata. 2) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Ag}_2\text{Se} \longrightarrow 2\text{AgSbSe}_2 + 3\text{S} \uparrow$, la formación del compuesto ternario se lleva a cabo por tratamiento térmico que promueve la difusión de Ag y Se dentro de la matriz de Sb_2S_3 . El análisis de brecha de energía muestra $E_g = 0.89 \text{ eV}$ con transición indirecta [76, 77, 78].

En 2006 se reportan celdas solares de película delgada de AgSbSe_2 como material absorbedor. El compuesto ternario se forma por tratamiento térmico de un *stack* de dos películas delgadas obtenidas por

deposito químico Sb_2S_3 y Ag_2Se en atmósfera rica en Se a temperatura entre 200°C y 300°C . El material posee E_g de 1.02 eV , conductividad tipo-p y conductividad eléctrica en oscuridad $\sigma_{\text{DARK}} = 10^{-3}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [79].

Durante 2009 y 2011 se reportó la formación del compuesto ternario AgSbSe_2 y soluciones sólidas del tipo $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Las propiedades del material dependen de la cantidad de Se en el tratamiento térmico. La formación del compuesto se realiza mediante tratamiento térmico de películas ($\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$) obtenidas por deposito químico. AgSbSe_2 con tratamiento térmico a 350°C presenta estructura cristalina FCC con tamaño de cristal $D = 11\text{ nm}$, $E_g = 1.1\text{ eV}$, $\sigma_{\text{dark}} = 10^{-4}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, densidad de portadores mayoritarios huecos $p_p = 10^{18}\text{ m}^{-3}$. Este trabajo se orienta principalmente al desarrollo de celdas solares de película delgada [80, 81].

Para el año 2013 se presenta una nueva metodología para la preparación de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ donde la fuente de Se es incorporada mediante intercambio iónico al sumergir $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ en una solución de Na_2SeSO_3 . El comportamiento policristalino se obtiene al realizar tratamiento térmico $T = 350^\circ\text{C}$. Las películas delgadas presentan $E_g = 1.1\text{ eV}$ y $\sigma = 6 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [82]. En este mismo año se publicó la formación de AgSbSe_2 de 600 nm de espesor mediante electrodeposito; las películas obtenidas son amorfas y es necesario tratamiento térmico para obtener la fase policristalina FCC. Tienen un alto coeficiente de absorción óptica 10^5 cm^{-1} y $E_g = 1.18\text{ eV}$ [83].

En 2014 y 2015 se reporta la obtención de películas delgadas de AgSbSe_2 mediante evaporación reactiva con presión de trabajo $P = 10^{-5}\text{ Torr}$. El material presenta estructura cristalina cubica FCC con parámetro de red $a = 5.74\text{ \AA}$, diámetro de cristal $D = 22\text{ nm}$ y tamaño de grano obtenido por microscopía electrónica de barrido SEM (*Scanning Electron Microscopy*) de 300 nm . Su brecha de energía es $E_g = 0.64\text{ eV}$ con transición indirecta permitida y conductividad tipo-p [84, 85].

Los últimos reportes sobre AgSbSe_2 son del año 2016 donde se muestra el desarrollo de nanocristales con tamaño de $5\text{-}20\text{ nm}$ mediante síntesis coloidal para dispositivos termoeléctricos. Debido al comportamiento policristalino se obtuvo la medición de movilidad de huecos $\mu_h = 2.5\text{ cm}^2/\text{Vs}$. La densidad de portadores mayoritarios es $4 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$. Además se reporta que el tipo de conductividad tipo-p se asocia a la presencia de vacancias de Ag (V_{Ag}) [86].

Celdas solares de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

Las celdas solares de película delgada con AgSbSe_2 y $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ han sido desarrolladas desde 2004 en configuración *superstrate* con estructura del tipo **TCO/CdS/Absorbedor/Contacto trasero** siendo los cambios mas importantes la formación del material absorbedor y los electrodos traseros. En este subtema se explica la configuración de cada una de las celdas publicadas sobre $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ a la fecha.

El primer reporte de AgSbSe_2 como material absorbedor de radiación solar para su aplicación de celdas solares es del año 2004 por parte del grupo de trabajo Nair en CIE-UNAM. La celda solar consiste de la estructura $\text{TCO/CdS:Cl/Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2/\text{Ag}$. El absorbedor tiene un espesor máximo de 350 nm y área de electrodo de 1 mm^2 . Se obtuvo V_{oc} de 370 mV J_{sc} de 2.5 mA/cm^2 , FF de 0.25 a 500 W/m^2 [87]

En 2005 se realizó incremento al espesor del material absorbedor $\text{Sb}_2\text{S}_3(300 \text{ nm})/\text{Ag}(100 \text{ nm})$. La estructura de celda solar se mantiene similar a la reportada en 2004, este dispositivo presenta V_{oc} de 530 mV, $J_{sc} = 1.7 \text{ mA/cm}^2$ $FF = 0.28$ y $\eta = 0.3\%$ a 2000 W/m^2 [76]. Para el año 2006 se cambia la metodología de obtención de AgSbSe_2 , ahora el absorbedor se logra mediante tratamiento térmico de dos películas delgadas obtenidas por baño químico $\text{Sb}_2\text{S}_3(450 \text{ nm})/\text{Ag}_2\text{Se}(150 \text{ nm})$ en presencia de una fuente planar de Se (película delgada). La celda solar con área activa de 1 mm^2 tiene $V_{oc} = 550 \text{ mV}$, $J_{sc} = 2.3 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.3$ y se logra eficiencia de conversión $\eta = 0.38\%$ [79].

En el año 2007 Sarah Messina presenta el desarrollo de celdas solares de Sb_2S_3 con AgSbSe_2 . El cambio introducido con respecto al reporte del año 2006 solo es un ligero incremento de espesor en el material absorbedor. Se utilizaron los electrodos de Ag con área activa de 1 mm^2 . Sus parámetros reportados son $V_{oc} = 450 \text{ mV}$, $J_{sc} = 1.4 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.35$ y $\eta = 0.22\%$ [88]. En 2009 Bindu Krishnan publica la estructura $\text{ITO/CdS/AgSbSe}_2/\text{Ag}$ con $V_{oc} = 370 \text{ mV}$, $J_{sc} = 0.5 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.26$. Se utilizo espesor de absorbedor de 600 nm y electrodos de Ag [80]. Para el año 2011 la Dra Bindu modifica la celda solar al colocar electrodos de aluminio (Al). Esta modificación limita los parametros de la celda solar ya que solo se obtienen 435 mV de V_{oc} y 0.08 mA/cm^2 de J_{sc} [81].

En 2013 se reporta la celda solar $\text{TCO/CdS/AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2/\text{C}$. Esta celda solar presenta una configuración nueva, se promueve la formación de CdS de estructura cubica, la solución solida tiene $E_g = 1.1 \text{ eV}$ con 800 nm de espesor y por primera vez se colocan electrodos traseros de grafito. El área activa es de solo 0.06 cm^2 y los parámetros obtenidos son $V_{oc} = 410 \text{ mV}$, $J_{sc} = 5.7 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.35$ y $\eta = 0.81\%$ [82]. En 2014 se presenta una mejora a esta configuración de celda solar al utilizar tratamiento térmico en aire a CdS cubico de

400 °C y colocar 800 nm de absorbedor en solución sólida. Los parámetros de curva JV obtenidos de un área activa de 0.06 cm² son: $V_{oc} = 520$ mV; $J_{sc} = 9.7$ mA/cm²; $FF = 0.5$ y $\eta = 2.7\%$ [89].

El reporte final sobre celdas solares de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ se publica en 2016 donde se intento utilizar la técnica RTP (*Rapid Thermal Processing*) para la formación de solución sólida en celda solar del tipo TCO/CdS/AgSb($\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$)₂/C/Ag, con esta técnica se logra obtener el material deseado pero no fue posible aplicar la metodología propuesta a una celda solar. Los parámetros obtenidos en área de 0.16 cm² son: $V_{oc} = 473$ mV; $J_{sc} = 7.24$ mA/cm²; $FF = 0.31$ y $\eta = 1.1\%$. La caída de FF es característico de la heterounión CdS/Sb₂S₃, esto nos permite creer que la configuración de celda solar reportada en 2016 es TCO/CdS/Sb₂S₃/AgSb($\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$)₂/C/Ag como se vio en celdas solares desarrolladas antes del año 2011 [90].

1.7 CONCLUSIÓN

México es un país privilegiado por presentar abundancia de fuentes renovables, su irradiación solar es 5.2 kWh/m^2 para el 70 % del territorio. El recurso solar ya es aprovechado a gran escala con las planta fotovoltaicas Aura Solar-I ubicada en La Paz, Baja California y el complejo Tai-Durango I a V ubicado en el municipio de Durango. Estas dos plantas presentan una capacidad instalada de 38.75 MW y 61.6 MW respectivamente.

Respecto al sector productivo México ya cuenta con industria fotovoltaica dedicada en mayor parte a la manufactura de módulos fotovoltaicos de silicio. Por lo que en cierta manera es posible satisfacer la demanda local. Sin embargo, debemos estar conscientes que empresas grandes como *Sunpower Corp.* exportan su producción a EE.UU.

La investigación en México sobre módulos fotovoltaicos se encuentra centrada en el desarrollo de tecnología de película delgada CIGS, CdTe y nuevos materiales $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$. Así como celdas solares sensibilizadas (DSCs - *dye sensitized solar cells*). Se sugiere realizar un gran esfuerzo en conjunto (conacyt, investigadores, gobierno, industria) para aterrizar la investigación y de esta manera generar producción de módulos fotovoltaicos de película delgada en México.

Las revisión de literatura sobre celdas solares ultradelgadas $d < 1 \mu\text{m}$ pretende mostrar al lector aspectos como la absorción óptica incompleta y la presencia de una mayor recombinación cerca del contacto trasero. Además, se muestra la importancia del proceso de activación de la celda solar de CdTe ultradelgada y estrategias para colocar contactos traseros. Estos aspectos son de mucho interés para aquellas personas que se encuentren desarrollando celdas solares de nuevos materiales (calcogenuros), ya que se enfrentaran a estos aspectos para obtener un dispositivo competitivo.

La investigación de materiales del sistema Ag-Sb-S nos da la posibilidad de desarrollar semiconductores tipo-p como AgSbS_2 y AgSbSe_2 de estructura cristalina cubica con el cual es posible adecuar sus parámetros ópticos y eléctricos al adecuar el contenido de Se de la película delgada.

En resumen, durante los años del 2005 al 2007 las celdas solares presentan $\eta < 0.5\%$ al utilizar AgSbSe_2 de hasta 600 nm de espesor con electrodos traseros de Ag. El aumento de eficiencia se obtiene durante 2013 y 2016 al utilizar soluciones solidas $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ y electrodos traseros de C/Ag, ver Tab.1.7.

Tabla 1.8: Resumen de celdas solares con $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ como absorbedor en configuración *superstrate*.

E. Frontal	Tipo - n	Tipo - p	E. Trasero	A [cm^2]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF	η [%]	Ref.
$\text{SnO}_2:\text{F}$	CdS (200 nm)	AgSbS_2 (150 nm)	C	0.36	490	0.12	0.46	< 0.1	2012 [63]
$\text{SnO}_2:\text{F}$	TiO_2 (15 μm)	nano- AgSbS_2 (40 nm)	Au	0.09	320	2.42	0.44	0.34	2013 [65]
$\text{SnO}_2:\text{F}$	TiO_2 (15 μm)	nano- AgSbS_2 (12 nm)	Au	0.09	300	8.3	0.32	0.79	2014 [66]
$\text{SnO}_2:\text{F}$	CdS (100 nm)	AgSbS_2 (150 nm)	C	0.36	610	0.88	0.53	0.28	2014 [64]
$\text{SnO}_2:\text{F}$	CdS (100 nm)	AgSbS_2 (420 nm)	C/Ag	0.36	615	1.67	0.54	0.55	2015 [67]
$\text{SnO}_2:\text{F}$	CdS (80 nm)	AgSbS_2 (700 nm)	C/Ag	0.3	626	1.35	0.64	0.54	2016 [68]
$\text{SnO}_2:\text{F}$	CdS:Cl (80 nm)	$\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$ (350 nm)	Ag	0.01	370	2.5	0.25	0.23	2004 [87]
$\text{SnO}_2:\text{F}$	CdS (60 nm)	$\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$ (400 nm)	Ag	0.01	530	1.7	0.28	0.3	2005 [76]
$\text{SnO}_2:\text{F}$	CdS (80 nm)	$\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$ (600 nm)	Ag	0.01	550	2.3	0.3	0.38	2006 [79]
$\text{SnO}_2:\text{F}$	CdS (100 nm)	$\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$ (700 nm)	Ag	0.01	450	1.4	0.35	0.22	2007 [88]
$\text{In}_2\text{O}_5:\text{Sn}$	CdS (50 nm)	$\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$ (600 nm)	Ag	0.01	370	0.5	0.26	< 0.1	2009 [80]
$\text{In}_2\text{O}_5:\text{Sn}$	CdS (50 nm)	$\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$ (650 nm)	Al	0.03	435	0.08	0.24	< 0.1	2011 [81]
$\text{SnO}_2:\text{F}$	CdS (50 nm)	$\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ (800 nm)	C	0.06	410	5.7	0.35	0.81	2013 [82]
$\text{SnO}_2:\text{F}$	CdS (50 nm)	$\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ (800 nm)	C/Ag	0.06	520	9.7	0.5	2.7	2014 [89]
$\text{SnO}_2:\text{F}$	CdS (50 nm)	$\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ (620 nm)	C/Ag	0.16	473	7.24	0.31	1.1	2016 [90]
$\text{SnO}_2:\text{F}$	CdS (80 nm)	$\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ (700 nm)	C/Ag	0.3	527	2.07	0.60	0.65	2016 [68]

1.8 ALCANCE DEL PROYECTO DE TESIS

El trabajo sobre celdas solares con $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ por depósito químico se desarrolla bajo el concepto de celdas solares ultradelgadas $d < 1 \mu\text{m}$ por lo que es importante seguir las recomendaciones mostradas en la revisión de literatura sobre celdas solares CIGS y CdTe, ver Sec.1.5. El alcance del presente proyecto de tesis se muestra en los siguientes puntos:

- Investigación sobre AgSbS_2 de estructura cristalina cubica e incorporación de Se para la formación de AgSbSe_2 y soluciones solidas $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Se presenta metodología para la obtención de película delgada del compuesto ternario AgSbS_2 mediante depósito químico. Caracterización óptica, eléctrica y estructural en función de temperatura de cristalización.
- El desarrollo de materiales de película delgada tiene como objetivo mostrar indicios de cristalización y crecimiento de grano mediante tratamiento térmico en la presencia de fuentes de azufre y selenio.
- Se realizará desarrollo de celdas solares de película delgada en configuración *substrate* y principalmente *superstrate* con los materiales aquí desarrollados. Respecto a los dispositivos desarrollados se presenta caracterización de curva JV bajo iluminación y oscuridad, extracción de parámetros y obtención de eficiencia cuántica externa (EQE).
- Se realizará análisis de heterouniones del tipo CdS/ $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, obtención de diagrama de bandas y simulación de la celda solar mediante SCAPS-1D en función de espesor del material absorbedor.
- Se presentarán parámetros de diseño para el desarrollo de celdas solares de calcogenuros de antimonio-plata y se proporcionará una perspectiva para lograr dispositivos que presenten propiedades y desempeño similares a las actuales celdas de calcogenuros comerciales.

CELDAS SOLARES CON PELÍCULA DELGADA DE SULFURO DE ANTIMONIO-PLATA

En el presente capítulo se muestra el desarrollo de películas delgadas de AgSbS_2 mediante la técnica de depósito químico y su aplicación como material absorbedor en celdas solares. Las películas delgadas obtenidas por depósito químico se encuentran en fase amorfa (Ag-Sb-S); debido a esta cualidad la investigación se centra en el proceso de cristalización mediante tratamiento térmico post-deposito el cual es necesario para obtener la fase policristalina AgSbS_2 . En el presente capítulo se muestran las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de AgSbS_2 al realizar variación de temperatura, duración, presión, espesor de película y sulfurización durante el tratamiento térmico.

Las condiciones del tratamiento térmico se han propuesto con la intención de promover e investigar el crecimiento de grano cristalino de AgSbS_2 . La Fig 2.2 representa las etapas de formación de AgSbS_2 : A) El depósito químico realizado a $T = 40^\circ\text{C}$ produce una película delgada color naranja de hasta 150 nm de espesor; B) En el inicio de cristalización se puede observar una mezcla entre Ag-Sb-S amorfo y AgSbS_2 policristalino; C) Al realizar tratamiento térmico a 320°C se observa la cristalización y formación de AgSbS_2 cubico; D) Representa la etapa de crecimiento de grano, en esta etapa se espera obtener mejores propiedades ópticas y eléctricas debido a la reducción de las fronteras de grano del material.

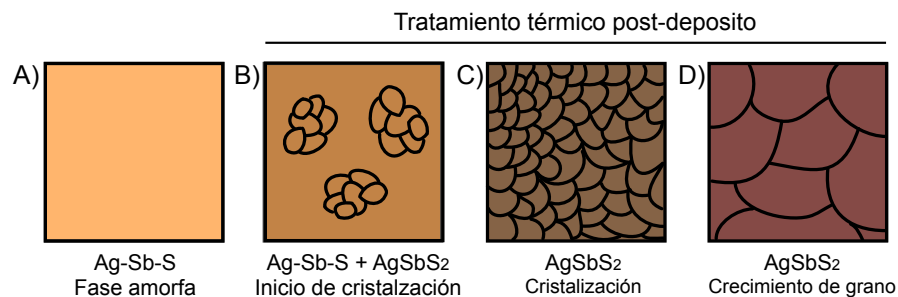


Figura 2.1: Representación de las etapas para formación de AgSbS_2 cubico.

Durante el tratamiento térmico se le brinda al material Ag-Sb-S de fase amorfa la energía térmica necesaria para promover su fase cristalina. El proceso se realiza bajo condiciones controladas en un horno de vacío, la presión interna por lo regular es 10 Torr en atmósfera de N_2 , con excepción de un experimento a 500 Torr.

En la Fig.2.2 se muestra el diagrama que resumen los experimentos que conforman el presente capítulo. El primer bloque corresponde al estudio de las propiedades de película delgada de AgSbS_2 con 150 nm de espesor obtenida al depositar a $T = 40^\circ\text{C}$ durante 75 min. Los resultados respecto a propiedades de las películas delgadas se expone en la sección 1.2 y 1.3. El segundo bloque corresponde al estudio de AgSbS_2 con 370 nm y 700 nm de espesor. En la sección 1.4 se muestran las propiedades de película delgada al realizar sulfurización. En la sección 1.5 se evalúan las propiedades de AgSbS_2 horneadas entre 260°C y 340°C . Finalmente en la sección 1.6 se investiga el comportamiento de AgSbS_2 al ser horneado a 500 Torr de presión .

La caracterización de celdas solares se presenta en la sección 1.7, aquí se muestra la metodología de preparación y caracterización de curva JV tanto en obscuridad como en iluminación de cada una de las variaciones realizadas de tratamiento térmico.

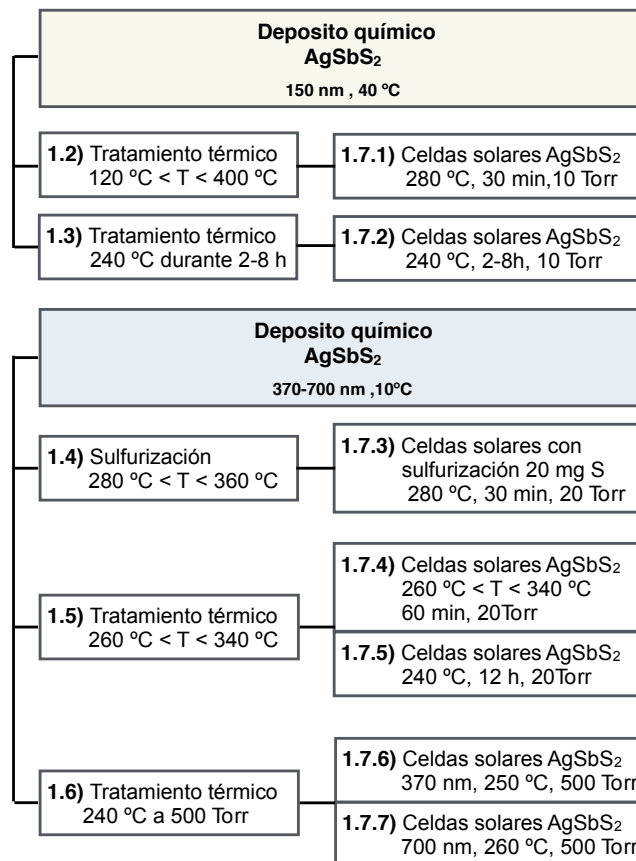


Figura 2.2: Esquema que muestra la organización de resultados del Capítulo 2 sobre el desarrollo de películas delgadas y celdas solares de AgSbS_2 en función del tratamiento térmico y espesor de película.

2.1 DEPOSITO QUÍMICO DE AgSbS₂

El depósito químico del compuesto ternario AgSbS₂ se logra al adicionar una solución de nitrato de plata (AgNO₃) a la formulación para el depósito químico de Sb₂S₃ desarrollada en nuestro grupo de trabajo [53]. La solución de reacción se prepara al disolver 520 mg de SbCl₃ en 2 ml de acetona; se agregan 20 ml de tiosulfato de sodio 1 M; se añade una variación en volumen (0 a 10 ml) de AgNO₃ 0.1 M y para finalizar se agrega agua destilada hasta obtener un volumen total de 80 ml.

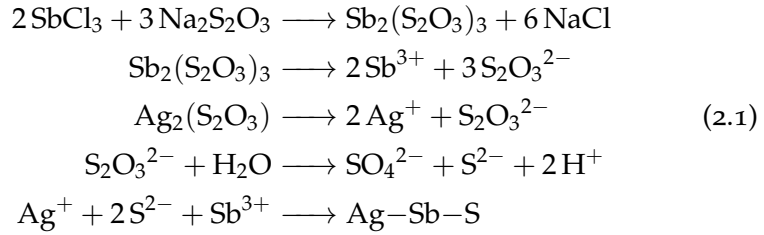
El contenido de Ag⁺ del baño químico se expresa como la fracción molar $FM = Ag^+ / (Ag^+ + Sb^{3+})$. El estudio para identificar la formación de AgSbS₂, consiste en variar el contenido de iones plata respecto a la siguiente fracción molar de iones plata: 0, 0.18, 0.24 y 0.31. Se debe entender que el depósito químico sin AgNO₃ producirá una película delgada en fase amorfa (Sb-S) que al ser sometida a tratamiento térmico resulta en el material Sb₂S₃ previamente reportado.

En los primeros experimentos, se observó poca adherencia de la película al utilizar sustratos limpios de vidrio Corning (25 x 75 mm², 1 mm de espesor). Para remediar esta falta de adherencia se colocó sobre el sustrato una película delgada de CdS de 40 nm por depósito químico basada en complejos de citrato de cadmio y tiourea reportada en 1994 [91]. Los sustratos vidrio/CdS se colocaron en un vaso de precipitado con la solución Ag-Sb-tiosulfato preparada a 10 °C. Una vez colocados los sustratos, la temperatura del baño químico se eleva a 40 °C en tan solo 5 min dentro de un baño de recirculación. Al calentar la solución se puede observar un cambio de color transparente a blanco-anaranjado que indica el inicio de la reacción química y crecimiento de la película delgada.

La preparación de películas delgadas se realiza a 40 °C con la finalidad de promover la formación de un material de fase mixta Ag-Sb-S. Después de 75 min del inicio se observa una cantidad considerable de precipitado y una película delgada con 150 nm de espesor en fase amorfa de color naranja-amarillo. El espesor de la película delgada Ag-Sb-S se determinó con el perfilómetro Ambios XP200 al restar el espesor del sustrato de CdS. Para promover la formación de la fase policristalina se realizó tratamiento térmico (*TT*) con temperatura hasta 320 °C en N₂, 10 Torr durante 30 min. Después del tratamiento térmico las películas delgadas adquieren un color marrón y se observa reducción de hasta el 10 % de su espesor inicial.

2.1.1 Formula y esquema de deposito químico

La formación de películas delgadas de AgSbS_2 con reflexión especular por deposito químico requiere de la condensación ion a ion de Ag^+ , Sb^{3+} y S^{2-} sobre un sustrato de CdS . La reacción química propuesta que involucra la liberación de iones para la formación de Ag-Sb-S se muestra en la Ec.2.1.



Durante el deposito químico a 40°C , se espera que el producto de solubilidad para Ag_2S y Sb_2S_3 sea mayor a los valores reportados en literatura (25°C): $10^{-50} \text{ mol}^3\text{L}^{-3}$ y $10^{-93} \text{ mol}^5\text{L}^{-5}$, respectivamente [92]. Por lo tanto la concentración de iones libres de $[\text{Ag}^+]$ debería ser $> 10^{-16} \text{ mol/L}$ y $[\text{Sb}^{3+}] > 10^{-18} \text{ mol/L}$ para que el deposito de las películas se lleve a cabo. La disociación de los complejos de Ag y Sb depende de su constante de equilibrio y la reacción química puede resultar en el co-deposito de $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Ag}_2\text{S}$, la formación de un compuesto ternario AgSbS_2 o la mezcla de las dos.

La Tab.2.1 muestra la formula química para la formación de AgSbS_2 cubico. Esta formulación representa un deposito químico con incorporación de 10 ml de una solución de AgNO_3 con concentración 0.1 M que corresponde a $FM = 0.31$, donde AgSbS_2 logra el mayor tamaño de cristal ($D = 11 \text{ nm}$), ver Tab.2.2.

Tabla 2.1: Formulación para deposito químico de AgSbS_2 .

Reactivo	Molaridad [M]	Cantidad
SbCl_3 (Tricloruro de antimonio)		520 mg
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (Acetona)		2 ml
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Tiosulfato de sodio)	1	20 ml
AgNO_3 (Nitrato de plata)	0.1	10 ml
H_2O (Agua destilada)		48 ml

2.1.2 Análisis estructural: DRX

En la Fig.2.3 se muestra la difracción de Rayos-X (DRX) en modalidad de haz rasante $\delta = 1^\circ$, medido con el equipo Rigaku D-Max 2000. De acuerdo al calculo de penetración de muestreo (SD - *sampling depth*) se asegura la difracción de Rayos-X en 173 nm de espesor en Sb₂S₃ y 155 nm para AgSbS₂. Ver Tab.2.2.

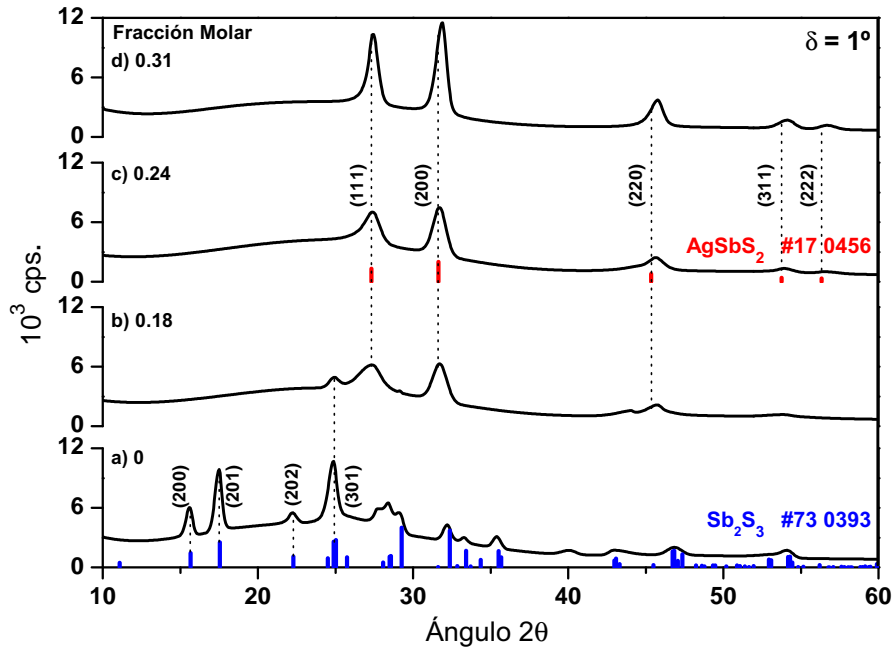


Figura 2.3: DRX en haz rasante ($\delta = 1^\circ$) de películas delgadas con variación de la fracción molar de Ag⁺. TT: 320 °C, 10 Torr, N₂, 30 min.

Mediante el análisis estructural se ha podido observar la transición de Sb₂S₃ hacia AgSbS₂ debido a la incorporación de AgNO₃ en el baño químico. La Fig.2.3(a) nos muestra la formación de Sb₂S₃ de estructura cristalina ortorrómbica que coincide con la carta PDF# 73 0393 del mineral *stibnite*. En la Fig.2.3(b) al agregar una $FM = 0.18$ de Ag⁺ se observa una mezcla de fases debido a la presencia del pico principal (301) característico de Sb₂S₃ y la aparición de picos que corresponden a los planos (111) y (200) de AgSbS₂ de estructura cubica. En la Fig.2.3(c-d) se observa solo la presencia de AgSbS₂ cubico, los planos que difracta corresponden al mineral *cuoargyrite* con PDF# 17 0456.

El desplazamiento positivo de los picos de la Fig.2.3(d) respecto a la carta indica que la red cristalina se encuentra sometida a esfuerzos internos de compresión. Esta observación se corrobora al cuantificar la reducción del volumen de la celda unitaria respecto a su carta de difracción. En la Tab.2.2 se muestran los parámetros estructurales obtenidos de las películas analizadas mediante DRX con variación de FM de Ag⁺. El valor de tamaño de cristal (D) se agrega como un indi-

cadore de la cristalinidad del material, este valor se obtiene al analizar el pico de mayor intensidad: (200) en AgSbS_2 y (201) para Sb_2S_3 .

Tabla 2.2: Parámetros estructurales de películas delgadas con diferente FM de Ag^+ . Tratamiento térmico: $320\text{ }^\circ\text{C}$, 10 Torr N_2 durante 30 min.

FM	$a[\text{Å}]$	$b[\text{Å}]$	$c[\text{Å}]$	Volumen [Å^3]	D [nm]	Compuesto
0	11.3626	3.8692	11.2045	492.5965	16.2	Sb_2S_3
0.18	5.6412			179.5206	8.2	$\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-AgSbS}_2$
0.21	5.6430			179.6926	8.3	AgSbS_2
0.31	5.6124			176.7851	10.9	AgSbS_2
	11.3107	3.8363	11.2285	487.2185	Sb_2S_3	PDF# 73 0393
	5.6520	5.6520	5.6520	180.5537	AgSbS_2	PDF# 17 0456

2.1.3 Análisis SEM y EDS

La Fig.2.4 muestra la superficie de películas delgadas AgSbS_2 horneadas a $T < 320\text{ }^\circ\text{C}$. Las imágenes se obtuvieron mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) Hitachi S-5500 con un haz de electrones a 3 keV. La Fig.2.4(a) y (b) muestran la morfología de Ag-Sb-S en fase amorfa, mientras que las micrografías de la Fig.(c) y (d) describen la superficie de un AgSbS_2 policristalino. En la Fig.2.5 se presenta el análisis elemental mediante espectrometría por dispersión de energía de Rayos-X (EDS) realizado con el equipo Bruker Quantax - XFlash 5010 incorporado al SEM.

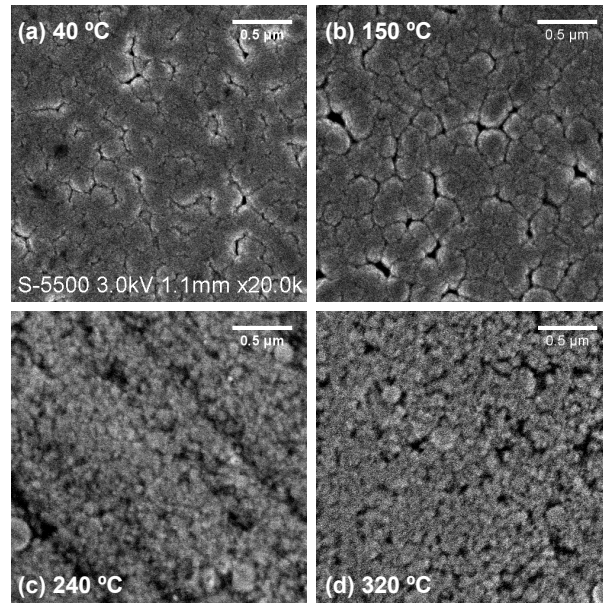


Figura 2.4: SEM de películas delgadas. (a-b) películas Ag-Sb-S amorfas. (c-d) AgSbS_2 policristalino: N_2 , 10 Torr, 30 min. Escala $0.5\text{ }\mu\text{m}$.

La Fig.2.5 muestra gráficas de EDS (7 keV) con intensidad relativa de emisión de Rayos-X. Se anexan valores de emisiones S-K α_1 (2.308 keV), Ag-L α_1 (2.984 keV) y Sb-L α_1 (3.605 keV) necesarias para análisis semicuantitativo. Las emisiones adicionales pertenecen a transiciones electrónicas de la capa K para átomos de S y capa L de átomos de Ag y Sb. Respecto al sustrato de CdS la emisión de la capa L de Cd es muy débil para ser detectada. Al analizar las intensidades relativas de las emisiones S-K, Ag-L respecto a temperatura, se puede concluir que no existe pérdida de elementos durante el proceso de cristalización.

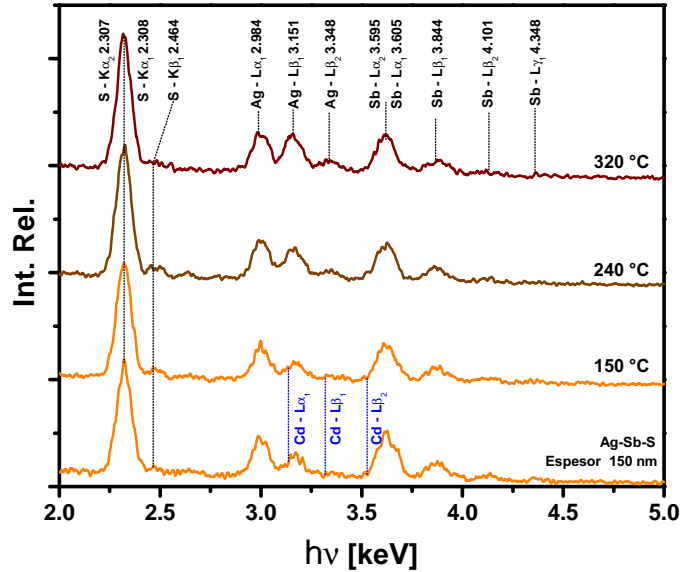


Figura 2.5: EDS de películas delgadas Ag-Sb-S (150 nm) y AgSbS₂ (140 nm) realizado con haz de electrones a 7 keV de energía.

En la Tab.2.3 se dan a conocer los resultados del análisis semicuantitativo de cada una de las muestras de AgSbS₂ cubico. El porcentaje atómico de S se mantiene constante con lo cual se demuestra que no existe pérdida elemental después del horneado. La composición 25 : 25 : 50 para Ag:Sb:S se debe validar mediante la calibración de un estándar de AgSbS₂.

Tabla 2.3: Análisis semi-cuantitativo mediante EDS de películas delgadas Ag-Sb-S y AgSbS₂ con tratamiento térmico en N₂, 10 Torr, 30 min.

T [°C]	Muestra	Ag [at. %]	Sb [at. %]	S [at. %]
40	Ag-Sb-S	19	43	38
150	Ag-Sb-S	17	39	44
240	AgSbS ₂	21	35	44
320	AgSbS ₂	21	36	43

En la Fig. 2.6 se muestra la posible ubicación de AgSbS_2 cubico obtenido por depósito químico, dentro del diagrama de fases del sistema Ag-Sb-S (300°C) presentado por Keighin y Honea [55]. Es importante señalar, que en el año 2016 se ha confirmado la obtención de *cu-boargyrite* para $T > 380^\circ\text{C}$ [93]. En cambio, en el presente trabajo se han logrado desarrollar películas delgadas de AgSbS_2 de estructura cubica para $T = 320^\circ\text{C}$, ver Fig. 2.3. Debido a la diferencia de temperatura para la formación de AgSbS_2 , en la sección 2.2 se estudiará la evolución de la estructura cristalina de películas delgadas de AgSbS_2 en función de las condiciones de tratamiento térmico.

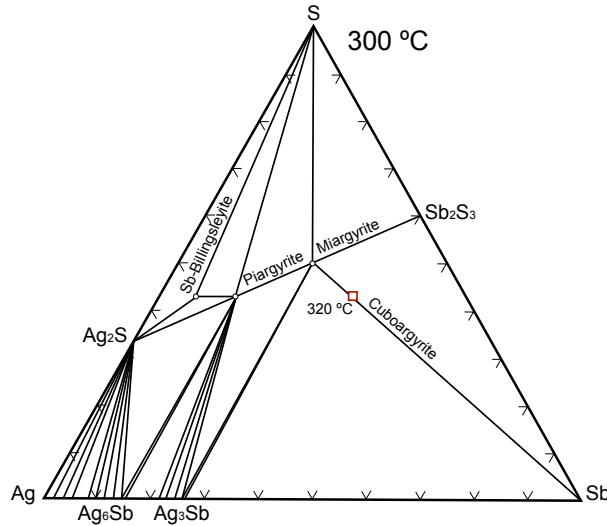


Figura 2.6: Diagrama de fase a 300°C presentado por Keighin y Honea del sistema Ag-Sb-S [55]. Se agrega *cu-boargyrite* obtenido a 320°C respecto a su composición en at. % obtenida por EDS.

2.2 TRATAMIENTO TÉRMICO $120^\circ\text{C} < T < 400^\circ\text{C}$ DE AgSbS_2 CON 150 nm DE ESPESOR

2.2.1 Caracterización estructural

Películas delgadas Ag-Sb-S de 150 nm han sido sometidas a tratamiento térmico desde 120°C hasta 320°C para estudiar la evolución de su estructura cristalina. La Fig. 2.7 muestra los DRX en haz rasante con $\delta = 1^\circ$ para películas delgadas horneadas a 10 Torr en N_2 durante 30 min. La profundidad de muestreo es $SD = 155\text{ nm}$ de acuerdo a la Ec. 2.2; donde δ es el ángulo de incidencia y μ_L el coeficiente de absorción lineal de Rayos-X para AgSbS_2 igual a 1125 cm^{-1} .

El SD ha sido evaluado respecto a la radiación $\text{Cu-K}\alpha$ (1.5406 \AA) utilizada en el difractómetro Rigaku Ultima IV [94].

$$SD = \frac{1}{\mu_L} \sin(\delta) \quad (2.2)$$

En la Fig.2.7(a) se observa que la muestra Ag-Sb-S solo presenta el perfil ocasionado por el sustrato de vidrio y una película amorfa. Al hornear a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ la película delgada aun no presenta difracción. Sin embargo, cuando la película se somete a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ aparecen picos de difracción que corresponden al del mineral *cuboargyrite* con PDF #170456.

Al hornear a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ la película delgada se torna color cafe-claro y la intensidad de los picos del DRX de AgSbS_2 aumenta. Esto sugiere la cristalización de un porcentaje mayor de la película amorfa. La intensidad del pico (200) a 31.63° es de 280 cps . para la película horneada a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 750 cps . al hornear a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. El aumento de cristalinidad continua para las películas horneadas entre $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $320\text{ }^{\circ}\text{C}$, tal como se muestra en la Fig.2.7(b). La intensidad del pico (200) pasa de 4500 cps . para la película horneada a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta 9500 cps . para la condición de $320\text{ }^{\circ}\text{C}$.

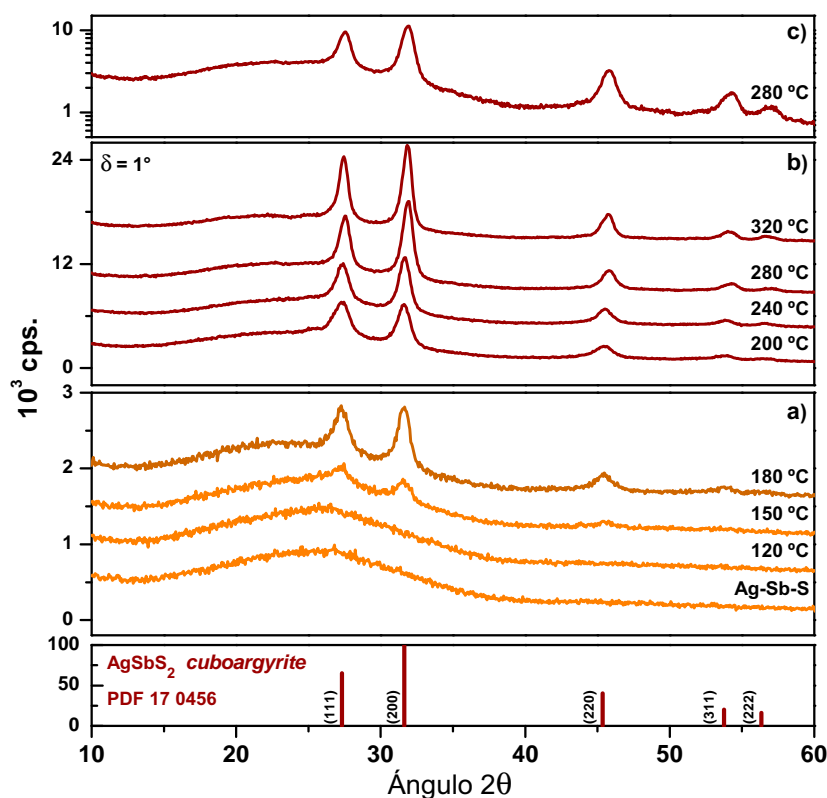


Figura 2.7: Evolución de estructura cristalina evidenciada mediante DRX en haz rasante ($\delta = 1^{\circ}$) de Ag-Sb-S con 150 nm de espesor. Tratamiento térmico: 10 Torr, N_2 durante 30 min.

Un indicador más de cristalinidad de AgSbS_2 es el tamaño de cristal obtenido mediante la ecuación de Scherrer y el software PDXL1.8.1. Se analiza el pico (200) que es el de mayor intensidad y se logra observar que las películas delgadas horneadas entre 150°C y 180°C presentan un tamaño de cristal de 8 nm. Este valor incrementa ligeramente hasta 11 nm al utilizar entre 240°C y 320°C de temperatura en el tratamiento térmico. Esta observación indica que la transición de película amorfa a película cristalina ocurre al realizar tratamiento térmico hasta 320°C . Sin embargo, estas condiciones no logran llevar a cabo el crecimiento de grano ya que de forma indirecta no se ha logrado conseguir un aumento considerable del tamaño de cristal.

La Fig.2.7(c) muestra el DRX en escala semi logarítmica de la película horneada a 280°C . En este patrón de difracción se puede observar que no existen picos adicionales de materiales binarios como Ag_2S , Sb_2S_3 o materiales ternarios AgSbS_2 (*miargyrite* PDF# 70 8561) y Ag_3SbS_3 (*piargyrite* PDF # 21 1173). Para esta misma película la relación de intensidades $I(111)/I(200)$ es del 68 %, este valor es cercano al 65 % reportado en el patrón de difracción PDF # 17 0456. Sin embargo, al examinar el DRX de la muestra horneada a 180°C podemos observar que el área bajo los picos (111) y (200) son comparables. Esta observación nos sugiere un crecimiento preferencial del plano (111) cuando la cristalización se lleva a cabo a $T < 200^\circ\text{C}$.

Con los diagramas de DRX de la Fig.2.7 se puede representar el proceso de conversión de películas amorfas Ag-Sb-S hacia AgSbS_2 policristalino mediante el tratamiento térmico. Si consideramos que cerca del 100 % de la película Ag-Sb-S ha sido convertida a su fase policristalina cuando $T = 320^\circ\text{C}$, entonces es posible proponer el porcentaje de cristalinidad en cada película delgada de acuerdo a la temperatura utilizada en el tratamiento térmico.

La Fig.2.8 (a-c) muestra la apariencia de las películas Ag-Sb-S amorfa y las horneadas a 240°C y 320°C . Las películas se encuentran sobre un papel blanco rayado y se observa una banda blanca de 2 mm de ancho, esta banda se realizó con ácido clorhídrico con el propósito de realizar un escalón entre la película y el sustrato de vidrio para la medición de espesores. En la Fig.2.8 (d), el porcentaje de cristalinidad se obtiene como la razón del área bajo la curva de los picos (111) y (200) de la muestra respecto al área de la película horneada a 320°C . Por lo tanto, después de hornear una muestra de Ag-Sb-S a 150°C durante 30 min el porcentaje de cristalinidad es tan solo del 3.7%. Este valor de cristalinidad aumenta a 12.3, 28.4, 68.7 y 98.1 % después de hornear a 180, 200, 240 y 280°C respectivamente.

En la Fig.2.9 se muestra el DRX en haz rasante ($\delta = 1^\circ$) de Ag-Sb-S sometido a tratamiento térmico con temperatura $T = 350^\circ\text{C}$. La película horneada muestra la descomposición de AgSbS_2 ; se pueden

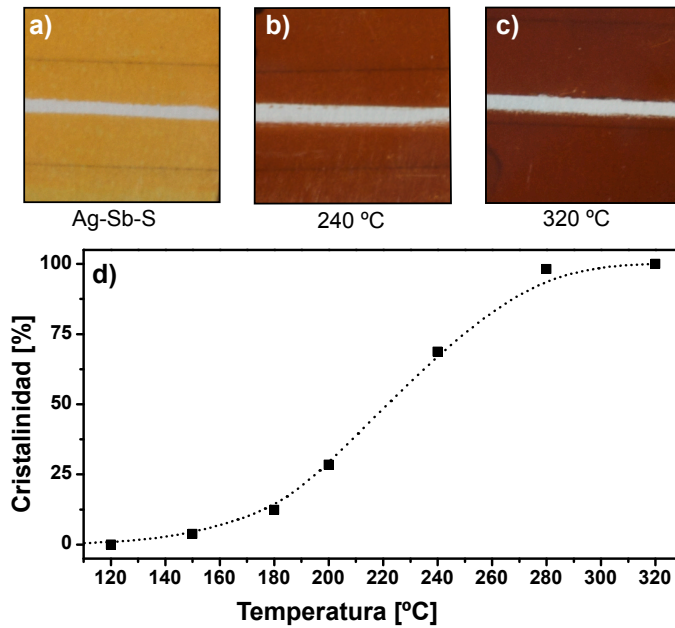


Figura 2.8: Proceso de conversión de películas Ag-Sb-S hacia AgSbS_2 cuantificado como porcentaje de cristalinidad. Se muestra el color de Ag-Sb-S amorfa y las películas horneadas a $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $320\text{ }^{\circ}\text{C}$.

observar picos de difracción que corresponden a los metales Ag (PDF #71 4613), Sb (PDF #85 1322) y Ag-Sb (PDF #01 1145) que corresponde al mineral *Allargentum*. Los picos de mayor intensidad pertenecen a AgSbS_2 cubico. Sin embargo, estos picos adoptan nuevas posiciones 27.55° para (111) y 31.92° para (200) característicos del mineral *cuboargyrite* (PDF #65 9811) con menor parámetro de red $a = 5.6030\text{ \AA}$. En esta condición la película delgada presenta crecimiento preferencial hacia el plano (111) y un tamaño de cristal promedio de 14 nm.

En la Fig.2.10 se muestra el DRX en haz rasante ($\delta = 1^{\circ}$) de la película delgada horneada a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. El patrón de difracción se muestra en escala semi logarítmica para observar los picos de difracción adicionales. La relación de intensidad de esta muestra $I(111)/I(200)$ es 82 %, este valor es superior al 59 % de la relación de intensidades publicada en el PDF #65 9811. Por lo que podemos mencionar que ha desaparecido el crecimiento preferencial hacia el plano (111) observado a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el diagrama se presentan un pico adicional en 13.68° que corresponde a los planos (002) y (200) de AgSbS_2 monoclinico (PDF #72 1095). Además, se ha logrado detectar la presencia de Sb_2S_3 (PDF #74 4595) en 47.88° y 49.88° que corresponde a los planos (015) y (600) respectivamente.

Al analizar el pico de mayor intensidad (200) de AgSbS_2 cubico en la Fig.2.10, se puede identificar que el aumento en el tamaño de cristal es de tan solo 3 nm respecto a las muestras horneadas a $240\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por lo tanto, se puede concluir que aun existe aumento de la cristalinidad

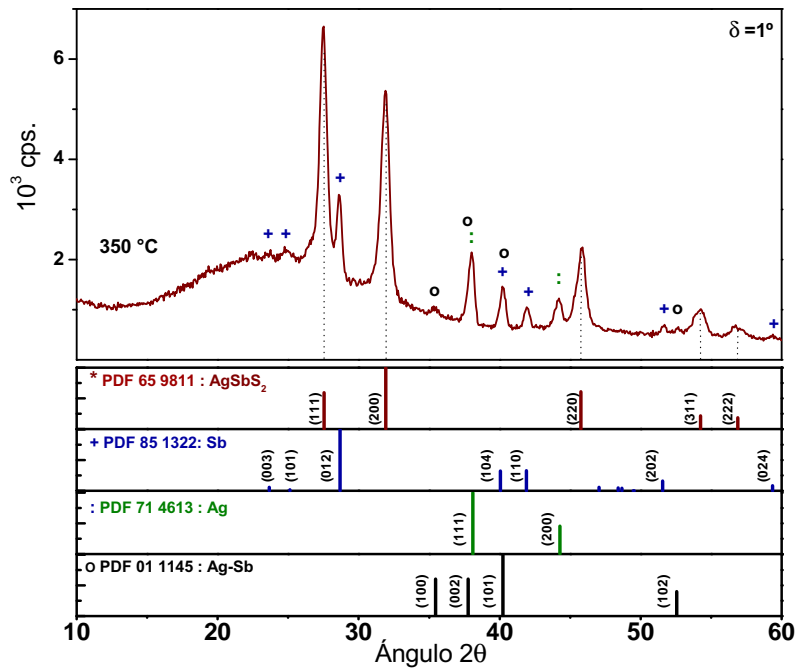


Figura 2.9: DRX en haz rasante ($\delta = 1^\circ$) de Ag-Sb-S con tratamiento térmico a 350 °C, 10 Torr N_2 durante 30 min.

del material pero no se ha llegado a la etapa de crecimiento de grano. De acuerdo a literatura, durante el crecimiento de grano se espera que los picos de difracción sean mas estrechos y como indicador se deberá obtener un tamaño de cristal con diámetro en el mismo orden de magnitud que el espesor de la película delgada.

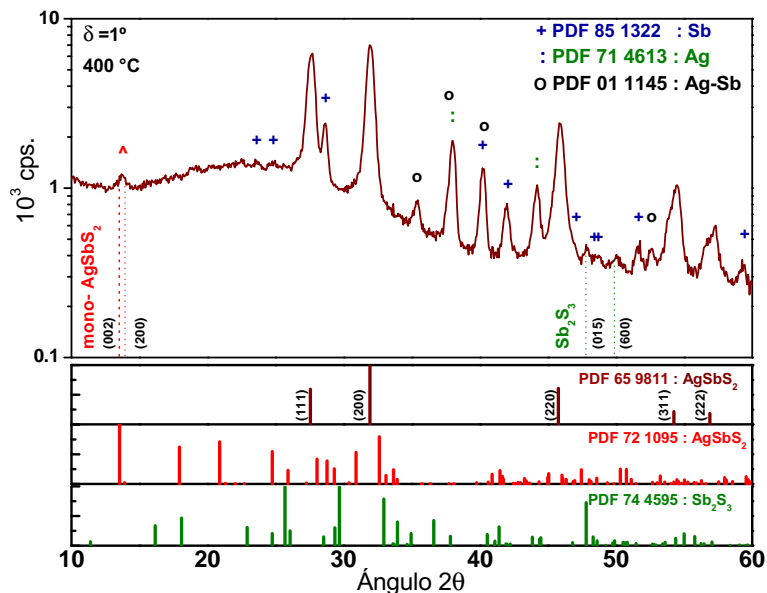


Figura 2.10: DRX en haz rasante ($\delta = 1^\circ$) de Ag-Sb-S con tratamiento térmico a 400 °C, 10 Torr N_2 durante 30 min.

2.2.2 Caracterización óptica

La Fig.2.11(a,b) muestra los espectros de transmitancia (T) y reflectancia especular (R) de Ag-Sb-S con espesor 150 nm y películas horneadas a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ las cuales presentan un espesor de 140 nm después del tratamiento térmico. Los espectros de T y R han sido obtenidos mediante el espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 en un intervalo de longitud de onda que va desde $0.3\text{ }\mu\text{m}$ hasta $1.6\text{ }\mu\text{m}$. Con esta medición se puede corroborar el comportamiento especular de las películas AgSbS_2 al obtener un valor de $T + R$ muy cercano al 100% cuando $\lambda = 1.6\text{ }\mu\text{m}$.

El coeficiente de absorción óptica (α) de AgSbS_2 se estima a partir del fenómeno de múltiples reflexiones el cual depende del espesor $d(\text{cm})$ y valores de T y R de la película delgada, ver Ec.2.3. En la Fig.2.11(c) se muestra α en función de la energía del fotón ($h\nu$) para las tres películas delgadas. El valor aproximado de la brecha de energía del material se obtiene cuando $\alpha \rightarrow 0$ [34]. Esta observación está indicada con líneas punteadas y sugiere E_g de 1.9 eV para AgSbS_2 cúbico y 2.1 eV para la película Ag-Sb-S amorfa.

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right] \quad (2.3)$$

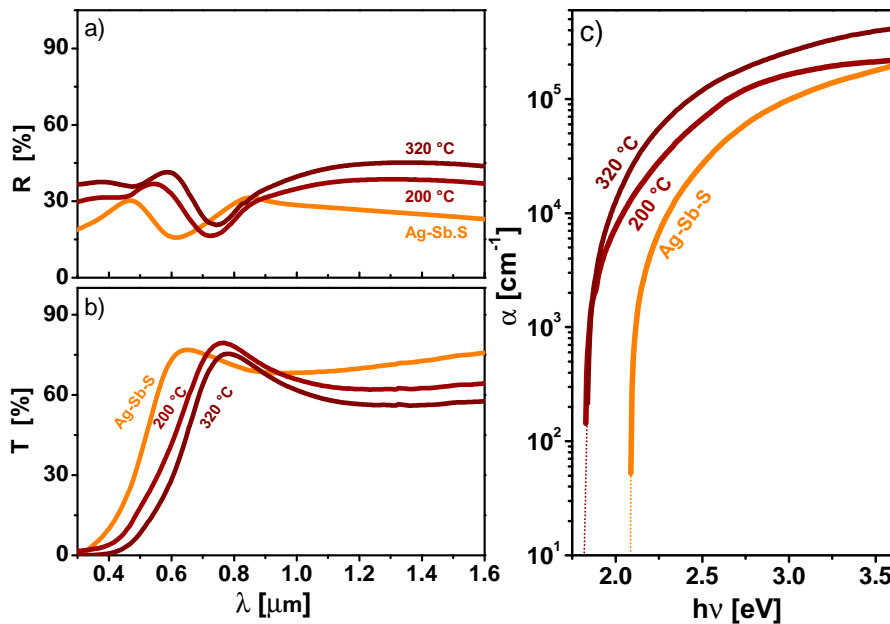


Figura 2.11: Caracterización óptica de películas delgadas de Ag-Sb-S amorfa y AgSbS_2 ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $320\text{ }^{\circ}\text{C}$): a) Reflectancia, b) Transmittancia y c) Coeficiente de absorción óptica.

El tipo de brecha de energía (directa o indirecta) así como el tipo de transición (permitida o prohibida) que ocurre al promover un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción del semiconductor se obtiene con la siguiente metodología:

1. Se gráfica αhv en función de energía del fotón. Ver Fig.2.12(a).
2. Se examina la función $\alpha hv = A(hv - E_g)^n$ para cada película. La constante A se relacionada a los parámetros de material. En el caso de $n = 1/2$ y $3/2$ se considera E_g directa con transición permitida y prohibida respectivamente. Para $n = 2$ y 3 la E_g es indirecta con transición permitida y prohibida respectivamente.
3. Las curvas αhv de la Fig.2.12(a) son superlineales por lo tanto se considera que presentan brecha de energía indirecta. En cambio, si tuviesen un comportamiento sublineal estas pertenecerán a un tipo de brecha directa.
4. El tipo de transición de la E_g indirecta de AgSbS_2 se obtiene al graficar $(\alpha hv)^{1/n}$ vs hv y buscar el mejor ajuste de curva respecto a la región lineal de la curva. Para el AgSbS_2 aquí analizado el mejor ajuste se obtiene cuando $n = 2$ característico de una transición permitida.
5. La Fig.2.12(b) muestra las curvas $(\alpha hv)^{1/2} = A(E_g - hv)$. Al realizar un ajuste de curva lineal, el valor de E_g se obtiene cuando el eje de las ordenadas $(\alpha hv)^{1/2} = 0$. Mediante este procedimiento obtenemos $E_g = 1.79$ eV para AgSbS_2 y $E_g = 2.03$ eV para Ag-Sb-S.

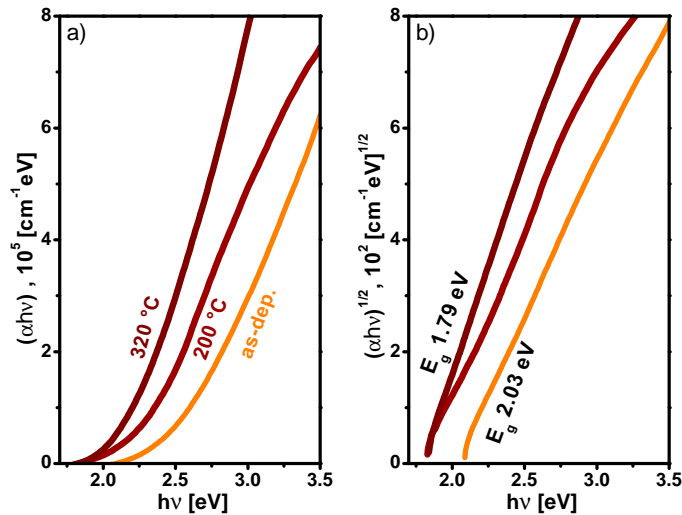


Figura 2.12: Determinación del tipo de E_g para AgSbS_2 : a) Curva αhv superlineal característica de E_g indirecta b) Transición permitida $(\alpha hv)^{1/2}$

En la Fig.2.13 se muestra J_L en función del espesor de la película delgada, este valor representa el máximo J_{sc} . Por lo tanto, una celda solar de AgSbS_2 con 140 nm de espesor solo podría generar 10.1 mA/cm^2 y hasta 16 mA/cm^2 en caso de utilizar $1\text{ }\mu\text{m}$ de espesor. El parámetro J_L (sin pérdidas) depende del flujo de fotones (N_{PH}) con $h\nu > E_g$ provenientes del espectro AM1.5G, espesor del material (d), carga del electron $q = 1.60219 \times 10^{-19}\text{ C}$ y su coeficiente de absorción óptica (α) [95]. De acuerdo al valor de J_L , la celda solar de AgSbS_2 no podrá satisfacer los criterios necesarios para fabricar celdas solares económicamente viables debido a su baja densidad de corriente [96]. Pero esta carencia puede ser satisfecha al utilizar un absorbedor adicional como AgSbSe_2 o solución solida $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

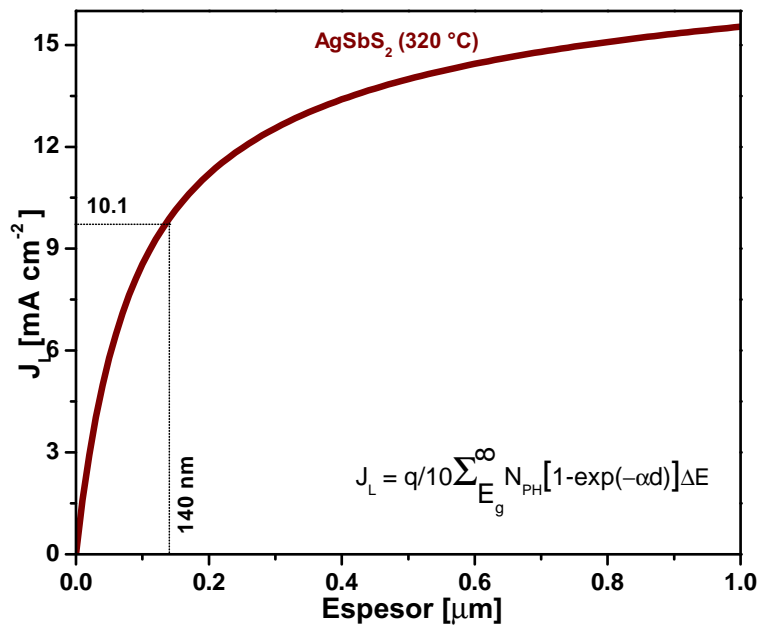


Figura 2.13: Densidad de corriente fotogenerada por AgSbS_2 , aproximación realizada con α de AgSbS_2 de 140 nm de espesor horneada a $320\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.3 Caracterización eléctrica

La conductividad eléctrica (σ_{LIGHT}) se obtiene mediante el experimento de fotoconductividad. Para lograr la medición se colocaron dos electrodos coplanares de Ag sobre la película con longitud de 5 mm y separación de 5 mm. La medición de σ_{light} se realiza bajo iluminación de la muestra con una fuente de tungsteno-halógeno calibrada a 1000 W/m^2 . La separación de cargas se logra al aplicar potencial de 10 V mediante una fuente de voltaje Keithley-320 entre los electrodos. La corriente fotogenerada en este experimento se mide con un multímetro Keithley-619.

La Fig. 2.14 muestra la conductividad eléctrica en oscuridad y bajo iluminación de películas delgadas de AgSbS_2 horneadas entre 180°C y 320°C . La película AgSbS_2 horneada a 280°C es tipo-p, su conductividad eléctrica σ_{dark} es $8.4 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ y σ_{light} aumenta hasta $1.6 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ medido después de 1 s de haber sido iluminada.

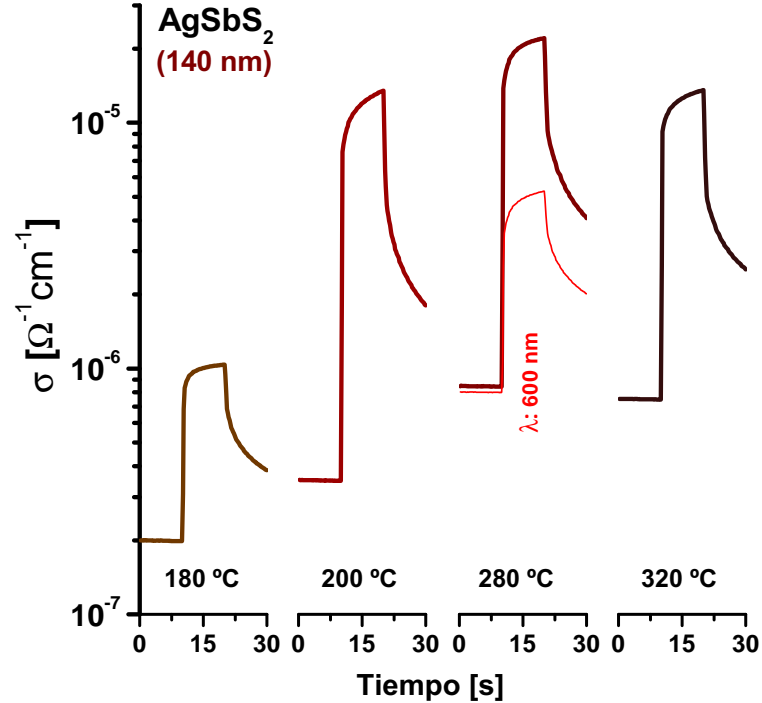


Figura 2.14: Conductividad eléctrica de películas delgadas de AgSbS_2 con 140 nm de espesor. 10 Torr N_2 durante 30 min.

La medición del producto $\mu\tau$ se realiza bajo la misma configuración eléctrica pero la fuente de iluminación es regulada mediante un filtro pasabanda de $\lambda = 600 \text{ nm}$. Bajo el filtro el valor de σ_{light} es $3.9 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ medido a 1 s de haber iluminado la muestra. Por lo tanto $\Delta\sigma$ es $3.1 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Este valor se relaciona con la tasa de generación óptica $g_{(op)}$ de portadores de carga, el tiempo de vida de portadores (τ), la movilidad de arrastre (μ) y la carga eléctrica (q) de la siguiente manera: $\Delta\sigma = qg_{(op)}(\mu\tau)$

Cuando la eficiencia cuántica $EQ = 1$, la densidad de portadores de carga fotogenerados es igual a la densidad de fotones absorbidos por el material ($\Delta n = \tau g_{(op)}$). Por lo tanto al conocer la generación de pares electrón-hueco por volumen ($g_{(op)}$) es posible estimar el orden de magnitud del producto $\mu\tau$. Esta aproximación está basada en la solución de la ecuación de continuidad para un exceso de portadores de carga bajo iluminación casi-uniforme [97] y puede ser utilizada como caso especial cuando solo se utiliza luz monocromática [98].

El termino de generación óptica de pares electrón-hueco $g_{(op)}$ para una película delgada se determina al conocer el cambio de la radiación incidente a travez de la muestra [99]. Esto quiere decir que $g_{(op)}$ se encuentra al derivar la flujo de fotones absorbidos por el material ($N_{PH(abs)} = N_{PH}(1 - R)EQ[1 - \exp(-\alpha d)]$) respecto al espesor de película, ver Ec.2.4.

$$g_{(op)}[\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}] = \alpha(\lambda)N_{PH}(1 - R(\lambda))(EQ) \exp[-\alpha(\lambda)d] \quad (2.4)$$

La generación óptica es evaluada mediante la Ec.2.4 siguiendo las siguientes recomendaciones:

1. El espesor de la película delgada de AgSbS_2 horneada a $280\text{ }^\circ\text{C}$ es $d = 1.40 \times 10^{-5}\text{ cm}$
2. Sobre la muestra incide radiación monocromática con $\lambda = 600\text{ nm}$. Por lo tanto el coeficiente de absorción es $\alpha = 1.4 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$.
3. Como se menciona anteriormente $EQ = 1$, esto indica que la densidad de portadores de carga es igual a la densidad de fotones absorbidos.
4. Se considera la perdida por reflexión óptica ya que el valor para AgSbS_2 horneado a $280\text{ }^\circ\text{C}$ no es despreciable: $R = 0.34$.
5. El termino N_{PH} es el flujo de fotones que inciden sobre la superficie de la muestra. Para la configuración utilizada en este ejemplo $N_{PH} = 1.2 \times 10^{15}\text{ s}^{-1}\text{cm}^{-2}$.
6. El valor de $g_{(op)}$ para AgSbS_2 de pares electrón-hueco obtenido al utilizar esta metodología es: $g_{(op)} = 9.1 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$

El valor del producto $\mu\tau$ se ha podido estimar con los valores obtenidos de forma experimental mediante la metodología presentada anteriormente. Para AgSbS_2 horneado a $280\text{ }^\circ\text{C}$ el producto $\mu\tau$ es igual a $2.1 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{V}$. Este parámetro es característico de materiales con alta resistividad como es el caso de semiconductores amorfos y policristalinos donde $\mu\tau < 10^{-6}\text{ cm}^2\text{V}^{-1}$. En este tipo de materiales se espera que el proceso de difusión en una celda solar de heterounión tenga una contribución mínima [100].

En la Sec.2.7.1 se podrán encontrar las celdas solares desarrolladas de AgSbS_2 con espesores de 140 nm, 280 nm y 320 nm horneadas en N_2 , 10 Torr durante 30 min. La heterounión es desarrollada en configuración *superstrate* TCO/CdS/ AgSbS_2 /C/Ag. Los resultados de esta investigación han sido presentado en articulo internacional [67].

2.3 TRATAMIENTO TÉRMICO 240 °C DURANTE 2 h y 8 h DE AgSbS₂ CON 150 nm DE ESPESOR

En la presente sección muestra la caracterización de películas delgadas y celda solar con AgSbS₂ de 150 nm de espesor en función de la duración de horneado. La condición de tratamiento térmico es $T = 240\text{ °C}$, 10 Torr de N₂ durante 2 h y 8 h. Se ha utilizado 240 °C para evitar los esfuerzos internos de compresión observados en la red cristalina de la Fig.2.7. La duración del tratamiento se prolongó hasta 8 h con la intención de mejorar la cristalinidad reportada en la Fig.2.8.

Las películas delgadas de AgSbS₂ han sido depositadas sobre sustratos con CdS(20 nm) mediante la formula química reportada en la Tab.2.1. La brecha de energía es 1.88 eV y 1.73 eV para las muestras horneadas durante 2 h y 8 h respectivamente. Su E_g ha sido obtenida mediante caracterización óptica en $h\nu < 2.5\text{ eV}$ y presenta transición directa-prohibida, ver Fig.2.15. Las propiedades eléctricas de AgSbS₂ horneado a 8 h son similares a las mostradas en la sección 2.2.3 donde $\sigma_{\text{light}} \approx 10^{-5}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

En la Sec.2.7.2 se presenta la caracterización de celdas solares con AgSbS₂(150 nm) horneadas durante 2 h y 8 h. Además se verifica mediante DRX en haz rasante sobre la celda solar la presencia de AgSbS₂ cúbico y se muestra análisis de curva JV bajo iluminación y oscuridad.

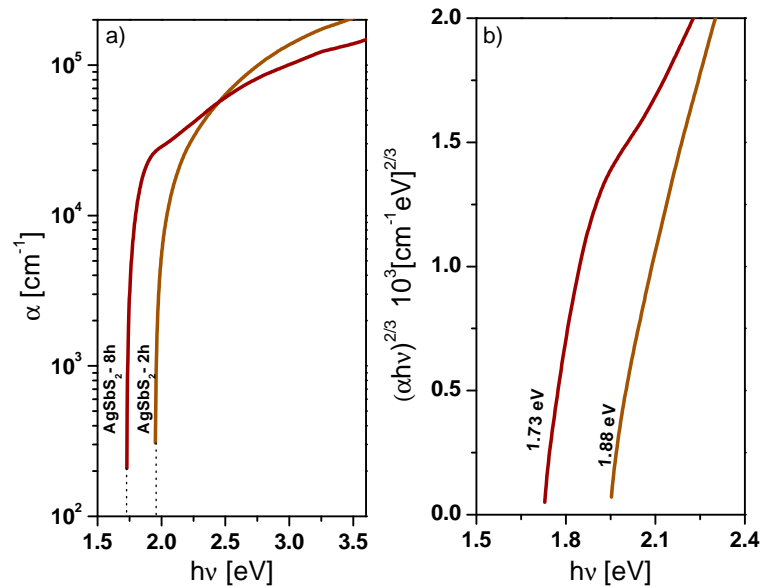


Figura 2.15: Propiedades ópticas de AgSbS₂ con tratamiento térmico 240 °C durante 2 h y 8 h, N₂, 10 Torr. a) Coeficiente de absorción óptica, b) Brecha de energía directa-prohibida.

2.4 SULFURIZACIÓN DE Ag-Sb-S CON 370 nm DE ESPESOR

En la presente sección se discute el resultado obtenido al realizar tratamiento térmico de Ag-Sb-S (370 nm) en presencia de azufre (20 mg). A este proceso se le denomina sulfurización y consiste en hornear las películas delgadas a $T > 280^\circ\text{C}$ en presencia de azufre elemental. El experimento se realizó en atmósfera de N_2 a 20 Torr en el horno *Nytech Qex* modelo 94-94-400. El objetivo del tratamiento térmico con azufre es prevenir la segregación de metales observado en la Fig.2.9 donde se realizó tratamiento térmico con $T > 350^\circ\text{C}$ en películas Ag-Sb-S de 150 nm de espesor.

Las películas delgadas de Ag-Sb-S se depositaron sobre vidrio Corning y TEC15 a 10°C durante 4 h para lograr un espesor de hasta 370 nm. Las películas que se encuentran sobre TEC15 nos permiten realizar una prueba fotoelectroquímica para determinar el tipo de conductividad del semiconductor y la respuesta espectral con el cual es posible identificar la E_g mediante la fotogeneración y separación de portadores de carga al incidir luz monocromática sobre la película delgada.

2.4.1 Caracterización estructural

En la Fig.2.16 se muestra DRX en haz rasante $\delta = 1.5^\circ$ de las películas delgadas Ag-Sb-S horneadas en presencia de S a $T = 280^\circ\text{C}$, 320°C y 360°C . Como resultado del experimento, se ha logrado prevenir la segregación de metales Ag y Sb al hornear hasta 360°C . Sin embargo, el material resultante es una mezcla de fases $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{AgSbS}_2 + \text{Ag}_3\text{SbS}_3$ como resultado de un exceso de S durante el tratamiento térmico.

Después del tratamiento térmico se observó el espesor de las películas delgadas mediante perfilometría con el equipo AMBIOS XP-200. El espesor de las películas horneadas a $280 - 320^\circ\text{C}$ es 350 nm y para la muestra horneada a 360°C es 370 nm. La caracterización de tamaño de cristal se realizó respecto a Ag_3SbS_3 con PDF #73 4488 ya que ha sido posible observar la evolución del pico de mayor intensidad que corresponde al plano (202) ubicado en $2\theta = 27.68^\circ$. Los valores de D obtenidos son 17 nm y 19 nm para las muestras horneadas a $T = 280^\circ\text{C}$ y $T > 320^\circ\text{C}$ respectivamente.

2.4.2 Caracterización óptica

La Fig.2.17, muestra el coeficiente de absorción óptica y brecha de energía de las películas delgadas con tratamiento térmico en presen-

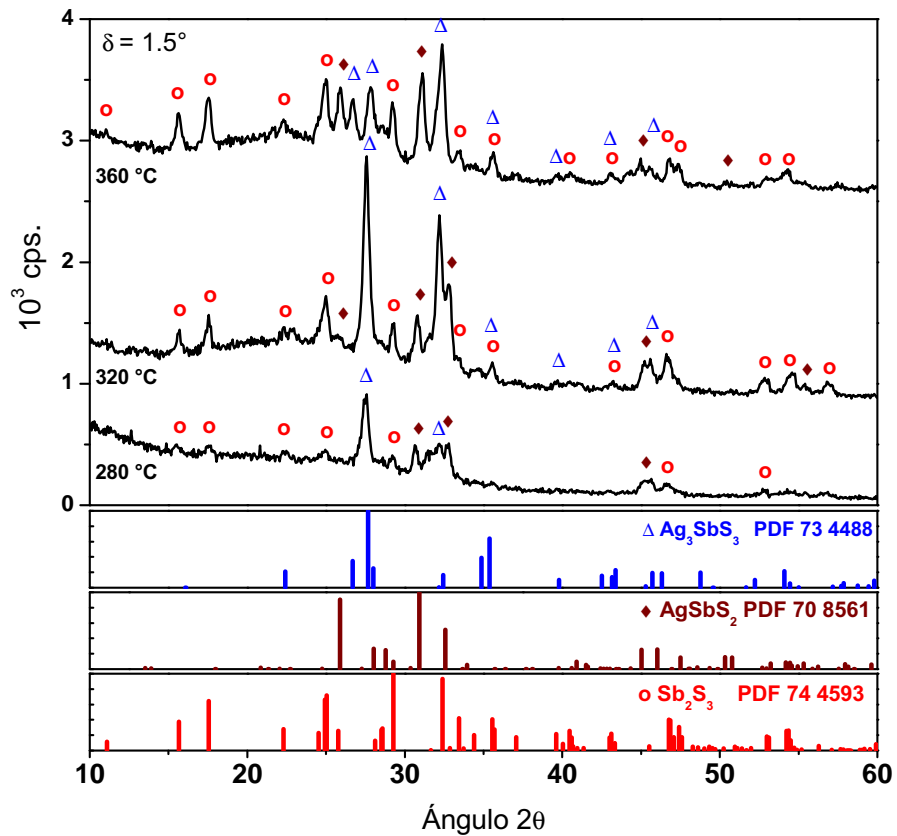


Figura 2.16: DRX en haz rasante $\delta = 1.5^\circ$ de Ag-Sb-S (370 nm) sulfurizadas con 20 mg de S en N_2 , 20 Torr durante 30 min.

cia de 20 mg de S. El tratamiento térmico con azufre utilizado en el presente experimento ha mejorado la región de absorción de las películas delgadas, ya que el inicio de absorción se encuentra alrededor de 1.55 eV. La brecha de energía es 1.42 eV con transición directa-prohibida para la muestra horneada a 280 °C. Al incrementar la temperatura de tratamiento se logra observar que la E_g aumenta hasta 1.58 eV. El ligero incremento de E_g se puede explicar debido a una mayor presencia de Sb_2S_3 en la mezcla de fases de la película delgada el cual tiene $E_g = 1.88$ eV [35]. Esta aseveración se puede corroborar al observar picos de Sb_2S_3 de mayor intensidad en las películas horneadas a 320 °C y 360 °C, ver Fig.2.16.

2.4.3 Caracterización eléctrica

La conductividad eléctrica de las películas delgadas horneadas en presencia de 20 mg de S se muestra en la Fig.2.18. El experimento se realizó al colocar electrodos coplanares de Ag en la superficie de la película, entre los electrodos se aplicó un potencial de 10 V y durante la medición las muestras se iluminan con una fuente de

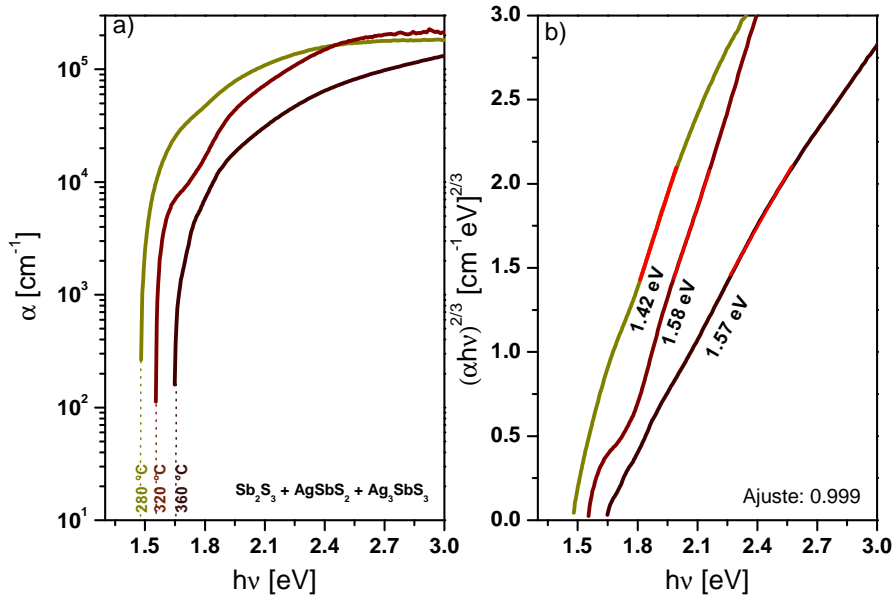


Figura 2.17: Propiedades ópticas de Ag-Sb-S con tratamiento térmico en presencia de 20 mg de S durante 30 min, N_2 a 20 Torr. a) Coeficiente de absorción óptica, b) Brecha de energía directa-prohibida.

luz de tungsteno-halogeno calibrada a 1000 W/m^2 . El valor de σ_{light} cambia respecto a la temperatura utilizada en el tratamiento térmico: $1.2 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para la película horneada a $280 \text{ }^\circ\text{C}$, el valor disminuye a $1.2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a $320 \text{ }^\circ\text{C}$ y finalmente $3.6 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a $360 \text{ }^\circ\text{C}$.

La conductividad eléctrica de la película horneada a $280 \text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de S es mayor por un orden de magnitud respecto a AgSbS_2 con 150 nm de espesor mostrada en la Fig.2.14. La disminución de σ_{light} se puede deber a una mayor presencia de Sb_2S_3 en la película delgada, ya que este material presenta un σ_{light} característico de $10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [54]. La muestra con mayor σ_{light} presenta conductividad tipo-p determinada mediante prueba termoeléctrica mejor conocida como prueba de punta caliente.

2.4.4 Caracterización fotoelectroquímica

En la Fig.2.19 se muestra el resultado de la prueba fotoelectroquímica (PEC) realizada a la película delgada Ag-Sb-S (370 nm) depositada sobre TEC15 y horneada a $280 \text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de 20 mg de S. La PEC nos ayuda a determinar el tipo de conductividad del semiconductor.

La PEC se realiza en un sistema electroquímico de tres electrodos, ácido sulfúrico H_2SO_4 0.1 M como electrolito y una fuente de iluminación de tungsteno-halógeno calibrada a 100 mW/cm^2 para fotoge-

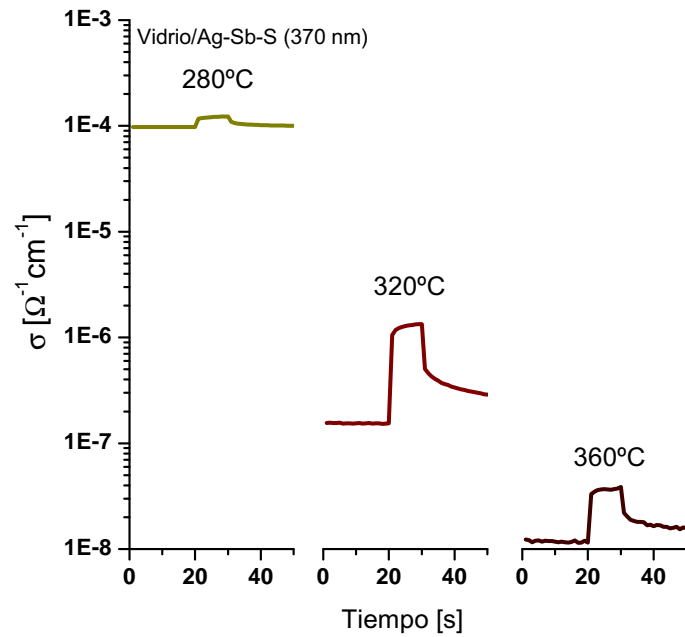


Figura 2.18: Conductividad eléctrica de películas delgadas de Ag-Sb-S horneadas en presencia de 20 mg de S: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{AgSbS}_2 + \text{Ag}_3\text{SbS}_3$.

nerar portadores de carga. La medición se realizó bajo pulsos de iluminación cada 5 s y un barrido de potencial lineal de 0.1 V a -0.5 V respecto al electrodo de referencia (SPC) a 5 mV s^{-1} [101].

Descripción del sistema electroquímico de tres electrodos:

1. Electrodo de referencia: Electrodo de Calomel Saturado. (SCE).
2. Contra electrodo: Malla de platino
3. Electrodo de trabajo: TEC15/semiconductor, área activa de 1 cm^2 .

En la Fig.2.19 se muestra un incremento de J negativo al iluminar la muestra. En literatura se menciona que este incremento de J se debe a la reducción de H^+ en la interfase semiconductor/electrolito e indica que los portadores de carga inyectados al electrolito son electrones. Dentro de la Fig.2.19 se muestra la propuesta de diagrama de bandas y flujo de portadores de carga para una interfase semiconductor tipo-p/electrolito. Las observaciones de este experimento confirman la conductividad tipo-p de la película delgada horneada a 280°C depositada sobre TEC15: TCO/ $(\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{AgSbS}_2 + \text{Ag}_3\text{SbS}_3)$ [102].

2.4.5 Respuesta espectral de película delgada

En la Fig.2.20 se muestra la respuesta espectral normalizada de las películas delgadas horneadas en presencia de 20 mg de S durante 30 min con $T = 280^\circ \text{C}$, 320°C y 360°C . La película delgada se de-

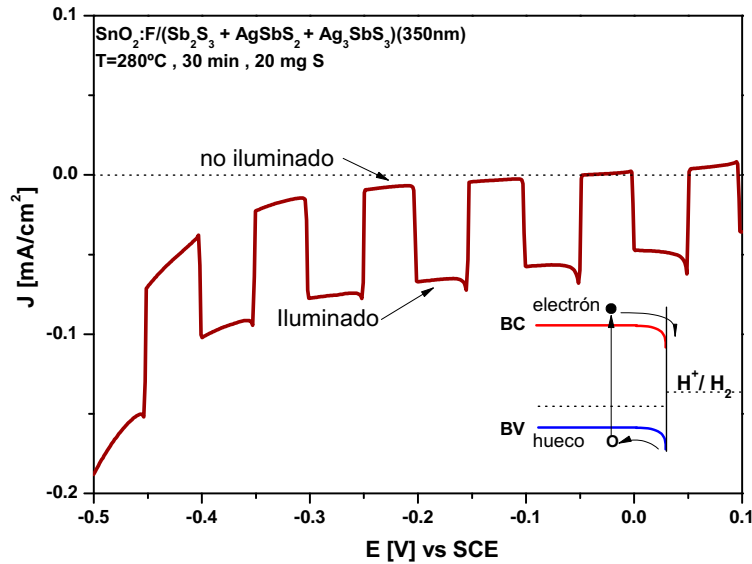


Figura 2.19: Prueba foto-electroquímica (PEC) de TEC15/Ag-Sb-S horneada a 280 °C en presencia de 20 mg de S: (Sb₂S₃ + AgSbS₂ + Ag₃SbS₃).

posito sobre sustratos TEC15 y sobre ella fueron colocados un par de electrodos de carbón, tal como se muestra en el diagrama incluido en la misma figura. El experimento de respuesta espectral de una película delgada consiste en aplicar un potencial de 5 V (fuente de voltaje *Keithley-2400*) sobre los electrodos de carbón para generar un campo eléctrico que promueva la separación y colección de los portadores de carga que serán fotogenerados mediante luz monocromática $300 \text{ nm} < \lambda < 900 \text{ nm}$ del sistema de medición para eficiencia cuántica *Sciencetech PTS-2-QE*. Las cargas colectadas producen densidad de corriente las cuales son representadas de forma normalizada en este diagrama de acuerdo a la energía de fotón que incide sobre el material.

La respuesta espectral depende de la absorción óptica del semiconductor pero como se puede observar en la Fig.2.20 el máximo de respuesta espectral o máximo de absorción presenta un efecto de decaimiento para $E_g > 2 \text{ eV}$ ya que existe mayor recombinación y disipación de energía en forma de calor antes de la separación de cargas. En la caracterización de respuesta espectral se pueden observar las siguientes regiones en función de la energía del fotón que incide y del campo eléctrico aplicado sobre la película delgada:

1. *Inicio de absorción*: El inicio de absorción se encuentra en 1.5 eV para las tres muestras, esta región se puede comprobar al observar la derivada de la respuesta espectral (y') y en el coeficiente de absorción óptica de la Fig.2.17(a). Los fotones con $h\nu = 1.5 \text{ eV}$ presentan un $\alpha < 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ que corresponde a una absorción óptica débil. Además esta absorción se lleva a cabo en la superfi-

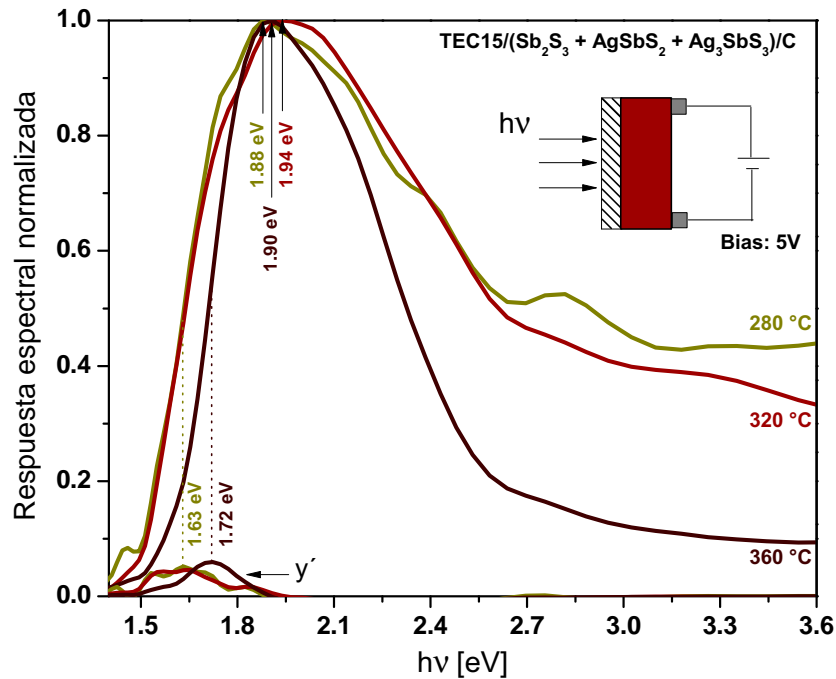


Figura 2.20: Respuesta espectral normalizada de TEC15/Ag-Sb-S horneada en presencia de 20 mg de S: ($\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{AgSbS}_2 + \text{Ag}_3\text{SbS}_3$).

cie de la película delgada justo donde se ha generado el campo eléctrico.

2. *Brecha de energía:* La E_g del semiconductor se puede determinar al observar el máximo de la derivada de la respuesta espectral respecto al cambio de la energía del fotón. Para las películas horneadas a 280 °C y 320 °C el valor es 1.63 eV. Mientras que para la muestra horneada a 360 °C es 1.72 eV. Estos valores son mayores al cálculo de E_g mostrado en la Fig.2.17(b) debido a que el presente experimento se trata de un proceso óptico-eléctrico el cual depende de la región de campo eléctrico propuesto. Al correlacionar el valor de E_g con α se pueden observar los valores $2.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $6.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $3.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ para las películas horneadas a 280 °C, 320 °C y 360 °C respectivamente.
3. *Respuesta espectral máxima:* El máximo de las curvas de respuesta espectral se obtiene en $h\nu = 1.9 \pm 0.4 \text{ eV}$ y esto se debe a que $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ en esta región. El máximo de las curvas de respuesta espectral nos muestran los fotones que mas contribuyen a la J respecto al campo eléctrico utilizada en este experimento.
4. *Decaimiento:* En la respuesta espectral se espera la región de decaimiento y no una forma cuadra característica de la eficiencia cuántica externa (EQE). El decaimiento de la curva de respuesta espectral se presenta para $h\nu \gg E_g$ debido a que el exceso de energía se disipa en forma de calor dentro del material y

por lo tanto J disminuye. Cuando $h\nu > 3\text{ eV}$ la cargas que se pueden coleccionar disminuyen debido al mecanismo de recombinación presente en la interfase TEC15/semiconductor denominada velocidad de recombinación superficial. [103].

En la Sec.2.7.3 se expone un resumen sobre celdas solares desarrolladas con la metodología mostrada en la presente sección. Estas celdas están diseñadas en configuración *superstrate* con heterounión TCO/CdS(100 nm)/($\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{AgSbS}_2 + \text{Ag}_3\text{SbS}_3$)(350 nm) sobre sustratos TEC15.

2.5 TRATAMIENTO TÉRMICO $260\text{ }^\circ\text{C} < T < 340\text{ }^\circ\text{C}$ DE AgSbS_2 CON 370 nm DE ESPESOR

Películas delgadas Ag-Sb-S de 370 nm se han sometido a tratamiento térmico desde $260\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $340\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de N_2 a 20 Torr durante 60 min. Las películas delgadas se depositaron sobre vidrio Corning durante 4 h a $10\text{ }^\circ\text{C}$ y el tratamiento térmico se realizó en el horno programable *Nytech Qex* modelo 94-94-400. El objetivo de la presente investigación es analizar la obtención de AgSbS_2 cúbico, y observar si existe una mejoría a la cristalización al utilizar mayor espesor de película delgada.

2.5.1 Caracterización estructural

En la Fig.2.21 se muestra el diagrama de DRX en haz rasante ($\delta = 1.5^\circ$) con el cual se logra caracterizar hasta 232 nm de AgSbS_2 de acuerdo a la Ec.2.2. Los espesores de las películas policristalinas son 250 nm, 230 nm y 205 nm para las muestras horneadas a $260\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$ y $340\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. La pérdida de espesor, se relaciona directamente a los parámetros utilizados en el tratamiento térmico ya que bajo estas condiciones existe pérdida de S. Los tres patrones de difracción coinciden con el mineral *cuoargyrite* con PDF #17 0456 y $a = 5.6520\text{ \AA}$. En las muestras horneadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y $340\text{ }^\circ\text{C}$ se logra observar un pico de difracción en $2\theta = 13.6^\circ$ que coincide con los planos (002) y (200) de AgSbS_2 monoclinico el cual se ajusta al PDF #72 1095 del mineral *miargyrite*.

El tamaño de cristal de las películas delgadas de AgSbS_2 se encuentra entre 7 nm y 11 nm en función de la temperatura de tratamiento térmico. Este tamaño de cristal ha sido observado anteriormente en la Fig.2.7 para AgSbS_2 de 150 nm de espesor. Por lo tanto se puede afirmar que no existe incremento de cristalinidad. Lo que si se ha observado es que a $T = 340\text{ }^\circ\text{C}$ la película delgada no presenta la se-

gregación de metales observada al hornear Ag-Sb-S(150 nm) a 350 °C, ver Fig.2.9.

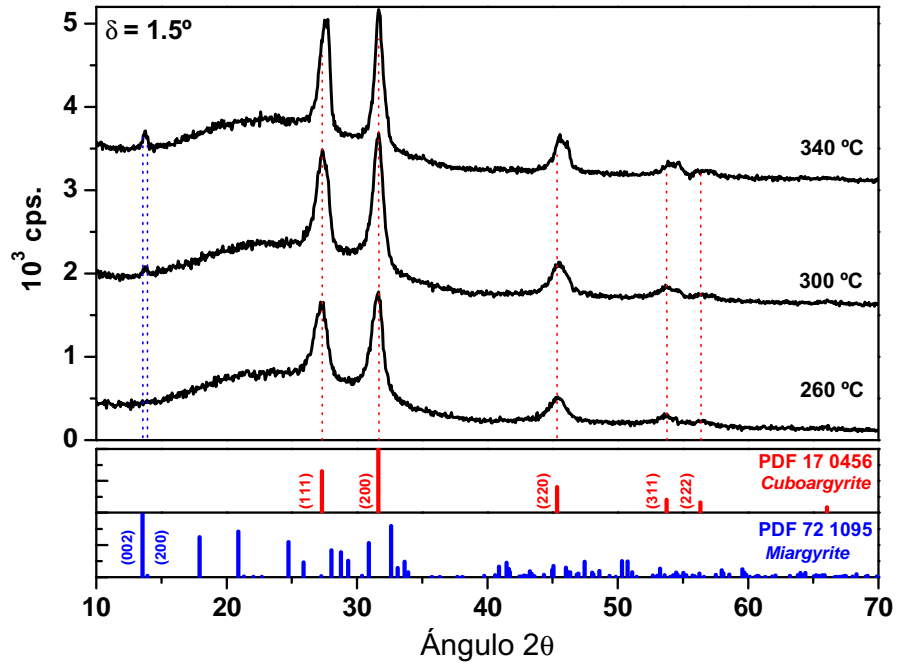


Figura 2.21: DRX en haz rasante $\delta = 1.5^\circ$ de Ag-Sb-S (370 nm) con tratamiento térmico en N_2 , 20 Torr durante 60 min.

2.5.2 Caracterización óptica

La caracterización óptica de películas delgadas se realiza mediante espectroscopia UV-VIS para obtener los espectros de transmitancia y reflectancia característicos de $AgSbS_2$. El cálculo de α se realiza con la Ec.2.3 la cual se deriva del fenómeno de múltiples reflexiones para películas delgadas con superficies especularmente reflectivas. La E_g y transición electrónica del material se ha determinado mediante la metodología expuesta en la sección 2.2.2.

En la Fig.2.22(a-b) se muestra α de $AgSbS_2$ para $h\nu > 1.74$ eV y E_g 1.73 eV, 1.74 eV y 1.75 eV de transición directa-prohibida para las muestras horneadas a 260 °C, 300 °C y 340 °C respectivamente. La brecha de energía que se observa en estas muestras coincide con el valor reportado en literatura para $AgSbS_2$ cubico en bulto [35].

2.5.3 Caracterización eléctrica

En la Fig.2.23 se muestra la medición de fotorrespuesta de las películas delgadas de $AgSbS_2$ bajo fuente de iluminación de tungsteno-

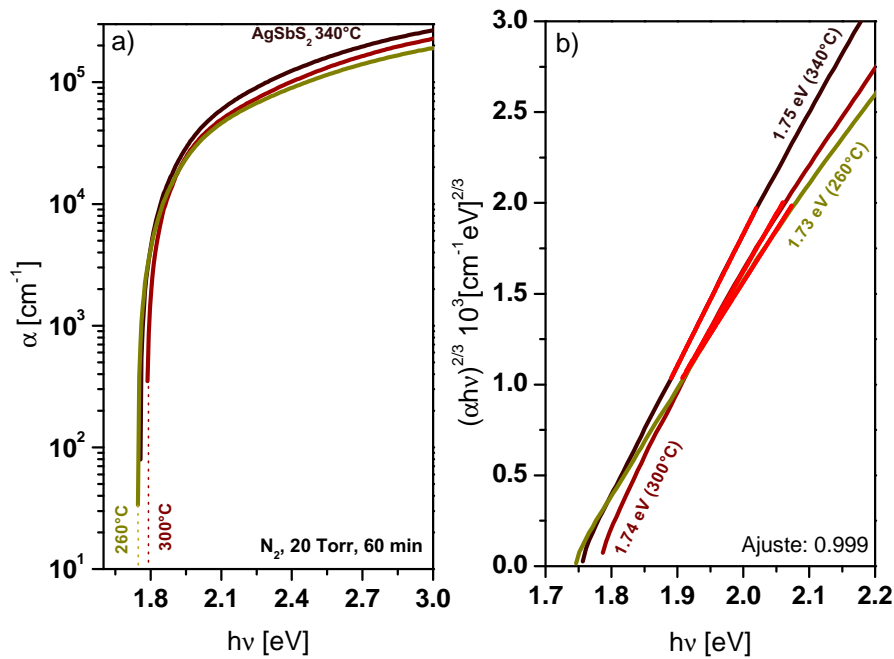


Figura 2.22: Propiedades ópticas de Ag-Sb-S (370 nm) con tratamiento térmico durante 30 min, N_2 , 20 Torr. a) Coeficiente de absorción óptica, b) Brecha de energía directa-prohibida.

halógeno calibrada a 1000 W/m^2 . Además para determinar el producto $\mu\tau$ se utiliza un filtro pasabanda ($\lambda = 650\text{ nm}$) colocado entre la muestra y la fuente de iluminación. En las muestras horneadas a $260\text{ }^\circ\text{C}$ y $300\text{ }^\circ\text{C}$ se observa un $\Delta\sigma = 1.1 \times 10^{-5}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, este valor disminuye a $\Delta\sigma = 6.8 \times 10^{-6}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ debido a la presencia de AgSbS_2 con fase monoclinica que se ha formado al hornear a $340\text{ }^\circ\text{C}$.

Para el cálculo del producto $\mu\tau$ la medición de fotorrespuesta se hace con un filtro pasabanda ($\lambda = 650\text{ nm}$) el transmite solo fotones con $h\nu = 1.9\text{ eV}$. Los fotones que inciden sobre las película ($\alpha(1.9\text{ eV}) \approx 2 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$) son absorbidos. Logran fotogenerar portadores de carga que a la vez son separados por la presencia de un campo eléctrico formado al aplicar un bias de 1 V entre dos electrodos coplanares de Ag. Se obtiene $\Delta\sigma = 3.2 \times 10^{-6}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para las tres películas delgadas.

El producto $\mu\tau \approx 10^{-6}\text{ cm}^2\text{V}^{-1}$ es similar a lo reportado en la sección 2.2.3 para AgSbS_2 (150 nm), esto se debe a que no existe una mejoría sustancial en la conductividad eléctrica. Se espera observar mejores propiedades eléctricas al incrementar la cristalinidad que viene representada directamente por el tamaño de cristal. En la presente sección lo único que se ha logrado es una pequeña reducción de E_g al aumentar el espesor hasta 250 nm de AgSbS_2 .

En la Sec.2.7.4 se presentan las celdas solares de película delgada desarrolladas con AgSbS_2 de 370 nm horneadas desde $260\text{ }^\circ\text{C}$ hasta

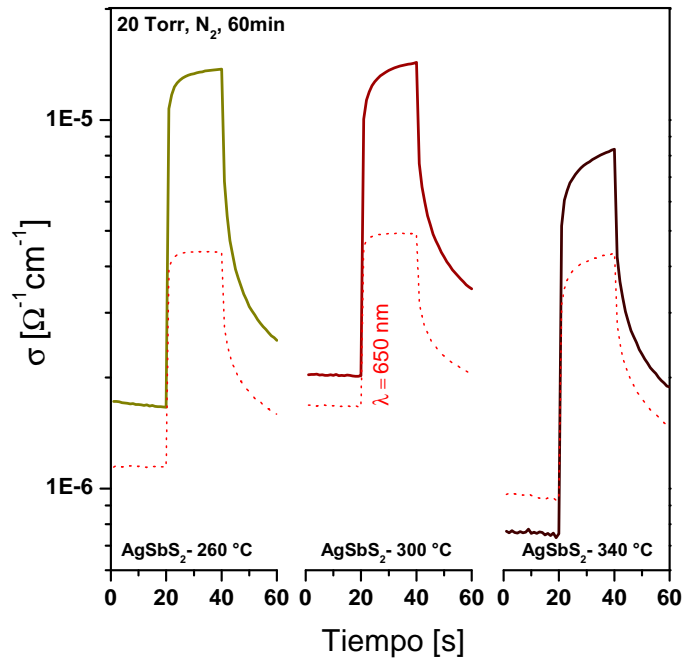


Figura 2.23: Conductividad eléctrica de películas delgadas Ag-Sb-S (370 nm) horneadas en N₂ durante 60 min a 20 Torr.

340 °C con presión de N₂ a 20 Torr. Además en la Sec.2.7.5 se muestra dos celdas solares CdS/AgSbS₂ horneadas a 250 °C durante 12 h en N₂, 20 Torr donde se compara el desempeño de la celda solar respecto a la capa ventana de CdS con estructura cristalina cúbica o hexagonal.

2.6 TRATAMIENTO TÉRMICO 240 °C A 500 Torr DE AgSbS₂ CON 370 nm DE ESPESOR

En la presente sección se investiga el comportamiento de películas delgadas Ag-Sb-S de 370 nm depositadas durante 4 h a 10 °C al ser horneadas a $T = 240$ °C durante 15 min y 8 h con una presión de vacío de 500 Torr en atmósfera de N₂.

2.6.1 Caracterización estructural

En la Fig.2.24 se muestra los DRX en haz rasante ($\delta = 0.5^\circ$) de AgSbS₂ con tratamiento térmico a 240 °C, 500 Torr de N₂. Entre las muestras horneadas durante 15 min y 8 h solo se observa un ligero incremento en la intensidad de los picos principales (111),(200) y un tamaño de cristal de 7 nm y 8 nm respectivamente.

En la Tab.2.4 se muestran las propiedades estructurales de las películas delgadas CdS con y sin tratamiento térmico y las películas de AgSbS₂ horneadas a 240 °C, 500 Torr. En el DRX de la Fig.2.24 se puede observar que las películas de CdS contienen tanto la fase cubica como hexagonal que corresponden al mineral *Hawleyite* (PDF #75 0581) y *Greenockite* (PDF #74 9663) respectivamente.

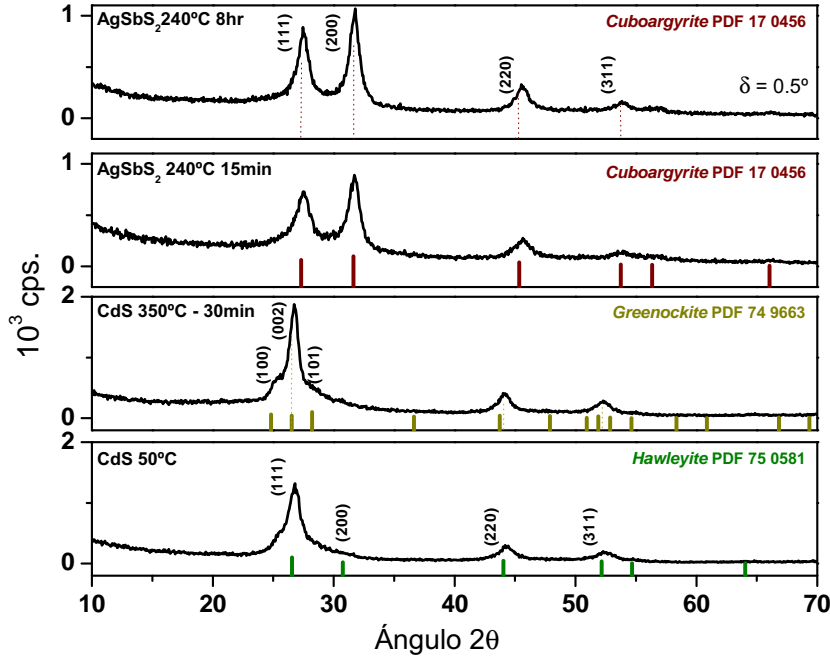


Figura 2.24: DRX en haz rasante ($\delta = 0.5^\circ$) de películas delgadas de CdS con y sin tratamiento térmico en mufla a 350 °C y AgSbS₂ horneadas en N₂ a 240 °C, 500 Torr durante 15 min y 8 h.

En celdas solares de heterounión CdS/AgSbS₂ el incremento de FF se debe a un mejor acople de redes cristalinas entre CdS(350 °C) y AgSbS₂(240 °C, 8 h). Las dos películas presentan estructura cristalina cubica, y un desacople de redes (Γ_m) del 2.6 % calculado con la Ec.2.5 [104]. En la Sec.2.7.6 se muestra la mejoría en el FF de la celda solar al hornear a 240 °C con una duración de hasta 8 h.

$$\Gamma_m = \frac{a_{\text{CdS}} - a_{\text{AgSbS}_2}}{a_{\text{CdS}}} \times 100 \quad (2.5)$$

2.6.2 Caracterización óptica y eléctrica

En la Fig.2.25 se muestra la caracterización óptica y eléctrica de AgSbS₂ horneada a 240 °C, 500 Torr durante 15 min y 8 h. En la Fig.2.25(a) se puede observar el inicio de absorción óptica desde 1.72 eV para la muestra horneada durante 8 h. En la Fig.2.25(b), las películas delga-

Tabla 2.4: Parámetros estructurales de películas delgadas CdS y AgSbS₂ con tratamiento térmico: 240 °C, 500 Torr N₂ durante 15 min y 8 h.

Muestra	a [Å]	Volumen [Å ³]	D [nm]	Compuesto
AgSbS ₂ 240 °C 8 h	5.6419	177.6844	8	AgSbS ₂
AgSbS ₂ 240 °C 15 min	5.6323	178.6723	7	AgSbS ₂
PDF# 17 0456	5.6520	180.5537		AgSbS ₂
CdS 350 °C 30 min	5.7909	194.1950	8	CdS
CdS 50 °C	5.7996	195.0716	6	CdS
PDF# 75 0581	5.8100	196.1229		CdS

das presentan E_g de 1.83 eV y 1.87 eV con transición directa prohibida siendo la de mayor valor para la película horneada tan solo 15 min. La Fig.2.25(c) muestra la fotoconductividad donde el valor $\Delta\sigma = 1.7 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para ambas películas. El valor de σ_{light} de las películas horneadas a 240 °C 500 Torr son hasta un orden de magnitud menor al valor de σ_{light} de AgSbS₂ con el mismo espesor pero horneadas a 260 °C, 20 Torr, ver Fig.2.23.

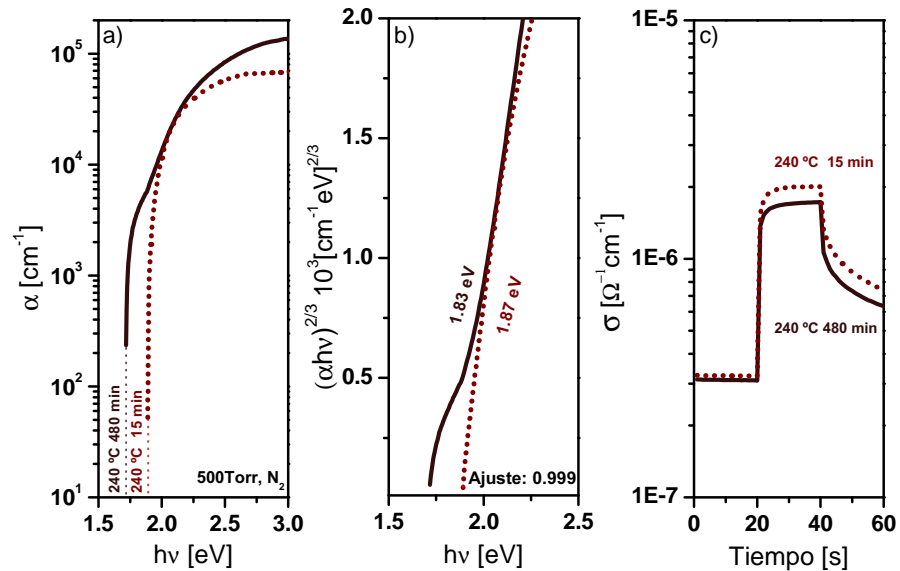


Figura 2.25: Caracterización de AgSbS₂ horneada en N₂ a 240 °C, 500 Torr durante 15 min y 8 h: a) Coeficiente de absorción óptica, b) Brecha de energía directa prohibida, c) Fotoconductividad

2.7 CELDAS SOLARES CON PELÍCULA DELGADA DE AgSbS₂

En la presente sección se desarrollan celdas solares de heterounión CdS/AgSbS₂ en configuración *superstrate*. En la Fig.2.26 se muestra la metodología para el desarrollo de las celdas solares por depósito químico. Las figuras muestran las capas reales obtenidas durante

y después del depósito químico. Además de un esquema donde se muestran las dimensiones reales del dispositivo.

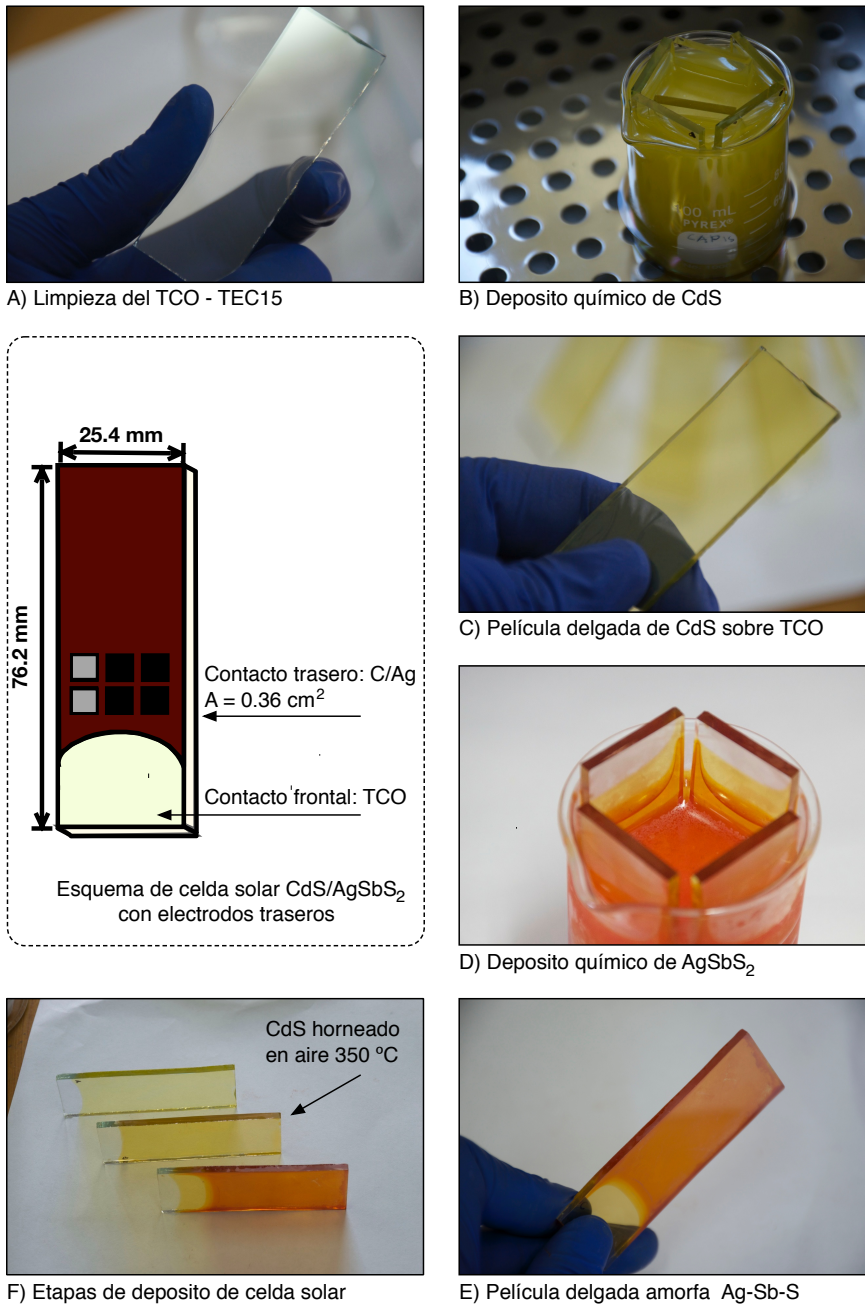


Figura 2.26: Metodología de preparación de celdas solares $\text{CdS}/\text{AgSbS}_2$ en configuración *superstrate* por depósito químico.

2.7.1 Celda solar con AgSbS_2 de 150 nm horneada a 280°C durante 30 min

Se han utilizado películas delgadas de AgSbS_2 con espesor 140 nm, 280 nm y 420 nm para el desarrollo de las siguientes celdas solares sobre sustratos comerciales TEC-15 ($\text{SnO}_2:\text{F}$, vidrio de 3 mm, marca *Pilkington*) que funcionan como contacto frontal (TCO):

1. TCO/CdS/ AgSbS_2 (I)/C/Ag
2. TCO/CdS/ AgSbS_2 (II)/C/Ag
3. TCO/CdS/ AgSbS_2 (III)/C/Ag

Las películas delgadas de CdS se obtuvieron mediante depósito químico sobre el TCO durante 2 h a 50°C para obtener 100 nm de espesor. La solución de reacción utilizada contiene trietanolamina (TEA) como complejante de iones Cd^{2+} [105]. Estas películas presentan mayor fotoconductividad en comparación con el CdS obtenido con citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) como complejante [91]. Para finalizar el desarrollo de la capa ventana, los sustratos $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}$ son horneados en mufla a 350°C durante 30 min con la intención de retirar impurezas de la superficie y modificar sus propiedades ópticas y eléctricas.

En la Fig.2.27(a-b) se muestran las propiedades ópticas de CdS con 80 nm de espesor. Es posible observar que el valor de brecha de energía 2.47 eV es muy similar al inicio de absorción óptica debido a que CdS presenta brecha de energía con transición directa permitida. La Fig.2.27(c) muestra el comportamiento de la conductividad eléctrica de CdS: en oscuridad (20 s generación térmica - $g(T)$), iluminación (20 s foto generación) y oscuridad (20 s recombinación). CdS es un semiconductor tipo-n y presenta $\Delta\sigma \approx 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Sobre CdS se coloca una capa (I), doble capa (II) y triple capa (III) de Ag-Sb-S mediante depósito químico secuencial para obtener el espesor deseado, ver formulación en la Tab.2.1. Sobre las películas amorfas se pintan seis electrodos de carbon (*SPI 05006-AB*) con dimensiones $6 \times 6 \text{ mm}^2$ que equivale a un área activa de 0.36 cm^2 . Enseguida las estructuras TCO/CdS/Ag-Sb-S/C son colocados en una estufa a 75°C durante 30 min para curar la pintura. Una vez colocados los electrodos la estructura se somete a tratamiento térmico 280°C , 10 Torr durante 30 min para promover la formación de la fase policristalina ($\text{Ag-Sb-S} \rightarrow \text{AgSbS}_2$) y reducir la resistencia de los electrodos. Se ha propuesto esta condición de tratamiento térmico al obtener mejores resultados en curva JV después de realizar pruebas de horneado entre $200 - 300^\circ\text{C}$. Para finalizar la estructura, sobre los electrodos de grafito se coloca pintura de plata (*DuPont PV 470*), su función es crear

una superficie equipotencial la cual permite recolectar los portadores de carga de manera uniforme en el área activa.

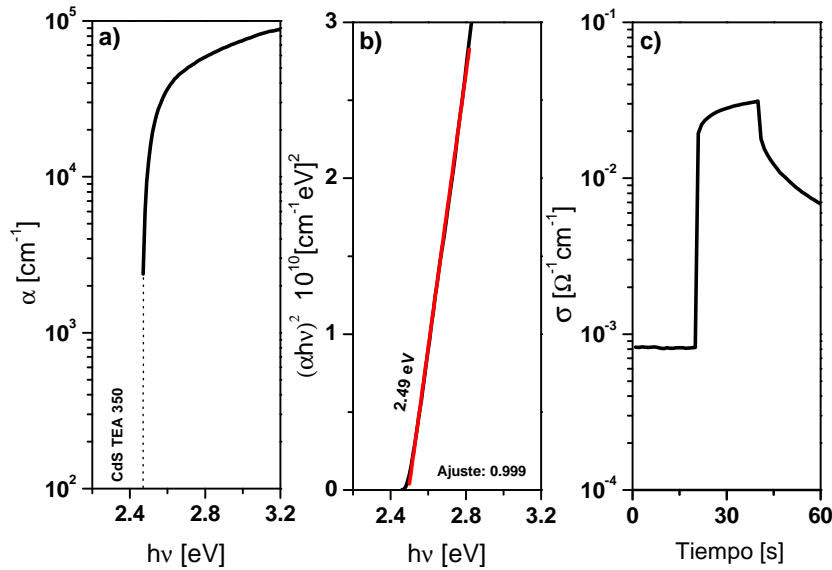


Figura 2.27: Parámetros de CdS-TEA, horneado a 350 °C durante 30 min en mufla. a) Coeficiente de absorción óptica b) E_g directa-permitida c) Fotoconductividad eléctrica

La Fig.2.28 muestra el DRX de la celda solar TCO/CdS/AgSbS₂(II) en haz rasante $\delta = 0.5^\circ$, 1.5° y 2.5° con profundidad de muestreo 78 nm, 233 nm y 388 nm respectivamente. DRX nos muestra la presencia de los materiales constituyentes (SnO₂:F, CdS y AgSbS₂) de la celda y descarta la presencia de soluciones solidas por lo que podemos mencionar que el dispositivo es una heterounión abrupta CdS/AgSbS₂. Cuando $\delta = 0.5^\circ$ el patrón de DRX corresponde a la superficie de la celda solar y muestra solo a AgSbS₂ cubico (PDF #170456). Cuando $\delta = 1.5^\circ$ y 2.5° los patrones de DRX se presentan en escala semi logarítmica y se puede observar la presencia de una fase hexagonal de CdS respecto al plano (100) (PDF #010780) debido al incremento de intensidad en $2\theta = 25^\circ$. También es posible observar la contribución de SnO₂:F al incrementar el ángulo de incidencia.

La Fig.2.29(a) muestra la curva JV en oscuridad de la heterounión CdS/AgSbS₂(II) representada en la Fig.2.29(b). Esta caracterización nos ayuda a determinar resistencia en serie $r_s = 40 \Omega \text{cm}^2$ y resistencia en paralelo $r_p = 10^4 \Omega \text{cm}^2$. La Fig.2.29(c) presenta la caracterización de curva JV bajo iluminación de las tres celdas desarrolladas. Se puede observar que las resistencias en serie para AgSbS₂(II) disminuye por factor $r_s = 36 \Omega \text{cm}^2$ y la resistencia paralelo casi un orden de magnitud $r_p = 2 \times 10^3 \Omega \text{cm}^2$. Este comportamiento indica que el exceso de portadores debido a la fotogeneración provoca fuga de corriente en la celda solar. Una de las cualidades mas apreciadas en la heterounión CdS/AgSbS₂ es el alto $FF = 0.56$ atribuido a que $r_p \gg r_s$.

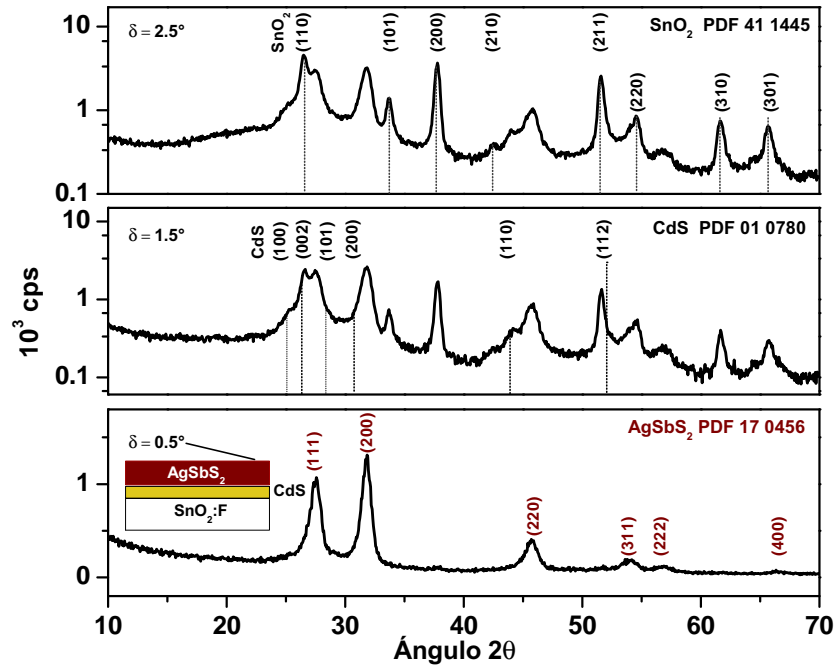


Figura 2.28: DRX en haz rasante de celda solar CdS/AgSbS₂(II) con ángulo de incidencia 0.5°, 1.5° y 2.5°.

La densidad de corriente J_{sc} de la celda solar con AgSbS₂(II) es 1.47 mA/cm², esto significa que tan solo se obtiene el 12 % de la posible densidad de corriente fotogenerada $J_L = 12.3$ mA/cm² para un espesor de 280 nm, ver Fig.2.13. Los parámetros mejoran ligeramente al aumentar el espesor del absorbedor hasta 420 nm pero el dispositivo aun muestra el mismo comportamiento respecto a J_{sc} . En la Fig.2.29(d) se muestra la curva EQE, el valor máximo de 15 % corresponde a $\lambda = 400$ nm el cual muestra mayor contribución por parte de CdS. En cambio la región 500 nm < λ < 700 nm corresponde al J_{sc} donde absorbe AgSbS₂ ($h\nu < 1.79$ eV). Debido al valor tan bajo de EQE en la región del absorbedor es posible asegurar que la extracción de cargas falla debido a la inyección no eficaz de electrones en la interfase AgSbS₂(II)/C y respecto a su valor $\mu\tau$ se presume una separación de cargas débil dentro de la zona de agotamiento del dispositivo.

La mejor eficiencia de conversión mostrada en la Fig.2.29(c) corresponde a la celda solar con AgSbS₂ (III) donde $\eta = 0.57$ %. Esta configuración presenta un $V_{oc} = 615$ mV y $FF = 0.54$, siendo estos parámetros el aspecto mas destacado del dispositivo. Para mejorar la colección de portadores de carga se cree necesario la presencia de un material absorbedor adicional para mejorar la eficiencia de conversión [106].

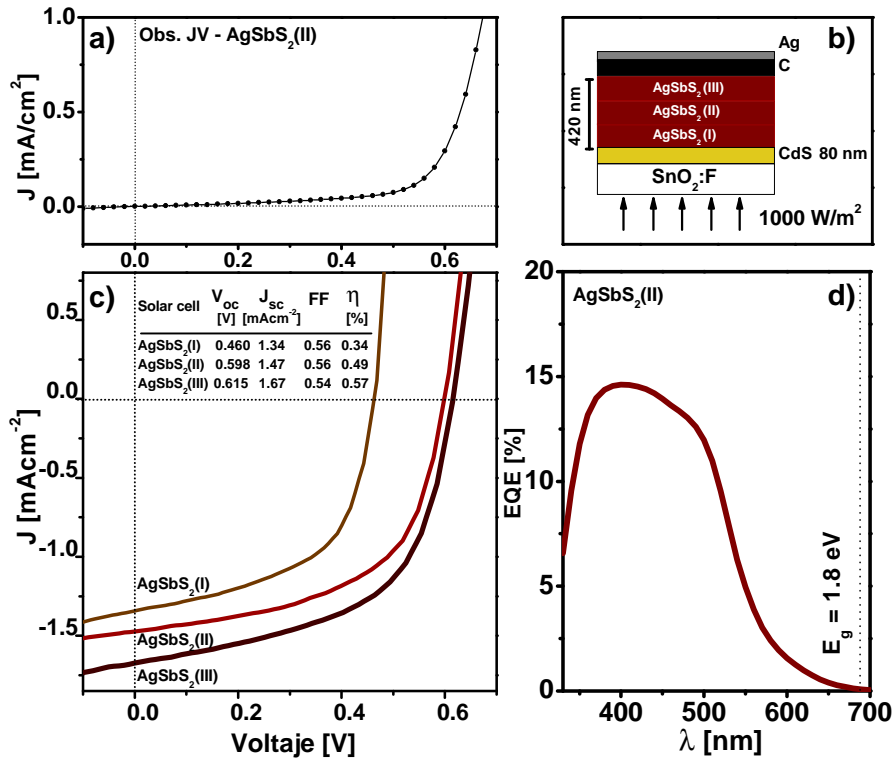


Figura 2.29: Caracterización de celda solar AgSbS₂ horneada a 280 °C mediante curva JV y EQE: a) Curva JV en oscuridad, b) Representación de celda solar, c) Curva JV bajo iluminación de celdas con variación de espesor del absorbedor, d) EQE de CdS/AgSbS₂(II).

2.7.2 Celda solar con AgSbS₂ de 150 nm horneada a 240 °C durante 2 h y 8 h

Se han desarrollado celdas solares con AgSbS₂ como material absorbedor en configuración *superstrate*. El diseño utilizado para la celda solar es una heterounión abrupta CdS(100 nm)/AgSbS₂(150 nm) sobre TEC15 y contacto trasero de carbon. Los espesores de los materiales que conforman la heterounión son del mismo orden de magnitud por lo que debemos tomar en cuenta que nuestro dispositivo no cumple lo estipulado en el modelo de celda solar propuesto por Shockley. El modelo de difusión de Shockley establece que el absorbedor debe contar con un espesor diez veces mayor respecto a la capa ventana. Dicho requisito es indispensable para aprovechar la difusión de portadores fotogenerados fuera de la zona de agotamiento [95].

La película de CdS se coloca sobre el sustrato TEC15 mediante depósito químico. Para obtener 100 nm de espesor de CdS se mantiene el depósito durante 1 h y 45 min a 60 °C. Posteriormente los sustratos TEC15/CdS se hornean en mufla a 400 °C durante 30 min.

La formulación de CdS utilizada fue modificada para reducir la cinética de crecimiento de la película delgada de CdS [91], ver Tab 2.5. Para controlar la cinética de crecimiento se redujo tanto la temperatura de depósito como la concentración de iones Cd^{2+} en la solución de reacción. Como resultado, las películas obtenidas son uniformes, presentan buena adherencia. Además se observó una reducción considerable del precipitado (polvo de CdS). La formulación de CdS modificada permite obtener un recubrimiento de 20 nm de forma controlada al depositar a 60°C durante 20 min. Los sustratos con CdS ultradelgado han resuelto el problema de adherencia de AgSbS_2 . Además reduce la interacción óptica y eléctrica de CdS con el calcogenuro de antimonio-plata.

Tabla 2.5: Formulación modificada para depósito químico de CdS.

Reactivo	Molaridad [M]	Cantidad
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de cadmio)	0.1	5 ml
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Citrato de sodio)	1	12 ml
NH_4OH (Hidróxido de amonio)	15	1.6 ml
$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (Tiourea)	1	4 ml
H_2O (Agua destilada)		57.4 ml

En las Figs.2.30(a-b) se muestra la caracterización óptica de la película delgada de CdS horneada a 400°C en mufla. Presenta un alto coeficiente de absorción óptica y E_g 2.52 eV con transición directa permitida. La conductividad eléctrica en iluminación resulta menor hasta por dos órdenes de magnitud respecto al valor reportado para CdS-TEA, ya que $\Delta\sigma \approx 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, ver Fig.2.30(c).

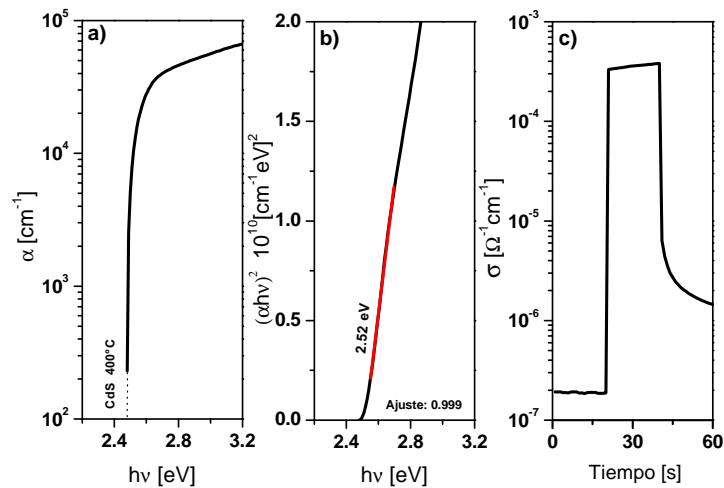


Figura 2.30: Parámetros de CdS con reducción de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. TT. 400°C , 15 min en mufla. a) Coeficiente de absorción óptica b) E_g directa-permitida c) Fotoconductividad eléctrica

Sin embargo, el valor de σ_{light} de CdS es aceptable para la celda solar ya que si realizamos el cálculo de la densidad de portadores de carga respecto a las movilidades $\mu_{\text{AgSbS}_2} = 0.05 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $\mu_{\text{CdS}} = 5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ que corresponden a materiales con tamaño de cristal $D < 100 \text{ nm}$ la relación $n_n > p_p$ se mantiene para orientar la zona de agotamiento hacia AgSbS₂ ($9 \times 10^{21} \text{ m}^{-3} > 1 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$).

En la Fig.2.31 se muestra el DRX en haz rasante $\delta = 0.6^\circ$ de las celdas solares TEC15/CdS/AgSbS₂ con 93 nm de profundidad de muestreo. En el patrón de DRX se verifica la presencia de CdS con estructura cristalina hexagonal PDF #01 0780; SnO₂:F con PDF #71 0652; y AgSbS₂ PDF #17 0456 que constituyen la celda solar. Al analizar el pico (200) de AgSbS₂ en las dos muestras mediante la ecuación de Scherrer se obtiene un tamaño de cristal $D = 9.5 \text{ nm}$ [107]. Por lo tanto, es pertinente mencionar que las condiciones de tratamiento térmico utilizadas sobre estas celdas no mejoran la cristalinidad de AgSbS₂.

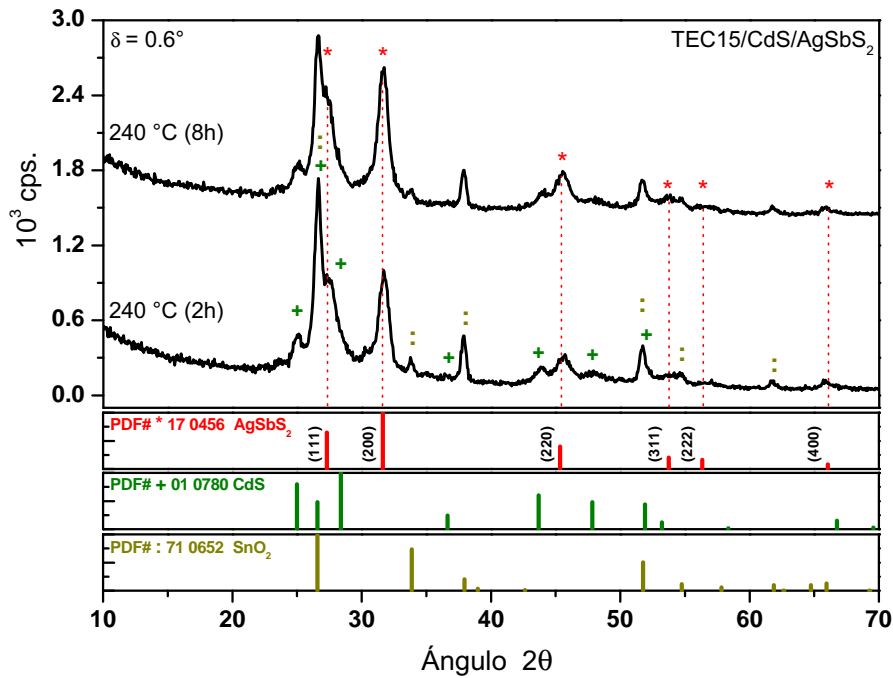


Figura 2.31: DRX en haz rasante $\delta = 0.6^\circ$ de TEC15/CdS/AgSbS₂ con tratamiento térmico en N₂, 10 Torr a 240 °C durante 2 h y 8 h.

La Fig.2.32 muestra la curva JV de celdas solares con AgSbS₂(150 nm) iluminadas con fuente de tungsteno-halógeno a 1000 W/m². La medición se realiza en modo *forward*, esto significa que el potencial aplicado a la celda solar hace un barrido hacia adelante con $\Delta V = 0.03 \text{ V}$ cada 0.2 s. Las curvas JV se encuentran en el cuarto cuadrante para ilustrar el principio de superposición de la curva JV en oscuridad de la celda solar (diodo) que queda ejemplificado en la Ec.2.6 para un diodo ideal.

Al ser un diodo ideal la ecuación no muestra el concepto de resistencia interna y solo depende de la densidad de corriente de saturación J_0 , constante de Boltzman k_B , temperatura y densidad de corriente fotogenerada J_L .

$$J = \text{Ec. diodo} - J_L = J_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{nk_B T} \right) - 1 \right] - J_L \quad (2.6)$$

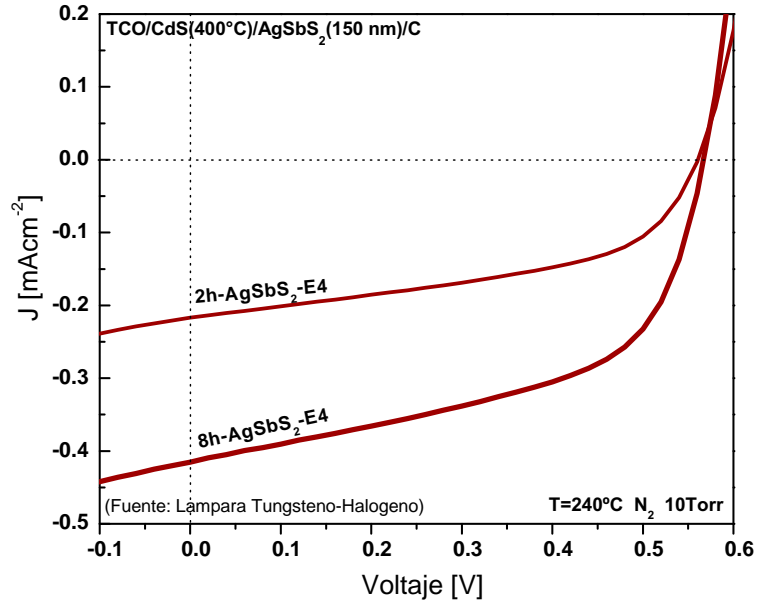


Figura 2.32: Curva JV de celdas solares con AgSbS_2 (150 nm) horneadas a 240°C durante 2 h y 8 h.

En la Tab.2.6 se muestran los parámetros de las curvas JV de la Fig.2.32 y se confirma que la celda horneada durante 8 h presenta mayor J_{sc} . Esta variación se puede explicar al observar la reducción de r_s del dispositivo después del tratamiento térmico más prolongado. También, se muestran los parámetros normalizados bajo radiación solar AM1.5 de la curva JV que corresponde a la celda horneada durante 8 h, tanto r_s como r_p disminuyen respecto a la misma muestra pero iluminada con fuente de tungsteno-halógeno. Esta observación nos permite afirmar que la resistencia interna de la celda solar es dependiente de la fuente de iluminación.

En la Fig.2.33 se muestra la curva JV en oscuridad de la celda con AgSbS_2 (150 nm) horneada durante 2 h. La gráfica se encuentra en escala semi-logarítmica ya que en este formato es posible identificar tres regiones de la curva: 1) Región de resistencia paralelo, 2) Región lineal y 3) Región de resistencia serie. Es la región lineal la zona adecuada para determinar la constante del diodo (n), ya que no existe dependencia de las resistencias r_s , r_p .

Tabla 2.6: Parámetros de curva JV de celdas CdS(400 °C) / AgSbS₂(150 nm) horneadas en N₂ durante 2 h y 8 h a 240 °C, 10 Torr.

Muestra	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]	r_s [Ω cm ²]	r_p [Ω cm ²]
2h-AgSbS ₂ -E4	0.560	0.22	0.49	0.06	325	5854
8h-AgSbS ₂ -E4	0.570	0.41	0.53	0.12	151	3750
8h-AgSbS ₂ -E4*	0.610	1.04	0.53	0.33	63	1528

* Parámetros normalizados bajo radiación solar AM1.5 a 1000 W/m².

Para extraer los parámetros n y J_o podemos aproximar la Ec.2.7 del diodo ideal al despreciar el termino (-1) ya que la región lineal se encuentra en $V > 100$ mV donde el exponencial adquiere un valor mucho mayor a 1 [108].

$$J = J_o \left[\exp \left(\frac{qV}{nk_B T} \right) - 1 \right] \quad (2.7)$$

La extracción de parámetros se logra al graficar $\ln(J)$ vs. V . En la curva generada, la pendiente de la región lineal es la constante $(q/nk_B T)$ y al extrapolar esta región su intersección con el eje $\ln(J)$ nos arroja el valor $\ln(J_o)$. Esta explicación esta definida en la Ec.2.8 de una linea recta para escala semi-logarítmica.

$$\ln(J) = \frac{q}{nk_B T} V + \ln(J_o) \quad (2.8)$$

La curva JV en oscuridad graficada en escala semi-logarítmica nos da la oportunidad de comparar el cambio de la resistencia interna de forma cualitativa. Entre la Fig.2.33 y la Fig.2.34, se puede observar que existe menor r_s en la celda horneada durante 8 h ya que la región lineal crece hacia la región de r_s . La región de r_p no muestra un cambio sustancial, por lo tanto el tratamiento térmico durante 8 h solo ayuda a reducir r_s , ver Tab.2.6.

La densidad de corriente de saturación (J_o) de la celda solar con AgSbS₂(150 nm) es 8.5×10^{-5} mA/cm² sin importar la duración del tratamiento térmico a 240 °C. El valor de J_o de las celdas de AgSbS₂ aquí presentadas concuerda con el valor reportado para celdas de CIGS ultradelgadas (360 nm), mostradas en la Tab.1.5 [109]. En la caracterización JV en oscuridad se determinó $n > 2$ para las celdas solares de AgSbS₂ con 150 nm de espesor. Este valor indica que la densidad de corriente esta dominada por efectos de recombinación, el cual puede deberse a factores como: resistencia interna de la celda solar, bajo producto $\mu\tau$ del material absorbedor y recombinación superficial cerca del contacto trasero [110].

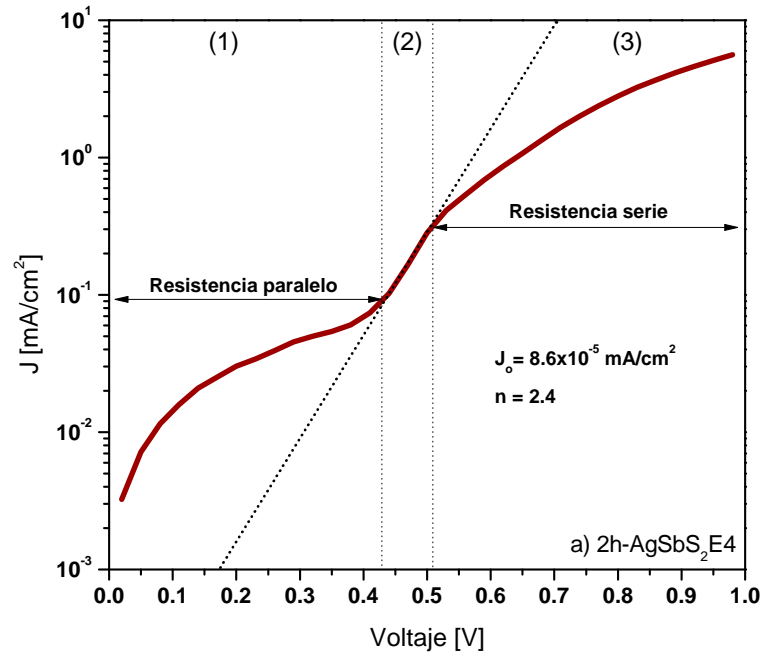


Figura 2.33: Curva JV en obscuridad de AgSbS₂(150 nm) con tratamiento térmico a 240 °C, N₂ 10 Torr durante 2 h.

En el presente trabajo de tesis no se abordarán los métodos de recombinación, en cambio se atacan los problemas ya identificados que consisten en mejorar espesor, cristalinidad, σ_{light} y α del material absorbedor.

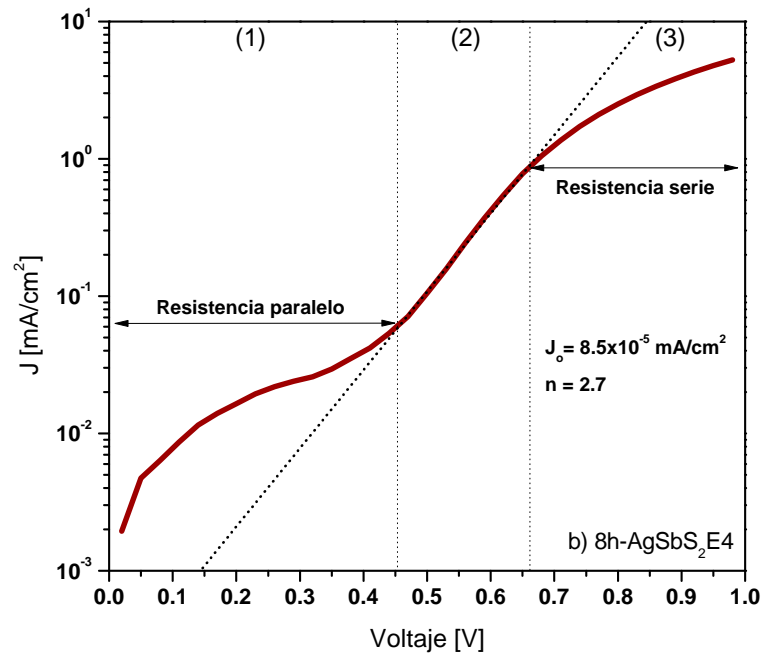


Figura 2.34: Curva JV en obscuridad de AgSbS₂(150 nm) con tratamiento térmico a 240 °C, N₂ 10 Torr durante 8 h.

2.7.3 Sulfurización de celda solar Ag-Sb-S con 370 nm de espesor

Las celdas solares se desarrollan en configuración *superstrate* con heterounión TCO/CdS(100 nm)/(Sb₂S₃+AgSbS₂+Ag₃SbS₃)(350 nm) sobre sustratos TEC15. El depósito químico de CdS se realiza con una formulación con la cual se obtienen 100 nm de espesor después de 1 h a 80 °C [91]. Los sustratos TEC15/CdS son horneados en mufla durante 15 min a 400 °C para brindar mayor estabilidad al dispositivo.

El Ag-Sb-S es depositado durante 4 h a 10 °C, el tratamiento térmico de TCO/CdS/Ag-Sb-S se realiza en presencia de 20 mg de S a 280 °C para obtener la mezcla de fases: (Sb₂S₃ + AgSbS₂ + Ag₃SbS₃). Al utilizar esta metodología para celda solar, no es posible hornear los electrodos de carbón junto a la estructura para reducir su resistencia. Cada electrodo presenta 1 kΩ de resistencia característica al medir una longitud de 0.6 cm sobre el contacto de carbón.

La medición de V_{oc} e J_{sc} de las celdas horneadas a 280 °C en presencia de S con electrodos sin tratamiento térmico es 0.470 V y 0.12 mA/cm² con una fuente de tungsteno-halógeno calibrada a 1000 W/m². Como prueba adicional se colocaron electrodos de grafito antes del tratamiento térmico con S, aquí se ha observado un $V_{oc} = 0.496$ V y $J_{sc} = 0.31$ mA/cm². En la segunda configuración no existe exceso de S en la interfase Ag-Sb-S/C además el electrodo ha sido horneado a 280 °C el cual reduce la resistencia del carbón. Por lo que tanto, la diferencia de J_{sc} se puede deber a estos dos factores.

En este experimento no se realizó caracterización de curva JV debido al valor de J_{sc} el cual es menor a las celdas antes obtenidas. Aunque se ha podido determinar que la mezcla de fases mejora tanto σ_{light} como E_g de la película delgada, estos resultados se alejan de la formación de AgSbS₂ cúbico y crecimiento de grano.

2.7.4 Celda solar con AgSbS₂ de 370 nm horneada 260 °C < T < 340 °C

Las celdas solares se han desarrollado en configuración *superstrate* sobre sustratos TEC15 con heterounión CdS (100 nm)/Ag-Sb-S (370 nm) que ha sido formada por depósito químico. El CdS se obtiene a 60 °C durante 2 h con la formulación química modificada y presentada en la Tab.2.30. Los sustratos TEC15/CdS se someten a tratamiento térmico en mufla a 350 °C durante 15 min, se ha visto que dicho tratamiento mejora los parámetros JV de la celda solar. La película de CdS después de ser horneada presenta $E_g = 2.49$ eV y $\sigma_{light} = 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, ver Fig.2.27.

La capa de Ag-Sb-S (370 nm) se coloca por depósito químico sobre los sustratos horneados de CdS con la fórmula reportada en la Tab.2.1 a 10 °C durante 4 h. Sobre Ag-Sb-S se colocan electrodos de carbón con área activa de 0.36 cm². Finalmente se realiza el tratamiento térmico de la estructura completa TEC15/CdS/Ag-Sb-S/C a 260 °C, 300 °C y 340 °C en el horno *Nytech Qex* a 20 Torr de presión de N₂ durante 60 min.

En la Fig.2.35 se muestran las curvas JV de celdas solares con AgSbS₂ horneadas a 260 °C y 300 °C, la iluminación se realiza con una lámpara de tungsteno-halógeno calibrada a 1000 W/m². El incremento de temperatura del tratamiento térmico ha ocasionado que las celdas solares se degraden, tanto que la celda solar horneada a 340 °C presentó un V_{oc} de tan solo 16 mV por lo cual no se ha considerado en el análisis de curva JV.

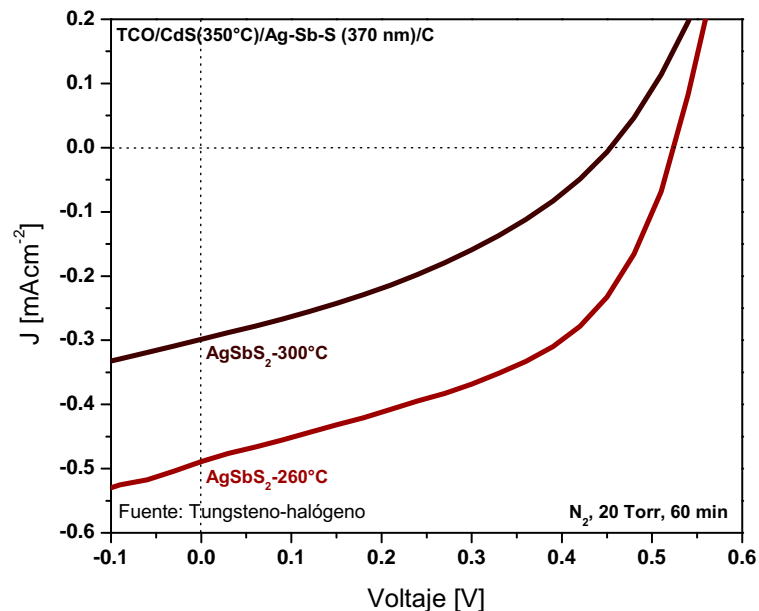


Figura 2.35: Curva JV de celdas solares TCO/CdS/Ag-Sb-S (370 nm) horneadas a 260 °C y 300 °C, 20 Torr N₂ durante 60 min.

En la Tab.2.7 se muestran los parámetros obtenidos de la curva JV de la Fig.2.35. Los parámetros de la celda con AgSbS₂ (250 nm) horneada a 260 °C durante 60 min presenta parámetros similares a las celdas con AgSbS₂(150 nm) horneadas a 240 °C durante 8 h, ver Tab.2.9. Por lo tanto, podemos asumir que no existe una mejoría en la celda solar respecto al aumento de espesor del material absorbedor. Al analizar las celdas solares desarrolladas en las secciones anteriores, se ha observado que el tratamiento térmico con duración prolongada (8 h) promueve mejores parámetros de curva JV. Por lo tanto, se realiza un segundo experimento donde las celdas solares CdS/AgSbS₂ son horneadas a 250 °C durante 12 h. En este experimento se realiza una comparación de celdas solares con diferente formulación de CdS.

Tabla 2.7: Parámetros de curva JV de celdas CdS(350 °C)/AgSbS₂ con tratamiento térmico a 260 °C y 300 °C en N₂, 20 Torr durante 60 min.

Muestra	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]	r_s [Ω cm ²]	r_p [Ω cm ²]
AgSbS ₂ -260 °C	0.520	0.49	0.47	0.12	199	2151
AgSbS ₂ -300 °C	0.450	0.30	0.36	0.05	561	2765

2.7.5 Celda solar con AgSbS₂ de 370 nm horneada 250 °C durante 12 h

En la Fig. 2.36 se muestra la curva JV de celdas solares CdS/AgSbS₂(4 h) horneadas a 250 °C durante 12 h. Se puede observar una mejora sustancial en V_{oc} y J_{sc} al utilizar CdS-cub-75 nm el cual ha sido desarrollado mediante la formulación que contiene TEA como acomplejante de iones Cd²⁺ [105]. Esta película delgada después de ser horneadas a 350 °C presenta $E_g = 2.49$ eV y $\sigma_{light} \approx 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, ver Fig. 2.27. En cambio la capa ventana CdS-hex-100 nm presenta mayor espesor, una $E_g = 2.52$ eV y menor conductividad eléctrica $\sigma_{light} \approx 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, ver Fig. 2.30. Es probable que la mejor conductividad eléctrica de CdS-cub-75 nm y un mejor acople entre redes cristalinas cubicas en la interfase CdS-cubico/AgSbS₂-cubico sea la razón del incremento de V_{oc} y J_{sc} .

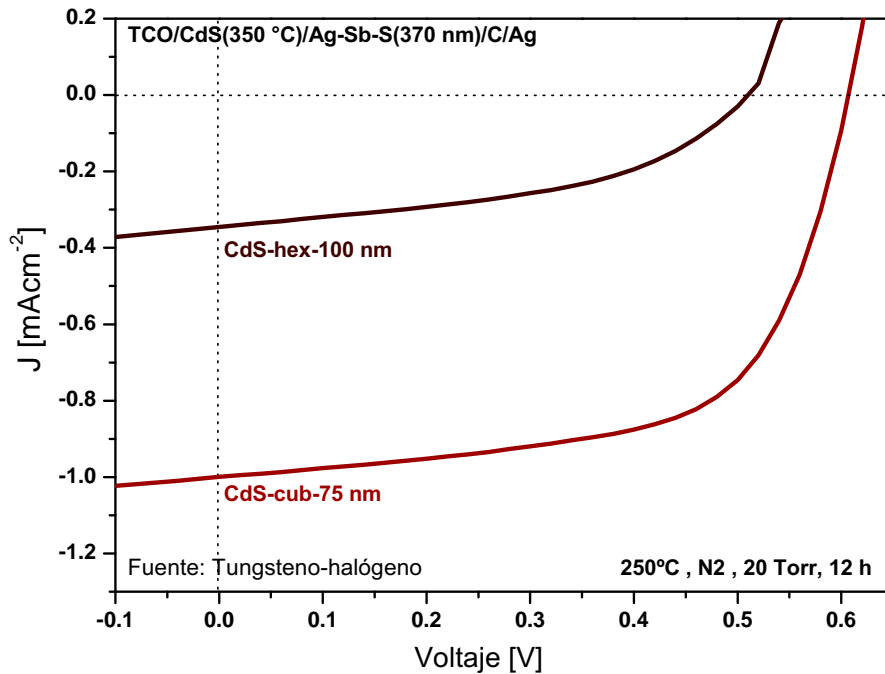


Figura 2.36: Curva JV de celdas solares con CdS (350 nm)/Ag-Sb-S (370 nm) horneadas a 250 °C durante 12 h. Se realiza comparación respecto a formulación CdS.

En la Tab.2.8 se observa que el parámetro con mayor cambio es la disminución de r_s del dispositivo al utilizar CdS-cub-75 nm. Al utilizar el mismo espesor de AgSbS₂, electrodos y tratamiento térmico, el cambio se debe atribuir a la capa de CdS y a un mejor acople de redes cristalinas en la interfase. Para corroborar esta observación se realiza caracterización JV en oscuridad para determinar J_o y la constante de diodo de la celda solar.

Tabla 2.8: Parámetros de curva JV de celdas CdS(350 °C)/Ag-Sb-S (370 nm) con tratamiento térmico a 250 °C en N₂, 20 Torr durante 12 h.

Muestra	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]	r_s [Ω cm ²]	r_p [Ω cm ²]
CdS-hex-100 nm	0.510	0.35	0.46	0.08	331	5882
CdS-cub-75 nm	0.610	1.0	0.62	0.38	74	4061

En la Fig.2.37(a) se muestra la curva JV en oscuridad de la celda solar con CdS-cub-75 nm y AgSbS₂(4 h), esta gráfica solo nos muestra el comportamiento de un diodo y el efecto de la resistencia serie cuando $V > 0.6$ V. La Fig.2.37(b) muestra la curva JV en oscuridad en gráfica semi-logarítmica con la cual se pueden identificar las regiones de $r_s > 0.6$ V y $r_p < 0.4$ V. La región de mayor interés es la región con comportamiento lineal donde se obtiene mediante la Ec.2.8 $J_o = 5.7 \times 10^{-6}$ mA/cm² y $n = 2.2$. Sin duda, el CdS cubico acompañado de un tratamiento térmico prologado de la celda solar (12 h) ayuda a reducir los procesos de recombinación.

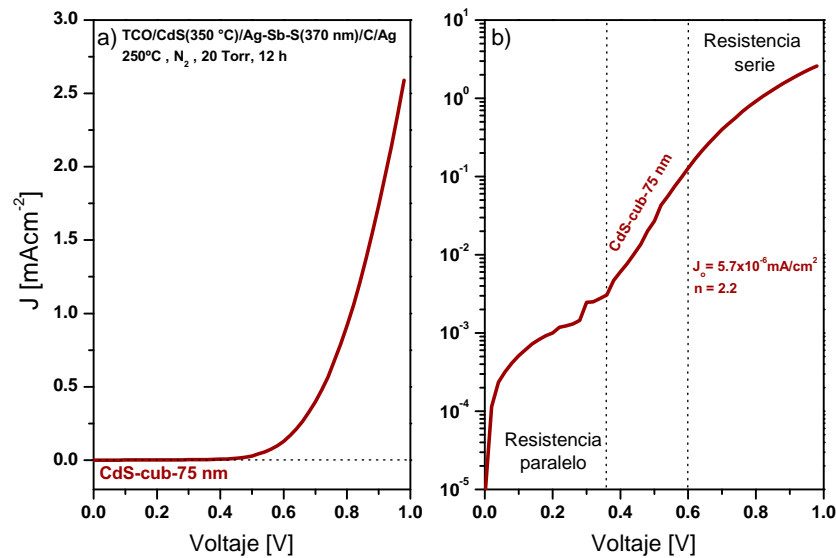


Figura 2.37: Curva JV en oscuridad de celda solar CdS-cub350 °C/Ag-Sb-S(370 nm) a 250 °C, 20 Torr N₂ durante 12 h: a) JV lineal b) JV semi-logarítmica.

2.7.6 Celda solar con AgSbS₂ de 370 nm de espesor horneada 240 °C durante 15 min y 8 h, 500 Torr

Se desarrollan celdas solares con CdS/AgSbS₂ sobre sustratos TEC8. Las celdas son horneadas a 240 °C a 500 Torr de N₂ durante 15 min y 8 h. La capa ventana de CdS se deposita mediante la formulación que contiene TEA como acomplejante de iones Cd²⁺ [105]. Después el CdS se hornea en mufla a 350 °C durante 30 min y presenta espesor final de 80 nm. La capa Ag-Sb-S se deposita a 10 °C durante 4 h mediante la formulación propuesta en la Tab.2.1 con la cual se logran hasta 370 nm de espesor. El dispositivo se termina al colocar electrodos de carbon ($A = 0.36 \text{ cm}^2$) y su posterior tratamiento térmico.

En la Fig.2.38 se muestran las celdas solares TEC8/CdS/AgSbS₂/C horneadas a 240 °C durante 15 min y 8 h. De acuerdo a la Fig.2.24 el tratamiento térmico prolongado de AgSbS₂ produce un ligero incremento en la cristalinidad del material y esto se ve reflejado como una mejoría en la celda solar correspondiente.

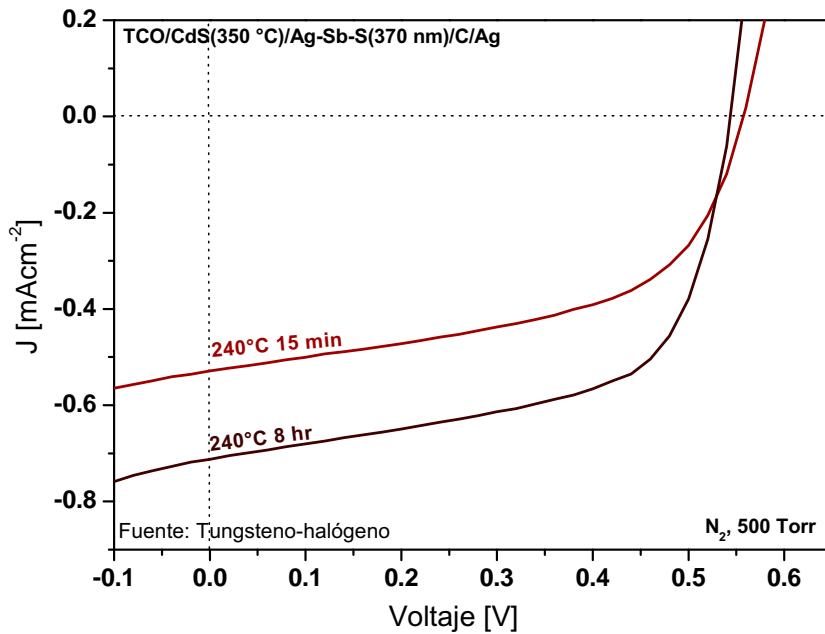


Figura 2.38: Curva JV de celdas solares con CdS (350 nm)/Ag-Sb-S (370 nm) horneadas a 240 °C, 500 Torr N₂ durante 15 min y 8 h.

En la Tab.2.9 se muestran los parámetros extraídos de la curva JV bajo iluminación con fuente de tungsteno-halógeno calibrada a 1000 W/m². Además, se agregan los parámetros de la curva JV normalizados bajo radiación solar AM1.5. La eficiencia máxima es $\eta = 0.4\%$ y corresponde a la celda solar horneada a 240 °C 500 Torr durante 8 h.

El incremento de J_{sc} y V_{oc} al realizar la medición bajo radiación solar se atribuye a que el espectro de radiación de una fuente de tungsteno-halógeno está orientado hacia la región de infrarrojo cercano, mientras que el espectro AM1.5 se encuentra en la región visible donde existe mayor flujo de fotones. Las celdas solares con AgSbS_2 horneadas a 240°C , 500 Torr con tiempo prolongado no presentan una mejoría respecto a celdas solares horneadas a 250°C , 20 Torr durante 12 h de la sección 2.7.5. Esto se puede deber a la disminución de σ_{light} y a una menor cristalinidad de AgSbS_2 al hornear a 240°C y 500 Torr de presión.

Tabla 2.9: Parámetros de curva JV de celdas $\text{CdS}(350^\circ\text{C})/\text{Ag-Sb-S}$ (370 nm) horneadas a 240°C , 500 Torr N_2 durante 15 min y 8 h.

Muestra	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]	r_s [Ωcm^2]	r_p [Ωcm^2]
240°C -15 min	0.560	0.53	0.53	0.16	124	3226
240°C -8 h	0.540	0.71	0.61	0.23	60	2941
240°C -15 min*	0.613	0.94	0.53	0.30	90	1991
240°C -8 h*	0.615	1.06	0.61	0.40	46	2278

* Parámetros normalizados bajo radiación solar AM1.5 a 1000 W/m^2 .

2.7.7 Celda solar con AgSbS_2 de 370 nm y 700 nm de espesor horneadas hasta 260°C , 500 Torr durante 15 min

En esta sección se desarrollan celdas solares con doble depósito químico de AgSbS_2 para obtener un espesor de hasta 700 nm. En las celdas solares se espera un ligero incremento de J_{sc} debido al aumento de espesor y por ende de r_s . El tratamiento térmico se realiza en dos etapas: Al depositar el primer capa de Ag-Sb-S (370 nm) la celda se somete a 240°C , N_2 , 500 Torr durante 15 min. Después se coloca la segunda capa de Ag-Sb-S (370 nm) y los electrodos de carbón. Para finalizar la celda solar se somete a un segundo tratamiento térmico a 260°C , 500 Torr durante 15 min.

En la Fig.2.39, se muestra las curvas JV de celdas solares AgSbS_2 con uno y dos depósitos a 10°C durante 4 h. Estas celdas han sido horneadas en N_2 , 500 Torr y sometidas a un doble tratamiento térmico $T_1 = 240^\circ\text{C}$ y $T_2 = 260^\circ\text{C}$. La densidad de corriente aumenta de forma ligera para la celda solar con doble depósito de AgSbS_2 (700 nm) respecto a la celda solar con tan solo un depósito de AgSbS_2 (370 nm).

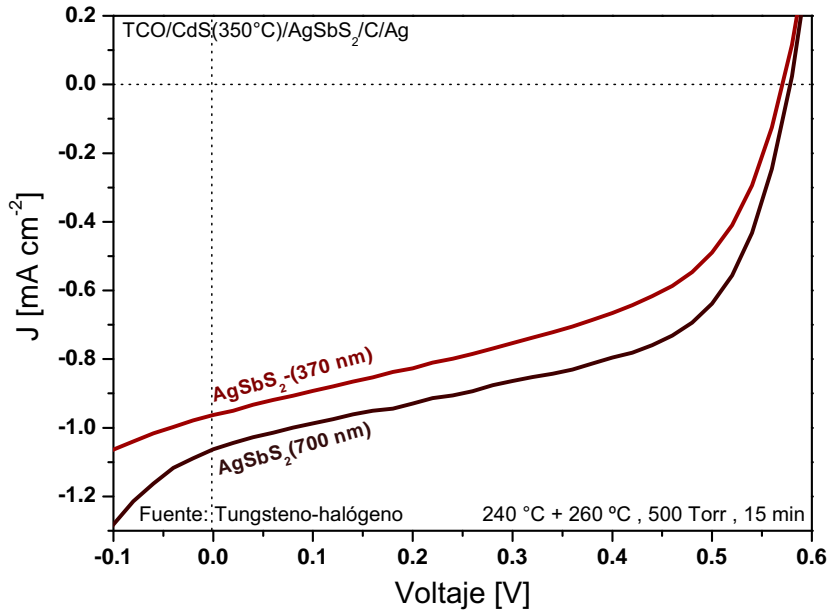


Figura 2.39: Curva JV de celdas solares con CdS (350 nm)/AgSbS₂ horneadas con doble tratamiento térmico 240 °C + 260 °C en N₂ 500 Torr durante 15 min.

En la Tab.2.10 se muestran los parámetros de celdas solares caracterizadas mediante curva JV bajo una fuente de tungsteno-halógeno calibrada a 1000 W/m², ver Fig.2.39. La celda solar con mayor densidad de corriente es TCO/CdS (350 °C)/AgSbS₂ (700 nm)/C/Ag con $\eta = 0.48\%$ normalizada bajo radiación solar AM1.5. Al observar los valores normalizados podemos considerar que el aumento de espesor solamente mejora en 2% el V_{oc} y hasta un 15% la J_{sc} .

Tabla 2.10: Parámetros de curva JV de celdas solares con CdS (350 nm)/AgSbS₂ horneadas con doble tratamiento térmico 240 °C + 260 °C en N₂ 500 Torr durante 15 min cada uno.

Muestra	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]	r_s [Ω cm ²]	r_p [Ω cm ²]
AgSbS ₂ -370 nm	0.570	0.96	0.49	0.27	83	1408
AgSbS ₂ -700 nm	0.580	1.06	0.54	0.33	61	909
AgSbS ₂ -370 nm*	0.595	1.27	0.49	0.37	65	1099
AgSbS ₂ -700 nm*	0.603	1.46	0.54	0.48	46	693

* Parámetros normalizados bajo radiación solar AM1.5 a 1000 W/m².

2.8 CONCLUSION

En el presente capítulo se ha mostrado el desarrollo de películas delgadas Ag-Sb-S en fase amorfa mediante la fórmula química propuesta en la Tab.2.1. Las películas delgadas presentan 150 nm de espesor al ser depositadas a 40 °C durante 75 min y hasta 370 nm durante 4 h al bajar la temperatura a 10 °C. Al realizar tratamiento térmico a 320 °C se observó la formación de AgSbS₂ con estructura cristalina cúbica. Se realizó estudio sobre la evolución de la estructura cristalina de AgSbS₂ con 150 nm de espesor. El inicio de cristalización se observa a 150 °C y la temperatura máxima donde prevalece la fase cúbica de AgSbS₂ es 320 °C ya que al elevar la temperatura del tratamiento térmico a 350 °C y 400 °C se observa segregación de los metales Ag y Sb. Esta ha sido la razón principal para trabajar a $T < 320$ °C en el desarrollo de celdas solares.

Las películas delgadas de AgSbS₂ con 140 nm de espesor horneadas a 320 °C, N₂, 10 Torr presentan $E_g = 1.79$ eV indirecta permitida. Con estas propiedades se calculó un J_L de tan solo 10 mA/cm² y hasta 16 mA/cm² para un espesor de 1 μm, ver Fig.2.13. El valor de J_L muestra la necesidad de incorporar un absorbedor adicional ya que por sí solo AgSbS₂ no puede satisfacer las características de una celda solar de alta eficiencia. La conductividad eléctrica es del orden de $1.6 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y un producto $\mu\tau = 2.1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{V}$ característico de un AgSbS₂ con 11 nm de diámetro de cristal. Los diferentes tratamientos térmicos que se aplicaron a Ag-Sb-S para la formación de AgSbS₂ muestra el proceso de cristalización pero no se logró observar el fenómeno de crecimiento de grano. Sin embargo, se cree que la temperatura para promover el crecimiento de grano se encuentra muy cerca de la temperatura de fusión del material $T \approx 512$ °C [35].

Las celdas solares de AgSbS₂ presentan problemas de recombinación de portadores de carga ya que se ha podido identificar un $J_o \approx 10^{-6}$ mA/cm² y factor de diodo $n > 2$. Esto quiere decir que los procesos de recombinación dominan en el dispositivo. De forma específica estos procesos se pueden estar llevando a cabo dentro del material en bulto AgSbS₂ y en la interfase con el contacto trasero de carbón. Los indicios más importantes sobre la recombinación en el bulto de AgSbS₂ son el producto $\mu\tau \approx 10^{-6} \text{cm}^2\text{V}^{-1}$ y la presencia de un tamaño de cristal de tan solo 11 nm. La mejor celda solar de AgSbS₂ en este capítulo presenta $V_{oc} = 0.615$ V, $J_{sc} = 1.67$ mA/cm² y $FF = 0.54$. El alto FF se debe al buen acople de redes que existe entre CdS y AgSbS₂ de estructura cristalina cúbica. La baja J_{sc} de acuerdo a la medición de EQE en la Fig.2.29(d) se debe a que la mayor parte de los fotones absorbidos por AgSbS₂ no son aprovechados, esto quiere decir que los portadores de carga fotogenerados se recombinan antes de ser separados y colectados.

CELDA SOLARES CON PELÍCULA DELGADA DE SELENOSULFURO DE ANTIMONIO-PLATA

En el presente capítulo se reporta el proceso de selenización de películas delgadas de sulfuro de antimonio-plata. La incorporación de selenio en AgSbS_2 se lleva a cabo durante el proceso de cristalización de Ag-Sb-S mediante tratamiento térmico en presencia de vapor de selenio. Con esta metodología se ha logrado obtener películas delgadas de solución sólida $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Al controlar la incorporación de selenio es posible reducir la E_g de AgSbS_2 a 1.5 eV y aumentar la conductividad eléctrica $\sigma_{\text{light}} \approx 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Se han desarrollado celdas solares en configuración *superstrate* con heterounión $\text{CdS}/\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ (700 nm) y eficiencia de conversión $\eta = 0.65\%$ normalizada a 1000 W/m^2 bajo radiación solar. Además, se han desarrollado celdas con la siguiente configuración del material absorbedor: $\text{AgSbS}_2/\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ y $\text{AgSbS}_2/\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2/\text{AgSbS}_2$. En estas celdas solares se ha obtenido η de hasta 0.47% al medir curva JV con una fuente de tungsteno-halógeno calibrada a 1000 W/m^2 .

Las celdas solares en configuración *superstrate* que fueron sometidas a un exceso de vapor de selenio durante el tratamiento térmico perdieron efecto fotovoltaico. Esto quiere decir que el mayor contenido de selenio durante la cristalización de Ag-Sb-S existe degradación en la celda solar. Por lo tanto al final del presente capítulo se muestra la metodología para desarrollar celdas solares en configuración *substrate*: $\text{Mo}/\text{Absorbedor}/\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$. Esta estrategia pretende evitar la degradación de la celda solar debido a la difusión de selenio hacia CdS. Los resultados preliminares muestran celdas solares de configuración *substrate* con $\eta < 0.1\%$. Además, también se muestra menor V_{oc} en celdas solares con mayor contenido de selenio.

3.1 SELENIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS Ag-Sb-S

El proceso de selenización en el presente trabajo consiste en controlar la incorporación de selenio hacia AgSbS_2 durante el tratamiento térmico. Con esta estrategia se busca controlar la difusión de selenio para la formación de soluciones sólidas $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ y evitar la pérdida de efecto fotovoltaico en celdas solares de configuración *superstrate* $\text{TCO}/\text{CdS}/\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

La selenización se ha logrado controlar al conocer la presión de vapor de la fuente de selenio. La presión de vapor es la condición donde la fase sólida y gaseosa se encuentran en equilibrio a determinada temperatura en un sistema cerrado [42], en nuestro caso dentro del horno de vacío. En la Tab.3.1 se muestra la presión de vapor de azufre y selenio, estos elementos constituyen la solución sólida $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

Tabla 3.1: Presión de vapor de azufre y selenio, elementos que constituyen la solución sólida $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ [42].

Elemento	Temperatura en °C a la presión indicada					
	1 Pa	10 Pa	100 Pa	1 kPa	10 kPa	100 kPa
S	102	135	176	235	318	444
Se	227	279	344	431	540	685

Conversión de unidades: 100 kPa = 750 Torr.

La selenización se ha realizado a $T < 300^\circ\text{C}$ mediante las siguientes dos metodologías, que difieren en la fuente de selenio utilizada:

- **Película delgada de selenio:** Mediante la técnica de depósito químico, se produce una película delgada de Se amorfo sobre vidrio. Durante el tratamiento térmico esta película se coloca cara a cara con Ag-Sb-S. (Vidrio/Ag-Sb-S || Se/Vidrio). La fuente de selenio se encuentra en fase amorfa por lo que el vapor de selenio no se crea bajo las condiciones de presión de vapor mostradas en la Tab.3.1
- **Polvo de selenio elemental:** El polvo de selenio se coloca en una caja Petri pequeña a un costado de las películas delgadas Ag-Sb-S. Esta configuración obedece las condiciones de presión de vapor mostradas en la Tab.3.1 debido a que el selenio en polvo se encuentra en fase cristalina.

Con la información de presión de vapor de azufre y/o selenio se pueden establecer las condiciones de tratamiento térmico para promover el crecimiento de grano cristalino sin pérdida de material. De acuerdo a la investigación realizadas para la película de AgSbS_2 en el intervalo de temperatura $180^\circ\text{C} < T < 360^\circ\text{C}$ solo se ha observado el proceso de cristalización. Esto quiere decir que el crecimiento de grano cristalino es posible para $400^\circ\text{C} < T < T_m$, donde T_m es la temperatura de fusión del calcogenuro. De acuerdo a literatura, la temperatura de fusión para AgSbS_2 es 512°C y 636°C para AgSbSe_2 [35].

3.2 SELENIZACIÓN MEDIANTE PELÍCULA DELGADA DE SELENIO

La fuente de selenio se obtiene sobre sustratos de vidrio/CdS(20 nm) mediante depósito químico a 10 °C durante 17 h. La formulación consiste en una mezcla de 2.5 ml de ácido acético al 25 %, 10 ml Na_2SeSO_3 0.1 M y 80 ml de agua destilada. En estas condiciones se ha logrado obtener una película delgada de Se de 80 nm de espesor sobre un área ($5 \times 2.5 \text{ cm}^2$) [75]. La película de selenio se coloca sobre la estructura de celda solar TCO/CdS(350 °C)/Ag-Sb-S(700 nm). Al estar en contacto con Ag-Sb-S durante el tratamiento térmico el vapor de selenio se produce justo en la superficie de la celda solar con lo cual se lleva a cabo la formación de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. El tratamiento térmico para incorporar el Se se realiza a 180 °C, Ar 200 Torr durante 30 min. Posteriormente se colocan los electrodos traseros de carbón y la celda solar se hornea una vez más a 280 °C durante 30 min bajo las mismas condiciones de presión.

Las celdas solares están desarrolladas sobre sustratos TEC8. La película de CdS(80 nm) con estructura cristalina cúbica es horneada a 350 °C en mufla. Después se depositan 700 nm de Ag-Sb-S con la formulación de la Tab.2.1, este material sirve como precursor para la formación de AgSbS_2 cúbico y la solución sólida $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. En la Fig.3.1 se muestra el DRX en haz rasante ($\delta = 2^\circ$) de las celdas solares con y sin incorporación de selenio horneadas a 280 °C durante 30 min. Se puede observar la formación de una solución sólida del tipo $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ debido al corrimiento del pico que corresponde al plano (200) hacia un valor $2\theta < 31.63^\circ$.

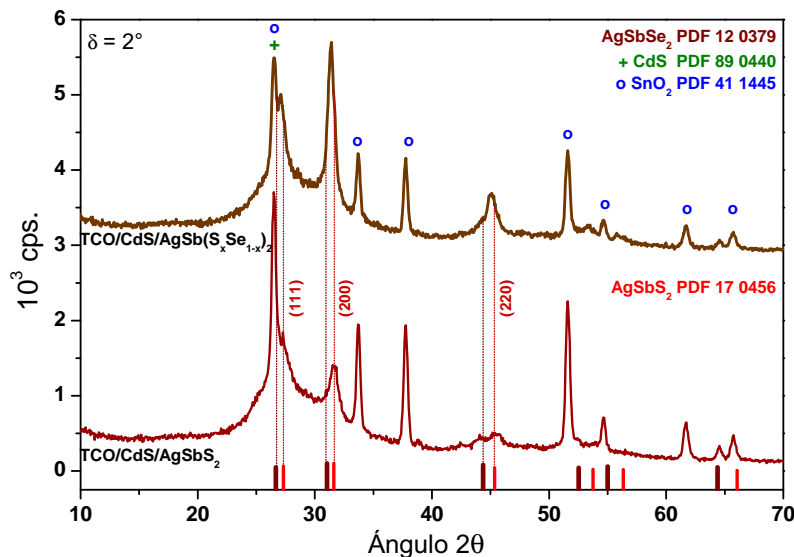


Figura 3.1: DRX en haz rasante ($\delta = 2^\circ$) de celdas solares de película delgada CdS(350 °C)/AgSb($\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$)₂ (700 nm) horneadas a 180 °C + 280 °C, Ar, 200 Torr durante 30 min.

En la Fig.3.2 se ha obtenido la composición de la solución sólida $\text{AgSbS}_{1.3}\text{Se}_{0.7}$, al utilizar los valores de distancia interplanar del pico (200) mediante la Ley de Vegard. Durante el tratamiento térmico toda la película delgada contribuye a la formación de vapor de selenio, por lo tanto se estima la presencia de 0.48 mg de polvo de selenio respecto a las dimensiones de la película delgada.

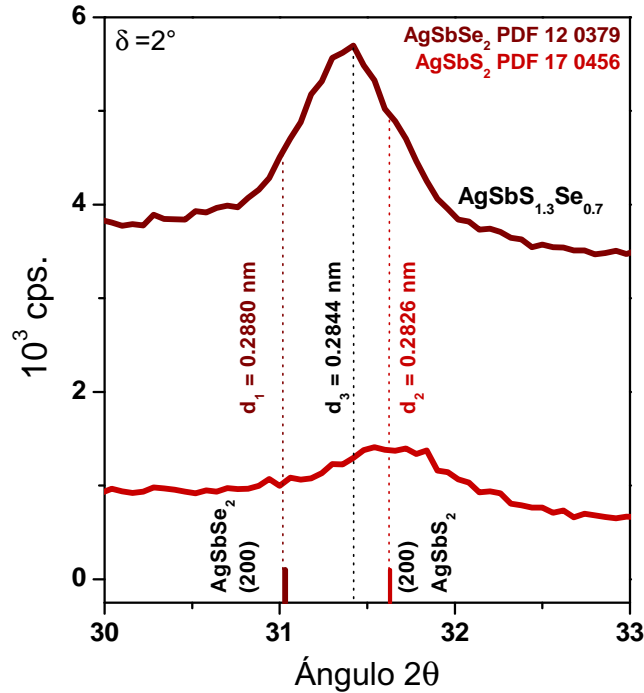


Figura 3.2: Composición de solución sólida determinada mediante ley de Vegard al analizar distancia interplanar correspondiente al plano (200): Solución sólida $\text{AgSbS}_{1.3}\text{Se}_{0.7}$ horneada a 180 °C + 280 °C, Ar 200 Torr durante 30 min.

En la Fig.3.3 se pueden observar las propiedades ópticas de las películas delgadas AgSbS_2 y $\text{AgSbS}_{1.3}\text{Se}_{0.7}$. En la Fig.3.3(a) se muestra el coeficiente de absorción óptica donde se puede observar de forma clara que la selenización amplía la región de absorción, ya que la absorción óptica inicial para la solución sólida se recorre hasta $h\nu = 1.41$ eV. En la misma figura se muestra α de CdS el cual nos indica que su absorción óptica se encuentra en $h\nu > 2.47$ eV. Respecto a CdS, el tratamiento térmico en mufla a 350 °C se realiza con la intención de mejorar su conductividad eléctrica.

En la Fig.3.3(b) se muestra que tanto AgSbS_2 y la solución sólida presentan brecha de energía 1.8 eV y 1.47 eV respectivamente con transición directa prohibida. Una de las ventajas del proceso de selenización para sulfuro de antimonio plata ha sido la capacidad de adecuar la brecha de energía del semiconductor hacia $E_g \approx 1.5$ eV.

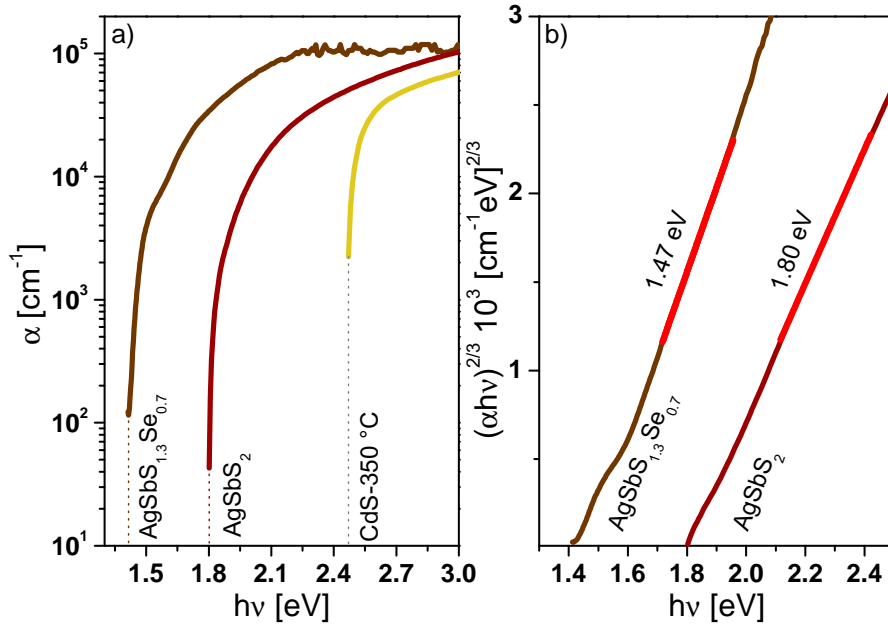


Figura 3.3: Propiedades ópticas de CdS y $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con 700 nm de espesor, tratamiento térmico en Ar ,200 Torr durante 30 min. a) Coeficiente de absorción óptica, b) Brecha de energía directa prohibida.

En la Fig.3.4 se muestra J_L en función del espesor y α de las películas delgadas de AgSbS_2 y $\text{AgSbS}_{1.3}\text{Se}_{0.7}$ con 700 nm de espesor. Este parámetro se ha calculado de la misma forma que se estimó J_L en la Fig.2.13 donde no se consideran pérdidas ópticas. De acuerdo al valor de $J_L \approx 30 \text{ mA/cm}^2$ para 1 μm de espesor, la celda solar con $\text{AgSbS}_{1.3}\text{Se}_{0.7}$ si podrá satisfacer los criterios necesarios para la fabricación de celdas solares económicamente viables [96]. Al observar J_L no debemos descartar la participación de AgSbS_2 ya que se ha visto un $V_{oc} \approx 0.610 \text{ V}$ en las celdas solares en configuración *superstrate* del presente proyecto de tesis.

En la Fig.3.5 se muestra la medición de fotorrespuesta de las películas delgadas AgSbS_2 , $\text{AgSbS}_{1.3}\text{Se}_{0.7}$ y CdS. Estos materiales presentan $\Delta\sigma = 1.7 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $1.6 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ y $9.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ respectivamente. El aumento de la conductividad eléctrica bajo iluminación de la solución sólida es de un orden de magnitud mayor respecto a AgSbS_2 . Este valor podría mejorarse al incrementar la cantidad de Se durante el tratamiento térmico.

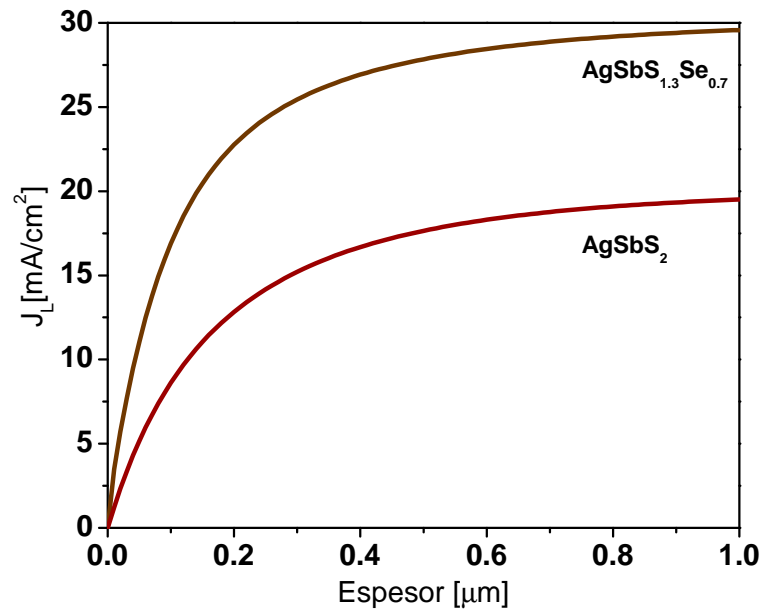


Figura 3.4: J_L de AgSbS_2 y $\text{AgSbS}_{1.3}\text{Se}_{0.7}$ calculado mediante películas de 700 nm de espesor horneadas a $180^\circ\text{C} + 280^\circ\text{C}$ en Ar 200 Torr durante 30 min.

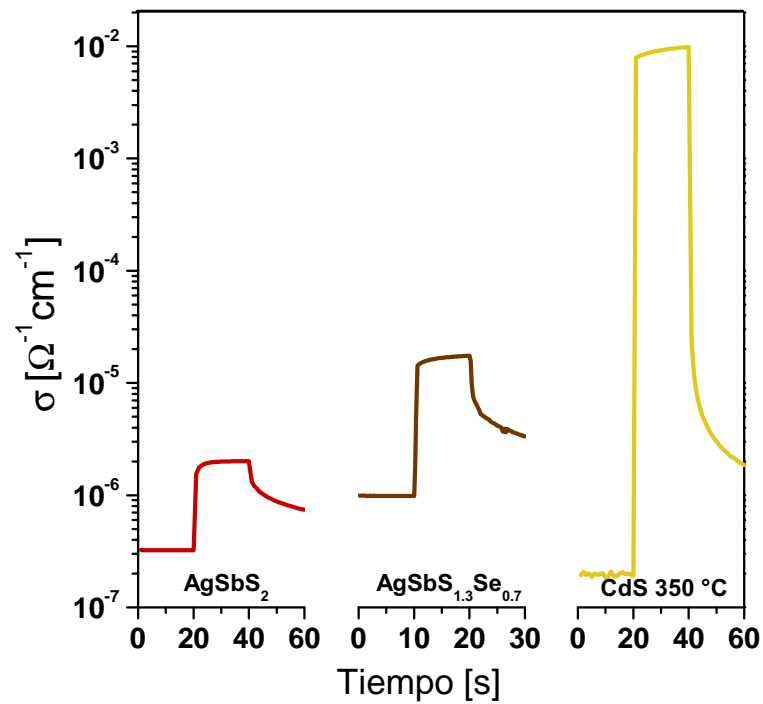


Figura 3.5: Conductividad eléctrica de películas delgadas de $\text{CdS}(350^\circ\text{C})$ y $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con 700 nm de espesor horneadas a $180^\circ\text{C} + 280^\circ\text{C}$ en Ar 200 Torr durante 30 min.

3.2.1 Celda solar en configuración superstrate

La Fig.3.6 muestra las curvas JV normalizadas bajo radiación solar de las celdas solares CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂ (700 nm) con y sin presencia de Se. En la Fig.3.6(a-b) se ha podido calcular el valor de J_0 y n en la región lineal ($V \approx 0.45$ V) de acuerdo a la Ec.2.8. Para AgSbS₂ el valor de $J_0 = 1.5 \times 10^{-7}$ mA/cm² y $n = 1.55$. Para la celda solar con la solución sólida AgSbS_{1.3}Se_{0.7} el factor de diodo mejora $n = 1.35$ pero $J_0 = 5.4 \times 10^{-7}$ mA/cm² disminuye. Sin duda, el aumento de espesor del absorbedor hasta 700 nm es una de las razones por la cual se observa una mejoría de los procesos de recombinación. Respecto a la resistencia interna se logra observar de forma cualitativa que r_p disminuye al selenizar la celda solar, esto se puede observar al evaluar la región con $V < 0.4$ V en la Fig.3.6(a-b).

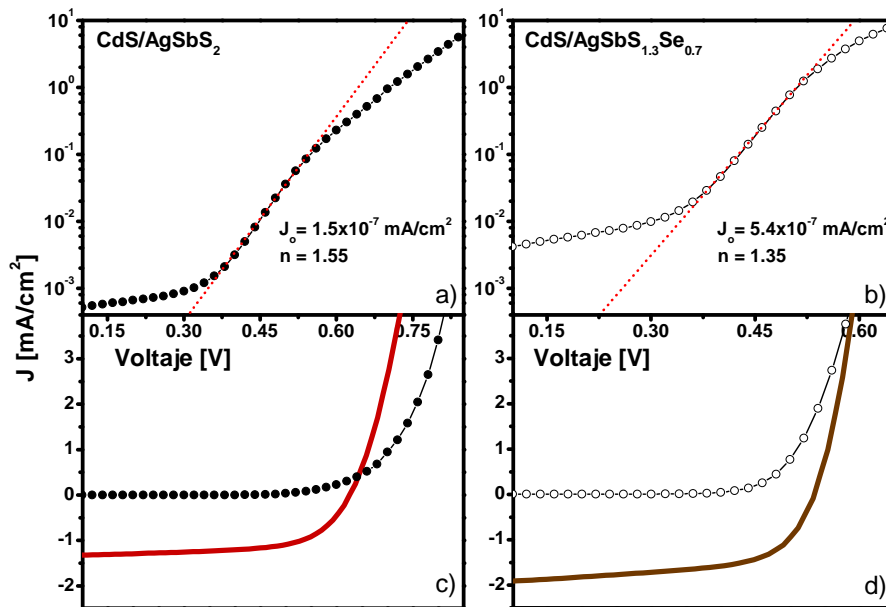


Figura 3.6: Curva JV de celdas solares con AgSb(S_xSe_{1-x})₂ (700 nm) con y sin presencia de Se horneadas 180 °C + 280 °C, Ar 200 Torr durante 30 min. Medición normalizada bajo radiación solar a 1000 W/m²: (a-b) Gráfica semilogarítmica JV en oscuridad; (c-d) Gráficas JV en oscuridad e iluminación.

En la Fig.3.6(c) se muestra la curva JV bajo iluminación de la celda solar con AgSbS₂. Esta celda presenta $V_{oc} = 0.626$ V, $J_{sc} = 1.35$ mA/cm², $FF = 0.64$ y $\eta = 0.54$ %. También, se observa el fenómeno denominado *Cross Over* que se lleva a cabo cuando las curvas JV en oscuridad e iluminación se cruzan ($V \approx 0.64$ V). De acuerdo a literatura este fenómeno se debe a la presencia de una barrera de electrones $\Phi_{b(n)}$ en la interfase CdS/AgSbS₂ [111].

En la Fig.3.6(d) se muestran las curvas JV de la celda solar con $\text{AgSbS}_{1.3}\text{Se}_{0.7}$. Una de las cualidades que se pueden apreciar en la curva JV después de la selenización es que el fenómeno *Cross Over* desaparece. Además se observa un ligero incremento de J_{sc} a 2.07 mA/cm^2 que viene acompañado de la disminución en V_{oc} y FF . La eficiencia de conversión 0.65% se ha obtenido al normalizar los parámetros bajo radiación solar. La anomalía que presenta este dispositivo es la baja densidad de corriente en corto circuito ya que para 700 nm de espesor se espera J_L de 29 mA/cm^2 , ver Fig.3.4. Esta anomalía se puede deber a la alta recombinación de portadores de carga minoritarios en $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

En la Tab.3.2 se muestran los parámetros extraídos de curva JV de celdas solares con AgSbS_2 y $\text{AgSbS}_{1.3}\text{Se}_{0.7}$ normalizadas bajo radiación solar. Los valores de resistencia interna son obtenidos de las curvas JV bajo iluminación de la Fig.3.6. Aquí se demuestra de forma cuantitativa que la selenización reduce la r_p del dispositivo. Por lo tanto, se debe prestar atención a mejorar la resistencia paralelo del dispositivo con $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ en un diseño posterior.

Tabla 3.2: Parámetros de curva JV de celdas $\text{CdS}(350^\circ\text{C})/\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ (700 nm) con tratamiento térmico: 280°C , Ar, 200 Torr , 30 min .

Muestra	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]	r_s [Ωcm^2]	r_p [Ωcm^2]
AgSbS_2	0.625	1.35	0.64	0.54	42	2928
$\text{AgSbS}_{1.3}\text{Se}_{0.7}$	0.527	2.07	0.60	0.65	25	474

3.3 SELENIZACIÓN MEDIANTE POLVO DE SELENIO

En la presente sección se reportan los resultados de la selenización de Ag-Sb-S con polvo de selenio elemental durante el tratamiento térmico. Las pruebas se han realizado tanto con polvo de selenio analítico como industrial marca Asarco. Después de varios experimentos, se ha determinado que las dos fuentes de selenio se comportan de forma idéntica para producir vapor de selenio, esto significa que responden a las condiciones de presión de vapor mencionadas en la Tab.3.1.

Las películas delgadas y el polvo de selenio se colocan en una caja Petri dentro del horno VBF-1200 marca *MTI-Corporation* a 250°C , N_2 , $1.6 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ durante 30 min para realizar la selenización. La cantidad de polvo es pesado en una balanza analítica *Boeco Germany* modelo *BAS 31 plus*. Al finalizar el tratamiento térmico se asegura que la cantidad pesada de selenio se haya evaporado por completo, de lo contrario se registra el peso liberado en forma de vapor como

la diferencia entre el peso inicial y peso final del polvo de selenio. En la Sec.3.2 no se ha podido aumentar más la conductividad eléctrica debido a la cantidad de selenio disponible (0.48 mg) durante el tratamiento térmico. Esta es una de las motivaciones para realizar la selenización con 0.7 mg, 1.4 mg y 2.2 mg de polvo de selenio junto a las películas delgadas Ag-Sb-S.

En la Fig.3.7 se muestra el DRX en haz rasante ($\delta = 2.5^\circ$) de películas delgadas Ag-Sb-S (700 nm) horneadas en presencia de Se. La selenización se realiza a 250°C en N_2 1.6×10^{-2} Torr durante 30 min más un tratamiento térmico adicional a 280°C , 10 Torr durante 30 min con la intención de mejorar la cristalinidad de la película. En la región $15^\circ < 2\theta < 40^\circ$ se puede observar el comportamiento amorfo del sustrato vidrio, esto indica la pérdida de espesor en la película delgada durante la selenización. La observación anterior se corrobora al medir el espesor de película con el perfilómetro *Ambios-XP200* donde se ha obtenido 403 nm, 342 nm y 445 nm para las muestras horneadas con 0.7 mg, 1.4 mg y 2.2 mg de polvo de selenio respectivamente. El tamaño de cristal de las soluciones solidas $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ es en promedio 7 nm determinado mediante la ecuación de Scherrer al analizar el plano (200) del DRX [107].

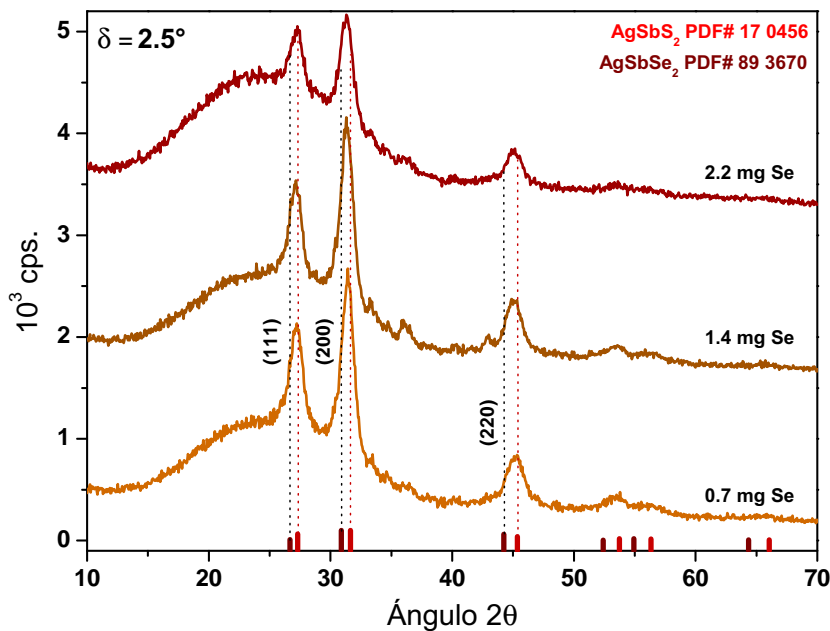


Figura 3.7: DRX en haz rasante ($\delta = 2.5^\circ$) de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ horneadas con 0.7 mg, 1.4 mg y 2.2 mg de polvo de selenio a 250°C N_2 , 1.6×10^{-2} Torr, 30 min + 280°C , N_2 10 Torr.

En la Fig.3.8 se muestra α de las películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Se observa que a mayor contenido de Se las películas delgadas son capaces de absorber fotones de menor energía. En la gráfica adjunta se determina E_g con transición directa prohibida con valor 1.71 eV, 1.66 eV y 1.63 eV para las muestras horneadas con 0.7 mg, 1.4 mg y

2.2 mg de polvo de Se respectivamente. La menor E_g es 1.63 eV al hornear con 2.2 mg de polvo de Se, esto se debe a que la película delgada no está en contacto directo con la fuente de selenio, además existe pérdida de material durante la selenización debido a la presión utilizada 1.2×10^{-2} Torr. Por lo tanto, se cree necesario aumentar la cantidad de polvo de selenio hasta 5 mg al mantener la condición de tratamiento térmico o aumentar la presión dentro del horno para lograr una E_g de 1.5 eV.

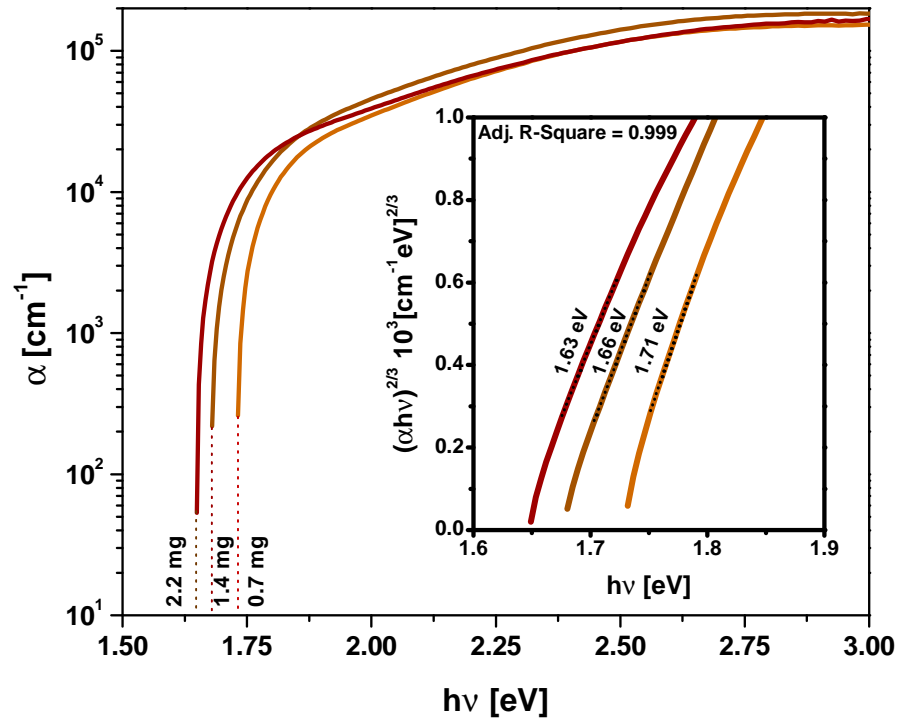


Figura 3.8: Propiedades ópticas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con incorporación de Se a 250°C , N_2 1.6×10^{-2} Torr, 30 min + 280°C , N_2 10 Torr.

En la Fig.3.9 se muestra la medición de fotorrespuesta para determinar la conductividad eléctrica de las películas delgadas. El comportamiento de conductividad eléctrica es el esperado, esto quiere decir que σ_{light} aumenta respecto al incremento de Se. El valor de $\Delta\sigma$ es $8.8 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $1.3 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ y $4 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para las películas horneadas con 0.7 mg, 1.4 mg y 2.2 mg de polvo de selenio respectivamente.

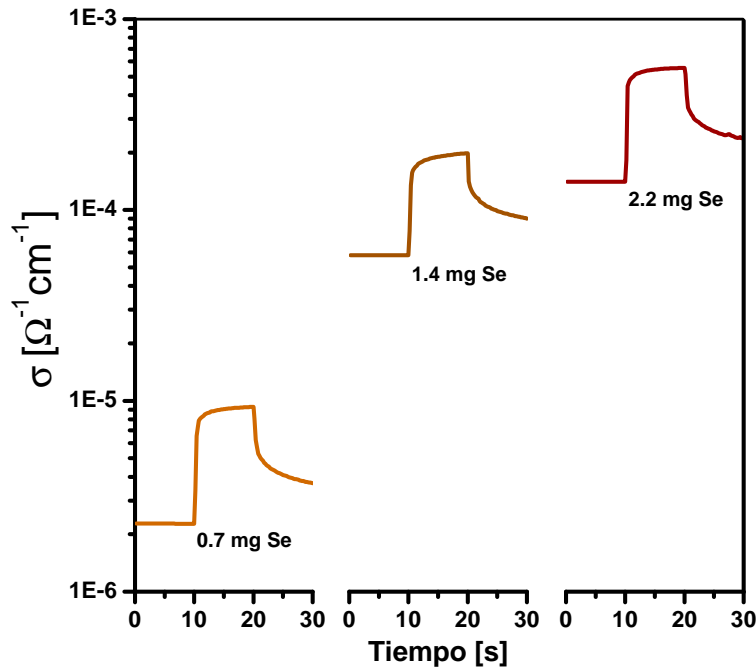


Figura 3.9: Conductividad eléctrica de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con incorporación de Se a 250°C , 1.6×10^{-2} Torr, N_2 , 30 min + 280°C , N_2 10 Torr.

3.3.1 Celda solar en configuración superstrate

Las películas delgadas $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ presentan propiedades ópticas y eléctricas adecuadas para su aplicación como material absorbedor de radiación solar en celdas solares. De antemano la película tratada con 2.2 mg de selenio es la mejor opción de absorbedor ya que presenta mejor conductividad eléctrica. A continuación se describe la metodología para el desarrollo de celdas solares:

1. Limpieza de sustratos TEC15 y depósito químico de CdS-cúbico a 60°C durante 120 min.
2. Tratamiento térmico de TCO/CdS en mufla a 320°C durante 30 min. El espesor de CdS es 80 nm después del horneado.
3. Depósito químico secuencial de Ag-Sb-S a 10°C durante 4 h. Se logra un espesor de 700 nm después de una secuencia de dos baños químicos.
4. La estructura TCO/CdS/Ag-Sb-S (700 nm) se hornea a 250°C , N_2 1.6×10^{-2} Torr, 30 min. Con 0.7 mg, 1.4 mg y 2.2 mg de Se.
5. Se colocan electrodos de grafito con área promedio de 0.3 cm^2 . Posteriormente la estructura fotovoltaica completa se hornea a 250°C , 280°C y 300°C a 10 Torr de presión durante 30 min.

En la Tab.3.3 se muestra la evolución de V_{oc} e J_{sc} de las tres celdas solares con diferente cantidad de selenio. En esta configuración de celda solar no ha sido posible obtener efecto fotovoltaico al incorporar 2.2 mg de Se en la solución solida. Se cree que la perdida de efecto fotovoltaico es ocasionada por la difusión de Se hacia la interfase $CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})_2$ durante el tratamiento térmico.

Tabla 3.3: V_{oc} [V] y J_{sc} [mA/cm²] en función de temperatura de horneado de las celdas solares $CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})_2/C$. N₂ 10 Torr, 30 min.

Muestra	Parámetro	250 °C	260 °C	280 °C
0.7 mg Se	V_{oc}	0.096	0.244	0.310
	J_{sc}	0.35	0.54	0.67
1.4 mg Se	V_{oc}	0.296	0.375	0.433
	J_{sc}	0.14	0.12	0.19
2.2 mg Se	V_{oc}	—	—	—
	J_{sc}	0.008	0.001	0.002

Para prevenir la difusión de Se hacia CdS se ha decidido colocar una capa de $AgSbS_2$ (100 nm) después realizar el proceso de selenización. El $AgSbS_2$ se deposita a 40 °C durante 60 min sobre TCO/CdS(320 °C) y es horneado a 280 °C, 10 Torr durante 30 min. La estructura base para desarrollar las celdas solares con solución solida ahora es TCO/CdS/ $AgSbS_2$ (100 nm). Posteriormente se realiza la selenización sobre Ag-Sb-S (700 nm) con 0.8, 1.4 y 2.1 mg de polvo de Se. Mediante este procedimiento se plantean las siguientes dos configuraciones de celda solar:

- TCO/CdS/ $AgSbS_2$ / $AgSb(S_xSe_{1-x})_2/C$
- TCO/CdS/ $AgSbS_2$ / $AgSb(S_xSe_{1-x})_2/AgSbS_2/C$

En la Fig.3.10 podemos ver las curvas JV obtenidas bajo una fuente de tungsteno-halógeno calibrada a 1000 W/m². La caracterización de curva JV corresponde a la celda solar $AgSbS_2/AgSb(S_xSe_{1-x})_2$ selenizada con 1.6 mg de polvo de selenio y horneada a 260 °C, 280 °C y 300 °C después del proceso de selenización. La incorporación de una capa de $AgSbS_2$ de 100 nm de espesor previene la perdida de efecto fotovoltaico. Sin embargo, aun existe degradación al realizar el segundo tratamiento térmico hasta 300 °C. Al comparar las curvas JV se observa que no existe un cambio drástico respecto a J_{sc} por lo cual se recomienda un tratamiento térmico a 260 °C donde se obtiene $V_{oc} = 0.567$ V y $J_{sc} = 1.45$ mA/cm².

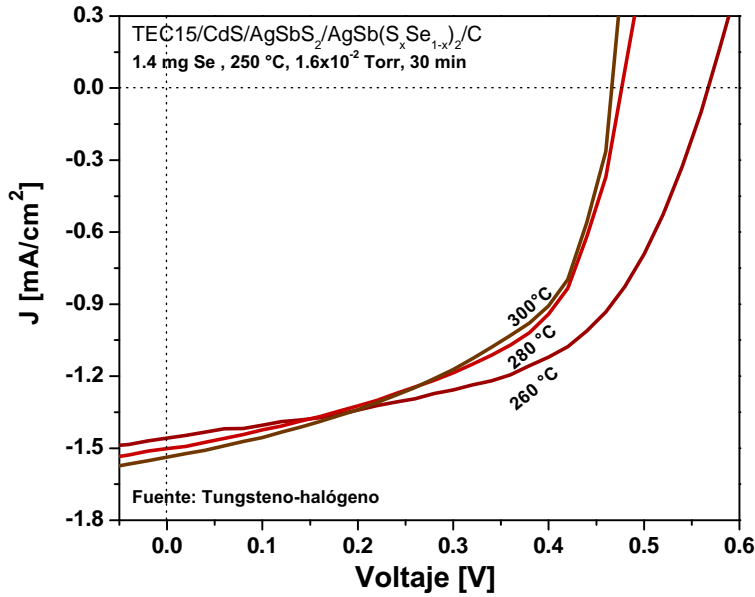


Figura 3.10: Curva JV de celda solar con AgSbS₂/AgSb(S_xSe_{1-x})₂ horneada hasta 300 °C, N₂ 10 Torr durante 30 min.

En la Fig.3.11 se muestran las curvas JV de las celdas solares de AgSb(S_xSe_{1-x})₂ selenizada con 2.1 mg de polvo de selenio. La configuración del absorbedor AgSbS₂/AgSb(S_xSe_{1-x})₂/AgSbS₂ es lo que ha permitido introducir mayor cantidad de selenio en la solución sólida. Al colocar AgSbS₂ en la interfase con C se logra reducir la pérdida de V_{oc} . Por lo tanto, este experimento nos muestra que el contacto trasero también tiene una participación muy importante en los procesos de recombinación.

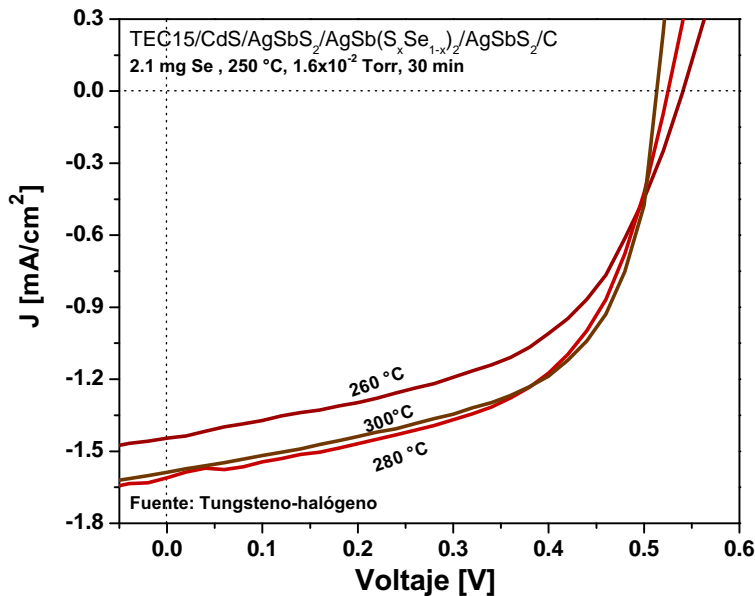


Figura 3.11: Curva JV de CdS/AgSbS₂/AgSb(S_xSe_{1-x})₂/AgSbS₂/C horneada hasta 300 °C, N₂, 10 Torr, 30 min.

En a Tab.3.4 se muestran los parámetros de curva JV de las celdas solares presentadas en las Figs.3.10 y 3.11. Respecto a los datos podemos observar que la configuración con AgSbS_2 en la interfase con CdS y el contacto trasero presenta mayor estabilidad. Es posible que al utilizar esta configuración se puede incrementar aun más el contenido de Se en la celda solar, con la intención de mejorar la conductividad eléctrica del material absorbedor.

Tabla 3.4: Parámetros de curva JV de celdas solares con incorporación de Se: 1.4 mg y 2.1 mg. Medición realizada con fuente de tungsteno-halógeno calibrada a 1000 W/m^2

Selenización	T [°C]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]
1.4 mg Se	260	0.570	1.45	0.54	0.45
	280	0.480	1.50	0.53	0.38
	300	0.470	1.53	0.51	0.37
2.1 mg Se	260	0.540	1.44	0.52	0.40
	280	0.530	1.61	0.55	0.46
	300	0.510	1.58	0.58	0.47

3.3.2 Celda solar en configuración *substrate*

Las celdas solares en configuración *substrate* son el siguiente paso para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos con calcogenuros de antimonio plata o calcogenuros que contengan Se. De acuerdo a la experiencia adquirida en el desarrollo de celdas solares en configuración *superstrate* con $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, se ha identificado que la temperatura de tratamiento térmico y la selenización son las limitantes principales del dispositivo. Estas dos limitantes se pueden solucionar al implementar la configuración *substrate*, ya que es posible dotar de las características deseadas al absorbedor antes de realizar la heterounión principal y así evitar la pérdida de efecto fotovoltaico.

La estructura propuesta de celda solar en configuración *substrate* es Mo/Absorbedor/CdS/ZnO/ZnO:Al donde el Mo y el ZnO/ZnO:Al son el contacto trasero y contacto frontal respectivamente. La heterounión principal Absorbedor/CdS es la encargada de la formación del campo eléctrico interno y el absorbedor es el material responsable de aprovechar la mayor parte de la región visible de la radiación solar. En el presente proyecto de tesis se ha propuesto implementar la solución sólida $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ ya que es posible mejorar su E_g y σ_{light} mediante el proceso de selenización.

En un inicio se propone utilizar espesores de hasta $1\ \mu\text{m}$ y tratamiento térmico a $T < 300\ ^\circ\text{C}$. Una vez que se obtenga experiencia en el desarrollo de este tipo de celdas solares se deberá buscar el crecimiento de grano cristalino de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ en $T > 400\ ^\circ\text{C}$. El proceso de formación de la celda solar se lleva a cabo mediante dos técnicas de depósito. Los contactos frontal y trasero se depositaron con la técnica *RF* y *DC Sputtering* respectivamente y la heterounión $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2/\text{CdS}$ por depósito químico. A continuación se describe de forma breve las etapas de fabricación:

1. *Sustrato de soporte*: Se han escogido sustratos de vidrio con 3 mm espesor el cual proporciona el soporte a la estructura fotovoltaica. Existe la posibilidad de utilizar laminas metálicas para realizar celdas solares flexibles.
2. *Contacto trasero*: Se realiza depósito de Mo mediante la técnica *DC Sputtering* y target comercial de la empresa *Kurt J. Lesker*. El espesor utilizado varía entre $0.5\ \mu\text{m}$ y $1\ \mu\text{m}$. Este material es el contacto por excelencia de celdas solares CIGS y es aplicado tanto en sustratos rígidos como flexibles.
3. *Absorbedor*: Se utiliza la configuración $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2/\text{AgSbS}_2$ mediante depósito químico sobre el contacto trasero. Esta configuración pretende colocar una película delgada $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ de hasta $1\ \mu\text{m}$ de espesor con $E_g \approx 1.5\ \text{eV}$ como absorbedor principal y sobre esta incorporar AgSbS_2 para lograr V_{oc} mayores a $0.6\ \text{V}$ debido a la diferencia de E_g con CdS.
4. *Buffer*: La capa buffer consiste de una película delgada de CdS con estructura cristalina hexagonal. El desarrollo inicia con espesores de $100\ \text{nm}$ sin tratamiento térmico, posteriormente una posible reducción de espesor hacia $50\ \text{nm}$. De acuerdo a literatura el aspecto que se debe cuidar es que el espesor de esta película sea mayor a la rugosidad del material absorbedor, para evitar corto circuito con el contacto trasero.
5. *Contacto frontal*: Se desarrolla el stack $\text{ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$ como contacto frontal mediante la técnica *RF Sputtering*. Para su desarrollo se utilizan targets comerciales de la empresa *Kurt J. Lesker*.

El desarrollo de celdas solares en configuración *substrate* ha sido posible debido a la puesta en marcha del *Sputtering UNAM-Compact Research Coater System CRC622* de la empresa *Torr International*. Este equipo cuenta con dos cátodos, alimentados por fuentes RF (*Radio Frequency*) y DC (*Direct current*) con el cual se han desarrollado los contactos frontal y trasero de la celda solar. Se debe mencionar que las propiedades de los materiales depositados por esta técnica no se han investigado a profundidad. Por consiguiente las celdas solares aquí desarrolladas son consideradas solo como prueba de concepto.

3.3.2.1 Contacto trasero mediante DC Sputtering

El DC (*Direct Current*) *Sputtering* es una técnica de depósito físico PVD (*Physical Vapor Deposition*) utilizada para el depósito de metales en película delgada dentro de una cámara al vacío. Esta técnica consiste en el bombardeo del *target* de Mo por un gas ionizado; esto provoca que los átomos del metal se desprendan en forma de vapor hacia el plasma. Cuando se lleva a cabo la condensación del vapor de Mo entonces ocurre el depósito de la película delgada sobre el sustrato. La mayor limitante de la técnica *DC Sputtering* se encuentra en el depósito de materiales dieléctricos o aislantes por ejemplo óxidos de metales como el ZnO que será utilizado en la celda solar como parte del contacto frontal.

A continuación se presenta la metodología para obtener el contacto trasero de Mo en dos capas de 500 nm cada una. La configuración bicapa ha sido reportada en literatura donde se han reportado películas con buena adhesión y resistividad eléctrica $2 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ [112].

- Realizar limpieza general dentro de la cámara de vacío del equipo: cámara, cátodos, *shutters*, etc. Cualquier resto de material podría afectar la calidad de la película.
- La presión de vacío inicial es 8.1×10^{-6} Torr, alcanzada durante 45 min.
- La primera capa de 500 nm de Mo se realiza a una presión de trabajo 2×10^{-3} Torr. Esta presión es controlada mediante un flujo continuo a 13 SSCM de Ar. El plasma se genera con la fuente DC a 200 W y 347 V. La tasa de depósito es 1.9 \AA s^{-1} .
- La segunda capa de 500 nm de Mo se obtiene al incrementar el flujo de Ar a 35 SSCM, esto significa una presión de trabajo de 5×10^{-3} Torr. Debido a este incremento de presión el potencial de la fuente disminuye a 252 V para mantener la potencia de 200 W. La tasa de depósito bajo estas condiciones es 1.6 \AA s^{-1} .

El proceso de depósito de Mo se lleva a cabo durante 2 h y la temperatura de los sustratos al finalizar el proceso ha sido 43°C . Los sustratos presentan buena adherencia al sustrato, pero existe la presencia de *pinholes* que reducen la calidad de la película. La caracterización eléctrica muestra una $\rho = 3.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$. Con estas películas de Mo se ha iniciado el desarrollo de las celdas solares ya que no se observa desprendimiento del contacto trasero al introducirlo en el baño químico de Ag-Sb-S. Sin embargo, debemos aclarar que existe la necesidad de solucionar el problema de *pinholes* y reducir su resistividad eléctrica hasta por un orden de magnitud.

Contacto frontal mediante RF Sputtering

La técnica RF (*Radio Frequency*) *Sputtering* se utiliza para el depósito de materiales dieléctricos. En RF se alterna el potencial eléctrico de la corriente aplicada al *target* para evitar la formación de un arco eléctrico desde el *target* hacia el plasma. Esta descarga podría comprometer la calidad de película y provocar la interrupción del proceso [113]. Esta técnica es aplicada para la formación de los contactos frontales ZnO/ZnO:Al de celdas solares.

A continuación se presentan las condiciones de depósito de cada una de las capas que conforman el contacto frontal:

- El depósito de ZnO se obtiene a partir de un *target* comercial Kurt J. Lesker. La presión de trabajo es 6×10^{-3} Torr producido por un flujo de Ar a 60 SCCM. Se utiliza una potencia de 180 W en la fuente RF con el cual se han obtenido 120 nm de espesor a una tasa de depósito de 2.4 \AA s^{-1} . La temperatura de los sustratos al finalizar el proceso es de 34°C .
- La capa de ZnO:Al se obtiene mediante un *target* comercial de la empresa Kurt J. Lesker ($\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 98/2 wt%, pureza 99.999%). La presión de trabajo 3×10^{-3} Torr con un flujo de Ar de 15 SCCM. Se utiliza una potencia de 100 W en la fuente RF para la formación del plasma y depósito de la película. En estas condiciones se obtiene un espesor de 360 nm de ZnO:Al con una tasa de 1.2 \AA s^{-1} .

El ZnO:Al es el material que ha presentado mayor dificultad al momento de ser acoplado en la celda solar. Las primeras películas de ZnO:Al fueron obtenidas por RF Sputtering a 280 W y 220 W. Una vez incorporadas estas películas se observó pérdida de V_{oc} en las celdas solares. La pérdida del efecto fotovoltaico es causado por penetración de ZnO:Al debido al exceso de potencia durante el depósito. Por lo tanto se realizaron depósitos a 150 W y 100 W. Es en estas dos condiciones que ha sido posible observar efecto fotovoltaico.

En la Fig. 3.12 se muestra el DRX en haz rasante $\delta = 1.5^\circ$ de ZnO con 120 nm de espesor depositada a 180 W y las películas delgadas ZnO:Al con 320 nm de espesor depositadas a 220 W y 280 W. Las tres muestras coinciden con la carta PDF # 79 0208 del mineral *Zincite* de estructura cristalina hexagonal y parámetro de red $a = b = 3.2648 \text{ \AA}$ y $c = 5.2194 \text{ \AA}$. Los picos de ZnO:Al depositado a 280 W se encuentran desplazados hacia la derecha respecto a los planos del PDF # 79 0208. Esta característica indica que a mayor potencia de depósito, las películas delgadas presentan esfuerzos internos en la red cristalina. Para las muestras ZnO:Al y ZnO depositadas a 220 W y 180 W respectivamente solo se observa la difracción de los picos (002) y (103).

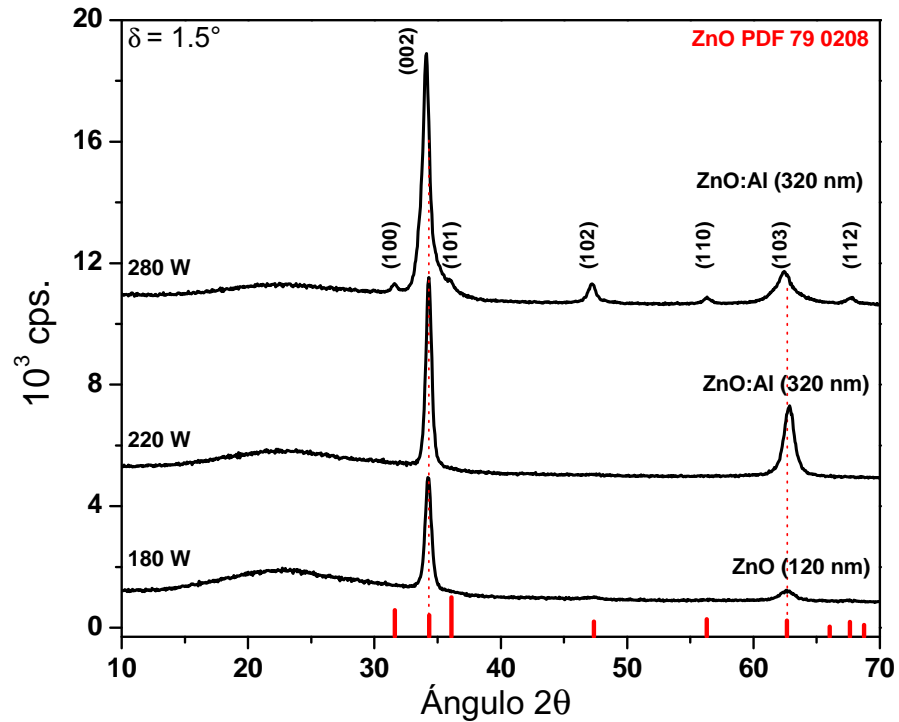


Figura 3.12: DRX en haz rasante ($\delta = 1.5^\circ$) de ZnO con 180 nm depositado a 180 W y ZnO:Al con 320 nm depositado a 220 W y 280 W en *RF Sputtering*

En la Fig.3.13 se muestran la caracterización de propiedades ópticas de ZnO y ZnO:Al depositadas por *RF Sputtering*. En la Fig.3.13(a) se presenta el comportamiento $T(h\nu)$ de las muestras. Se observa decaimiento de T para $h\nu > 3.2$ eV que indica que las muestras de ZnO absorben en la región ultravioleta (UV) del espectro electromagnético. La región visible (VIS) presenta una $T \approx 80\%$ mientras que la diferencia mas notable se encuentra en la región de infrarrojo cercano (NIR). En la región NIR se puede observar que $T(\text{ZnO})$ no tiene un decaimiento para $h\nu < 1.6$ eV mientras que las películas de ZnO:Al si las tienen. El decaimiento en $T(\text{ZnO} : \text{Al}) < 1.5$ eV es característico de los óxidos conductores transparentes (TCO) debido a una alta reflexión de la radiación infrarroja.

La Fig.3.13(b) muestra el coeficiente de absorción óptico de ZnO y ZnO:Al. Este comportamiento es característico de semiconductores con E_g de transición directa permitida, por lo que la E_g se encuentra muy cerca del inicio de absorción. De acuerdo a esta observación las brechas de energía son 3.22 eV, 3.32 eV y 3.38 eV para las películas delgadas ZnO-180 W, ZnO:Al-280 W y ZnO:Al-220 W respectivamente.

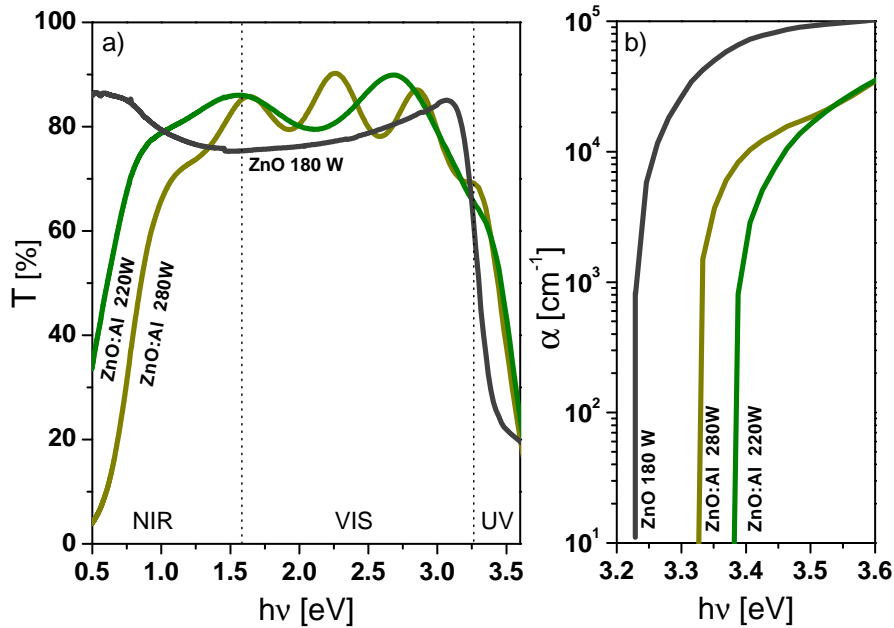


Figura 3.13: Propiedades ópticas de ZnO con 180 nm depositado a 180 W y ZnO:Al con 320 nm a 220 W y 280 W en *RF Sputtering*. a) Espectro de transmitancia. b) Coeficiente de absorción óptica

Caracterización de celda solar en configuración substrate

En la Tab.3.5 se muestra la caracterización de V_{oc} y J_{sc} bajo radiación solar de cuatro celdas solares con $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Las celdas se desarrollaron en configuración *substrate* con absorbedor AgSbS_2 y $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2/\text{AgSbS}_2$ de 1 μm de espesor. La solución sólida se obtuvo mediante tratamiento térmico con presencia de 1.6 mg, 2.9 mg y 5.3 mg de polvo de selenio a 250 °C y presión 1.6×10^{-2} Torr.

En las celdas solares se identifica pérdida de V_{oc} respecto al incremento de Se en la solución sólida, sin importar las condiciones de depósito del contacto frontal y la película AgSbS_2 (100 nm). Este comportamiento también se observa en celdas solares en configuración *superstrate* donde se ha sugerido que la pérdida de V_{oc} se debe a la difusión de Se hacia CdS. Sin embargo, en este experimento no existe difusión hacia CdS debido a la configuración *substrate* de la celda solar, por lo tanto la disminución de V_{oc} se debe a procesos de recombinación tanto en el bulto de la solución sólida como en la interfase absorbedor/C. En la Tab.3.5 se omiten valores de celdas solares con ZnO:Al depositados a 280 W y 220 W en *RF Sputtering* debido a que no presentan efecto fotovoltaico. Sin embargo, se puede observar que las celdas solares con película delgada de ZnO:Al depositado a 150 W y 100 W si muestran efecto fotovoltaico. Al analizar J_{sc} se puede observar que los electrodos con menor área $A = 1 \text{ cm}^2$ presentan mayor J_{sc} .

Tabla 3.5: Parámetros V_{oc} y J_{sc} de celdas solares en configuración *substrate* con absorbedor $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2 / \text{AgSbS}_2$. Se muestran resultados respecto a variación de selenio y deposito de ZnO/ZnO:Al.

Selenización	ZnO:Al	Área [cm ²]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]
0 mg Se	150 W	1.68	0.377	0.30	0.26	0.03
	100 W	1.08	0.418	0.66	0.29	0.08
1.6 mg Se	150 W	1.18	0.390	0.86	0.29	0.09
	100 W	1.47	0.366	0.38	0.28	0.04
2.9 mg Se	150 W	1.35	0.219	0.45		
	100 W	1.01	0.162	0.51		
5.3 mg Se	150 W	1.01	0.131	0.54		
	100 W	1.10	0.175	0.62		

En la Fig.3.14 se muestran caracterización de curva JV de celdas solares en configuración *substrate* con $FF = 0.29$ de la Tab.3.5. Esta característica fue obtenida cuando el absorbedor de la celda solar es AgSbS_2 con ZnO:Al depositado a 100 W y una solución solida $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ creada con 1.6 mg de Se y electrodo frontal ZnO:Al depositado a 150 W. Sin duda los parámetros de celda solar aun son limitados; esto se debe a que nos encontramos en la fase inicial del desarrollo de celdas en configuración *substrate* por lo que el logro en esta etapa ha sido obtener efecto fotovoltaico.

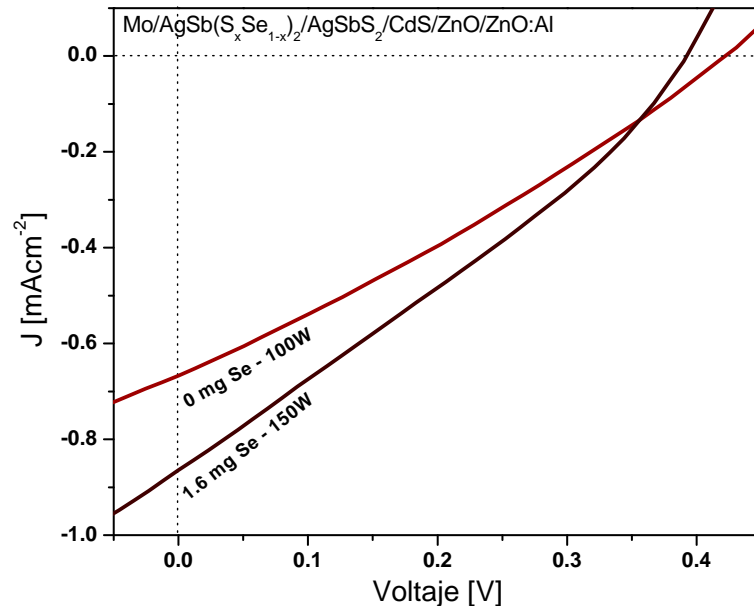


Figura 3.14: Curva JV de celdas solares en configuración *substrate* con $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ y ZnO:Al depositado a 100 W y 150 W.

3.4 CONCLUSIÓN

Se ha logrado obtener $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ al hornear películas delgadas de Ag-Sb-S (700 nm) en presencia de una película delgada de selenio (150 °C, 200 Torr) y con polvo de selenio elemental (250 °C, 1.6×10^{-2} Torr). Al hornear con polvo de selenio se observó pérdida de más del 40 % de espesor de la película delgada debido a la presión utilizada. Por lo tanto se recomienda mantener la misma temperatura y aumentar la presión de vacío para evitar la pérdida de material.

La solución sólida $\text{AgSbS}_{1.3}\text{Se}_{0.7}$ obtenida al hornear Ag-Sb-S(700 nm) con una película de Se presenta una E_g de 1.47 eV deseable para su aplicación en celdas solares de heterounión. Sin embargo, su $\Delta\sigma$ es de tan solo $1.6 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, el cual debe ser mejorado hasta por tres ordenes de magnitud. Con esta solución sólida se logro desarrollar una celda solar en configuración *superstrate* de $\eta = 0.65\%$ la cual presenta $V_{oc} = 0.527\text{ V}$, $J_{sc} = 2.07\text{ mA/cm}^2$ y $FF = 0.6$. Además, la curva JV en oscuridad nos ha permitido identificar $J_0 = 5.4 \times 10^{-7}\text{ mA/cm}^2$ y un factor de diodo $n = 1.35$.

Respecto al proceso de selenización de Ag-Sb-S (700 nm) con polvo de selenio las películas delgadas horneadas con 2.2 mg de polvo de selenio presentan $E_g = 1.63\text{ eV}$ y $\Delta\sigma = 4 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Sin embargo, al ser aplicada en celda solar TCO/CdS/AgSb($\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ /C se pierde por completo el efecto fotovoltaico, debido la pérdida de espesor y difusión de selenio hacia CdS. Para solventar este problema se introduce una película delgada de AgSbS_2 (100 nm) horneada a 280 °C, 10 Torr sobre CdS la cual previene la difusión de selenio y evita la pérdida de efecto fotovoltaico.

Las películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ horneadas con 2.1 mg de selenio se pudieron colocar en una celda solar de configuración *superstrate* al utilizar un absorbedor con la siguiente configuración $\text{AgSbS}_2/\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2/\text{AgSbS}_2$ siendo 100 nm el espesor de AgSbS_2 . Esta configuración permite obtener $\eta = 0.47\%$, $V_{oc} = 0.510\text{ V}$, $J_{sc} = 1.58\text{ mA/cm}^2$ y $FF = 0.58$ medidos bajo una fuente de tungsteno-halógeno. Al analizar las celdas solares horneadas con polvo de selenio se puede concluir que la pérdida de V_{oc} se debe a la presencia de Se tanto en la interfase con CdS como en el contacto trasero.

Fue posible demostrar efecto fotovoltaico de celdas solares en configuración *substrate* con $\eta < 0.1\%$. Este desarrollo ha permitido reportar por primera vez en el grupo Nair las condiciones de deposito del contacto trasero de Mo mediante *DC-Sputtering* y el contacto frontal ZnO/ZnO:Al mediante *RF-Sputtering* con el equipo UNAM-Compact Research Coater System CRC622 de la empresa Torr International.

El desarrollo de celdas solares en configuración *substrate* tiene como objetivo evitar la pérdida de V_{oc} debido a la difusión de selenio hacia CdS en celdas TCO/CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂/C. Sin embargo, la pérdida de V_{oc} se presenta al aumentar la cantidad de Se en celdas Mo/AgSb(S_xSe_{1-x})₂/AgSbS₂/CdS/ZnO/ZnO:Al. Por lo que, podemos asumir que la pérdida de V_{oc} también se debe a procesos de recombinación llevados tanto en el bulto del material como cerca del contacto trasero de carbon.

ANÁLISIS DE HETEROUNIÓN: CdS/Absorbedor

El objetivo del presente capítulo es mostrar el diseño de celdas solares de heterounión del tipo **CdS/Absorbedor**. Se obtendrá el voltaje interno de la heterounión (V_{bi}), el ancho de la zona de agotamiento (W) y la densidad de corriente máxima que será posible fotogenerar (J_L) con el material absorbedor. Para finalizar se realiza la simulación de celdas solares con calcogenuros de antimonio-plata en configuración *superstrate* y *substrate* mediante el software SCAPS-1D (*Solar cell capacitance simulator in one dimension*). Como resultado de la simulación se mostrarán diagramas de bandas de energía, curva JV y espectros de EQE respecto a la variación de espesor del material absorbedor.

Con la información obtenida en este capítulo será posible proponer heterouniones que presenten características de celdas solares de alta eficiencia como CdTe y CIGS: $V_{oc} > 600$ mV y $J_{sc} > 30$ mA/cm².

4.1 ANCHO DE LA ZONA DE AGOTAMIENTO: W

El ancho de la zona de agotamiento para una heterounión se muestra en la Ec.4.1. Esta ecuación se puede derivar al resolver la ecuación de *Poisson* para una aproximación de homounión-np abrupta [114]. Una de las condiciones que se debe cumplir para realizar la aproximación es que el potencial eléctrico ($\psi(x)$) sea continuo en la interfase de la heterounión. Para obtener esta función continua dentro del campo eléctrico, es necesario utilizar como condición de frontera en ($x = 0$) la continuidad de desplazamiento eléctrico: $\epsilon_n \bar{E}_n = \epsilon_p \bar{E}_p$.

Los valores x_n y x_p son el ancho de la zona de agotamiento en el material tipo-n y material tipo-p respectivamente, ver Eq.4.2.

$$W = x_n + x_p \quad (4.1)$$

$$x_n = \sqrt{\frac{2\epsilon_n\epsilon_p N_A (V_{bi} - V)}{qN_D(\epsilon_n N_D + \epsilon_p N_A)}} \quad x_p = \sqrt{\frac{2\epsilon_n\epsilon_p N_D (V_{bi} - V)}{qN_A(\epsilon_n N_D + \epsilon_p N_A)}} \quad (4.2)$$

4.2 POTENCIAL INTERNO DE LA HETEROUNIÓN: V_{bi}

En la Eq.4.2 podemos observar que la zona de agotamiento depende de V_{bi} y la densidad de defectos ionizados (N_D , N_A). Además, el valor de V_{bi} se puede obtener mediante la Ec.4.3 como la diferencia de funciones de trabajo entre los dos semiconductores.

$$qV_{bi} = \phi_p - \phi_n \quad (4.3)$$

Al observar la definición de función de trabajo en la Ec.4.4, nos damos cuenta que es posible calcular V_{bi} mediante los valores de brecha de energía del semiconductor tipo-n ($E_{g(n)}$) y tipo-p ($E_{g(p)}$), nivel de Fermi y la afinidad electrónica (χ) correspondiente.

$$\phi_n = \chi_n + E_{g(n)} - E_{f(n)} \quad \phi_p = \chi_p + E_{g(p)} - E_{f(p)} \quad (4.4)$$

El nivel de energía de Fermi para el semiconductor tipo-n ($E_{f(n)}$) y tipo-p ($E_{f(p)}$) se calcula a $T = 300$ K, ver Ec.4.5. Esto quiere decir que la energía térmica $k_bT/q = 0.026$ eV es suficiente para ionizar los defectos puntuales del semiconductor a temperatura ambiente.

$$\begin{aligned} E_{f(n)} &= \frac{E_{g(n)}}{2} + \frac{k_bT}{q} \ln \left(\frac{n_{no}}{n_{i(n)}} \right) && \text{Semiconductor tipo-n} \\ E_{f(p)} &= \frac{E_{g(p)}}{2} - \frac{k_bT}{q} \ln \left(\frac{p_{po}}{n_{i(p)}} \right) && \text{Semiconductor tipo-p} \end{aligned} \quad (4.5)$$

La Ec.4.6 presenta la posibilidad de obtener V_{bi} al utilizar el valor de ΔE_c , este parámetro se puede obtener experimentalmente mediante espectroscopia de fotoemisión interna (*internal photoemission yield spectroscopy*) o indirectamente al medir ΔE_v con la técnica espectroscopia de fotoemisión externa (*external photoemission spectroscopy*) [115].

$$qV_{bi} = \Delta E_c + \frac{E_{g(p)} - E_{g(n)}}{2} + \frac{k_bT}{q} \ln \left(\frac{p_{po} n_{no}}{n_{i(p)} n_{i(n)}} \right) \quad (4.6)$$

Es importante observar que si se tratase de una homounión la Ec.4.6 tiende a la definición conocida, Ec. 4.7. Esta ecuación se obtiene debido a la diferencia de niveles de Fermi y por lo tanto solo depende de la densidad de portadores de carga mayoritarios n_{no} , p_{po} e intrínsecos n_i generados a temperatura ambiente.

$$qV_{bi} = \frac{k_bT}{q} \ln \left(\frac{p_{po} n_{no}}{n_i^2} \right) \quad (4.7)$$

Por lo tanto podemos concluir que el V_{bi} de la heterounión depende de forma directa de la discontinuidad entre bandas de conducción. Además, se puede observar que ΔE_c debe tender a cero para reducir o eliminar la barrera de potencial en la interfase principal de la heterounión, por lo tanto para lograr $\Delta E_c = 0$ es necesario utilizar materiales con χ en la interfase principal que genera el campo eléctrico interno.

4.3 HETEROUNIÓN EN EQUILIBRIO (OBSCURIDAD).

En esta sección obtendremos el cálculo teórico de V_{bi} y W para la heterounión $\text{CdS}/\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ mediante la Ec.4.6 y Ec.4.1 respectivamente. Los parámetros necesarios sobre propiedades de materiales ternarios AgSbS_2 , AgSbSe_2 y solución sólida $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ se tomarán de reportes publicados en literatura [67, 64].

Para obtener el V_{bi} de la heterounión $\text{CdS}/\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ es necesario conocer la diferencia de energía entre bandas de conducción de acuerdo a la Ec.4.6. Sin embargo, si no contamos con la información experimental de ΔE_c es necesario aproximarla mediante $\Delta E_c = \Delta\chi$ de los materiales de interés con la Ec.4.8.

$$\chi = EN_{comp} - \frac{E_g}{2} \quad (4.8)$$

En la Ec.4.8 se introduce el término EN_{comp} el cual se define como la electronegatividad de un compuesto binario (A_xB_y) o ternario ($A_xB_yC_z$). Este término se define en la Ec.4.9 como el promedio geométrico de las electronegatividades de cada elemento que lo constituye [116]. A su vez la electronegatividad de cada elemento (EN_A) la define Mulliken [117] como el promedio de la energía de ionización (EI) y su afinidad electrónica (AE), ver Ec.4.10

$$EN_{comp}(A_xB_yC_z) = \sqrt[x+y+z]{(EN_A)^x(EN_B)^y(EN_C)^z} \quad (4.9)$$

$$EN_A = \frac{EI + AE}{2} \quad (4.10)$$

En la Tab.4.1 se muestra EN_A de algunos elementos respecto a la Ec.4.10. Los valores de EI corresponden a la ionización del átomo neutro y los valores de AE son la diferencia de energía entre el estado basal (*ground state*) del átomo neutro y la energía del estado basal de su correspondiente ion negativo [118]. En la Tab.4.2 se encuentra el cálculo de EN_{comp} y χ de los compuestos AgSbS_2 , AgSbSe_2 , Ag_3SbS_3 , Sb_2S_3 y la solución sólida $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ de acuerdo a la Ec.4.9 y Ec.4.8.

Tabla 4.1: Cálculo de electronegatividad de elementos de interés mediante la Ec.4.10. Datos de EI y AE tomados de literatura [118].

N. Atómico	Elemento	Símbolo	EI [eV]	AE [eV]	EN_A [eV]
16	Azufre	S	10.360	2.077	6.218
29	Cobre	Cu	7.726	1.235	4.480
34	Selenio	Se	9.752	2.020	5.886
47	Plata	Ag	7.576	1.302	4.439
50	Estaño	Sn	7.344	1.112	4.228
51	Antimonio	Sb	8.608	1.046	4.827

En la Tab.4.2 se muestra el valor de ΔE_c para heterouniones del tipo CdS/Absorbedor con $\chi = 4.5$ eV característico de un CdS activado y $\chi = 4.0$ eV para CdS no activado [119], ver descripción del proceso de activación de CdS en la sección 1.5.1. Los valores de ΔE_c para la heterounión con CdS activado son mas atractivos ya que representan una barrera de menor potencial para electrones en la banda de conducción.

Tabla 4.2: Cálculo de EN_{comp} y χ para calcogenuros de antimonio-plata. ΔE_c de heterounión CdS/Absorbedor. $\chi_n = 4.5$ eV para CdS activado y $\chi_n = 4.0$ eV para CdS no activado.

Material	E_g [eV]	EN_{comp} [eV]	χ_p [eV]	$\Delta E_c(\chi_p - 4.0)$ [eV]	$\Delta E_c(\chi_p - 4.5)$ [eV]
AgSbSe ₂	1.0 [64]	5.220	4.72	0.72	0.22
AgSbS _{1.25} Se _{0.75}	1.42 [64]	5.310	4.61	0.61	0.11
AgSbS ₂	1.79 [67]	5.365	4.47	0.47	-0.03
Sb ₂ S ₃	1.88 [35]	5.619	4.68	0.68	0.18
Ag ₃ SbS ₃	1.93 [35]	5.190	4.22	0.22	-0.28

La Ec.4.6 nos muestra que el V_{bi} de la heterounión depende de la densidad de portadores mayoritarios e intrínsecos de cada material involucrado. El valor de n_i se puede obtener mediante la Ec.4.11. En esta ecuación es necesario identificar la densidad efectiva de estados disponibles en la banda de conducción (N_c) y banda de valencia (N_v) para cada semiconductor.

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_b T}\right) \quad (4.11)$$

Para entender la importancia de N_v y N_c se muestra en la Ec.4.12 la densidad de electrones en la banda de conducción (n_{no}) y de huecos en la banda de valencia (p_{po}) para semiconductores no degenerados.

En esta ecuación se puede observar que $n_{no} < N_c$ y $p_{po} < N_v$; esta condición se logra siempre y cuando el nivel de Fermi se encuentre a más de $3k_bT$ (energía térmica) bajo el nivel E_c o sobre el nivel de E_v .

$$\begin{aligned} n_{no} &= N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_{f(n)}}{k_b T}\right) \\ p_{po} &= N_v \exp\left(-\frac{E_{f(p)} - E_v}{k_b T}\right) \end{aligned} \quad (4.12)$$

La densidad efectiva de estados se muestra en la Ec.4.13 donde m_{de} es la masa efectiva de electrones de la densidad de estados en la banda de conducción y m_{dh} la masa efectiva de huecos en la banda de valencia. La constante de Planck $h = 6.62607 \times 10^{-34}$ Js y M_c el número de mínimos de banda de conducción.

$$\begin{aligned} N_c &= 2 \left(\frac{2\pi m_{de} k_b T}{h^2}\right)^{3/2} M_c \\ N_v &= 2 \left(\frac{2\pi m_{dh} k_b T}{h^2}\right)^{3/2} \end{aligned} \quad (4.13)$$

La masa efectiva de densidad de estados para electrones en la banda de conducción se calcula mediante Ec.4.14. En esta ecuación m_x^* , m_y^* y m_z^* son las masas a lo largo de los ejes principales del elipsoide de energía. Por ejemplo para Silicio $m_{de} = (m_l^* m_t^{*2})^{1/3}$ [120].

$$m_{de} = (m_x^* m_y^* m_z^*)^{1/3} \quad (4.14)$$

La Ec.4.15 muestra el cálculo de la masa efectiva de densidad de estados en la banda de valencia, m_{lh}^* es la masa de huecos ligeros (*light holes*) y m_{hh}^* la masa de huecos pesados (*heavy holes*).

$$m_{dh} = \left(m_{lh}^{*3/2} + m_{hh}^{*3/2}\right)^{2/3} \quad (4.15)$$

En la Fig.4.3 se muestra a n_i obtenido mediante la ecuación Ec.4.11 para semiconductores que conforman la heterounión CdS/Absorbedor. Los cálculos de n_i se obtuvieron para $256 \text{ K} < T < 556 \text{ K}$. Los valores N_v , N_c y n_i de la Tab.4.3 son calculados específicamente a temperatura ambiente (300 K), para coincidir con la condición estándar de caracterización de celdas solares.

Los valores N_c y N_v de la Tab.4.3 nos indica la densidad de portadores libres que pueden existir en banda de conducción y banda

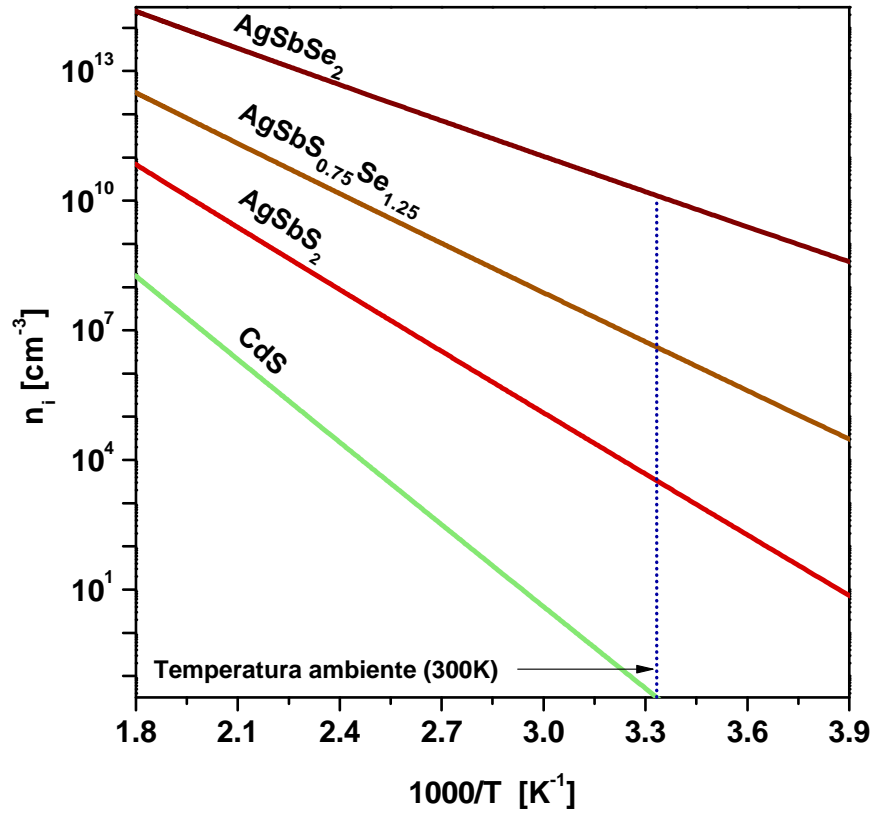


Figura 4.1: Densidad de portadores intrínsecos n_i de calcogenuros de antimonio-plata y CdS calculados a $T = 300\text{ K}$.

valencia. Este valor nos muestra una aproximación para los calcogenuros de antimonio-plata debido a que los valores de m_{de} y m_{dh} se han propuesto cuidando de no sobrepasar los valores publicados para Si y CdTe. El valor real de masas efectivas es posible obtenerlo de forma experimental mediante resonancia de ciclotrón [121]. m_0 es la masa del electrón libre en reposo.

Para el cálculo de V_{bi} de una heterounión en equilibrio (obscuridad) es necesario proponer valores de n_{no} y p_{po} razonables, por lo tanto en la Tab.4.4 se realiza el cálculo de portadores mayoritarios al utilizar valores experimentales de conductividad eléctrica en obscuridad (σ_{DARK}), ver Ec.4.16. La densidad de portadores mayoritarios n_n y p_p bajo iluminación será mayor hasta por ordenes de magnitud debido a que los semiconductores CdS y calcogenuros de antimonio-plata son materiales fotoconductoros.

$$\begin{aligned}\sigma_{n(\text{dark})} &= q(\mu_n n_{no} + \mu_p p_{no}) \\ \sigma_{p(\text{dark})} &= q(\mu_p p_{po} + \mu_n n_{po})\end{aligned}\tag{4.16}$$

Tabla 4.3: Cálculo de densidad de portadores intrínsecos (n_i) a $T = 300$ K de calcogenuros de antimonio-plata. Se incluyen valores de Si y CdTe para mostrar la veracidad del cálculo realizado.

Material	E_g [eV]	$\frac{m_{de}}{m_0}$	$\frac{m_{dh}}{m_0}$	N_c [cm^{-3}]	N_v [cm^{-3}]	n_i [cm^{-3}]
Si	1.12	0.33	0.55	2.8×10^{19}	1.0×10^{19}	6.1×10^9
CdTe	1.45	0.096	0.84	7.4×10^{17}	1.9×10^{19}	2.5×10^6
CdS	2.42	0.25	0.70	3.1×10^{18}	1.4×10^{19}	3.2×10^{-2}
AgSbSe ₂	1.0	0.09	0.74	6.77×10^{17}	1.60×10^{19}	1.31×10^{10}
AgSbS _{1.25} Se _{0.75}	1.42	0.10	0.71	7.93×10^{17}	1.50×10^{19}	4.07×10^6
AgSbS ₂	1.79	0.11	0.68	1.04×10^{18}	1.31×10^{19}	3.30×10^3
Sb ₂ S ₃	1.88	0.12	0.65	9.15×10^{17}	1.40×10^{19}	5.98×10^2
Ag ₃ SbS ₃	1.93	0.15	0.62	1.46×10^{18}	1.22×10^{19}	2.59×10^2

* Los valores de masa efectiva m_{de} y m_{dh} para calcogenuros de antimonio plata son una aproximación propuesta en el presente trabajo de tesis.

En la Tab.4.4 se ha considerado utilizar el valor de movilidad correspondiente a un material policristalino. Esto significa proponer un valor de hasta dos ordenes de magnitud menor a lo reportado para semiconductores monocristalinos. Al comparar los valores CdS se puede observar que existe una diferencia de siete ordenes de magnitud entre la densidad de electrones en obscuridad (n_{no}) y bajo iluminación (n_n). Esta diferencia nos arroja la pregunta ¿Cual es valor de densidad de portadores mayoritarios que se debe utilizar para calcular el potencial interno de la heterounión?. La respuesta la obtendremos al apegarnos al termino **heterounión en equilibrio** que se refiere a una heterounión que no se encuentre bajo excitación externa (iluminación o voltaje aplicado) a excepción de la temperatura ($T = 300$ K) [122].

Tabla 4.4: Cálculo de densidad de portadores mayoritarios para la condición de obscuridad (n_{no} , p_{po}) e iluminación (n_n , p_p) a 1000 Wm^{-2} .

Material	σ_{dark} [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	σ_{light} [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	μ_n, μ_p [cm^2/Vs]	n_{no}, p_{po} [cm^{-3}]	n_n, p_p [cm^{-3}]
CdS	1.5×10^{-8}	3.5×10^{-1}	[123] 5	1.87×10^{10}	4.37×10^{17}
AgSbSe ₂	9.4×10^{-1}	1.1	[64] 33	1.8×10^{17}	2.0×10^{17}
AgSbS _{1.25} Se _{0.75}	1.4×10^{-1}	2.0×10^{-1}	[64] 180	4.8×10^{15}	7.1×10^{15}
AgSbS ₂	8.4×10^{-7}	1.6×10^{-5}	[67] 0.05	1.0×10^{14}	2.0×10^{15}
Sb ₂ S ₃	6.0×10^{-9}	6.0×10^{-8}	[54] 0.01	3.9×10^{12}	3.7×10^{13}
Ag ₃ SbS ₃ *	1.0×10^{-6}	4.5×10^{-6}	0.03	2.1×10^{14}	9.4×10^{14}

* Se propone un valor de fotoconductividad para Ag₃SbS₃ similar a AgSbS₂.

En la Fig.4.2 se muestra el diagrama de bandas en equilibrio (obscuridad) para la heterounión CdS/AgSbS₂. En este diagrama se puede apreciar que la zona de agotamiento de la heterounión se orienta hacia el material tipo-n debido a que $n_{no} \ll p_{po}$. El cálculo de ancho de la zona de agotamiento (W) se realiza mediante la Ec.4.2 y se utiliza $\epsilon_n/\epsilon_o = 8.73$ para CdS [35], $\epsilon_p/\epsilon_o = 26$ para AgSbS₂ [124] y la permitividad del vacío $\epsilon_o = 8.8541 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$.

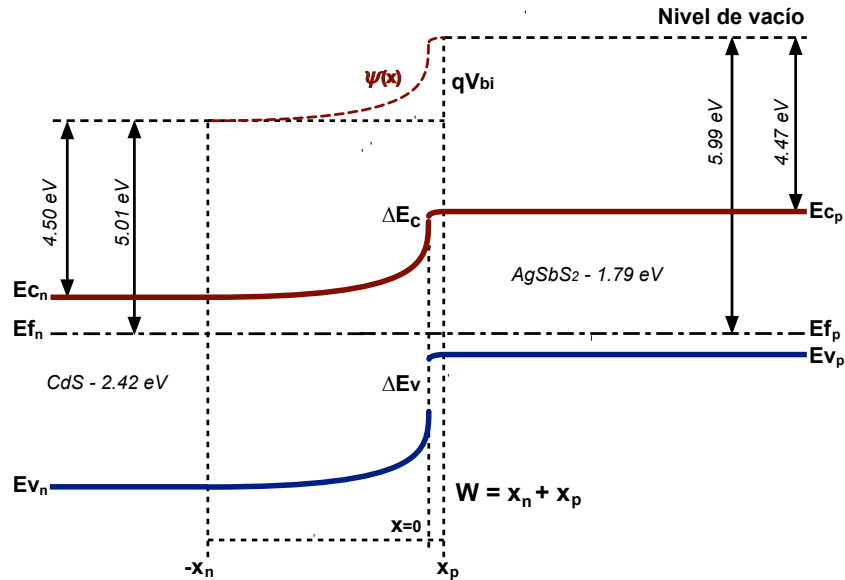


Figura 4.2: Diagrama de energía de heterounión CdS/AgSbS₂ en equilibrio. La zona de agotamiento presenta $V_{bi} = 0.983 \text{ V}$ y se encuentra dominada por CdS, $x_n = 224 \mu\text{m}$ y $x_p = 40 \text{ nm}$.

La importancia de mostrar el diagrama de bandas en equilibrio es para comprender que la densidad de corriente de diodo en oscuridad ($J_{o(\text{DARK})}$) es diferente a la densidad de corriente de diodo en iluminación ($J_{o(\text{LIGHT})}$). Por lo tanto se debe tener cuidado al analizar e interpretar el comportamiento JV de la celda solar. Los valores de ancho de zona de agotamiento y potencial interno para heterounión en equilibrio CdS/Absorbedor se presentan en la Tab.4.5. Adicionalmente, se presenta $E_{f(p)}$ y ΔE_v calculados a partir de la Ec.4.5 y Ec.1.3 respectivamente.

En la Tab.4.5 se puede observar $x_p = 40 \text{ nm}$ y $x_n = 225 \mu\text{m}$ para la heterounión CdS/AgSbS₂. Estos valores no se acoplan a la realidad ya que las celdas solares de calcogenuros utilizan como máximo 200 nm de espesor para CdS, ver sección 1.5. Por lo tanto, si utilizamos la relación de carga neta de la Ec.4.17 y consideramos que la zona de agotamiento cubre todo el espesor de CdS ($d = 100 \text{ nm}$ con $n_{no} = 1.87 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) entonces podremos encontrar x_p de AgSbS₂.

$$n_{no}x_n = p_{po}x_p \tag{4.17}$$

Tabla 4.5: Cálculo de voltaje interno (V_{bi}) y ancho de zona de agotamiento (W) de la heterounión en equilibrio (Obscuridad): CdS/Absorbedor

Absorbedor	ϵ_p/ϵ_o	$E_{f(p)}$ [eV]	ΔE_v [eV]	V_{bi} [V]	x_n [μm]	x_p [μm]
AgSbSe ₂	15 [73]	0.074	1.20	0.636	181	2×10^{-5}
AgSbS _{1.25} Se _{0.75}	20	0.170	0.89	0.850	209	8×10^{-4}
AgSbS ₂	26 [124]	0.270	0.66	0.980	225	4×10^{-2}
Sb ₂ S ₃	22 [35]	0.355	0.36	1.194	248	1.19
Ag ₃ SbS ₃	21 [35]	0.256	0.77	0.884	214	2×10^{-2}

Se utiliza $n_{no} = 1.87 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ de CdS tomado de la Tab.4.4 para el cálculo de V_{bi} , x_n y x_p .

Al despejar x_p de la Ec.4.17 y considerar una densidad de portadores generados mediante energía térmica $p_{po} = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ para AgSbS₂ obtenemos $x_p = 0.02 \text{ nm}$. Este valor, cubre un espesor mínimo del material tipo-p y por lo tanto la configuración no es adecuada para desarrollar celdas solares.

Sin embargo, cuando los materiales de la heterounión CdS/AgSbS₂ se encuentren iluminados, el CdS aumenta su densidad de portadores de carga mayoritarios hasta $n_n = 4.37 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, ver Tab.4.4. Por lo tanto de acuerdo a la Ec.4.17 la zona de agotamiento pasa a ser dominada por el material tipo-p. La reorganización de W hacia AgSbS₂ se debe a la fotogeneración y recombinación de portadores de carga. Este comportamiento bajo iluminación de la heterounión se analizará en la siguiente sección denominado heterounión en estado estacionario (bajo iluminación).

4.4 HETEROUNIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO (ILUMINACIÓN)

Al analizar la heterounión bajo iluminación es necesario apegarnos a la definición **heterounión en estado estacionario**, este termino se refiere a una heterounión que se encuentra bajo excitación externa (iluminación o potencial eléctrico aplicado). Durante el estado estacionario, los procesos llevados a cabo dentro del dispositivo o material se encuentran balanceados. Tal es el caso de la fotogeneración y recombinación constante de pares electrón-hueco [122].

4.4.1 Fotogeneración de portadores de carga

Un semiconductor en equilibrio experimenta generación de pares electrón hueco mediante energía térmica ($g(T)$); este parámetro es balanceado por la recombinación a la misma temperatura, ver Ec.4.18. Donde a_r es la constante de proporcionalidad que depende del mecanismo de recombinación presente.

$$g(T) = a_r n_i^2 = a_r (n_{po} p_{po}) \quad (4.18)$$

Al aplicar iluminación sobre la heterounión se produce una tasa de fotogeneración de pares electrones-hueco el cual será sumado a los portadores de carga generados mediante energía térmica ($g(T) + g_{(op)}$). Este proceso incrementa la densidad de portadores llevándolos a la condición denominada **estado estacionario**. En la Ec.4.19 se muestra el balance entre la generación y recombinación en función de la densidad de portadores de carga en equilibrio para un semiconductor tipo-p (n_{po}, p_{po}) y su exceso de portadores de carga (δ_n, δ_p).

$$g(T) + g_{(op)} = a_r (n_{po} + \delta_n) (p_{po} + \delta_p) \quad (4.19)$$

Al considerar un estado estacionario donde existe recombinación de portadores de carga en ausencia de trampas es posible suponer $\delta_n = \delta_p$ por lo tanto podemos reescribir la ecuación, ver Ec.4.20.

$$g(T) + g_{(op)} = a_r (n_{po} p_{po}) + a_r \left[(n_{po} + p_{po}) \delta_p + \delta_p^2 \right] \quad (4.20)$$

De la Ec.4.20 se observa que el termino $a_r (n_{po} p_{po})$ es la generación térmica de portadores de carga y por lo tanto el segundo termino corresponde a al proceso de fotogeneración, ver Ec.4.21.

$$g_{(op)} = a_r \left[(n_{po} + p_{po}) \delta_p + \delta_p^2 \right] \quad (4.21)$$

En literatura se menciona que es posible prescindir del termino cuadrático (δ_p^2) de la Ec.4.21 al considerar una excitación luminosa de baja potencia (*low level excitation*) durante el experimento de fotoconductividad [122]. Al aplicar esta condición la $g_{(op)}$ se puede reducir e igualar a δ_p / τ , ver Ec.4.22

$$g_{(op)} = a_r (n_{po} + p_{po}) \delta_p = \frac{\delta_p}{\tau} \quad (4.22)$$

El termino (τ) que aparece en la Ec.4.22 es el tiempo de vida de portadores de carga; este parámetro es calculado respecto al decaimiento de los portadores de carga minoritarios. Por lo tanto para un semiconductor tipo-p el tiempo de vida de electrones es $\tau_n = (a_r p_{po})^{-1}$ y para el caso de un semiconductor tipo-n el tiempo de vida de huecos es $\tau_p = (a_r n_{no})^{-1}$.

En caso de que la recombinación de portadores de carga sea directa (sin trampas), se puede considerar $\tau_n = \tau_p$. Por lo tanto es posible calcular el producto ($\mu\tau$) de un semiconductor mediante la diferencia de conductividad eléctrica en iluminación y oscuridad, ver Ec.4.23. Los valores presentados en la Tab.4.4 no son adecuados para el cálculo del producto ($\mu\tau$) debido a la intensidad de iluminación utilizada.

$$\begin{aligned}\Delta\sigma &= \sigma_{light} - \sigma_{dark} \\ &= q\mu_p\delta_p \\ &= qg_{(op)}(\mu\tau)\end{aligned}\tag{4.23}$$

4.4.2 Cuasi niveles de Fermi

Para poder representar en un diagrama de bandas la concentración de portadores de carga de un semiconductor iluminado se introduce el termino **cuasi niveles de Fermi**; este termino es necesario debido al exceso de cargas fotogeneradas ($\delta_n = \delta_p$). Por lo tanto cada semiconductor estará representado por un par de cuasi niveles de Fermi ($f_{e(n)}$ y $f_{e(p)}$). En la Ec.4.24 se muestran los cuasi niveles de Fermi de un semiconductor tipo-p.

$$\begin{aligned}f_{e(p)} &= \frac{E_{g(p)}}{2} - \frac{k_b T}{q} \ln \left[\frac{(p_{po} + \delta_p)}{n_{i(n)}} \right] \\ f_{e(n)} &= \frac{E_{g(p)}}{2} + \frac{k_b T}{q} \ln \left[\frac{(n_{po} + \delta_n)}{n_{i(p)}} \right]\end{aligned}\tag{4.24}$$

En la Ec.4.24 podemos utilizar los valores obtenidos en la Tab.4.4 donde $p_p = p_{po} + \delta_p$ y el termino n_{po} puede ser omitido ya que $\delta_n \gg n_{po}$. Con esta información se calculan los cuasi niveles de Fermi, V_{bi} y W de los semiconductores involucrados en este estudio. Ver Tab.4.6.

Con los datos obtenidos de cuasi niveles de Fermi de la Tab.4.6 podemos representar el diagrama de bandas para CdS y AgSbS₂ en la Fig.4.3. Cuando la heterounión de la celda solar CdS/AgSbS₂ se encuentra iluminada, la zona de agotamiento se amplía hacia AgSbS₂ con $x_p = 1456$ nm. Además, al mantener la heterounión aislada y bajo

Tabla 4.6: Cálculo de voltaje interno ($V_{bi} = V_{bn} + V_{bp}$) y ancho de la zona de agotamiento ($W = x_n + x_p$) de heterounión CdS/Absorbedor en estado estable (Iluminación).

Absorbedor	$\delta_p = \delta_n$ [cm ⁻³]	$f_{e(n)}$ [eV]	$f_{e(p)}$ [eV]	V_{bn} [mV]	V_{bp} [mV]	x_n [nm]	x_p [nm]
CdS	4.37×10^{17}	2.35	0.064	-	-	-	-
AgSbSe ₂	2.0×10^{16}	0.87	0.069	474	603	32	71
AgSbS _{1.25} Se _{0.75}	2.3×10^{15}	1.23	0.157	46	1252	10	625
AgSbS ₂	1.9×10^{15}	1.60	0.190	20	1475	7	1456
Sb ₂ S ₃	3.3×10^{13}	1.58	0.294	0.4	1691	1	10542
Ag ₃ SbS ₃	7.3×10^{14}	1.71	0.213	7	1354	4	1829

iluminación (sin flujo de corriente), los portadores de carga fotogenerados se acumulan en las terminales de la celda solar. Esta acumulación de cargas provoca la formación de un potencial el cual reduce tanto el campo eléctrico interno como el ancho de la zona de agotamiento. A esta condición se le conoce como el potencial de circuito abierto de la celda solar (V_{oc}).

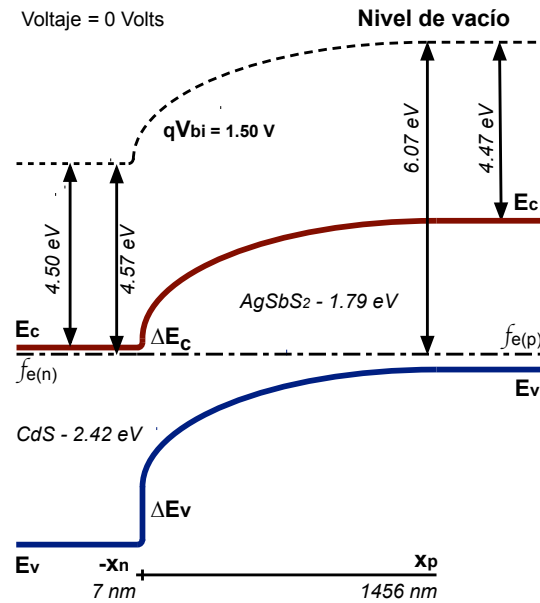


Figura 4.3: Diagrama de bandas de celda solar CdS/AgSbS₂ en estado estacionario. $V_{bi} = 1.5$ V, $x_n = 7$ nm y $x_p = 1456$ nm.

En la Fig.4.4 se muestra el comportamiento del diagrama de bandas de energía de la heterounión CdS/AgSbS₂ al considerar $V_{oc} = 0.620$ V [67]. De acuerdo a literatura, los cuasi niveles de Fermi $f_{e(n)}$ se alinean y la magnitud de V_{oc} se representa como la diferencia de cuasi niveles de Fermi del material absorbedor: $qV_{oc} = f_{e(p)} - f_{e(n)}$ [125].

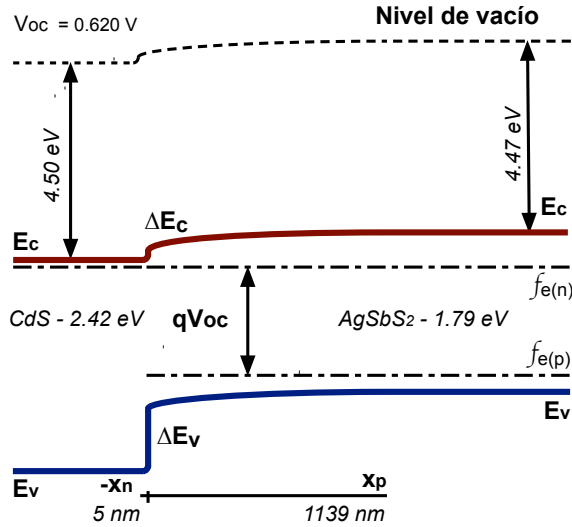


Figura 4.4: Diagrama de bandas de energía CdS/AgSbS₂ en estado estacionario, condición de voltaje en circuito abierto $V_{oc} = 0.620$ V.

4.5 LONGITUD DE DIFUSIÓN DE ELECTRONES: L_n

La longitud de difusión de portadores minoritarios (L_n) es la distancia que puede recorrer un electrón fotogenerado fuera de la zona de agotamiento (QNR - Quasi Neutral Region) antes ser recombinado. En la Ec.4.25 se muestra L_n para un material tipo-p, este parámetro depende del coeficiente de difusión de electrones ($D_n = \frac{k_b T}{q} \mu_n$) y su tiempo de vida (τ_n).

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \tag{4.25}$$

Al conocer L_n es posible definir la longitud de recolección de electrones (L_c) como $x_p + L_n$, esto quiere decir que los pares electron-hueco generados dentro de L_c tendrán mayor probabilidad de ser colectados. De esta manera es posible conocer el espesor deseable de la capa absorbadora. En la Tab.4.7 se presenta el cálculo de L_n para los calcogenuros de antimonio-plata evaluados en este trabajo. El valor de μ_n se considera igual a $3\mu_p$ como una aproximación al valor real. Además, el valor utilizado de τ_n es característico de celdas solares CIGSe reportadas en literatura [126].

L_n depende de τ_n por lo que es recomendable realizar la medición de tiempo de vida mediante la técnica **time-resolved photoluminescence** [127]. En la Tab.4.7 al utilizar un tiempo de vida de 1 ns es posible observar que $L_n > x_p$ para AgSbSe₂ y AgSb(S_xSe_{1-x})₂ mientras que $L_n < x_p$ para AgSbS₂ y Ag₃SbS₃.

Tabla 4.7: Cálculo de longitud de difusión de portadores minoritarios en calcogenuros de antimonio-plata tipo-p. Se considera $\mu_n = 3\mu_p$ y tiempo de vida de portadores minoritarios $\tau_n = 0.1$ ns y 1 ns [126].

Absorbedor	μ_n [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	D_n [cm ² s ⁻¹]	τ_n [ns]	L_n [nm]	L_c [nm]
AgSbSe ₂	100	2.6	0.1	161	232
			1	509	580
AgSbS _{1.25} Se _{0.75}	540	14	0.1	374	999
			1	1183	1808
AgSbS ₂	0.2	5.2×10^{-3}	0.1	7	1463
			1	23	1479
Ag ₃ SbS ₃	0.15	3.9×10^{-3}	0.1	6	1835
			1	19	1848

4.6 DENSIDAD DE CORRIENTE FOTOGENERADA: J_L

La densidad de corriente que una celda solar puede fotogenerar depende de la cantidad de radiación solar que llega a la superficie de la tierra (AM1.5) [16]. Respecto al materia que absorbe la radiación solar J_L depende de su brecha de energía (E_g), coeficiente de absorción óptica (α) y espesor, ver Ec.4.26.

$$J_L(\text{mA/cm}^2) = \frac{q}{10} \sum_{E_g}^{\infty} EQE(1 - R)N_{PH} [1 - \exp(-\alpha d)] \Delta E \quad (4.26)$$

En la Tab.4.8 se presenta el resultado del cálculo de J_L para calcogenuros de antimonio-plata de acuerdo a las siguientes consideraciones:

- La eficiencia cuántica externa (EQE) es igual a 1; esto quiere decir que cada fotón que llega al semiconductor generará un par electrón-hueco que estará disponible para producir corriente eléctrica.
- No existen pérdidas ópticas: $(1 - R) = 1$.
- N_{PH} es la fracción de flujo de fotones con $h\nu > E_g$ del semiconductor. Sin embargo, es importante notar que para una celda solar de heterounión CdS/Absorbedor la energía útil será $E_g(\text{Absorbedor}) < h\nu < E_g(\text{CdS } 2.42 \text{ eV})$.
- Se considera que el semiconductor absorbe radiación solar de acuerdo a la ley de Beer-Lambert $[1 - \exp(-\alpha d)]$ donde es posi-

ble considerar $\alpha = 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ típico de materiales absorbedores de película delgada.

- Se considera un espesor $d = L_c$ determinado en la Tab.4.7 para el calculo de J_L de cada semiconductores involucrados.

Tabla 4.8: Densidad de corriente fotogenerada J_L teórica de calcogenuros de antimonio plata. Se considera $N_{PH}(h\nu > E_g)$ correspondiente a cada calcogenuro, $\alpha = 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y espesor igual a L_c .

Absorbedor	E_g [eV]	$N_{PH}(h\nu > E_g)$ [Fotones $\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$]	L_c [nm]	J_L [mA/cm ²]
AgSbSe ₂	1.0	3.0×10^{21}	580	40
AgSbS _{1.25} Se _{0.75}	1.42	2.0×10^{21}	1808	32
AgSbS ₂	1.79	1.2×10^{21}	1479	19
Ag ₃ SbS ₃	1.93	1.0×10^{21}	1848	16

4.7 SIMULACIÓN DE CELDA SOLAR EN SCAPS-1D

La simulación de celda solar de heterounión se realiza mediante el software SCAPS-1D (*Solar cell capacitance simulator in one dimension*) desarrollado en el departamento de Electrónica y Sistemas de la Información (ELIS) de la Universidad de Gent, Bélgica. SCAPS se diseñó originalmente para analizar celdas solares de CdTe y CuInSe₂ y tiene la capacidad de calcular el diagrama de bandas de energía, la concentración de portadores de carga, característica de curva JV, característica CV, respuesta espectral entre otras. Las simulaciones realizadas en el presente trabajo de tesis se obtuvieron con la versión 3.3.05 publicada el día 30 de Diciembre del 2016 [128].

Para el diseño de la celda solar se consideró la técnica de deposito de película delgada para obtener el arreglo de los materiales constituyentes. Por ejemplo, para los calcogenuros de antimonio-plata con presencia de Se es recomendable utilizar la configuración de celda solar *substrate*, debido a que la difusión de selenio puede provocar cortos durante el proceso de selenización. Mientras que aquellos semiconductores como AgSbS₂ pueden ser elaborados en configuración *superstrate*:

- *Superstrate*: SnO₂:F/SnO₂/CdS/Absorbedor/BC
- *Substrate*: ZnO:Al/ZnO/CdS/Absorbedor/BC

En la simulación se toma en cuenta las siguientes consideraciones:

- La simulación de celda solar se realiza a temperatura de 300 K por lo que es necesario suministrar los parámetros necesarios a SCAPS calculados a temperatura ambiente.
- Se utilizan valores de movilidad que corresponden a materiales policristalinos, con la intención de obtener resultados apegados a la realidad del material desarrollado en el presente trabajo.
- El contacto trasero (BC - *Back Contact*) para celdas solares en configuración *superstrate* puede ser grafito, el cual presenta función de trabajo $\phi_m = 5$ eV mientras que para la celda solar en *substrate* se utiliza Mo con $\phi_m = 4.95$ eV [129].

De acuerdo a los resultados obtenidos sobre análisis de heterounión CdS/Absorbedor del presente capítulo vemos la posibilidad de desarrollar celdas solares con calcogenuros de antimonio-plata. Sin embargo, respecto al cálculo de J_L de la Tab.4.8 se puede observar que solo aquellos materiales con presencia de selenio cumplirán la propuesta del proyecto de investigación $V_{oc} > 600$ mV y $J_{sc} > 30$ mA/cm² y serán considerados como un absorbedor principal.

En la Tab.4.9 se muestran los parámetros de los calcogenuros de antimonio-plata AgSbS₂, AgSb(S_xSe_{1-x})₂ y AgSbSe₂ para la simulación de celda solar. El espesor propuesto de los calcogenuros se ha determinado mediante la longitud de colección (L_c) de la Tab.4.8.

Tabla 4.9: Parámetros de calcogenuros de antimonio-plata utilizados para simulación de la heterounión CdS/Absorbedor en SCAPS-1D.

Parámetros	AgSbS ₂	AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂	AgSbSe ₂
E_g [eV]	1.79	1.42	1.0
d [μm]	1.5	1.8	0.58
χ [eV]	4.47	4.61	4.72
ϵ_p/ϵ_o	26	20	15
N_c [cm ⁻³]	1.04×10^{18}	7.93×10^{17}	6.77×10^{17}
N_v [cm ⁻³]	1.31×10^{19}	1.50×10^{19}	1.60×10^{19}
μ_n [cm ² /Vs]	0.2	540	100
μ_p [cm ² /Vs]	0.05	180	33
N_A [cm ⁻³]	2.0×10^{15}	7.1×10^{15}	2.0×10^{17}

Una de las características que presenta SCAPS es la posibilidad de introducir el coeficiente de absorción óptica del material original $\alpha(\lambda)$ o simularlo mediante el modelo de la Ec.4.27 donde A y B son constantes, ver Fig.4.5.

$$\alpha(\lambda) = \left(A + \frac{B}{hv} \right) \sqrt{hv - E_g} \quad (4.27)$$

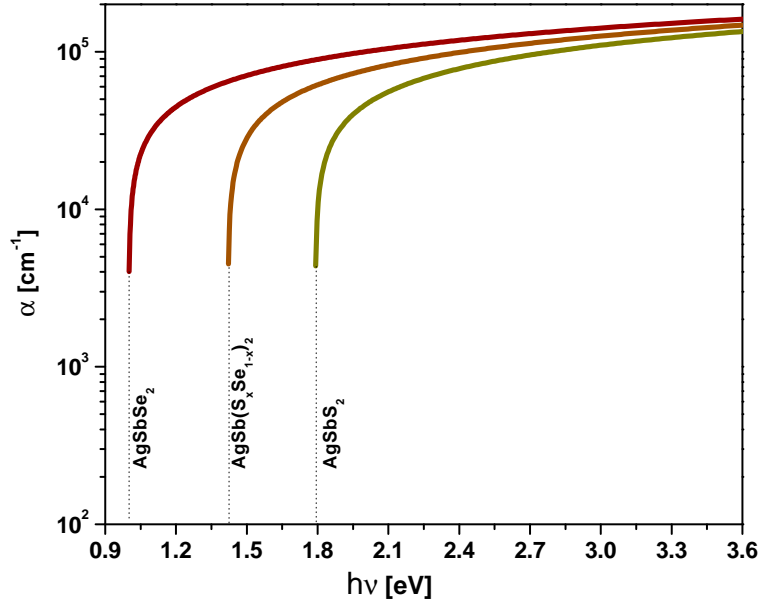


Figura 4.5: Coeficiente de absorción óptica de calcogenuros de antimonio-plata simulado mediante Ec.4.27. Donde las constantes $A = 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$ y $B = 0$.

En la Tab.4.10 se presentan las propiedades características de los semiconductores tipo-n necesarios para la formación de la heterounión. Se ingresan datos de SnO_2 debido a que es posible realizar la heterounión $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{Absorbedor}/\text{BC}$ con la intención de reducir el espesor de CdS hasta 25 nm y minimizar los posibles *shunts* desde el material absorbedor hacia el contacto frontal.

Tabla 4.10: Parámetros de semiconductores tipo-n utilizados para simulación de la heterounión en SCAPS-1D.

Parametros	SnO_2	ZnO	CdS
E_g [eV]	3.6	3.4	2.42
d [μm]	0.5	0.1	0.025
χ [eV]	4.6	4.55	4.5
ϵ_p/ϵ_o	9	10	8.73
N_c [cm^{-3}]	2.2×10^{18}	4.0×10^{18}	3.1×10^{18}
N_v [cm^{-3}]	1.8×10^{19}	9.0×10^{18}	1.4×10^{19}
μ_n [cm^2/Vs]	50	50	5
μ_p [cm^2/Vs]	20	20	2
N_D [cm^{-3}]	1.0×10^{17}	5.0×10^{17}	4.37×10^{17}

4.8 CELDA SOLAR EN CONFIGURACIÓN *superstrate*

El diseño de celda solar en configuración *superstrate* se muestra en la Fig.4.6. La celda se encuentra en configuración de generador por lo que se define la dirección del flujo de corriente convencional (cargas positivas) que salen del electrodo trasero. En la Fig.4.6 SCAPS-1D sugiere utilizar el material absorbedor tipo-p a la izquierda ya que el software se encuentra optimizado para uniones p/n.

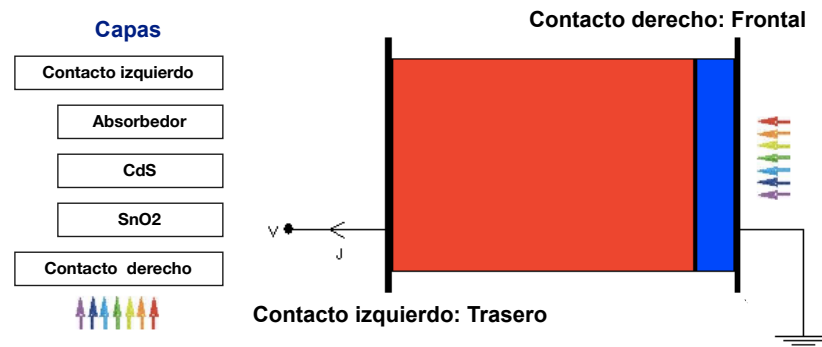


Figura 4.6: Diagrama de situación para la simulación de celda solar configuración *superstrate* mediante SCAPS-1D. La celda solar se encuentra en configuración de generador.

A continuación se muestran las consideraciones utilizadas en la simulación para cada una de las capas que constituyen la celda solar:

- **Contacto frontal (FC):** El $\text{SnO}_2:\text{F}$ es un óxido conductor transparente (TCO) que funciona como colector de electrones y funciona como sustrato de soporte. El TCO presenta $\rho = 7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ el cual equivale a una resistencia de cuadro $R = 15 \Omega$ [130]. En la simulación se considera una barrera de electrones $\Phi_{B(n)} = 0.08 \text{ eV}$ que significa $\Delta E_c = 0 \text{ eV}$ entre $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{SnO}_2$.
- **Capa HRT (Highly Resistive Transparent):** SnO_2 es una capa resistiva y transparente que se debe colocar sobre el TCO para permitir reducir el espesor de CdS entre 25 nm y 50 nm. Sin embargo, cuando el espesor de CdS es lo suficiente grueso (100 a 200 nm) se puede prescindir de esta capa. En la simulación se consideran 10^{15} cm^{-3} centros de recombinación de electrones ubicados a la mitad de la brecha de energía (1.8 eV) respecto a la banda de valencia [131].
- **Semiconductor tipo-n:** Se utilizan propiedades que corresponden a un CdS policristalino $\mu_n = 5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [123]. Se considera una densidad de portadores mayoritarios $n_n = 4.37 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y $\chi_n = 4.5 \text{ eV}$. Además, se considera una trampa de huecos ubicada a 1.2 eV respecto a la banda de valencia con una densidad total de trampas 10^{18} cm^{-3} [131].

- **Semiconductor tipo-p:** Se incorporan los tres distintos calcogenuros de antimonio plata: AgSbS_2 , $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ y AgSbSe_2 . En esta simulación no se toman en cuenta los procesos de recombinación en bulto del material absorbedor, con la intención de mostrar su máxima capacidad de generación de densidad de corriente.
- **Contacto trasero (BC):** De acuerdo a los reportes publicados sobre celdas solares de AgSbS_2 el electrodo trasero es grafito. Sin embargo, respecto a la revisión de literatura realizada en el primer capítulo, se sabe que la unión Absorbedor/C formará una barrera Schottky dada por la Ec.1.6 por lo que en la simulación se estudia el comportamiento de la celda solar al reducir la barrera de huecos: $\Phi_{B(p)} = (\chi_p + E_g) - \phi_m$.

4.8.1 Curva JV en función del contacto trasero

Una de las formas de reducir la barrera de huecos $\Phi_{B(p)}$ en la interfase Absorbedor/Electrodo es aumentar la función de trabajo del electrodo trasero. En la Tab.4.11 se presentan los parámetros que resultan de la simulación al variar la función de trabajo desde 5 eV hasta 5.5 eV del contacto trasero en la celda solar TCO/ SnO_2 / $\text{CdS}/\text{AgSbS}_2/\text{BC}$.

Tabla 4.11: Parámetros obtenidos de curva JV al simular reducción de barrera de huecos $\Phi_{B(p)}$ en celda solar TCO/ SnO_2 / $\text{CdS}/\text{AgSbS}_2/\text{BC}$. Espesor del material absorbedor $d = 1.5 \mu\text{m}$.

$\Phi_{B(p)}$ [eV]	ϕ_m [eV]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]
1.26	5.0	376	16.8	62	3.9
1.16	5.1	476	16.9	66	5.3
1.06	5.2	576	16.9	70	6.8
0.96	5.3	676	17.0	72	8.3
0.86	5.4	776	17.0	74	9.8
0.76	5.5	876	17.0	76	11.4

En la Tab.4.11 se puede observar que V_{oc} depende totalmente de la barrera de huecos ubicada en el contacto trasero. Por lo tanto, se puede deducir que es necesario $\Phi_{B(p)} < 1 \text{ eV}$ para lograr $V_{oc} > 600 \text{ mV}$. Otro de los aspectos interesantes es comparar que el J_L calculado en la Tab.4.8 es 19 mA/cm^2 mientras que la simulación muestra que solo será posible obtener hasta $J_{sc} = 17 \text{ mA/cm}^2$ para un absorbedor AgSbS_2 con espesor de $1.5 \mu\text{m}$.

Diagrama de bandas de energía para celda solar con AgSbS_2

El diagrama de bandas de energía es importante para observar el comportamiento de los portadores de carga dentro del dispositivo. SCAPS nos permite observar el comportamiento de las bandas de energía y cuasi niveles de Fermi respecto a los contactos frontal ($\Phi_{B(n)} = 0.08 \text{ eV}$) y trasero ($\Phi_{B(p)} = 0.96 \text{ eV}$). Cuando la celda solar se encuentra bajo iluminación es posible observar los siguientes modos de operación:

- La Fig.4.7 muestra el diagrama de bandas en condición de corriente de corto circuito ($J = J_{sc}$). La pendiente negativa en la posición $0.25 \mu\text{m} < x < 1.5 \mu\text{m}$ muestra la región de agotamiento. Además, el diagrama muestra los cuasi niveles de Fermi debido a que el dispositivo se encuentra iluminado.
- En la Fig.4.8 se muestra el comportamiento del dispositivo bajo la condición de circuito abierto. Esto quiere decir que al aislar los contactos frontal y trasero las cargas fotogeneradas se acumulan y forman un potencial inverso al sentido del potencial interno. Durante esta condición la zona de agotamiento se reduce y el flujo de corriente es nulo.

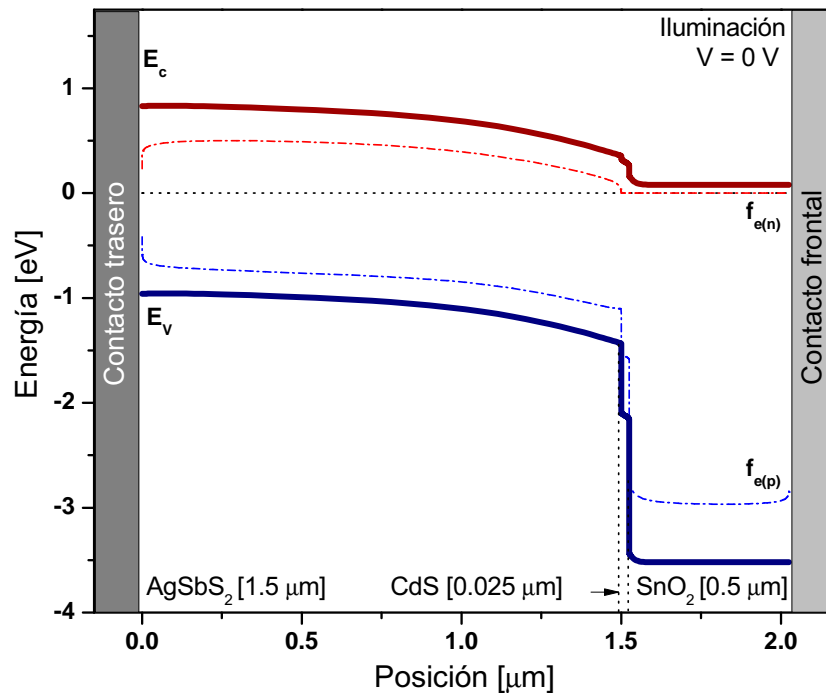


Figura 4.7: Diagrama de bandas de energía obtenida mediante SCAPS-1D para celda solar de AgSbS_2 : $V = 0 \text{ V}$, $\Phi_{B(p)} = 0.96 \text{ eV}$.

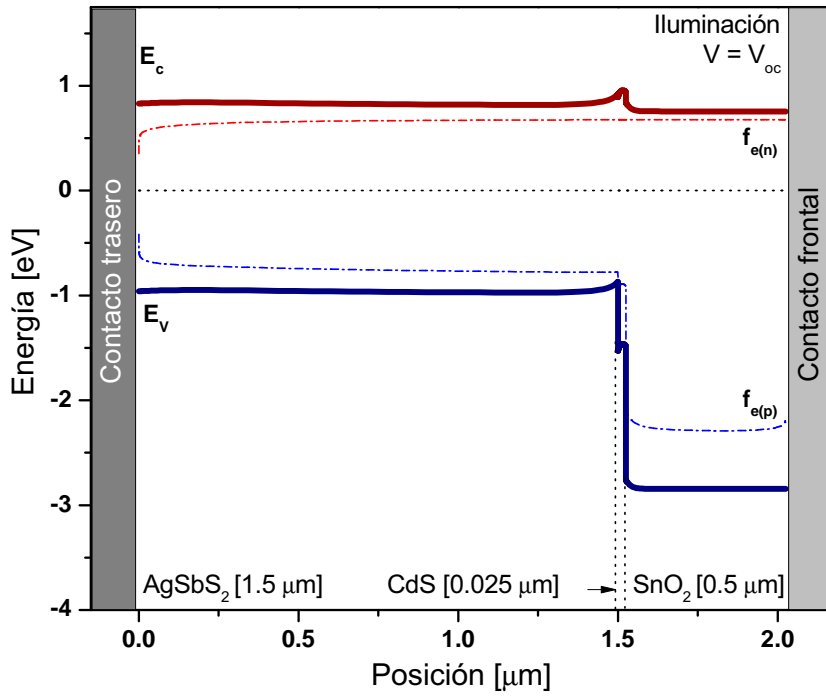


Figura 4.8: Diagrama de bandas de energía obtenida mediante SCAPS-1D. Celda solar de AgSbS_2 : $V = V_{oc}$, $\Phi_{B(p)} = 0.96 \text{ eV}$.

4.8.2 Curva JV y EQE en función del espesor de AgSbS_2

En la Tab.4.12 se muestran los parámetros de curva JV de una celda solar $\text{TCO}/\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{AgSbS}_2/\text{BC}$ en función del espesor del material absorbedor AgSbS_2 . En la simulación se mantiene la condición $\Phi_{B(p)} = 0.96 \text{ eV}$ para lograr que $V_{oc} > 600 \text{ mV}$.

Tabla 4.12: Parámetros de curva JV al simular variación de espesor del absorbedor de la celda solar $\text{TCO}/\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{AgSbS}_2/\text{BC}$.

d [μm]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF	η [%]
0.3	679	13.8	51	4.8
0.6	670	15.9	58	6.2
0.9	670	16.5	63	7.0
1.2	673	16.8	68	7.8
1.5	676	17.0	72	8.3

En la Fig.4.9 se puede observar J_{sc} y el FF aumentan al incrementar el espesor del absorbedor de $0.3 \mu\text{m}$ hasta $1.5 \mu\text{m}$. El comportamiento de J_{sc} se debe a que la absorción de la radiación incidente se mejora al utilizar espesores mayores a $1 \mu\text{m}$.

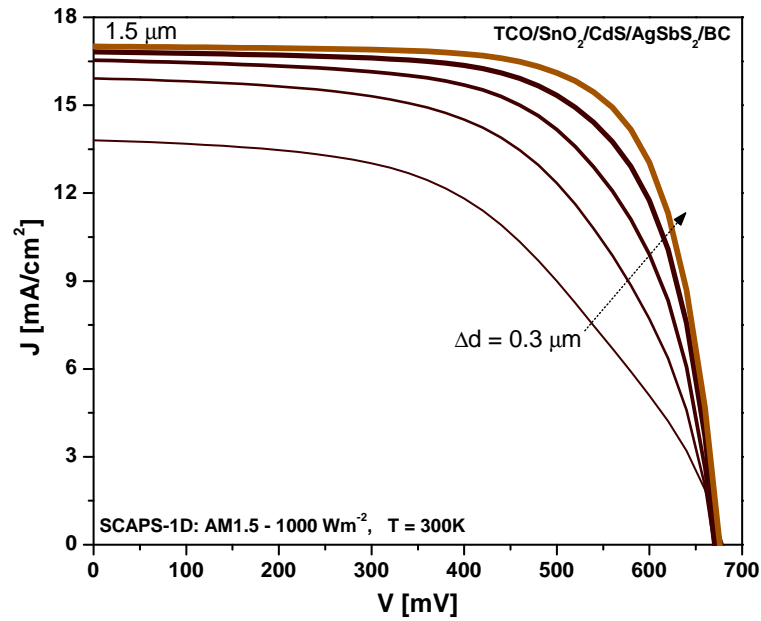


Figura 4.9: Curvas JV simuladas mediante SCAPS-1D al realizar variación de espesor de AgSbS_2 de la celda solar en modo generador.

La eficiencia cuántica externa (EQE) nos permite verificar que la reducción de densidad de corriente se debe a la reducción de espesor y por lo tanto se ve reflejado en el espectro de EQE como absorción incompleta en la región $520 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ que pertenece al AgSbS_2 , ver Fig. 4.10.

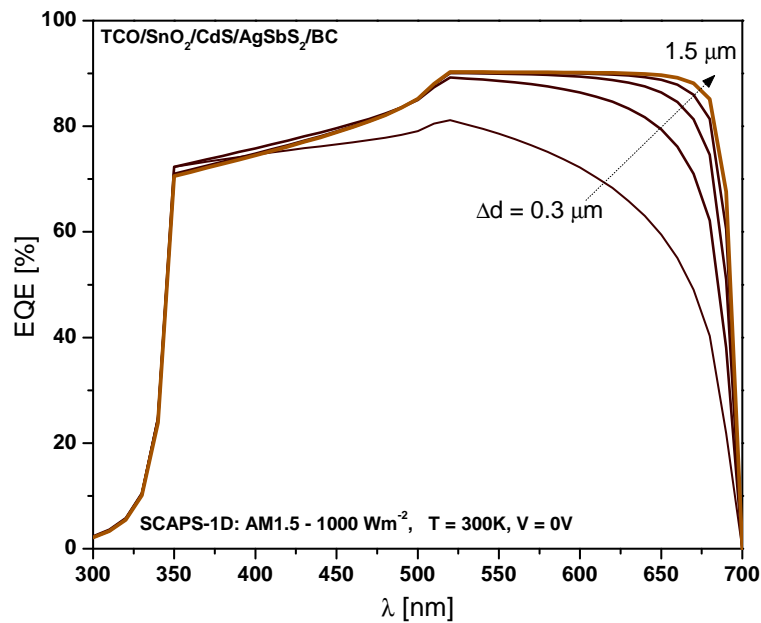


Figura 4.10: Espectros de EQE simulado mediante SCAPS-1D de celda solar $\text{TCO/SnO}_2/\text{CdS}/\text{AgSbS}_2/\text{BC}$ al variar el espesor de AgSbS_2 .

La simulación de celda solar en configuración *superstrate* nos proporciona una idea sobre las capacidades del material absorbedor al ser incorporado en una estructura de celda solar propuesta. Sin embargo, los resultados obtenidos provienen de un caso simulado basado en datos reales, por lo tanto es importante resaltar los siguientes aspectos:

- La densidad de corriente obtenida en la simulación de la celda solar se debe a la ausencia de procesos de recombinación dentro del absorbedor. Mientras que la diferencia entre J_L y J_{sc} se debe a la recombinación de portadores en CdS y las pérdidas por reflexión provocadas por el TCO.
- El voltaje en circuito abierto es un indicador de los procesos de recombinación en la celda solar, por esta razón se observa el incremento de V_{oc} al reducir $\Phi_{B(p)}$ del contacto trasero. Para reducir la barrera de huecos es posible utilizar un contacto metálico con función de trabajo mayor o en su caso reducir la brecha de energía del absorbedor en la interfase: Absorbedor/BC.

4.8.3 Curva JV en función del material absorbedor

En la siguiente simulación se adopta la configuración propuesta en la Fig. 4.6, el único cambio realizado es el material absorbedor ya que se mantiene una función de trabajo $\phi_m = 5.3$ eV para el electrodo trasero. El espesor utilizado corresponde a la longitud de colección calculada en la Tab.4.8, ver curvas JV en la Fig.4.11.

En la Tab.4.13 se muestran los parámetros de las curvas JV de la Fig.4.11. La pérdida de casi 6 mA/cm^2 de J_{sc} respecto a J_L calculado en la Tab.4.8 se debe a la presencia de barreras de potencial para electrones. Estas barreras se pueden observar en el diagrama de bandas de energía como un *spike* ubicado en la interfase principal CdS/Absorbedor, ver Fig.4.12.

Tabla 4.13: Parámetros de curva JV al simular variación del material absorbedor de la celda solar en configuración *superstrate* TCO/SnO₂/CdS/ Absorbedor/BC

Absorbedor	$\Phi_{B(p)}$ [eV]	d [μm]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF	η [%]
AgSbSe ₂	0.42	0.58	572	33.9	73.6	14.3
AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂	0.73	1.8	647	26.8	81.1	14.0
AgSbS ₂	0.96	1.5	676	17.0	72.7	8.3

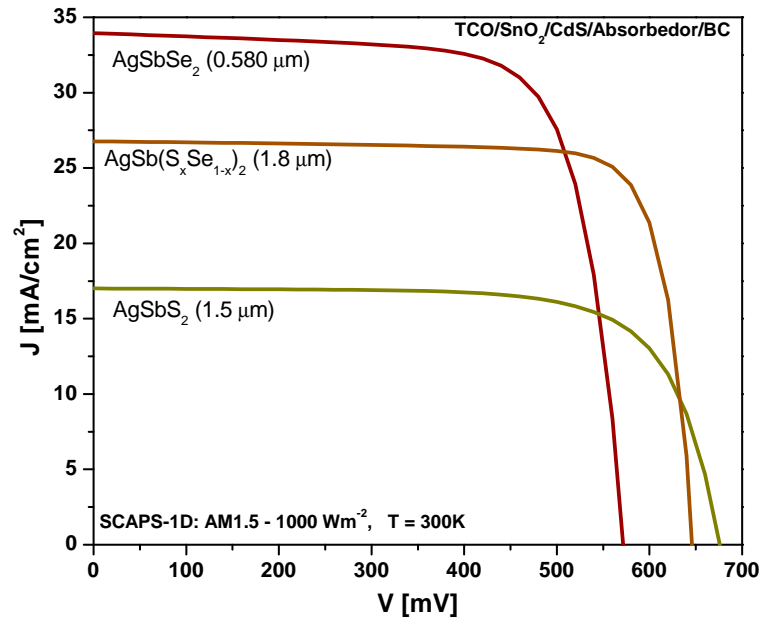


Figura 4.11: Curvas JV obtenidas mediante simulación en SCAPS-1D. Se muestra variación del material absorbedor: AgSbS_2 ($1.5 \mu\text{m}$), $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ ($1.8 \mu\text{m}$) y AgSbSe_2 ($0.580 \mu\text{m}$).

La Fig.4.12 muestra el diagrama de bandas de energía de la celda solar con $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ en configuración *superstrate*. En la interfase $\text{CdS}/\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ se puede observar la presencia de una barrera de electrones (*spike*). Esta barrera aparece debido a la diferencia de afinidades electrónicas entre CdS y el material absorbedor y representa una resistencia al flujo de electrones.

En el bulto del material absorbedor con $1.8 \mu\text{m}$ las bandas de energía muestran una pendiente positiva en la interfase Absorbedor/BC la cual se debe a la barrera de potencial para huecos con $\Phi_{B(p)} = 0.73 \text{ eV}$. La pendiente negativa cerca de la interfase $\text{CdS}/\text{Absorbedor}$ consiste en la región del campo eléctrico interno y de acuerdo a la Fig.4.12 abarca una región de tan solo 550 nm .

En la Fig.4.13 se muestra el diagrama de bandas de energía para la celda solar con AgSbSe_2 como material absorbedor. Las bandas de energía presentan las dos pendientes observadas en la Fig.4.12. En este diagrama es importante observar que la zona de agotamiento para AgSbSe_2 es de tan solo 100 nm . En la interfase $\text{CdS}/\text{AgSbSe}_2$ los cuasi-niveles de Fermi se encuentra a una separación mínima por lo que es muy probable una recombinación de electrones desde la banda de conducción del semiconductor tipo-n hacia el semiconductor tipo-p; este tipo de recombinación no se ha tomado en cuenta para la simulación y puede afectar de forma considerable la densidad de corriente fotogenerada.

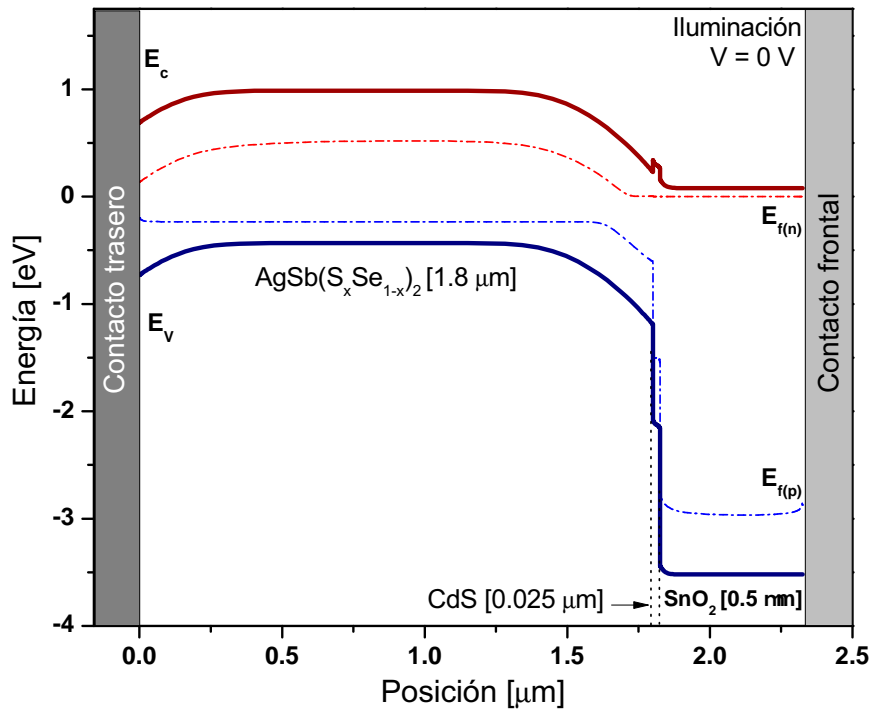


Figura 4.12: Diagrama de bandas de energía obtenido mediante SCAPS-1D para celda solar con $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. $V = 0$ V, $\Phi_{B(p)} = 0.73$ eV.

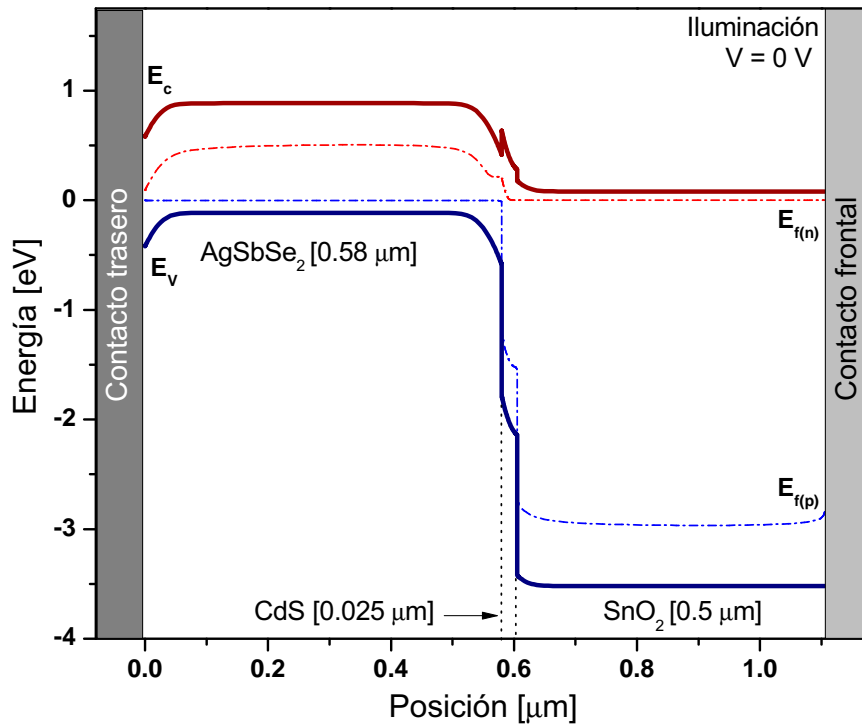


Figura 4.13: Diagrama de bandas de energía obtenido mediante SCAPS-1D para celda solar con AgSbSe_2 . $V = 0$ V, $\Phi_{B(p)} = 0.42$ eV.

4.9 CELDA SOLAR EN CONFIGURACIÓN *substrate*

En la presente sección se muestra el diseño de la celda solar en configuración *substrate* para el absorbedor $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. El diseño aquí presentado se basa en los componentes de la celda solar CIGS descrita en la sección 1.5.2. La Fig.4.14 muestra el diagrama de situación utilizado para realizar la simulación en SCAPS-1D.

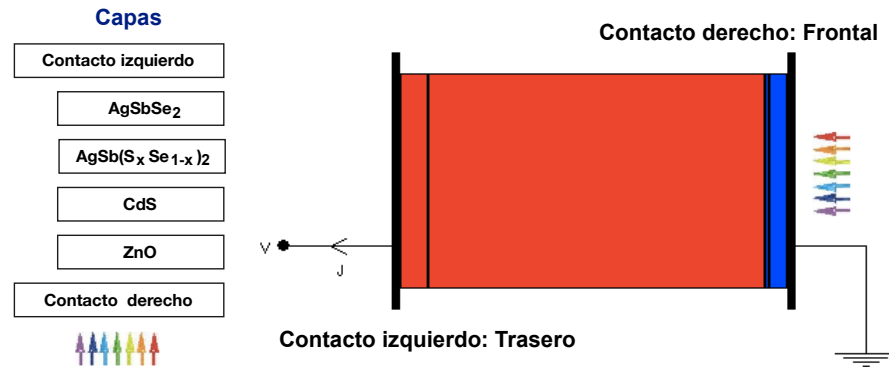


Figura 4.14: Diagrama de situación para la simulación de celda solar de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ en configuración *substrate* mediante SCAPS-1D.

El diseño de este tipo de celda solar se basa en 3 componentes básicos: contacto trasero, heterounión n/p y contacto frontal. Estos componentes se describen a continuación:

- **Contacto trasero (BC - Back contact):** El contacto trasero por excelencia para celdas en configuración *substrate* es Mo, este material se deposita sobre sustratos de vidrio o laminas flexibles (acero inoxidable o aluminio). Al utilizar el contacto trasero Mo/ $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ se forma una barrera de huecos muy grande debido a ϕ_m del Mo (4.95 eV). Para reducir la barrera de huecos se introduce AgSbSe_2 (100 nm) como capa intermedia entre Mo y la solución sólida $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.
- **Heterounión n/p:** La heterounión principal está formada por CdS (25 nm) como semiconductor tipo-n y $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ (1.8 μm) como absorbedor principal tipo-p. Los valores utilizados para la simulación concuerdan con los datos propuestos en la Tab.4.9. Se omiten procesos de recombinación tanto en la interfase y en el bulto del material absorbedor para observar el máximo desempeño del dispositivo.
- **Contacto frontal (FC - Front contact):** El contacto frontal lo conforma la heterounión ZnO/ZnO:Al. Se considera $\Delta E_c = 0$ por lo que la barrera de electrones es $\Phi_{B(n)} = 0.05$ eV. En ZnO se asigna 10^{17} cm^{-3} densidad de trampas de electrones ubicados justo a la mitad de su E_g [131].

4.9.1 Curva JV en función del contacto trasero

En esta sección se presenta la simulación de la celda solar con $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ en configuración *substrate*. Se implementa la estrategia para reducir la barrera de huecos $\Phi_{B(p)}$ al colocar un semiconductor intermedio entre el absorbedor principal y el contacto trasero de Mo [132]. Los casos de estudio son los siguientes:

- **Contacto real** $\text{Mo}/\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$: Se crea una barrera de huecos que provoca la recombinación de electrones fotogenerados en el contacto trasero. Como consecuencia se observa disminución de V_{oc} debido al incremento de procesos de recombinación y doblamiento de bandas hacia el contacto trasero.
- **Contacto optimizado** $\text{Mo}/\text{AgSbSe}_2(100\text{ nm})/\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$: Se promueve la reducción de barrera de huecos al incluir 100 nm de AgSbSe_2 junto al contacto metálico.

La Fig.4.15 muestra el comportamiento de la celda solar de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ al reducir la barrera de huecos $\Phi_{B(p)}$ del contacto trasero cuando se introduce una capa intermedia de AgSbSe_2 entre el material absorbedor y el Mo. Al simular la incorporación de AgSbSe_2 se observa un aumento de V_{oc} .

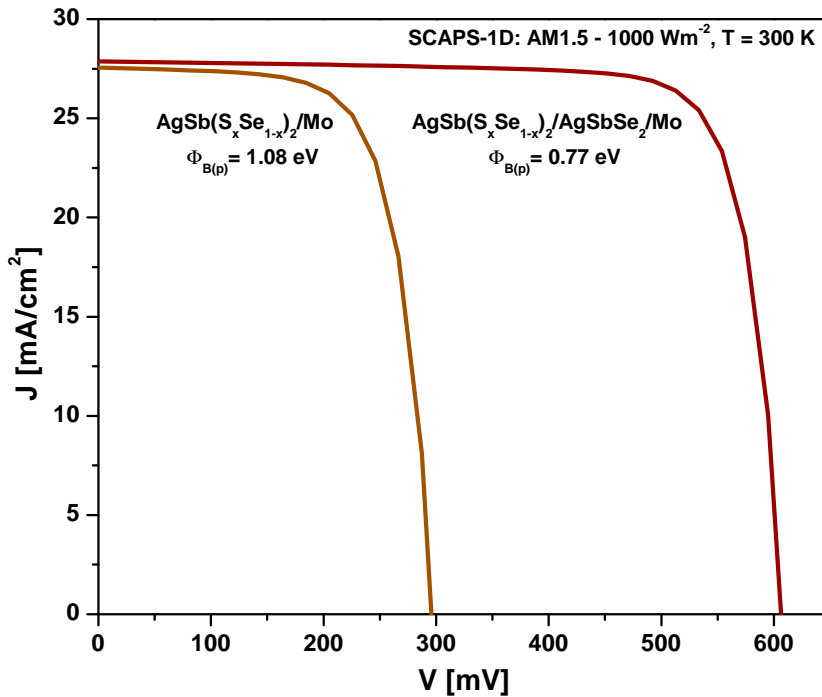


Figura 4.15: Curva JV obtenida mediante SCAPS-1D. Se muestra el comportamiento de la celda solar de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ al incluir una capa AgSbSe_2 para reducir la barrera de huecos $\Phi_{B(p)}$

Los parámetros obtenidos de curva JV de la Fig.4.15 se muestran en la Tab.4.14. Al introducir una capa de 100 nm de AgSbSe₂ se logra un incremento de V_{oc} de 312 mV. Al analizar los parámetros de las dos celdas solares respecto a la Ec.4.28 la mejora de V_{oc} se debe a la disminución de J_o ya que J_{sc} es similar en ambos casos (27 mA/cm²).

$$V_{oc} = \frac{nk_B T}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_o} + 1 \right) \quad (4.28)$$

Tabla 4.14: Parámetros de curva JV al simular la incorporación de AgSbSe₂ en celda solar Mo/AgSb(S_xSe_{1-x})₂/ CdS/ZnO/ZnO:Al

Contacto Trasero	$\Phi_{B(p)}$ [eV]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]
Mo/AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂	1.08	296	27.5	69.8	5.7
Mo/AgSbSe ₂	0.77	608	27.8	79.4	13.5

En la Fig.4.16 se observa un doblamiento de bandas en el contacto trasero Mo/AgSb(S_xSe_{1-x})₂ de la celda solar que equivale a una barrera de huecos $\Phi_{B(p)} = 1.08$ eV. Mientras que en la Fig.4.17 se muestra el diagrama de bandas de energía de la celda solar con el contacto trasero optimizado Mo/AgSbSe₂ el cual forma una barrera de huecos $\Phi_{B(p)} = 0.77$ eV.

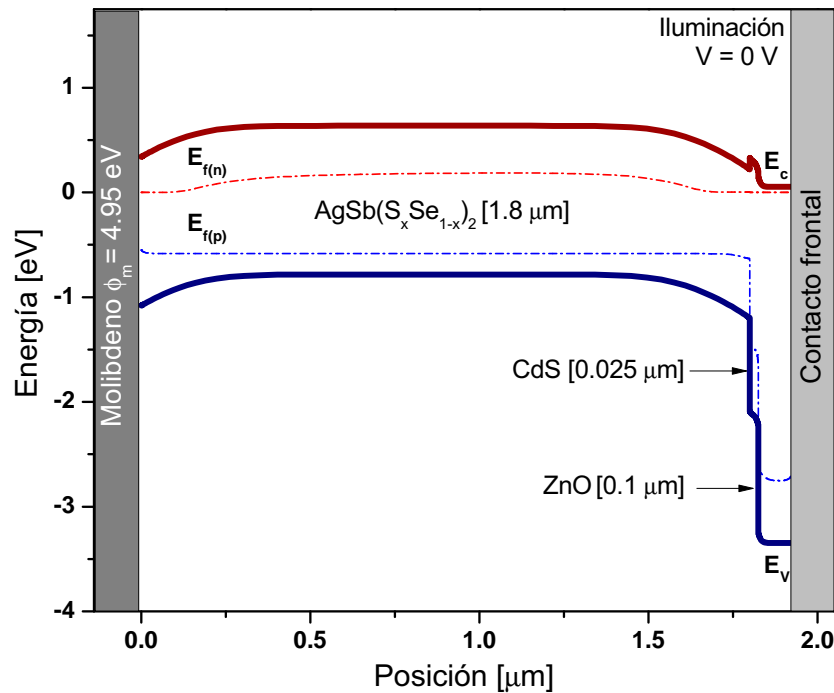


Figura 4.16: Diagrama de bandas de energía obtenida mediante SCAPS-1D para celda solar de AgSb(S_xSe_{1-x})₂. $V = 0$ V, $\Phi_{B(p)} = 1.08$ eV.

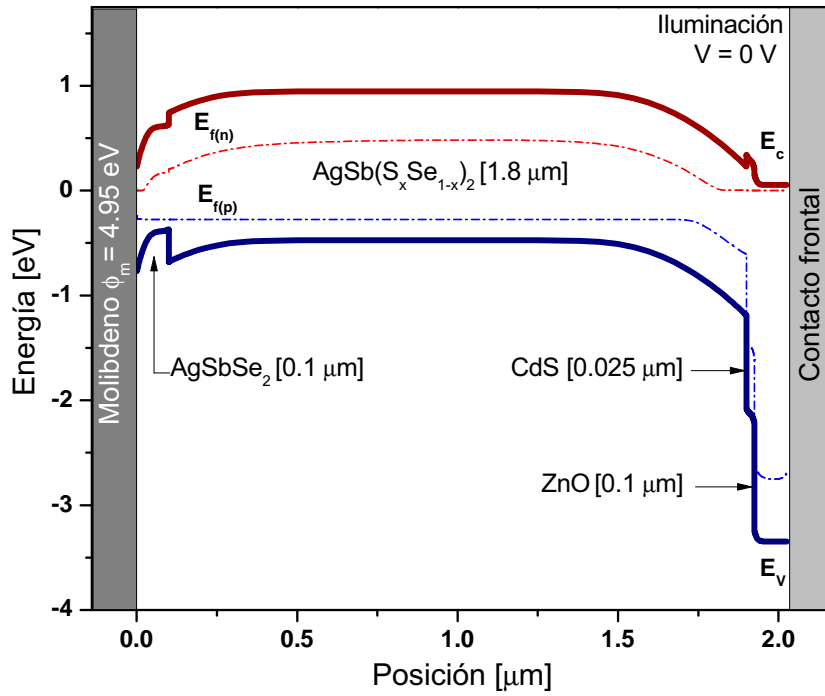
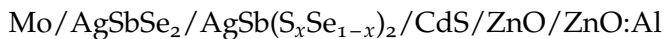


Figura 4.17: Diagrama de bandas de energía obtenida mediante SCAPS-1D. Celda solar de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. $V = 0 \text{ V}$, $\Phi_{B(p)} = 0.77 \text{ eV}$.

4.9.2 Curva JV y EQE en función del espesor

En esta sección se muestra el comportamiento de los parámetros obtenidos de curva JV y espectro de EQE para una celda solar de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ en la cual se varía el espesor del material absorbedor desde $0.3 \mu\text{m}$ hasta $1.8 \mu\text{m}$. La configuración de celda solar simulada en la presente sección es la siguiente:



En la Tab.4.15 se muestran los parámetros de curva JV de la celda solar al variar el espesor del material absorbedor cada $0.3 \mu\text{m}$. Al reducir el espesor hacia $0.3 \mu\text{m}$, V_{oc} es el parámetro que más se ve afectado. A diferencia de la celda solar de AgSbS_2 en configuración *superstrate* donde el parámetro que más se modifica es J_{sc} al reducir el espesor del material absorbedor, ver Tab.4.12.

En la Fig.4.18 podemos observar el diagrama de bandas de energía de la celda solar con espesor de $0.3 \mu\text{m}$ cuando $V = V_{oc}$. En este diagrama se puede identificar que la recombinación de los portadores fotogenerados incrementa debido a la cercanía con el electrodo trasero. Por lo tanto se puede asumir que el incremento de la recombinación de electrones o J_o produce la reducción de V_{oc} para espesores de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ menores a $0.6 \mu\text{m}$.

Tabla 4.15: Parámetros de curva JV al simular con SCAPS-1D la variación de espesor del material absorbedor $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

d [μm]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF	η [%]
0.3	336	23.6	64.5	5.1
0.6	545	25.4	72.9	10.1
0.9	577	26.4	77.3	11.8
1.2	591	27.0	78.8	12.6
1.5	600	27.4	79.6	13.1
1.8	608	27.8	80.1	13.5

La pérdida de J_{sc} de tan solo $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ al reducir el espesor desde $1.8 \mu\text{m}$ hasta $0.3 \mu\text{m}$ se debe a la absorción incompleta por parte del material absorbedor. Esta aseveración se puede confirmar en la Fig.4.19 al observar los espectros de EQE en la región $510 \text{ nm} < \lambda < 870 \text{ nm}$ que corresponde a la contribución de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Las gráficas de EQE corresponden a los datos de la Tab.4.15.

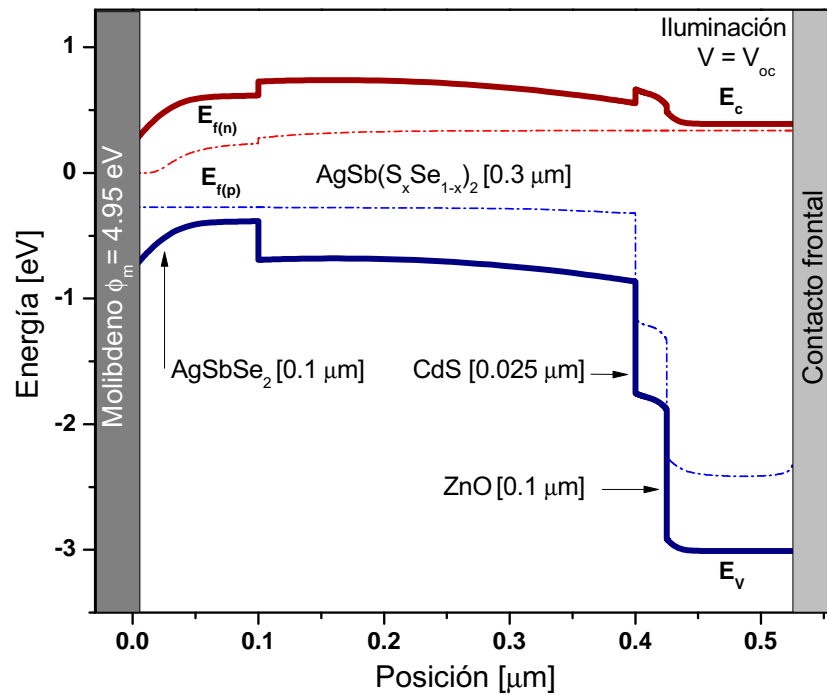


Figura 4.18: Diagrama de bandas de energía obtenida mediante SCAPS-1D para celda solar con 300 nm de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. $V = V_{oc}$.

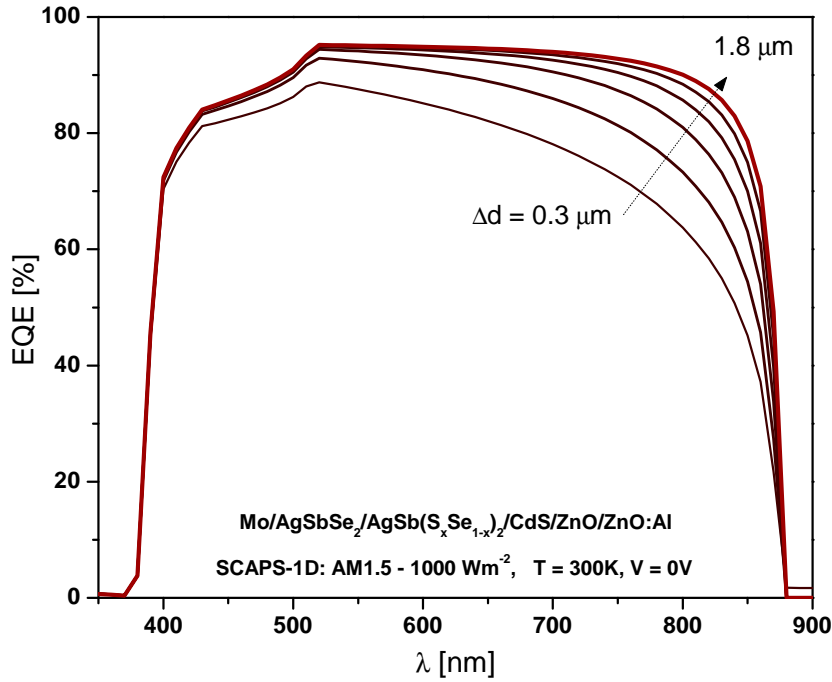


Figura 4.19: Espectros de EQE simulados mediante SCAPS-1D de celda solar al variar espesor del material absorbente de celda solar: $AgSb(S_xSe_{1-x})_2$

4.10 CONCLUSIÓN

Se ha podido corroborar que una de las reglas de diseño para celdas solares es que $\Delta E_c < 0.3 \text{ eV}$ y para lograrlo la heterounión se debe realizar entre dos semiconductores con afinidad electrónica similar. Por ejemplo, para la heterounión $CdS/AgSbS_2$ se ha calculado un $\chi_p = 4.47 \text{ eV}$ mediante la Ec.4.8 y se ha considerado $\chi_n = 4.5 \text{ eV}$ para CdS con tratamiento térmico en presencia de $CdCl_2$ (Activado) [119]. Este ejemplo, nos muestra que es necesario realizar tratamiento térmico a CdS por que de lo contrario $\chi_n = 4 \text{ eV}$ (CdS no activado) y eso causaría $\Delta E_c \approx 0.5 \text{ eV}$ el cual puede perjudicar el flujo de electrones y aumentar la r_s del dispositivo.

En el presente trabajo, se ha mostrado la diferencia que existe entre una heterounión en equilibrio (obscuridad) y en estado estacionario (iluminada). Al evaluar la heterounión en equilibrio solo se consideraran los portadores de carga libres generados mediante energía térmica a temperatura ambiente (n_{no} y p_{po}). En cambio, la heterounión en estado estable es aquella condición donde existe fotogeneración de portadores de carga (g_{op}) y por lo tanto la densidad de portadores de carga es mayor: $n_n = n_{no} + \delta_n$.

La presencia de portadores de carga fotogenerados introduce el concepto de cuasi niveles de Fermi $E_{f(n)}$ y $E_{f(p)}$, ver Ec.4.24. Con esta

información es posible calcular la longitud de colección de portadores de carga $L_c = x_p + L_n$ donde x_p es la zona de agotamiento y L_n es la longitud de difusión de electrones en el material tipo-p, calculada con la Ec.4.25 con τ_n máximo de 1 ns. Al conocer el valor de L_c es posible estimar el espesor deseable de una heterounión por ejemplo para CdS/AgSbS₂ el espesor deseable del material absorbedor es aproximadamente de 1.5 μm , ver Tab.4.7.

Al realizar la evaluación de $J_L(L_c)$ con la Ec.4.26 nos hemos podido dar cuenta que solo la solución sólida AgSb(S_xSe_{1-x})₂ con $E_g = 1.42$ eV reportada en literatura, será capaz de fotogenerar cerca de 30 mA/cm² mientras que la película delgada de AgSbS₂ con 1.5 μm de espesor solo podrá fotogenerar hasta 19 mA/cm².

El software SCAPS-1D nos ha dado la posibilidad de simular celdas solares de heterounión CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂ y evaluar los parámetros de curva JV en función del material absorbedor, espesor y contacto trasero del dispositivo y comprender lo siguiente:

- Es posible simular las celdas en configuración *substrate* y *superstrate* para determinar la capacidad máxima de fotogeneración de acuerdo a los parámetros obtenidos en el análisis de heterounión en estado estable. Sin embargo, para simular la celda solar con AgSb(S_xSe_{1-x})₂ con $\eta = 0.64\%$ reportado en la Sec.3.2.1 es necesario caracterizar los procesos de recombinación involucrados y agregarlos a la simulación.
- Se ha comprobado la importancia de desarrollar celdas solares con material absorbedor con espesor $d = L_c$ que en todo caso es mayor a 1 μm . Esto con la intención de obtener un mejor *FF* y evitar las pérdidas ópticas.
- Respecto a las propiedades ópticas del material absorbedor se recomienda que presente E_g cerca de 1.5 eV de transición directa permitida tal como CdTe y CIGS.
- En el presente trabajo se observó que la barrera de huecos formada en la interfase AgSb(S_xSe_{1-x})/metal o contacto trasero es una parte esencial de la celda solar ya que puede determinar el V_{oc} debido a los procesos de recombinación involucrados. Se muestra la necesidad de colocar una película delgada que promueva una $\Phi_{b(p)} < 0.5$ eV como en la interfase Mo/MoSe₂ de celdas solares CIGS y ZnTe/C para celdas de CdTe, ver Sec.1.5.1 sobre estrategias para contacto trasero.

CONCLUSION GENERAL

Las celdas solares desarrolladas en el presente trabajo con AgSbS_2 en configuración *superstrate* presentan $V_{oc} = 0.625 \text{ V}$ un FF de hasta 0.64 con $J_{sc} = 1.35 \text{ mA/cm}^2$, ver Fig.3.6. El FF pudo ser aumentado desde 0.43 hasta 0.64 al utilizar una heterounión CdS/AgSbS_2 con un desacople entre redes cristalinas cúbicas de tan solo 2.6 %.

Un logro más de la presente investigación ha sido reducir J_o y n del dispositivo al aumentar el espesor de AgSbS_2 desde 150 nm hasta 700 nm. En la Fig.2.33 una celda solar $\text{CdS(hexagonal)/AgSbS}_2(\text{cúbico})$ con 150 nm de espesor de AgSbS_2 presenta $J_o = 8.6 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$ y $n = 2.4$ mientras que la celda solar de la Fig.3.6 con heterounión $\text{CdS(cúbico)/AgSbS}_2(\text{cúbico})$ y 700 nm de espesor del absorbedor logra $J_o = 1.5 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$ y $n = 1.55$. En estas dos celdas se utiliza contacto trasero de carbón por lo que se puede inferir que la disminución de J_o se debe a que el contacto trasero se aleja de la zona de agotamiento y por lo tanto se reduce la recombinación de portadores fotogenerados en la interface AgSbS_2/C .

La debilidad de las celdas solares de AgSbS_2 se encuentra en su J_{sc} ya que se ha logrado obtener aproximadamente tan solo un 10 % de su J_L , ver Fig.3.4. Esta característica se debe en un principio a pérdidas ópticas ya que la absorción de fotones mas fuerte por parte de AgSbS_2 se encuentra en $h\nu > 2 \text{ eV}$ donde $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$, esta característica es una consecuencia de que la E_g no presenta transición directa permitida tal como CIGS y CdTe. El segundo criterio se puede deducir al observar la Fig.2.29(d) donde el EQE de la celda es menor a 15 % en la región de absorción de AgSbS_2 . Esta observación sugiere que la mayoría de portadores fotogenerados no son colectados o peor aun no lograron ser separados por el campo eléctrico interno.

Las celda solar de AgSbS_2 (150 nm) con $n > 2$ sugiere que el dispositivo esta gobernado por procesos de recombinación, ver Fig.2.33. Esto quiere decir que los portadores fotogenerados en la película delgada de AgSbS_2 se recombinan casi de forma instantánea. Una de las razones es que AgSbS_2 es policristalino con 10 nm de tamaño de cristal por lo que existe una densidad muy grande de fronteras de grano que pueden limitar el flujo de arrastre y difusión de los portadores de carga. La segunda razón que limita la separación de portadores es que AgSbS_2 presenta una conductividad máxima de $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y un producto $\mu\tau = 2.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}$. Estos valores son característicos de materiales amorfos y policristalinos por lo que de acuerdo

a literatura se espera que haya una separación de cargas deficiente [100].

Para mejorar la debilidad de AgSbS_2 respecto a J_{sc} en el capítulo 2 se realizó investigación para aumentar el tamaño de cristal durante el tratamiento térmico y en el Capítulo 3 se desarrolla metodología obtener soluciones solidas $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

- **Crecimiento de grano cristalino:** No se llegó a las condiciones de tratamiento térmico en el cual se fomenta el crecimiento de grano cristalino de AgSbS_2 . La primer limitante ha sido que las celdas solares perdían efecto fotovoltaico para $T > 320^\circ\text{C}$ y la segunda es que no se llego a investigar las propiedades de AgSbS_2 al realizar tratamiento térmico cerca de la temperatura de fusión de AgSb_2 $T \approx 512^\circ\text{C}$ [35].
- **Formación de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$:** Se logro la formación de soluciones solidas mediante tratamiento térmico de Ag-Sb-S y dos fuentes de selenio. a) Película delgada y b) Polvo de selenio elemental. Al hornear con una película delgada de selenio se logra una $E_g \approx 1.5\text{eV}$ y un σ_{light} de tan solo $10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ por lo que la parte eléctrica no se ha podido mejorar de forma sustancial como la E_g , las celdas solares presentan $V_{oc} = 0.527\text{V}$, $J_{sc} = 2.07\text{mA}/\text{cm}^2$, $FF = 0.60$. Al hornear con polvo de selenio se logra un aumentar σ_{light} hasta $10^{-4}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ que corresponde a una E_g de 1.63eV . Esta metodología presenta perdida de material debido a que se utilizó una presión de trabajo de $1.6 \times 10^{-2}\text{Torr}$ y las celdas solares presentan los siguientes parámetros $V_{oc} = 0.510\text{V}$, $J_{sc} = 1.58\text{mA}/\text{cm}^2$ y $FF = 0.58$ obtenidos bajo una fuente de tungsteno-halógeno calibrada a $1000\text{W}/\text{m}^2$.
- **Desarrollo de celda solar en configuración *substrate*:** En el capítulo 3 se desarrollaron celdas solares sobre sustratos de Mo debido a que se observó perdida de efecto fotovoltaico al utilizar una mayor cantidad de Se en celdas solares de configuración *superstrate*, donde se creía que esta perdida se debía a la difusión de Se hacia CdS. Sin embargo, al selenizar las películas Mo/Ag-Sb-S con 5 mg de polvo de selenio también se observó perdida de efecto fotovoltaico. Esto nos lleva a concluir que el proceso de selenización llevado acabo a una presión $1.6 \times 10^{-2}\text{Torr}$ no es el adecuado debido a la perdida de material y que al incrementar la cantidad de selenio también aumentan los procesos de recombinación de portadores de carga.

En el Capítulo 4 se analizan la heterounión $\text{CdS}/\text{AgSbS}_2$ tanto en equilibrio como en estado estacionario (bajo iluminación). Este análisis nos muestra que es necesario considerar la densidad de portadores mayoritarios en estado estacionario para conocer el ancho de la zona

de agotamiento (W) y la longitud de colección de los portadores de carga $L_c = x_p + L_n$. Se introdujeron los conceptos de cuasi-niveles de Fermi debido al exceso de portadores fotogenerados (g_o) y el producto movilidad por tiempo de vida ($\mu\tau$) del semiconductor.

Para finalizar la tesis se realiza la simulación de celdas solares de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ en configuración *superstrate* y *substrate* mediante el software SCAPS-1D. Se demuestra la importancia de utilizar la solución sólida $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ como material absorbedor con espesor $d = L_c$ para evitar pérdidas ópticas. Además se realiza análisis en función del contacto trasero, se observó que al reducir la barrera de huecos $\Phi_{B(p)}$ de la interfase mediante la colocación de una capa intermedia tipo- p^+ $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ /tipo- p^+ /Contacto se logrará un aumento de V_{oc} al reducir los procesos de recombinación cerca del contacto.

TRABAJO FUTURO

En el presente proyecto se logró desarrollar celdas solares en configuración *superstrate* de AgSbS_2 y $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con eficiencia máxima 0.54 % y 0.65 % respectivamente. Las celdas solares reportadas en el presente trabajo de investigación se encuentran diseñadas en la siguiente configuración $\text{TCO}/\text{CdS}/\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2/\text{C}/\text{Ag}$. Una de las ventajas del dispositivo es que al utilizar AgSbS_2 de 700 nm de espesor se logran celdas solares con $FF = 0.64$ y V_{oc} de 0.625 mV. Siendo la única limitante su J_{sc} de tan solo $1.35 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

En función de la investigación sobre películas delgadas de calco-genuros de antimonio, celdas solares y simulaciones realizadas en la presente tesis se considera prestar atención a los siguientes aspectos: Electrodo trasero, crecimiento de grano del material absorbedor, activación de CdS y la incorporación de una capa HRT.

Estrategias para electrodo trasero

Se debe investigar la incorporación de un semiconductor tipo- p^+ con espesores cerca de entre 20 nm y 50 nm para regular la extracción de huecos. Este semiconductor debe colocarse en la siguiente configuración Absorbedor/tipo- p^+ /Contacto Trasero. De acuerdo a la Sec.1.5.1 sobre estrategias para contactos traseros en celdas solares de CdTe, la película delgada debe tener $\chi_{\text{tipo-}p^+} > \chi_{\text{Absorbedor}}$ para lograr reducir la barrera de huecos $\Phi_{B(p)} < 0.5 \text{ eV}$ en la interfase. Este trabajo logrará reducir los procesos de recombinación del contacto trasero y por lo tanto se observará aumento de V_{oc} en la celda solar.

Al realizar la investigación sobre películas delgadas tipo- p^+ será necesario implementar una metodología experimental para medir uniones metal/semiconductor y poder cuantificar las barreras de contacto: $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2/\text{tipo-}p^+/\text{C}$.

Material absorbedor y crecimiento de grano

Se ha identificado que el material absorbedor $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ debe presentar las siguientes características: $E_g \approx 1.5 \text{ eV}$ con transición directa permitida para poder fotogenerar cerca de $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$, su espesor debe ser mayor a $1 \mu\text{m}$ para reducir pérdidas ópticas pero igual a la longitud de colección ($d = L_c$) para prevenir r_s . La densidad de

portadores de carga p_p debe encontrarse cerca de 10^{16} cm^{-3} el cual provocará que la zona de agotamiento este dominada por el material absorbedor. Además, es importante considerar la participación de la región cuasi-neutra del absorbedor (L_n) en el diseño de la celda solar.

Las películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ deben ser sometidas a tratamiento térmico para promover el crecimiento de grano el cual puede ser cuantificado mediante SEM o indirectamente con DRX al obtener el diámetro cristalino con la ecuación de Scherrer. Como trabajo futuro se debe buscar el aumento de cristalinidad del material al variar temperatura de tratamiento térmico desde 400°C hasta la temperatura de fusión del calcogenuro. Será necesario incorporar *pellets* de calcogenuros (Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , SnS , SnSe) para promover la fase vapor de S o Se y evitar la pérdida de material.

Activación de sulfuro de cadmio: CdS

La película delgada CdS debe ser sometida a tratamiento térmico para reducir los centros de recombinación. Este proceso es conocido como activación y consiste en realizar inmersión de CdS en una solución de CdCl_2 saturada y posteriormente hornear en un horno con presencia de O_2 . Como resultado de la activación el CdS obtendrá una $E_g \approx 1.42 \text{ eV}$ con transición directa permitida, una densidad de portadores $n_n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ y sobre todo en el experimento de fotoconductividad el CdS no deberá presentar retención de portadores de carga al quitar la fuente luminosa.

Se debe evitar tratamiento térmico de CdS en atmósferas inertes. Sin embargo, será necesario investigar el tratamiento térmico con presión parcial de O_2 . Esto quiere decir que en hornos de alto vacío se puede llegar a una presión 10^{-5} Torr e introducir O_2 para controlar la presión de trabajo durante el tratamiento térmico. De esta manera se podrá controlar la densidad de defectos aceptores (N_A).

Incorporación de capa HRT: SnO_2

Respecto a literatura sobre celdas solares de CdTe se ha comprendido que es importante incorporar una capa HRT (*Highly Resistive Transparent*) sobre el sustrato conductor para poder reducir el espesor de CdS de la celda solar. Con esta estrategia se podrá aumentar el flujo de fotones hacia el absorbedor y evitar los posibles cortos desde el CdS hacia el sustrato conductor ocasionados por el tratamiento térmico o activación de CdS. Una de las mejoras que se podrán observar es ligero aumento en r_p de la celda solar. Se propone investigar la incorporación de materiales como SnO_2 , ZnO y TiO_2 con $E_g > 3 \text{ eV}$.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] REN21 (2016) Energías Renovables 2016 - Reporte de la situación mundial.
URL <http://www.ren21.net/status-of-renewables/global-status-report> 1
- [2] SENER (2015) Prospectiva del sector eléctrico 2015-2029.
URL <http://www.gob.mx/sener/documentos/prospectivas-del-sector-energetico> 1, 2
- [3] SENER (2012) Perspectiva de energías renovables 2012-2026. 2
- [4] (2016) Proyecto Aura Solar-I.
URL <http://www.aurasolar.com.mx/eng/aura-solar-I.html> 2
- [5] (2016) Comisión Reguladora de Energía.
URL <http://www.cre.gob.mx/> 2
- [6] (2017) Inventario nacional de energías renovables.
URL <https://dgel.energia.gob.mx/inere/> xxix, 2
- [7] (2016) Tabla de permisos de generación e importación de energía eléctrica administrados al 30 de abril de 2016.
URL <http://www.cre.gob.mx/articulo.aspx?id=171> 3
- [8] ProMexico (2015) *Energías Renovables* ProMexico - Inversión y comercio. 3
- [9] (2016) Laboratorio de Innovación Fotovoltaica y Caracterización de Celdas Solares.
URL <http://www.cie.unam.mx/lifycs/> 4
- [10] (2016) Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar.
URL <http://cemiesol.mx/> 4
- [11] O. M. Ibarra (2016) *Celdas solares de sulfuro-selenuro de antimonio: Preparación y caracterización* Reporte de Estadía, UTEZ. 4
- [12] (2016) Instituto de Energías Renovables.
URL <http://www.ier.unam.mx/> 4
- [13] (2016) P25 Desarrollo de prototipos de modulos fotovoltaicos CdS/CdTe en área de 100 cm² con eficiencia en el rango de 10%.
URL <http://cemiesol.mx/archivos/101> 4

- [14] (2016) Desarrollan prototipos de paneles solares que alimentan smartphones y pequeños motores eléctricos.
URL <https://goo.gl/2p6rx2> 4
- [15] (2016) P27 Desarrollo y fabricación de módulos de celdas solares de TiO_2 sensibilizadas con colorante (DSC) y puntos cuánticos (QDs), y de orgánicas fotovoltaicas (OPVs).
URL <http://cemiesol.mx/archivos/105> 4
- [16] I. O. for Standardization (2016) Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions.
URL http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=17723 5, 110
- [17] I. E. Commission (2016) Measurement principles for terrestrial photovoltaic (pv) solar devices with reference spectral irradiance data.
URL <https://webstore.iec.ch/publication/3875> 5
- [18] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop (2016) Solar cell efficiency tables (version 48) *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 24(7) 905–9013. xxix, 5
- [19] L. S. Mattos, S. R. Scully, M. Syfu, E. Olson, L. Yang, C. Ling, B. M. Kayes, G. He (2012) New module efficiency record: 23.5% under 1-sun illumination using thin-film single-junction GaAs solar cells 2012 *IEEE 38th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* 3187-3190. 5
- [20] (2016) Panasonic photovoltaic module achieves world's highest energy conversion efficiency of 23.8% at research level.
URL <https://goo.gl/pI8YVn> 5
- [21] M. Scherff (2016) p-type multicrystalline silicon solar cell module with 19% efficiency. 5
- [22] (2016) First solar achieves world record 18.6% thin film module conversion efficiency.
URL <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=917926> 5
- [23] H. Sugimoto (2014) High efficiency and large volume production of CIS-based modules *IEEE 40th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* 2767–2770. 5
- [24] (2016) Miasolé second generation CIGS thin films.
URL <http://miasole.com/> 5
- [25] J. Cashmore (2014) Progress in thin-film silicon tandem (micro-morph) photovoltaic conversion efficiencies for large area modules *The 6th world conference on photovoltaic energy conversion*

- pp. 155–158. 5
- [26] S. Mori, H. Oh-oka, H. Nakao, T. Gotanda, Y. Nakano, H. Jung, A. Iida, R. Hayase, N. Shida, M. Saito, K. Todor, T. Asakura, A. Matsui, M. Hosoya (2015) Organic photovoltaic module development with inverted device structure *MRS Proceedings* mrsf14-1737-u17-02. 5
- [27] K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimura, T. Yamaguchi, Y. Ichihashi, T. Mishima, N. Matsubara, T. Yamanishi, T. Takahama, M. Taguchi, E. Maruyama, S. Okamoto (2014) Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell *IEEE Journal of Photovoltaics* 4(6) 1433–1435. 5
- [28] R. S. H. W. Schock (2011) *Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices* WILEY-VCH. 7
- [29] S. M. Sze (2011) *Semiconductor Devices, Physics and Technology* chapter 4 Wiley Student Edition 2 edition pp. 124–127. 7
- [30] (2015) Solar frontier achieves world record thin-film solar cell efficiency: 22.3%.
URL <http://www.solar-frontier.com/eng/news/2015/C051171.html> 8, 13
- [31] (2016) First solar achieves yet another cell conversion efficiency world record.
URL <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=956479> 8
- [32] R. Noufi, K. Zweibel (2006) High-efficiency CdTe and CIGS thin-film solar cells: highlights and challenges *IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* pp. 317–320.
URL http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=4059628 xxii, 8, 9
- [33] U. G. Survey (2016) *Mineral Commodity Summaries* 2016 U S Geological Survey. 9
- [34] D. Schroder (2006) *Semiconductor material and device characterization* Wiley -IEEE Press p. 585. 9, 39
- [35] O. Madelung (2012) *Semiconductors Data Handbook* Springer Science and Business Media 3 edition. 9, 10, 16, 46, 52, 74, 76, 100, 104, 105, 130
- [36] S. G. Kumar, K. K. Rao (2014) Physics and chemistry of CdTe/CdS thin film heterojunction photovoltaic devices: fundamental and critical aspects *Energy Environ. Sci.* 7 45–102. 10, 12

- [37] V. Valdna, F. Buschmann, E. Mellikov (1996) Conductivity conversion in CdTe layers *Journal of Crystal Growth* 161 164–167. [10](#)
- [38] J. Fritsche, A. Klein, W. Jaegermann (2005) Thin film solar cells: Materials science at interfaces *Advanced Engineering Materials* 7(10) 914–920. [11](#)
- [39] R. Yang, D. Wang, L. Wanb, D. Wang (2014) High-efficiency CdTe thin-film solar cell with a mono-grained CdS window layer *RSC Adv* 4 22161. [11](#)
- [40] K. Durose, P. R. Edwards, D. P. Halliday (1999) Materials aspects of CdTe/CdS solar cells *Journal of Crystal Growth* 197(3) 733–742. [11](#)
- [41] B. Sharma (2013) *Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications* Springer Science & Business Media. [11](#)
- [42] W. M. Haynes (2015) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* CRC Press 96 edition edition. [xxx](#), [11](#), [76](#)
- [43] K. D. Dobson, I. Visoly-Fisher, G. Hodes, D. Cahen (2000) Stability of CdTe/CdS thin-film solar cells *Solar Energy Materials and Solar Cells* 62(3) 295–325. [12](#)
- [44] R. Yang, Z. Bai, D. Wang, D. Wang (2013) High efficient thin film CdTe solar cells *Spanish Conference on Electron Devices IEEE* pp. 341–343. [12](#)
- [45] V. V. Plotnikov, D. Kwon, K. A. Wieland, A. D. Compaan (2009) 10 % efficiency solar cells with 0.5 μm of CdTe *34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. [xxix](#), [13](#)
- [46] H. Mahabaduge, K. Wieland, C. Carter, V. Plotnikov, D. Giolando (2011) Sputtered HRT layers for CdTe solar cells *37th IEEE*. [13](#)
- [47] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kalin, F. Kurdesau, A. Tiwari, M. Dobeli (2005) Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells *Thin Solid Films* 480-481 433–438. [13](#)
- [48] A. Chirila, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y. E. Romanyuk, G. Bilger, A. N. Tiwari (2011) Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films *Nature materials* 10 857–861. [xxii](#), [13](#), [14](#)
- [49] S. H. Wei, S. B. Zhang, A. Zunger (1998) Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties. *Applied physics letters* 72(24) 3199–3201. [14](#)

- [50] O. Lundberg, M. Bodega, J. Malmstrom, L. Stolt (2003) Influence of the Cu(In,Ga)Se₂ thickness and Ga grading on solar cell performance *Progress in photovoltaics - Research and applications* 11 77–88. [xxix](#), [15](#)
- [51] W. Shafarman, R. Birkmire, S. Marsillac, M. Marudachalam, N. Orbey, T. Russel (1997) Effect of reduced deposition temperature, time, and thickness on Cu(In,Ga)Se₂ films and devices *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conference* pp. 331–334. [15](#)
- [52] T. Negami, S. Nishiwaki, Y. Hashimoto, N. Kohara (1998) Effect of the absorber thickness on performance of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells *Proceedings of the 2nd WCPEC* pp. 1181–1184. [15](#)
- [53] M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García, P. K. Nair (1998) Chemically deposited Sb₂S₃ and Sb₂S₃-CuS thin films *J. Electrochem. Soc.* 145(6) 2113–2120. [16](#), [29](#)
- [54] J. Capistrán-Martínez (2013) *Celdas solares con película delgada de sulfuro de antimonio* Tesis de Maestría CIE-UNAM. [16](#), [47](#), [103](#)
- [55] C. W. Keighin, R. M. Honea (1969) The system Ag–Sb–S from 600°C to 200°C *Mineral Deposita* 4 153–171. [xxii](#), [16](#), [34](#)
- [56] S. Geller, J. H. Wernick (1959) Ternary semiconducting compounds with sodium chloride-like structure: AgSbS₂, AgSbTe₂, AgBiS₂, AgBiSe₂ *Acta Cryst* 12 46–54. [16](#)
- [57] A. M. Ibrahim (1994) Optical properties of ternary AgSbS₂ thin films *J. Phys. Condens. Matter* 7 5931–5938. [17](#)
- [58] L. P. Deshmukh, S. G. Holikatti, C. B. Rotti, K. M. Garadkar (1996) Studies on chemically deposited Sb₂S₃:Ag mixed thin films *Bulletin of Electrochemistry* 12(3-4) 157–161. [17](#)
- [59] T. Wagner, J. Gutwirth, P. Nemeč, M. Frumar, M. Vlček, V. Perina, A. Macková, V. Hnatovitz (2004) Amorphous chalcogenide AgSbS₂ films prepared by pulsed laser deposition *Appl. Phys. A* 79 1561–1562. [18](#)
- [60] J. Gutwirth, T. Wagner, E. Kotulánová, P. Bezdicka, V. Perina, M. Hrdlicka, M. Vlček, C. Drasar, M. Frumar (2007) On RF magnetron-sputtering preparation of Ag-Sb-S thin films *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 835–840. [18](#)
- [61] J. Houska, E. M. Peña-Mendez, J. Kolar, M. Frumar, T. Wagner, J. Havel (2009) Laser ablation of AgSbS₂ and cluster analysis by time-of-flight mass spectrometry *Rapid Commun. Mass Spectrom* 23 1715–1718. [18](#)

- [62] N. Tipcompor, S. Thongtem, T. Thontem (2013) Characterization of cubic-AgSbS₂ nanostructured flowers synthesized by microwave-assisted refluxing method *Journal of Nanomaterials* 2013(970489). 18
- [63] J. Capistrán-Martínez, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2012) Antimony sulfide and silver antimony sulfide absorbers for thin film solar cells *MRS Proceedings* pp. mrss12-1447-v07-11. 18, 25
- [64] J. Capistran-Martinez, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2014) Silver antimony sulfide-selenide for thin film solar cells *MRS Proceedings*. 19, 25, 99, 100, 103
- [65] Y.-R. Ho, M.-W. Lee (2013) AgSbS₂ semiconductor-sensitized solar cells *Electrochemistry Communications* 26 48–51. 19, 25
- [66] W. C. Yang, M. W. Leez (2014) Enhanced photovoltaic performance in AgSbS₂ liquid-junction semiconductor-sensitized solar cells *Journal of the Electrochemical Society* 161(3) H92–H96. 19, 25
- [67] J. Capistrán-Martínez, P. K. Nair (2015) Photoconductive thin films of AgSbS₂ with cubic crystalline structure in solar cells *Phys. Status Solidi A* 212(12) 2869–2876. 19, 25, 43, 99, 100, 103, 108
- [68] J. Capistrán-Martínez, M. T. S. Nair, P. Nair (2016) Chemically deposited AgSbS:Se solar cells Poster. 19, 25
- [69] A. R. Patel, D. Lakshminarayana, K. V. Rao (1982) Growth and crystallization of AgSbSe₂ films *Thin Solid Films* 94(1) 51–57. 19
- [70] A. R. Patel, D. Lakshminarayana (1982) Effect of substrate temperature on the crystallinity of AgSbSe₂ films *Thin Solid Films* 98(1) 59–63. 20
- [71] H. El-Zahed (1994) Electrical and structural studies of AgSbSe₂ thin films *Thin Solid Films* 238(1) 104–109. 20
- [72] A. Abdelghany, S. N. Elsayed, D. M. Abdelwahab, E. E. Abou, N. H. Mousa (1996) Electrical conductivity and thermoelectric power of AgSbSe₂ in the solid and liquid states *Materials Chemistry and Physics* 44(3) 277–280. 20
- [73] H. S. Soliman, D. Abdel-Hady, E. Ibrahim (1998) Optical properties of thermally vacuum evaporated AgSbSe₂ thin films *Journal of physics-condensed matter* 10(4) 847–856. 20, 105
- [74] S. K. Ravhi, A. Sekar, N. V. Haya, S. Natarajan (1999) Synthesis and high pressure studies of the semiconductor AgSbSe₂ *Journal of Alloys and Compounds* 285 48–50. 20

- [75] K. Bindu, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2006) Chemically deposited Se thin films and their use as a planar source of selenium for the formation of metal selenide layers *Journal of The Electrochemical Society* C526–C534. [20](#), [77](#)
- [76] K. Bindu, J. Campos, M. T. S. Nair, A. Sanchez, P. K. Nair (2005) Semiconducting AgSbSe₂ thin film and its application in photovoltaic structure *Semiconductor Science and Technology* 20(6) 496–504. [20](#), [22](#), [25](#)
- [77] K. Bindu, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2005) AgSbSe₂ thin films for photovoltaic structures produced through reaction of chemically deposited selenium films with Ag and Sb₂S₃ *Materials Research Symposium Proceedings* volume 836 pp. 173–178. [20](#)
- [78] K. Bindu, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2006) Chemically deposited Se thin films and their use as a planar source of selenium for the formation of metal selenide layers *Journal of the Electrochemical Society* 153(7) C526–C534. [20](#)
- [79] K. Bindu, M. T. S. Nair, T. D. Roy, P. K. Nair (2006) Chemically deposited photovoltaic structure using antimony sulfide and silver antimony selenide absorber films *Electrochemical and Solid State Letters* 9(6) G195–G199. [21](#), [22](#), [25](#)
- [80] J. G. Garza, S. Shaji, A. Arato, E. Perez-Tijerina, A. Rodriguez, T. D. Roy, B. Krishnan (2010) Chemically deposited silver antimony selenide thin films for photovoltaic applications *Materials Research Society Symposium Proceedings* volume 1165 pp. 343–348. [21](#), [22](#), [25](#)
- [81] J. G. 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. [21](#), [22](#), [25](#)
- [82] J. O. Gonzales, S. Shaji, D. Avellaneda, A. G. Castillo, T. K. Das-Roy, B. Krishnan (2013) AgSb(S_xSe_{1-x})₂ thin films for solar cells applications *Material Research Bulletin* 48 1939–1945. [21](#), [22](#), [25](#)
- [83] F. Liu, J. Li, J. Yang, Z. Han, L. Jiang, Y. Lai, J. Li, Y. He, Y. Liub (2013) Preparation and characterization of AgSbSe₂ thin films by electrodeposition *Journal of The Electrochemical Society* 160(11) D578–D582. [21](#)
- [84] T. N. Asokan, K. S. Urmila, R. Jacob, R. R. Philip, G. S. Okram, V. Ganesan, B. Pradeep (2014) Optical and electrical properties and phonon drag effect in low temperature TEP measurements of AgSbSe₂ thin films *Journal of Semiconductors* 35(5). [21](#)
- [85] T. N. Asokan, K. S. Urmila, B. Pradeep (2015) Electrical and photoconductivity studies on AgSbSe₂ thin films *Materials Science*

- and Engineering* 73 p. 012013. [21](#)
- [86] Y. Liu, D. Cadavid, M. Ibáñez, J. D. Roo, S. Ortega, O. Dobrozhhan, M. V. Kovalenko, A. Cabot (2016) Colloidal AgSbSe₂ nanocrystals: surface analysis, electronic doping and processing into thermoelectric nanomaterials *Journal of Materials Chemistry C* (4) 4756–4762. [21](#)
- [87] K. Bindu, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2004) AgSbSe₂ thin films for photovoltaic structures produced through reaction of chemically deposited selenium thin films with Ag and Sb₂S₃ *MRS Proceedings* volume 836 p. L5.38.1. [22](#), [25](#)
- [88] S. Messina, M. Nair, P. Nair (2007) Antimony sulfide thin films in chemically deposited thin film photovoltaic cells *Thin Solid Films* 515 5777–5782. [22](#), [25](#)
- [89] J. O. González, S. Shaji, D. Avellaneda, G. A. Castillo, T. K. D. Roy, B. Krishnan (2014) Photovoltaic structures using AgSb(S_xSe_{1-x})₂ thin films as absorber *Appl. Phys. A* 116(4) 2095–2105. [23](#), [25](#)
- [90] D. L. R. Vela, B. Krishnan, J. A. A. Martinez, S. L. Loredó, S. Shaji (2016) AgSb(S_xSe_{1-x})₂ thin films by rapid thermal processing of Sb₂S₃-Ag-Se thin films for photovoltaic applications *Phys. Status Solidi C* 13(1) 47–52. [23](#), [25](#)
- [91] 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. [29](#), [58](#), [62](#), [67](#)
- [92] G. H. Aylward, T. J. Findlay (1974) *SI Chemical Data* Wiley, Milton Qld. [30](#)
- [93] M. Aspiala, F. Tesfaye, P. Taskinen (2016) Thermodynamic study in the Ag-Sb-S system by the EMF method *J. Chem. Thermodynamics* 98 361–366. [34](#)
- [94] B. E. McCandless (2005) Glancing incidence X-ray diffraction of polycrystalline thin films *MRS Proceedings* volume 865. [35](#)
- [95] J. Nelson (2003) *The physics of solar cells* Imperial College Press. [41](#), [61](#)
- [96] I. L. Repins, M. J. Romero, J. V. Li, S.-H. Wei, D. Kuciauskas, C.-S. Jiang, C. Beall, C. DeHart, J. Mann, W.-C. Hsu, G. Teeter, A. Goodrich, R. Noufi (2013) Kesterite successes, ongoing work, and challenges: A perspective from vacuum deposition *IEEE Journal of photovoltaics*. [41](#), [79](#)

- [97] S. M. Sze (2011) *Semiconductor Devices, Physics and Technology* Wiley Student Edition 2 edition. 42
- [98] H. Moreno-García, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2011) Chemically deposited lead sulfide and bismuth sulfide thin films and $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ solar cells *Thin Solid Films* 519 2287–2295. 42
- [99] Pveducation (2017) Generation rate.
URL <http://pveducation.org/pvcdrom/generation-rate> 43
- [100] F. Galluzzi (1985) Photogenerated carrier collection in semiconductors with low mobility-lifetime products *J. Phys. D: Appl. Phys.* 18 685–690. 43, 129
- [101] C. A. M. Avendano, N. R. Mathews, M. Pal, F. P. Delgado, X. Mathew (2014) Structural evolution of multilayer $\text{SnS}/\text{Cu}/\text{ZnS}$ stack to phase-pure $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by thermal processing *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 4(3) P91–P96. 48
- [102] C. A. M. Avendaño (2017) Desarrollo de películas semiconductoras nanoestructuradas de SnSSe y $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ para aplicación en celdas solares. 48
- [103] PVEDucation (2017) Spectral response.
URL <http://pveducation.org/pvcdrom/spectral-response> 51
- [104] M. Herman, W. Richter, H. Sitter (2004) *Epitaxy: Physical Principles and Technical Implementation* Springer Series in Materials Science Springer Berlin Heidelberg.
URL <https://books.google.com.mx/books?id=hbJPB3C6kc8C> 55
- [105] M. T. S. Nair, P. K. Nair, J. Campos (1988) Effect of bath temperature on the optoelectronic characteristics of chemically deposited CdS thin films *Thin Solid Films* 161 21–34. 58, 69, 71
- [106] M. C. Rodriguez, H. Moreno-García, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2013) Antimony chalcogenide/lead selenide thin film solar cell with 2.5% conversion efficiency prepared by chemical deposition *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 2(4) Q69–Q73. 60
- [107] B. D. Cullity (1956) *Elements of X-Ray diffraction* Addison-Wesley Publishing Company, Inc. pp. 96–102. 63, 83
- [108] PVEDucation (2017) Measuring ideality factor.
URL <http://pveducation.org/pvcdrom/characterisation/measurement-of-ideality-factor> 65

- [109] K. Ramanathan, J. Keane, R. Noufi (2005) Properties of high-efficiency CIGS thin-film solar cells *31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference and Exhibition*. 65
- [110] O. Breitenstein, P. Altermatt, K. Ramspeck (2006) Interpretation of the commonly observed IV characteristics of c-Si cells having ideality factor larger than two *4th World Conference on Photovoltaic Energy*. 65
- [111] R. S. Hans, W. Schock (2011) *Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices* chapter Appendix A - Frequently Observed Anomalies Wiley VCH pp. 305–314. 81
- [112] C. Shih-Fan, W. Shea-Jue, L. Win-Der, C. Ming-Hong, W. Chao-Nan, Y. B. Huy-Yun (2015) Preparation and characterization of molybdenum thin films by direct-current magnetron sputtering *Atlas Journal of Materials Science* 2(1) 54–59. 90
- [113] I. Semicore Equipment What is RF sputtering?
URL <https://goo.gl/t9hsQc> 91
- [114] S. M. Sze (2011) *Semiconductor Devices, Physics and Technology* chapter 4 Wiley Student Edition 2 edition pp. 93–97. 97
- [115] R. Scheer, H. W. Schock (2011) *Chalcogenide Photovoltaics - Physics, Technologies and Thin Film Devices* chapter Thin Film Material Properties John Wiley and Sons pp. 230–234. 98
- [116] 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. 99
- [117] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter (1993) *Inorganic chemistry, principles of structure and reactivity* Harper Collins College Publishers pp. 187–190. 99
- [118] D. R. Lide, editor (1992) *Ionization potentials of atoms and atomic ions, Handbook of Chem and Phys* CRC. xxx, 99, 100
- [119] 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. 100, 127
- [120] S. M. Sze, K. K. Ng (2006) *Physics of Semiconductor Devices* Wiley-Interscience 3 edition. 101
- [121] C. Kittel (2007) *Introduction to solid state physics* chapter 8 John Wiley and Sons 7 edition pp. 200–205. 102
- [122] B. G. Streetman, S. K. Banerjee (2009) *Solid state electronic devices* chapter Excess carriers in semiconductors Prentice Hall p. 130.

103, 105, 106

- [123] H. Khallaf, I. O. Oladeji, G. Chai, L. Chow (2008) Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources *Thin Solid Films* 516(21) 7306–7312. 103, 114
- [124] S. Berri, D. Maouche, N. Bouarissa, Y. Medkour (2013) First principles study of structural, electronic and optical properties of AgSbS₂ *Material Science in Semiconductor Processing* 16 1439–1446. 104, 105
- [125] Y. Zhen-Kun, C. Shiyou, X. Hongjun, G. Xin-Gao, W. Aron, P. Ji-Sang, R. Ingrid, W. Su-Huai (2015) Engineering solar cell absorbers by exploring the band alignment and defect disparity - the case of Cu and Ag based kesterite compounds *Advanced Functional Materials* 25 6733–6743. 108
- [126] B. Ohnesorge, R. Weigand, G. Bacher, A. Forchel, W. Riedl, F. H. Karg (1998) Minority-carrier lifetime and efficiency of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells *Applied physics letters* 73(9) 1224–1226. xxxi, 109, 110
- [127] W. Metzger, R. Ahrenkiel, P. Dippo, J. Geisz, M. Wanlass, S. Kurtz (2004) Time-resolved photoluminescence and photovoltaics *DOE Solar Energy Technologies Program Review Meeting* National Renewable Energy Laboratory. 109
- [128] M. Burgelman Simulation programme SCAPS-1D for thin film solar cells.
URL <http://scaps.elis.ugent.be/> 111
- [129] W. M. Haynes (2016) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* CRC Press. 112
- [130] A. Luque, S. Hegedus (2011) *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* chapter Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics Wiley 2 edition pp. 716–796. 114
- [131] M. Gloeckler, A. L. Fahrenbruch, J. R. Sites (2003) Numerical modeling of CIGS and CdTe solar cells: Setting the baseline *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* Osaka, Japan pp. 11–18. 114, 122
- [132] C. Dario, R. C. M, D. David, S. J. Jacques, E. Ludovic (2016) Modeling the back contact of Cu₂ZnSnSe₄ solar cells *IEEE Journal of Photovoltaics* 6(5) 1292–1297. 123