



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES
ENERGÍA - SOLAR FOTOVOLTAICA

PELÍCULAS DELGADAS Y CELDAS SOLARES DE $\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN INGENIERIA

PRESENTA:
DIANA ERENDIRA LARA LLANDERAL

TUTOR O TUTORES PRINCIPALES
DRA. MAILEPPALLIL T. SANTHAMMA NAIR, IER-UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. PADMANABHAN P. KARUNAKARAN NAIR, IER-UNAM
DRA. NEENDOOR MOHAN ROHINI, IER-UNAM
DRA. BARRIOS SALGADO ENUE, UAN
M. EN C. RAMÓN GARCÍA MA. LUISA, IER-UNAM

TEMIXCO, MORELOS, ENERO, 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: DR. PADMANABHAN P. KARUNAKARAN NAIR
Secretario: DRA. NEENDOOR MOHAN ROHINI
1^{er} Vocal: DRA. MAILEPPALLIL T. SANTHAMMA NAIR
2^{do} Vocal: DRA. BARRIOS SALGADO ENUE
3^{er} Vocal: M. EN C. RAMÓN GARCÍA MA. LUISA

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

TUTOR DE TESIS:
DRA. MAILEPPALLIL T. SANTHAMMA NAIR

FIRMA

Dedicatoria

A mis hermanos:

Dayanara y Enrique.

Gracias por ser elementos indispensables en mi vida, por acompañarme y crecer junto conmigo, por motivarme a ser una mejor persona.

Gracias por existir en mi vida.

Mama: Gracias por entenderme, por apoyarme, por alentarme a seguir con mis metas, por quererme a pesar de mis decisiones y frustraciones.

Papa:

Gracias por enseñarme a ser fuerte, por enseñarme a trabajar y el verdadero valor de la vida.

Gracias por guiarme y sembrar en mí el amor por la ingeniería.

Gracias Mimi, Chato e Iris por hacerme fuerte, estar para mi y apoyarme a cada paso en mi vida.

Resumen/Abstract

Los calcogenuros de estaño (SnS y SnSe) y los compuestos/aleaciones multinarios que incorporan Sn, como $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}/\text{Se})_4$, con brecha de energía (E_g) en el intervalo de 1.1 a 1.7 eV y conductividades de tipo p se consideran componentes absorbentes viables con elementos de toxicidad relativamente baja y alta abundancia en la corteza terrestre para aplicaciones en celdas solares de película delgada. Se han reportado celdas solares de heterounión con eficiencias de conversión fotovoltaica (η) de 4.36 % en SnS/Zn(O,S) y 8.8 % en CdS/CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}/\text{Se})_4$). Investigaciones recientes en el IER UNAM sobre la incorporación de las películas delgadas de SnS depositadas químicamente en estructuras cristalinas cúbicas y ortorrómbicas (SnS-CUB y SnS-ORTO), empleadas en celdas solares han dado como resultado estructuras CdS/SnS-CUB/SnS-ORTO que muestran un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 488 mV, densidad de corriente en cortocircuito (J_{sc}) de $6.96 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ y η de 1.38 %.

En el presente trabajo se depositaron películas absorbedoras constituidas por multicapas de SnS-CUB, SnSe-CUB y a-Se a partir de baños químicos y posteriormente se sometieron a tratamientos térmicos a temperaturas y presiones controladas. En el caso de películas multicapa depositadas secuencialmente de SnS-CUB(220 nm)/SnSe-CUB(120 nm) horneadas a 450 °C, 75 Torr en N_2 durante 30 minutos, los patrones de difracción de rayos X obtenidos por incidencia rasante (GIXRD) indicaron que las películas resultantes tienen una estructura cristalina ortorrómbica con parámetros de red $a = 11.407 \text{ \AA}$, $b = 5.643 \text{ \AA}$, $c = 4.291 \text{ \AA}$, similar a una solución sólida de SnS-Se ($\text{SnS}_{0.54}\text{Se}_{0.46}$). El análisis químico por espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) mostró que dichas películas contienen 48.7 % de Sn, 27.8 % de S y 23.5 % de Se. Las películas muestran una E_g de aproximadamente 1.15 eV debido a la transición directa prohibida, una conductividad eléctrica de tipo p de $10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y una concentración de portadores de carga mayoritarios de $1.12 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$.

Se desarrolló un análisis teórico con la ayuda de un software de refinamiento en el cual se obtuvo un patrón de difracción teórico y se comparó con el patrón observado experimentalmente para las películas, el cual se utilizó para un refinamiento de los parámetros estructurales a través de la metodología Rietveld. El proceso consta de tres fases: refinamiento por parámetros de a celda unitaria, refinamiento por posiciones de átomos y refinamiento por ancho a la altura media del pico (FWHM). Los resultados indicaron que los parámetros de la red no influyeron en gran medida para mejorar el ajuste de error del patrón de difracción generado.

El rendimiento fotovoltaico de la solución sólida $\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$, se analizó utilizando el software gratuito SCAPS-1D. Para ello, algunos de los parámetros de las películas observados experimentalmente se aplicaron en configuraciones de sustrato (diferentes metales) y superestrato de celdas solares. El modelo mostró que en la configuración del sustrato, metal/SnS/SnS_xSe_{1-x}/CdS/ZnO/ZnO:Al, entre Mo, Ni y acero inoxidable, el rendimiento fotovoltaico es mejor con acero inoxidable como contacto posterior. Los mejores resultados obtenidos fueron $V_{oc} = 768 \text{ mV}$, $J_{sc} = 38.1 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, FF = 78.92 % y $\eta = 23.11 \%$. La misma estructura se utilizó para realizar un segundo análisis donde el factor de variación fue el espesor de la capa absorbidora de 150, 300, 400 y 600 nm.

Se desarrolló una serie de celdas solares en configuración superestrato. La estructura TCO/Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S)/SnS-CUB/SnSe-CUB/C-Ag mostró $V_{oc} = 287.4 \text{ mV}$, $J_{sc} = 0.55 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, FF = 42 % y $\eta = 0.08 \%$. Se desarrolló la misma estructura fotovoltaica, sustituyendo la película absorbidora por una película multicapa compuesta por SnS-CUB/SnS-ORTO. Los resultados indicaron que el uso de una película de SnS-ORTO favorece el desempeño de la celda, mostrando $V_{oc} = 331 \text{ mV}$, $J_{sc} = 2.24 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, FF = 29 % y $\eta = 0.26 \%$.

Abstract

Tin chalcogenides (SnS and SnSe) and multinary compounds/alloys incorporating Sn, materials like $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}/\text{Se})_4$, with band gaps in the range of 1.1 to 1.7 eV and p type conductivities are considered as viable absorber components with elements of relatively low toxicity and high abundance in the earth's crust for applications in thin film solar cells. Photovoltaic conversion efficiencies (η) of 4.36% has been reported in SnS/Zn(O,S) and 8.8% in CdS/CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}/\text{Se})_4$) heterojunction solar cells. Recent research in IER UNAM on incorporating chemically deposited SnS thin films of cubic, SnS-CUB, and orthorhombic, SnS-ORTO, crystal structures in solar cells have resulted in CdS/SnS-CUB/SnS-ORTO structures showing open circuit voltage (V_{oc}) of 488 mV, short circuit current density (J_{sc}) of $6.96 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ and η of 1.38%.

In the present work, absorber films consisting of multilayers of SnS-CUB, SnSe-CUB and a-Se were deposited from chemical baths and subsequently subjected to heat treatments at controlled temperatures and pressures. In the case of sequentially deposited multilayer films SnS-CUB (220 nm)/SnSe-CUB (120 nm) heated at 450 °C under 75 Torr N_2 for 30 minutes, the grazing Incidence X-ray diffraction (GIXRD) patterns indicated that the resultant films have an orthorhombic crystal structure with $a = 11.407 \text{ \AA}$, $b = 5.643 \text{ \AA}$ and $c = 4.291 \text{ \AA}$, similar to a solid solution of SnS-Se ($\text{SnS}_{0.54}\text{Se}_{0.46}$). Chemical analysis by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) showed that the films contain 48.7% Sn, 27.8% S and 23.5% Se. The films show an optical band gap E_g of approximately 1.15 eV due to direct forbidden transition, p-type electrical conductivity of $10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, and a majority carrier concentration of $1.12 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$.

A theoretical analysis was developed with the help of a refinement software in which a theoretical diffraction pattern was compared with the pattern obtained in the experimental phase, which was used for a refinement of the structural parameters through the Rietveld methodology. This method consisted of three steps: refinement by lattice parameters, refinement by atom positions, and refinement by width at mean peak height (FWHM). The results indicated that the lattice parameters did not influence to a great extent to improve the error fit of the generated diffraction pattern.

The photovoltaic performance of the solid solution $\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$, was analyzed using the free software SCAPS-1D. For this, some of the experimentally observed parameters of the films were applied in both substrate and superstrate configurations of solar cells. The model showed that in substrate configuration, metal/SnS/SnS_xSe_{1-x}/CdS/ZnO/ZnO:Al, between Mo, Ni, and stainless steel, the photovoltaic performance is better with stainless steel as the back contact. The best results obtained were $V_{oc} = 768 \text{ mV}$, $J_{sc} = 38.1 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, FF = 78.92% and $\eta = 23.11\%$. The same structure was used to carry out a second analysis where the variation factor was the thickness of the absorbent layer. Films of 150, 300, 400 and 600 nm were considered.

A series of solar cells were made in the superstrate configuration. The structure TCO/Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S)/SnS/SnSe/C-Ag showed $V_{oc} = 287.4 \text{ mV}$, $V_{sc} = 0.55 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, FF = 42% and $\eta = 0.08\%$. The same photovoltaic structure was developed, replacing the absorber film with an SnS-CUB film and another multilayer film composed of SnS-CUB/SnS-ORTO. The results indicated that the use of a SnS-ORTO film favors the performance of the cell, showing $V_{oc}=331 \text{ mV}$, $J_{sc} = 2.24 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, FF = 29% and $\eta = 0.26\%$.

Índice General

1. Antecedentes	1
1.1. Películas delgadas semiconductoras	2
1.1.1. Semiconductores tipo n de elementos abundantes	2
1.1.2. Semiconductores tipo p de elementos abundantes	3
1.1.3. Celdas solares	4
1.2. Semiconductores de calcogenuros de estaño	5
1.2.1. Sulfuro de estaño: SnS	5
1.2.2. Selenuro de estaño: SnSe	8
1.3. Soluciones sólidas de Sn(S,Se)	10
1.3.1. Películas delgadas	10
1.4. Alcance del presente trabajo	12
2. Películas absorbedoras multicapas de SnS/SnSe	13
2.1. Introducción	13
2.2. Detalles experimentales	14
2.2.1. Sustratos	14
2.2.2. Películas delgadas de SnS-CUB	15
2.2.3. Películas delgadas de SnSe-CUB	15
2.2.4. Películas delgadas de a-Se	16
2.2.5. Tratamientos térmicos	16
2.3. Caracterización	17
2.4. Resultados y discusión	18
2.4.1. Composición química	19
2.4.2. Estructura cristalina	20
2.4.3. Espectroscopía Raman	27
2.4.4. Morfología de capa SnS-CUB	28
2.4.5. Coeficiente de absorción óptico y brecha de energía	28
2.4.6. Conductividad eléctrica	31
2.5. Análisis Rietveld de una de las composiciones	35
2.5.1. Características cristalográficas	35
2.5.2. Refinamiento Rietveld	41
2.6. Conclusiones	47
3. Celdas solares con película absorbidora multicapa de SnS/SnSe	48
3.1. Introducción	48
3.2. Simulación teórica de celdas solares en SCAPS	49
3.2.1. Condiciones de simulación	49
3.2.2. Análisis de contacto trasero en configuración sustrato	51

3.2.3. Análisis de espesores en la capa absorbadora en configuración sustrato.	54
3.2.4. Análisis de estructuras en la capa buffer en configuración superestrato .	57
3.3. Desarrollo de celdas solares en configuración superestrato	59
3.3.1. Materiales empleado	59
3.3.2. Depósito químico de la capa CdS	59
3.3.3. Depósito de la capa Zn(O,S)	60
3.3.4. Depósito químico de multicapas de SnS/SnSe como componentes ab-	
sorbedores	60
3.3.5. Contactos	61
3.3.6. Tratamientos de luz y/o térmicos	62
3.3.7. Caracterización de celdas	63
3.3.8. Resultados y discusiones	64
3.4. Conclusiones	73
4. Conclusiones generales	74
Apéndices	75
A. Aspectos relevantes de ciencias de materiales en soluciones sólidas	76
A.1. Características de una solución sólida	76
A.2. Tipos de soluciones sólidas	82
A.3. Soluciones sólidas como materiales semiconductores	84
B. Manual de uso del equipo Rapid Thermal Annealing	86
Bibliografía	88

Índice de tablas

1.1. Desempeño fotovoltaico de algunos absorbedores binarios y cuaternarios como se menciona en [6].	4
2.1. Composición química de las películas delgadas con recubrimientos de a-Se y SnSe-CUB antes y después de ser horneadas a 450 °C, 75 Torr, 30 min en N ₂	19
2.2. Composición química de la estructura SnS-CUB/SnSe-CUB sometida a tratamientos térmicos de 350, 400 y 450 °C, 75 Torr, 30 min en N ₂	20
2.3. Características del pico correspondiente al plano que difracta en (400) según diferentes patrones de difracción en las muestras de SnS-CUB/SnSe-CUB horneadas a diferentes temperaturas)	21
2.4. Datos para el cálculo de la profundidad de muestreo (SD) para una película delgada de SnS _{0.5} Se _{0.5}	22
2.5. Parámetros de red calculados a partir de los patrones de difracción de las películas multicapa de SnS-CUB/SnSe-CUB y SnS-CUB/a-Se horneadas a 450 °C, 75 Torr, 30 min en N ₂	24
2.6. Características del pico correspondiente al plano que difracta en (400) de las muestras tratadas con SnCl ₂ evaporado	27
2.7. Señales observadas en los espectros Raman en cada tratamiento térmico	28
2.8. Conductividades eléctricas de multicapas de SnS-CUB/SnSe-CUB y SnS-CUB/a-Se.	32
2.9. Cálculo de EN y χ para el SnS-ORTO, SnSe-ORTO y SnS _{0.54} Se _{0.46}	33
2.10. Coeficiente de textura cristalográfico de la muestra de SnS-CUB/SnSe-ORTO tratado térmicamente a 450 °C, 30 min, 75 Torr.	36
2.11. Coordenadas de posiciones atómicas del SnS-ORTO en una celda unitaria.	37
2.12. Coordenadas de posiciones atómicas del SnSe-ORTO en una celda unitaria.	37
2.13. Comparación de intensidades de señales de difracción obtenidas en la tarjeta de difracción y calculado teóricamente en el software.	41
2.14. Comparación de parámetros de red de la celda unitaria de SnS _{0.5} Se _{0.5} antes y después del refinamiento de Rietveld.	43
2.15. Posiciones de átomos en la celda unitaria de SnS _{0.5} Se _{0.5} antes del Rietveld.	43
2.16. Posiciones de átomos en la celda unitaria de SnS _{0.5} Se _{0.5} durante las tres corridas de refinamiento de Rietveld.	44
2.17. Comparación de parámetros de red de la celda unitaria de SnS _{0.5} Se _{0.5} antes y después del refinamiento de Rietveld.	45
2.18. Parámetros obtenidos en el refinamiento de Rietveld.	46
3.1. Parámetros requeridos para la simulación en SCAPS-1D de los materiales empleados en la celda solar SnS _{0.54} Se _{0.46}	50

3.2. Parámetros requeridos para la simulación en SCAPS-1D de los materiales empleados en la configuración sustrato.	50
3.3. Funciones de trabajo de algunos metales (ϕ_m) [77]	52
3.4. Parámetros eléctricos obtenidos en la simulación SCAPS-1D a partir de la variación de metales como contacto trasero en metal/SnS/SnS _x Se _{1-x} /CdS/ZnO/ZnO:Al.	52
3.5. Parámetros eléctricos obtenidos en la simulación SCAPS-1D a partir de la variación de espesores de la capa absorbadora en la estructura Ni/SnS _x Se _{1-x} /CdS/ZnO/ZnO:Al.	54
3.6. Parámetros eléctricos obtenidos en la simulación SCAPS-1D a partir de la variación de espesores de la capa absorbadora en TCO/ Buffer / SnS _x Se _{1-x}	57
3.7. Formulación química para el depósito de películas delgadas de CdS-HEX.	59
3.8. Parámetros de la estructura TCO/CdS/SnS(2D)/SnSe(1D) obtenidos a partir de la curva I-V medida bajo iluminación uniforme de $800 \frac{W}{m^2}$	66
3.9. Parámetros de la estructura TCO/CdS/SnS(3D)/SnSe(1D) obtenidos a partir de la curva I-V medida bajo iluminación.	69
3.10. Parámetros de la estructura TCO/Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S)/SnS/SnSe obtenidos a partir de la curva I-V medida bajo iluminación.	70
3.11. Parámetros de la estructura TCO/Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S)/(SnS-CUB y SnS-ORTO) obtenidos a partir de la curva I-V medida bajo iluminación.	72

Índice de figuras

2.1. Diagrama de composición y formación de las películas delgadas en solución sólida de la forma $\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$.	14
2.2. Espectros de EDS de las películas delgadas de SnS-CUB con recubrimiento de i) a-Se y ii) SnSe-CUB con y sin tratamiento térmico de 450 °C, 75 Torr, 30 min en N_2 .	19
2.3. Patrones de XRD correspondientes a las estructuras multicapas de SnS-CUB)/SnSe-CUB con tratamiento térmico de 350 B-a), 400 B-b) y 450 B-c) °C, 75 Torr, 30 min medidas en $\delta=1.5^\circ$.	20
2.4. Patrones de XRD correspondientes a las estructuras multicapas de SnS-CUB)/SnSe-CUB con y sin tratamiento térmico de 450 °C, 75 Torr, 30 min medidas a $\delta=0.5$ y 1.5° .	23
2.5. Patrones de XRD correspondientes a las estructuras multicapas de SnS-CUB)/a-Se con y sin tratamiento térmico de 450 °C, 75 Torr, 30 min medidas en $\delta=0.5$ y 1.5° .	23
2.6. Patrones de XRD correspondientes a las estructuras multicapas de SnS-CUB(1D, 2D y 3D)/SnSe-CUB/SnS-CUB con tratamiento térmico de 450 °C, 75 Torr, 30 min. medidas en $\theta/2\theta$.	25
2.7. Patrones de XRD medidos en forma estándar de las estructuras multicapas de SnS-CUB/SnSe-CUB con y sin la capa de SnCl_2 evaporada después de someterlas en tratamientos térmicos de calentamiento rápido a diferentes temperaturas.	26
2.8. Espectros Raman de las películas multicapa de SnS-CUB/SnSe-CUB sometidas a tratamientos térmicos con temperaturas de 350, 400 y 450 °C.	27
2.9. Micrografía superficial y lateral de una película delgada de SnS-CUB tal y como es depositada a) crecida sobre sustratos de vidrio tratados con Na_2S y b) crecida sobre sustratos de vidrio tratados con SnCl_2 medidas con distintas resoluciones: i) 5.0 μm ii) 1.0 μm y iii) 500 nm.	28
2.10. Espectros ópticos de las películas delgadas de SnS-CUB/SnSe-CUB horneadas a diferentes temperaturas.	29
2.11. Coeficiente de absorción óptico de las películas delgadas de SnS-CUB/SnSe-CUB horneadas a diferentes temperaturas.	30
2.12. Conductividad eléctrica de las películas multicapas de SnS-CUB/SnSe-CUB y SnS-CUB/a-Se medidas en diferentes condiciones.	31
2.13. Diagrama de bandas planas de energía para el $\text{SnS}_{0.54}\text{Se}_{0.46}$.	34
2.14. Modelos de celdas unitarias y parámetros de red del SnSe-ORTO (arriba) y del SnS-ORTO (abajo).	38
2.15. Modelo de celdas unitarias y parámetros de red del $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$.	38
2.16. Super celda de $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ con a) 2, b) 3 y c) 4 expansiones de unidad en los ejes a, b y c.	39

2.17. Patrón de difracción: obtenido por el software Vesta (arriba) y reportado en la tarjeta del patrón de difracción.	40
2.18. Comparación de intensidades obtenidas en el refinamiento de Rietveld.	45
3.1. Estructuras fotovoltaicas simuladas en SCAPS-1D: a) en configuración sustrato para el análisis de contactos, b) en configuración sustrato para análisis de espesores, c) en configuración superestrato para análisis de capa buffer	51
3.2. Diagrama de bandas de energía de un metal adyacente a un semiconductor de tipo p (solución sólida) en condiciones de desequilibrio térmico.	51
3.3. a) Tasa de generación/recombinación, b) diagrama de bandas de energía, c) coeficientes de absorción teóricos simulados de la estructura metal/SnS/SnS _x Se _{1-x} /CdS/ZnO/ZnO:Al	
3.4. Diagrama de bandas de las estructuras Ni/SnS _x Se _{1-x} /CdS/ZnO/ZnO:Al con distintos espesores de la película absorbidora.	55
3.5. a) Tasa de generación/recombinación de la celda fotovoltaica simulada con distintos espesores en la capa absorbidora.	56
3.6. Curvas J-V obtenidas para la estructura TCO/ Buffer / SnS _x Se _{1-x} simulada en SCAPS 1-D con variación en los materiales de la capa buffer: a) Sólo CdS, b) incorporación de Zn(O,S) y c) incorporación de ZnMgO.	58
3.7. Estructura de la celda solar en configuración superestrato TCO/Capa buffer/SnS/SnSe	61
3.8. Curva I-V y P-V característica de una celda fotovoltaica.	64
3.9. Curvas características de la estructura fotovoltaica TCO/CdS/SnS(2D)/SnSe(1D): Curva I-V (izquierda) y Curva J-V (derecha) obtenidas bajo iluminación uniforme de 800 $\frac{W}{m^2}$	65
3.10. Curva J-V de los distintos electrodos medidos en la estructura TCO/CdS/SnS(2D)/SnSe(1D) bajo iluminación uniforme de 800 $\frac{W}{m^2}$	66
3.11. Curva P-V de la estructura fotovoltaica TCO/CdS/SnS(2D)/SnSe(1D).	67
3.12. Curvas características de la estructura fotovoltaica TCO/CdS/SnS(3D)/SnSe(1D): Curva I-V (izquierda) y Curva J-V (derecha) obtenidas bajo iluminación uniforme de 800 $\frac{W}{m^2}$	68
3.13. Curva P-V de la estructura fotovoltaica TCO/CdS/SnS(3D)/SnSe(1D).	69
3.14. Curvas características de la estructura fotovoltaica TCO/Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S)/SnS/SnSe: Curva I-V (izquierda) y Curva J-V (derecha) obtenidas bajo iluminación uniforme de 800 $\frac{W}{m^2}$	70
3.15. Curva P-V de la estructura fotovoltaica TCO/Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S)/SnS/SnSe.	71
3.16. Curvas características de la estructura fotovoltaica TCO/Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S)/(SnS-CUB y SnS-ORTO): Curva I-V (izquierda) y Curva J-V (derecha) obtenidas bajo iluminación uniforme de 800 $\frac{W}{m^2}$	72
3.17. Curva P-V de la estructura fotovoltaica TCO/Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S)/(SnS-CUB y SnS-ORTO).	73
A.1. Diagrama de entropía de una solución sólida compuesta por dos elementos	80
A.2. Diagrama de entalpía de una solución sólida: a) en el caso ideal y b) en un caso no ideal.	81
B.1. Ejemplo de rampas de temperatura.	86
B.2. Controlador digital utilizado para la programación de las rampas de temperatura del equipo Rapid Thermal Annealing.	86

Nomenclatura y Acrónimos

<i>CdTe</i>	—	Teluro de Cadmio
<i>CIGS</i>	—	Cobre Indio Galio Selenio
<i>CZTSe</i>	—	Cobre Indio Galio Selenio
<i>PECVD</i>	—	Depósito por Vapor Químico Mejorado con Plasma
<i>TCO</i>	—	Óxido Conductor Transparente
<i>CVD</i>	—	Chemical Bath Deposition
<i>MA</i>	—	Mechanical Alloying
<i>SPS</i>	—	Spark Plasma Sintering
<i>RTA</i>	—	Rapid Therman Annealing
<i>SEM</i>	—	Scanning Electron Microscope
<i>EDS</i>	—	Energy dispersive X-ray Spectroscopy
<i>FESEM</i>	—	Field Emission Scanning Electron Microscope
<i>SD</i>	—	Sample Depht
<i>EN</i>	—	Electronegatividad
<i>EA</i>	—	Electron Affinity
<i>TC</i>	—	Coeficiente de Textura
<i>TIC</i>	—	Tabla Internacional de Cristalografía
<i>PDF</i>	—	Powder Diffraction File
<i>CIF</i>	—	Crystallographic Information File
<i>PCR</i>	—	Post Card Project
<i>FWHM</i>	—	Full Width at Half Maximum
<i>ITO</i>	—	Óxido de Indio y Estaño
<i>AZO</i>	—	Óxido de Zinc Dopado con Aluminio
<i>FTO</i>	—	Óxido de Estaño dopado con Flúor
<i>SCAPS</i>	—	Óxido de Estaño dopado con Flúor
<i>SBH</i>	—	Schottky Barrier Heights
<i>FF</i>	—	Factor de Forma
<i>S</i>	—	Entropía de mezcla
<i>H</i>	—	Entalpía de mezla
E_g	—	Brecha de energía
V_{oc}	—	Voltaje en circuito abierto
J_{sc}	—	Densidad de corriente en corto circuito
I_{sc}	—	Corriente en corto circuito
η	—	Eficiencia fotovoltaica
μ_L	—	Coeficiente de absorción lineal
μ_L	—	Coeficiente de absorción másico
λ	—	Longitud de onda óptica
α	—	Coeficiente de absorción óptico
σ	—	Conductividad eléctrica
μ_n	—	Movilidad de electrones
μ_p	—	Movilidad de huecos
<i>S</i>	—	Fotosensibilidad
ϕ	—	Función de trabajo
n_i	—	Concentración intrínseca

n_n	—	Concentración de electrones en un material tipo n
p_p	—	Concentración de huecos en un material tipo p
E_f	—	Energía de Fermi
E_{fn}	—	Energía de Fermi en material tipo n
E_{fp}	—	Energía de Fermi en material tipo p
R_{wp}	—	Factor de error en modelo Rietveld
E_f	—	Factor de diferencia numérica entre modelo calculado y experimental (Rietveld).
$\chi^2_{probabilidad}$	—	Distribución de probabilidad
χ	—	Afinidad electrónica
ϵ_r	—	Permitividad eléctrica
N_c	—	Número de estados en la banda de conducción
N_v	—	Número de estados en la banda de valencia
U_p	—	Tasa de recombinación/generación de huecos en un semiconductor
U_n	—	Tasa de recombinación/generación de electrones en un semiconductor
P_{in}	—	Potencia incidente en una celda solar
P_{max}	—	Potencia máxima incidente en una celda solar
R_p	—	Resistencia en paralelo
R_s	—	Resistencia en serie

Capítulo 1

Antecedentes

Un semiconductor se define como un material que tiene una banda de valencia llena a 0 K y una banda de energía prohibida relativamente estrecha. La conductividad eléctrica a temperatura ambiente suele estar entre 10^{-6} y 10^4 $(\Omega \text{ m})^{-1}$. Los semiconductores pueden ser de tipo intrínseco (cuando no existen impurezas dopantes) y de tipo extrínseco (cuando la concentración de los portadores de carga son distintas). Estos últimos a su vez se clasifican de acuerdo a el tipo de portadores de carga predominantes los cuales son los responsables de la conducción eléctrica: cuando son electrones (proporcionados por centros donadores creados por átomos introducidos) el semiconductor es tipo n. Por el contrario, cuando son huecos (ausencia de electrones provocados por centros aceptores creados por vacancias) el semiconductor es tipo p.

El desarrollo de semiconductores puede realizarse a través de métodos físicos y métodos químicos. En la primera categoría se encuentran métodos como la pulverización catódica y la evaporación al vacío, mientras que en la segunda destacan métodos como el electrodeposición, depósito químico por vapor y el baño químico. En particular, esta última técnica tiene una principal ventaja sobre el resto ya que no involucra altos costos de operación y consumos de energía debido a que no se trata de una técnica al vacío. Los principios de clasificación con respecto al desarrollo del material a través de esta técnica pueden dividirse en tres. El primero trata sobre la química de la solución: los efectos interrelacionados de la temperatura de la solución, el pH y la concentración. El segundo son las interacciones entre el sustrato y la película en crecimiento. Finalmente, el tercero aborda las consideraciones prácticas de un proceso de depósito, como los factores de diseño que afectan las tasas de crecimiento y el espesor de la película.

El empleo de semiconductores en una celda solar es crucial para lograr el efecto fotovoltaico, mismo que se crea a través de la recolección de portadores generados por la incidencia de energía electromagnética proveniente del sol. La unión p-n provoca un movimiento de electrones hacia el lado tipo n y hueco hacia el lado tipo p de la unión generando así un voltaje y una corriente. Las primeras aplicaciones de los semiconductores a nivel experimental datan de 1883 cuando Charles Fritts creó una celda de selenio con una eficiencia del 1%, mientras que la primera aplicación a nivel comercial fue en 1959 por la empresa Hoffman Electronics con una celda de silicio cuyo rendimiento fue del 10%. Desde entonces se ha desarrollado una amplia investigación en nuevos materiales no tóxicos que involucren un buen desempeño fotovoltaico y un bajo costo de producción. Lo anterior ha abierto un amplio campo de investigación científica, favoreciendo así el empleo de las energías renovables en el uso cotidiano e industrial.

A continuación, se presenta un breve resumen sobre los antecedentes que los semiconductores de película delgada han tenido sobre la investigación fotovoltaica, así como el desarrollo de semiconductores de calcogenuros de estaño y de soluciones sólidas para su empleo como películas delgadas semiconductoras.

1.1. Películas delgadas semiconductoras

Un material semiconductor depositado sobre un sustrato con un espesor de 10 nm a 10 μ es considerado una película delgada semiconductoras. El desempeño como tecnología de materiales ha sido ampliamente investigado dentro de sus aplicaciones industriales como recubrimientos antirreflejantes y filtros ópticos, dispositivos de ondas, acústicas de superficie, además de componentes electrónicos como resistencias, condensadores, transistores de película delgada, elementos de almacenamiento de energía, semiconductores y superconductores [1]. En especial un material semiconductor depositado en forma de película adquiere una principal ventaja por la reducción de los materiales utilizados que su elaboración implica.

La selección de una técnica específica para el depósito de películas delgadas se basa en varios aspectos, debido a que cada técnica tiene ventajas únicas, así como limitaciones propias. Por ejemplo, la técnica de baño químico conlleva un manejo fácil de los reactivos químicos, además de un control de las variables implicadas en el proceso como lo son el tiempo, la temperatura, y el volumen de control. Numerosos semiconductores de película delgada se depositan mediante esta técnica para su empleo en celdas solares como por ejemplo CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, PbS, SnS, Bi₂S₃, Sb₂S₃, CuS, CuSe, etc. Adicionalmente las propiedades de cada material pueden ser modificadas a través de tratamientos térmicos en distintas atmósferas. Por ejemplo, en una atmósfera de aire a temperaturas y presiones controladas las películas de CdS y ZnS se vuelven conductoras a través de una conversión parcial a la fase de óxido; el CdSe se vuelve fotosensible, el SnS se convierte en SnO₂, etc [2].

Los semiconductores de película delgada deben tener las propiedades adecuadas para que su desempeño en la celda solar sea eficaz. Dependiendo del tipo de carga mayoritaria de cada semiconductor, los parámetros necesarios serán determinados a partir de la caracterización del resto de materiales individualmente y como un conjunto. En la actualidad, existen materiales semiconductores que dependiendo del tipo de portadores mayoritarios y disponibilidad de los elementos químicos en la naturaleza son utilizados con frecuencia para su estudio y análisis. Es importante mencionar que la abundancia de un elemento químico indica en términos relativos qué tan común es, o cuánto existe de dicho elemento comparado con otros elementos químicos. En la presente sección se discutirán algunos de esos materiales semiconductores.

1.1.1. Semiconductores tipo n de elementos abundantes

Debido a que la conducción se debe a una gran cantidad de electrones libres, los electrones en el semiconductor de tipo n son los portadores mayoritarios y los huecos son los portadores minoritarios. A temperaturas superiores al cero absoluto algunos electrones en un semiconductor de tipo n son excitados a la banda de conducción, lo que crea un estado con electrones móviles, sueltos, que ocupan parte de la gran cantidad de estados disponibles en la banda de conducción. Es importante que los materiales empleados como semiconductor tipo n tengan una brecha de energía (E_g) amplia (<2.3 eV).

Un ejemplo de semiconductores tipo n recientemente estudiados, son la familia de semiconductores Zn-IV-N₂. Ya que representan una alternativa potencial de elementos abundantes en la tierra para aplicaciones fotovoltaicas y de iluminación. Cuentan con una brecha de energía prevista de 0.6 a 5 eV. Ejemplos de algunos semiconductores catalogados dentro de esta clasificación son ZnSiN₂, ZnGeN₂ and ZnSiGeN₂. Una ventaja principal de este grupo de materiales se centra en la brecha de energía amplia, lo que permite que sean ópticamente transparentes en la porción visible e infrarroja cercana del espectro. En forma de película delgada, esto sugiere que pueden encontrar usos en dispositivos de guía de onda óptica [3].

Otro ejemplo de semiconductores tipo n basados en elementos abundantes son los óxidos de zinc. En particular, tales materiales poseen la ventaja de reemplazar el CdS disminuyendo el impacto ambiental provocado. Entre los semiconductores más populares en el área de investigación clasificados en esta categoría se encuentran el óxido de zinc (ZnO), el óxido de zinc-aluminio (ZnO:Al) y el oxisulfuro de zinc (Zn(O,S)). En particular el ZnO exhibe una alta movilidad del portador de carga, un ancho de banda amplio ($E_g = 3.3\text{eV}$), buena estabilidad (baja reactividad en el aire ambiente) y no toxicidad, además de la posibilidad de modificar la composición química y las propiedades optoelectricas a través de tratamientos térmicos a distintas atmósfera. También los óxidos conductores transparentes (TCO) de ZnO pueden lograr propiedades impresionantes para diferentes aplicaciones a través del dopaje por sustitución con aluminio, indio, boro o galio [4].

1.1.2. Semiconductores tipo p de elementos abundantes

En este caso los huecos en el semiconductor tipo p son los portadores mayoritarios y los electrones son portadores minoritarios. El material se produce mediante el dopado de un semiconductor intrínseco con un elemento aceptor de electrones durante la fabricación.

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza de nuestro planeta. El desarrollo de semiconductores de silicio tipo p se produce a través de un dopado con elementos trivalentes como el boro (B), el galio (Ga), el aluminio (Al) y el indio (In). El mayor dopaje alcanzado está limitado por la máxima solubilidad sólida. El boro en particular tiene la solubilidad sólida más alta entre los dopantes de tipo p mencionados y por ello es el más utilizado. Sin embargo, la metodología de manufactura suele ser costosa debido a la pureza inicial del silicio (cercana al 99.9%), lo que promueve la búsqueda de nuevos materiales absorbedores (semiconductores tipo p) que requieran un proceso de desarrollo más simple y que involucren materiales de baja toxicidad.

Algunos compuestos binarios como los sulfuros y selenuros de metal, han tenido un especial interés en su empleo como materiales semiconductores. En particular, las celdas solares emergentes de película delgada se han desarrollado de materiales basados (en su mayoría) en la forma MY y MY₂, donde (donde M = Fe, Cu, Sn y Y = S y / o Se). Ejemplos de algunos de los semiconductores más representativos frecuentemente estudiados son el sulfuro de estaño (SnS), sulfuro de cobre (CuS), selenuro de cobre (CuSe), sulfuro de antimonio (Sb₂S₃), el disulfuro de hierro (FeS₂) y el selenuro de estaño (SnSe). Por otro lado, existen materiales de calcogenuros cuaternarios basados en elementos abundantes que fungen como capa absorbidora costeable como los son Cu₂FeSnS₄ (CFTS), Cu₂MnSnS₄ (CMTS), Cu₂NiSnS₄ (CNTS), Cu₂BaSnS₄ (CBTS) y el Cu₂BaSn(S, Se)₄ (CBTSSe). En la tabla 1.1 se muestra un breve resumen del rendimiento fotovoltaico obtenido por cada absorbedor.

Como se observó anteriormente, la eficiencia reportada para celdas solares con absorbedores de elementos abundantes no es cercana a las eficiencias de las celdas comerciales. Sin embargo, en cada caso se requiere realizar investigación que promueva un mayor desempeño del material en el dispositivo fotovoltaico. Entre las investigaciones principales realizadas actualmente se encuentran los temas como: la reducción de la recombinación de los portadores de carga, la composición química y el diseño de los métodos de fabricación para evitar fases secundarias y gestionar los defectos cristalinos. Además del desarrollo de estructuras fotovoltaicas que se adecuen a las características del material absorbedor. No obstante, existen celdas solares de película delgada cuya fabricación ya se encuentra a nivel comercial, algunos ejemplos se enuncian en la siguiente subsección.

Tabla 1.1: Desempeño fotovoltaico de algunos absorbedores binarios y cuaternarios como se menciona en [6].

Material	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\frac{mA}{cm^2}$)	FF (%)	η (%)	Referencia
FeS ₂	570	6.55	53	1.98	Prabukanthan et al., 2017
Cu ₂ S	570	5.625	49.4	1.6	Wu et al., 2008
SnS	372	20.2	58	4.4	Sinsermsuksakul et al., 2014
SnSe	299	11.6	41	1.42	Minnam Reddy et al., 2018
CFTS	610	9.3	52	2.95	Chatterjee and Pal, 2017
CMTS	350	5.8	40	0.83	Le Donne et al., 2017
CBTS	611	17.4	48.49	5.2	Shin et al., 2017
CBTSSe	613	6.78	37.7	1.57	Ge et al., 2016

1.1.3. Celdas solares

En la actualidad, aproximadamente el 92% de los paneles solares comerciales están compuestos de Si, seguido de 5% CdTe, 2% CIGS y 0.1% a-Si:H [5]. Sin embargo, con la intención de reemplazar tecnologías convencionales y disminuir sus costos de producción a nivel mundial actualmente se realizan investigaciones sobre materiales que puedan reemplazar tales tecnologías, así como también mejorarlas. Con respecto a tecnologías de películas delgadas el telurio de cadmio (CdTe), el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) y el selenuro de cobre, indio y galio (CIGS) son tres materiales que han logrado una producción comercial. Las celdas solares de película delgada de CdTe han sido ampliamente estudiadas en la actualidad. En la investigación se ha encontrado que el dopaje con indio puede favorecer el desempeño fotovoltaico, un estudio reciente demostró que la estructura TCO / MZO/ CdS / n-CdTe:In / p-ZnTe / ITO depositada a través de transporte de evaporación elemental (EVT) modificó el rendimiento de la celda obteniéndose así $V_{oc} = 730$ mV, $J_{sc} = 20 \frac{mA}{cm^2}$, FF = 62% y eficiencia cercana al 9% [7], los resultados demostraron que el dopaje del CdTe tipo n con indio modificaron la conductividad a tipo p y con ello la recolección de portadores en el borde de absorción del CdTe cambia a longitudes de onda más largas debido a la reducción de la brecha de energía.

A escala laboratorio el proceso de depósito del CIGS cuenta con tres etapas: a) co-evaporación, (b) selenización / sulfuración secuencial de las películas precursoras de metales, y (c) depósito de partículas activadoras (principalmente por técnicas sin vacío) mediante la impresión de tintas adecuadas en un sustrato, además de un tratamiento térmico posterior [8]. Lo anterior implica un proceso estrictamente metodológico que requiere elevados costos de energía.

Por otro lado, las celdas solares comerciales fabricadas a partir de película delgada de CIGS han demostrado un especial interés en el sector energético fotovoltaico. Su rendimiento alcanza el 22.8% de eficiencia comparable a las celdas solares basadas en obleas de silicio cristalino (c-Si). La estructura convencional se basa en un tipo de configuración compuesta por sustrato / Mo / p-CIGS / n-CdS / ZnO.

El desarrollo del absorbedor CIGS implica un tratamiento térmico de 450 a 600 °C. A pesar de que actualmente ya existe una amplia gama de métodos de depósito, existen pocos reportes acerca de la producción a gran escala con la misma eficiencia a nivel industrial y a nivel laboratorio para esta tecnología. Además de que el uso del CdS implica una desventaja por su impacto negativo hacia el ambiente.

La tecnología de película delgada de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) representa una opción de tecnología fotovoltaica ya que tienen un límite teórico aproximado al 15%. Sin embargo, experimentalmente la máxima eficiencia alcanzada es de aproximadamente 10%. El método de

depósito que se usa en este tipo de tecnología semiconductor suele ser costoso debido al tipo de equipos utilizados. La brecha de energía (E_g) del material puede ubicarse entre 1.1 y 1.7 eV. En resumen, aunque no tiene ventajas en términos de costo, este tipo de producción de celda solar ha mostrado un rápido crecimiento en los últimos 3 años. Particularmente, la fabricación de celdas solares de a-Si:H se basa en técnicas de deposición de vapor químico mejorada con plasma (PECVD), el sustrato puede ser acero inoxidable o materiales plásticos [9].

Para el silicio microcristalino hidrogenado ($\mu\text{c-Si:H}$) la estructura comúnmente utilizada generalmente tiene el tipo de dualidad p-i-n (o n-i-p), las capas empleadas cuentan con aproximadamente el 50% de fracción de volumen cristalino, de esta manera el campo eléctrico interno se extiende por toda la capa intrínseca por lo que se favorece el transporte y separación de los portadores fotogenerados [10]. Debido a que el silicio amorfo tiene una alta capacidad de absorción óptica, la capa i generalmente tiene un espesor de 0.2 a 0.5 μm .

En general, el desarrollo de celdas solares basadas en tecnologías de película delgada ha capturado un especial interés por mejorar los dispositivos fotovoltaicos existentes. Sin embargo, también se ha desarrollado investigación especializada para reemplazar los materiales convencionales con la intención de disminuir los costos de producción. Entre los materiales más populares que se destinan a la investigación sobre el desarrollo de celdas solares son las perovskitas, los materiales orgánicos, los óxidos de zinc, los calcogenuros de estaño, etc. Estos últimos materiales son clave para el presente trabajo, por lo anterior a continuación se dará una ligera revisión sobre su panorama en la investigación como material semiconductor.

1.2. Semiconductores de calcogenuros de estaño

El término calcogeno es un concepto que se aplica a todos los elementos que pertenecen al grupo 16 de la tabla periódica (oxígeno, sulfuro, selenio, polonio, telurio). En la categoría de calcogenuros de metal se clasifican los óxidos, sulfuros, selenuros y telurios que pueden presentarse en distintas fases de solución sólida. Particularmente, los calcogenuros de estaños SnX ($x = \text{Te, S, Se}$) han tenido en la actualidad un especial interés en la investigación de semiconductores por sus propiedades eléctricas, ópticas y termoeléctricas.

En los últimos años, equipos de investigación a nivel mundial se han unido a los esfuerzos para hacer que las celdas solares de película delgada basada en calcogenuros esté disponible para su comercialización. Debido a que los límites de tales materiales son multifacéticos e involucran temas de química, física e ingeniería, se debe impulsar la investigación sobre nuevas celdas solares de película delgada cuyos materiales empleados sean abundantes en tierra. Por lo que también se debe promover un enfoque de investigación interdisciplinario. Particularmente, existen dos calcogenuros binarios que han captado un especial interés en su empleo como semiconductor tipo p, debido a la abundancia de sus elementos y la practicidad de su desarrollo. Tales materiales son el SnS y SnSe, los cuales son revisados en las siguientes subsecciones.

1.2.1. Sulfuro de estaño: SnS

El sulfuro de estaño(II) (SnS), es un compuesto semiconductor de brecha de energía directa que ha recibido recientemente una gran atención debido a sus propiedades. El bajo costo, ausencia de toxicidad y buena abundancia en la naturaleza, promueven al material semiconductor como un buen candidato para futuros dispositivos multifuncionales, particularmente para aplicaciones fotovoltaicas. A temperatura ambiente, el SnS exhibe una estructura de cristal ortorrómbica, que tiene parámetros de red definidos por $a = 0.4329 \text{ nm}$, $b = 1.1192 \text{ nm}$, $c = 0.3984 \text{ nm}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Posee un coeficiente de absorción óptico (α) entre 10^4 a 10^5 cm^{-1} . En

películas delgadas se reportan dos estructuras cristalinas: cúbica y ortorrómbica. En el primer caso el material presenta una E_g de 1.7 eV y una conductividad eléctrica (σ) aproximada a $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, en el segundo caso la E_g es de 1.3 eV y $\sigma = 3 \times 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Por lo anterior, las características del sulfuro de estaño han sido ampliamente estudiadas y modificadas en su modalidad de material semiconductor.

A continuación, se muestran algunas investigaciones representativas del material semiconductor así como también de su desempeño en dispositivos fotovoltaicos.

- Películas delgadas

El desarrollo de películas estequiométricas de SnS puede involucrar distintos métodos de preparación. En seguida se enunciarán algunos de los métodos químicos más relevantes utilizados para la preparación de películas delgadas de SnS.

Baño químico: Su metodología es comúnmente usada en la preparación de diversos semiconductores de película delgada debido a los bajos costos que involucra. En el caso del SnS-CUB, la solución química puede contener cloruro de estaño 0.1–1.0 M (SnCl_2), tiocetamida como fuente de azufre (TA) e hidróxido de amonio (NH_3). Cuando el proceso de nucleación inicia, la formación ión por ión propicia el desarrollo de una película adherente y compacta. Se ha demostrado que dichas películas presentan una fase cristalina cúbica tal y como son depositadas. Inicialmente se reportaron muestras cristalinas cúbicas con un grosor máximo de 0.124 μm preparadas a temperatura ambiente y que la tasa de crecimiento podría ser acelerada al aumentar las temperaturas del baño alrededor de 75°C [11]. Los parámetros de red asociadas a esta fase son $a = b = c = 11.587 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Aunque existen diversas metodologías para la preparación de tales películas, las fuentes de estaño y azufre son importantes para la formación de la fase cristalina en el material. Para películas delgadas de SnS-ORT preparadas por baño químico utilizando cloruro de estaño anhídrico (SnCl_2), ácido cítrico, trietanolamina y tiosulfato de sodio, las muestras demostraron poseer constantes de red, $a = 4.329 \text{ \AA}$, $b = 11.192 \text{ \AA}$, y $c = 3.984 \text{ \AA}$ [12] $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Inmersión: Es un proceso importante que involucra la inmersión secuencial de sustratos en soluciones químicas frías y calientes a intervalos de tiempo constantes. En esta técnica el pH de las soluciones es importante, ya que cuando el $\text{pH} < 3$ la adhesión de la película al sustrato es deficiente. Por el contrario, si $3 \leq \text{pH} \leq 7$, las películas obtenidas serán adherentes y uniformes incluso en sustratos de vidrio, finalmente si el $\text{pH} < 12$ entonces se considera que la tasa de crecimiento y la calidad cristalina de las películas de SnS será mejor que en los casos anteriores [13]. En esta técnica el espesor de la película puede incrementarse a partir del número de inmersiones del sustrato. Cuando el proceso ocurre a temperatura ambiente el depósito se desarrolla por adsorción sucesiva de capa iónica y método de reacción (SILAR). En este caso, una metodología reportada sugiere la inmersión de sustratos en una solución de SnSO_4 a 0.1 M disuelto en H_2SO_4 diluido ($\text{pH} = 1.8$) durante 25 y seguido por 10 s en solución de Na_2S a 0.1 M ($\text{pH} = 12.5$), posteriormente un enjuague con agua desionizada en cada paso durante 15 s y continuando con el proceso a 10 - 100 ciclos [14].

Depósito electroquímico: En esta técnica, el depósito de la sustancia ocurre solo al pasar la corriente eléctrica a través del medio conductor, incluso a bajas temperaturas cuando el sustrato se sumerge en una solución química. Mediante corriente constante es posible obtener películas delgadas con una densidad de corriente baja de $3.0 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ con un tiempo de reacción de 1.5 h. También es posible obtenerlas mediante depósito catódico electroquímico, en donde suelen usarse agentes retardantes como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) en la solución acuosa de SnCl_2 y tiosulfato. Aunque ésta técnica de depósito no ha sido frecuentemente estudiada existen metodologías relevantes. Kamel et al. reportaron películas delgadas de SnS desa-

rolladas por depósito electroquímico utilizando SnSO_4 a 0.025 M, y Na_2SO_4 en temperatura de 25 ± 1 °C con la ayuda de un termostato de aire, las muestras presentaron una fase cristalina ortorrómbica y E_g de 1.38 eV adecuado para su empleo en una celda solar [15].

Depósito por vapor químico: Esta técnica es ampliamente utilizada en la industria de los semiconductores. El caudal, la composición y concentración del gas, la temperatura, la presión parcial y la geometría en la cámara de reacción son las variables de procesamiento típicas para el crecimiento de las estructuras deseadas. Películas delgadas de SnS de buena calidad se han logrado a partir de esta técnica a temperaturas del sustrato superiores a 200 °C utilizando gases de H_2S (2 sccm, centímetro cúbico estándar por minuto) y SnCl_4 (2 sccm) como fuentes de Sn y S y gas hidrógeno (15 sccm) como gas portador [16]. Por otro lado, la mezcla de gases también resulta una buena técnica para la buena calidad de las películas. L. S. Price et al. encontraron que el trifluoroacetato de trin-butyl-estaño ($\text{Bu}_3\text{SnO}_2\text{CCF}_3$) como precursor orgánico junto con gas H_2S a temperaturas de crecimiento ligeramente bajas ~ 450 °C formaba películas semiconductoras compactas con buena adherencia durante un tiempo de depósito de 15 min [17].

- Celdas solares

La estructura fotovoltaica, así como los materiales empleados como capa absorbidora, capa buffer y contactos resultan indispensables para su buen desempeño. Un estudio realizado por Ristov et al. probó diferentes materiales como capas ventanas y contactos Schottky. Analizaron estructuras fotovoltaicas de CdO / SnS / Ag, Cd_2SnO_4 / SnS / Ag y $\text{SnO}_2\text{:F}$ / SnS / Ag. El estudio reveló que el V_{oc} de los dispositivos desarrollados con CdO y las capas de ventana Cd_2SnO_4 son más altas que los otros dispositivos, probablemente debido a la posible formación de una capa intermedia muy delgada de sulfuro de cadmio (CdS). Otro estudio en el que se prepararon dispositivos con la configuración ITO / n-CdS / p-SnS / Ag mediante el depósito por evaporación térmica, mostró una eficiencia de fotoconversión de 0.29 % bajo una iluminación de $100 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$ [18].

Miyawaki et al fue otro grupo de trabajo que analizó los impactos de diferentes materiales como capa ventana. Una de las estructuras fue ZnS / SnS, en la que los semiconductores fueron desarrollados por depósito fotoquímico y electroquímico, respectivamente; la celda exhibió $V_{oc} = 135$ mV y de $J_{sc} = 0.95 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$. Posteriormente otro estudio en el que se involucró una celda solar usando CdS y $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ como capa ventana mostró una eficiencia de conversión de 0.22 %, mientras que las celdas desarrolladas con una configuración de $\text{Cd}_{0.87}\text{Zn}_{0.13}\text{S}$ / SnS exhibieron un rendimiento de 0.71 %. En tal estudio se pudo observar el efecto de algunas soluciones sólidas basadas en el sistema Cd-Zn-S como material semiconductor de película delgada tipo n.

En el 2005 Sánchez-Juárez et al. desarrollaron celdas solares basadas en SnS_2/SnS , cuya eficiencia de conversión fotovoltaica fue estimada bajo iluminación solar de $70 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$ de luz, los resultados mostraron valores de $V_{oc} = 350$ mV y de $J_{sc} = 1.5 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$. Las películas delgadas de SnS_2 y SnS fueron depositadas sobre un sustrato recubierto de óxido conductor transparente (TCO), los métodos de depósito fueron mediante baño químico con un espesor final de 0.15 y $0.35 \mu\text{m}$ [19].

Por otro lado, varios grupos de trabajo desarrollaron estudios basados en multicapas de SnS empleadas en celdas solares. En el 2007 Avellaneda et al. reportaron dispositivos fotovoltaicos con CuS y Cu_2SnS_3 como materiales ventana. En tal trabajo las películas delgadas de SnS, CdS, CuS y Cu_2SnS_3 fueron depositadas con un espesor de 400–500, 100, 50–100 y 100 nm, respectivamente mediante baño químico [20]. El mejor resultado correspondió a la estructura CdS/SnS/ Cu_2SnS_3 con valores de $V_{oc} = 340$ mV y de $J_{sc} = 6 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$. Cabe mencionar que dichos resultados fueron obtenidos a partir del tratamiento térmico de la estructura CdS/SnS/CuS(100

nm) en una atmósfera de nitrógeno a 315 °C durante 1 h.

En el 2014 Sinsermsuksakul et al. reportaron una celda solar basada en SnS cuya eficiencia alcanzó 4.36%. La metodología de preparación consistió en hornear las películas de SnS en sulfuro de hidrógeno para crecer sus granos cristalinos y reducir las pérdida de recombinación en los límites de los granos, adicionalmente se redujo el contenido de azufre en la capa buffer de Zn(O,S) y se depositó SnO₂ en la interfaz SnS/Zn(O,S):N. Los parámetros de la celda obtenida fueron $v_{oc} = 372$ mV, $J_{sc} = 20.2 \frac{mA}{cm^2}$ y FF = 58.0% [21].

El espesor, así como también la fase cristalina y el tamaño de grano del material semiconductor son características indispensables para el rendimiento fotovoltaico. Recientemente, en el 2018 González-Flores et al. publicó un estudio en el que se reportaron celdas solares con tres capas absorbedoras distintas: SnS-CUB (400 nm), SnS-ORT (1200 nm) y SnS-CUB (200 nm) / SnS-ORT (300 nm) [22]. En la primera estructura se obtuvo $V_{oc} = 368$ mV, $J_{sc} = 2.7 \frac{mA}{cm^2}$, FF = 33% y $\eta = 0.33\%$; en la segunda estructura se encontró $V_{oc} = 336$ mV, $J_{sc} = 13 \frac{mA}{cm^2}$, FF = 25% y $\eta = 0.96\%$ y finalmente en el tercer caso se obtuvo $V_{oc} = 0.488$ V, $J_{sc} = 6.96 \frac{mA}{cm^2}$, FF = 41% y $\eta = 1.38\%$. De tal manera que se demostró la viabilidad del SnS depositado por baño químico en celdas con configuración superestrato que implicaban bajo costo de manufactura.

1.2.2. Selenuro de estaño: SnSe

El material binario SnSe ha sorprendido a la comunidad científica por mostrar una conductividad térmica inesperadamente baja y un alto factor de potencia termoeléctrico. Se ha convertido en un material muy prometedor para aplicaciones termoeléctricas y fotovoltaicas. Las propiedades de transporte eléctrico y térmico de SnSe son excepcionales. En películas delgadas la estructura ortorrómbica posee parámetros de red de $a = 11.49$ Å, $b = 4.44$ Å, $c = 4.135$ Å y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, mientras que la fase cúbica presenta parámetros de red de $a = b = c = 11.9702$ Å y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. En una celda unitaria existen 64 átomos (32 átomos de Sn y 32 átomos de Se) [23]. En breve se describe generalmente algunas metodologías de depósito y resultados del desempeño como material semiconductor en celdas solares.

- Películas delgadas

La preparación de películas delgadas de SnSe sobre diferentes sustratos se ha llevado a cabo mediante múltiples métodos químicos y físicos. Particularmente en los métodos químicos destacan técnicas como el depósito por baño químico (Chemical Bath Deposition, CBD), el depósito químico por vapor, la pirólisis por aspersión y el electrodeposición, las cuales han servido para desarrollar las películas delgadas de SnSe con buena adherencia y uniformidad hasta la fecha. A continuación, se describe brevemente cada una de ellas.

Baño químico: Esta técnica es relativamente económica, simple y conveniente para el depósito en área grande. Su aplicación para el desarrollo de SnSe fue llevado a cabo por primera vez en 1988. Las películas obtenidas mostraron estructura cristalina ortorrómbica y conductividad de tipo n con una brecha de energía de 0.95 eV [24]. Posteriormente, en el 2004 Zainal et al. desarrolló películas de SnSe tipo p usando SnCl₂, selenosulfato y NaOH, dichas películas tuvieron una E_g directa de 1.25 eV y exhibió una mejor fotorespuesta en sustratos de ITO [25]. En el 2016 Barrios-Salgado et al. reportó una metodología de formación de películas delgadas de SnSe₂ a partir de tratamiento térmicos aplicados a las películas de SnSe obtenidas por baño químico, cuya E_g correspondía a 0.94 eV, y una conductividad de tipo p de $0.3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Aunque los estudios sobre el depósito del SnSe por baño químico son limitados, cabe señalar que se ha demostrado un especial interés por las propiedades optoelectrónicas. Los primeros trabajos sobre esto fueron reportados por He et al. [26], cuyo grupo de investigación reportaron películas delgadas de SnSe tipo n dopadas con itrio (Y) y bismuto (Bi) en el 2015.

Depósito electroquímico: El depósito electroquímico del SnSe fue realizado por primera vez en 1986 por Engelken et al., posteriormente se reportó una descripción detallada de la metodología experimental llevada a cabo. Las películas obtenidas mostraron una estructura ortorrómbica y una E_g en transición indirecta de 1.05 eV, además también estudiaron las películas delgadas electrodepositadas de sulfuro selenuro de estaño ($\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$), las cuales se discutirán en las siguientes subsecciones [27]. Otro estudio que analizó el comportamiento del SnSe sobre la superficie de Ti mediante depósito electroquímico a través de una nano capa, mostró que las soluciones precursoras (electrolitos ácidos de SnSO_4 y H_2SeO_3) condujeron a la formación de etapas de SeO, SnSe y SnSe_2 . Murali et al. investigaron las propiedades ópticas de las películas SnSe electrodepositadas por pulso sobre TCO en diferentes ciclos de trabajo [28]. Las mediciones de absorción óptica indicaron una variación de E_g de 1.28–1.50 eV, además de un índice de refracción y constante dieléctrica en el rango de 2.55–2.82 y 7.93–5.43, respectivamente. Recientemente, Dhanasekaran et al. electrochaparon (“electroplated”) las películas delgadas de selenuro de cadmio estañoso ($\text{Cd}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$) sobre ITO usando las soluciones de baño acuosas de CdCl_2 , SnCl_2 y Na_2SeO_3 , informaron las transiciones ópticas directas en el intervalo de 1.02–1.83 eV [29].

Depósito por vapor químico: La estabilidad química del SnSe depositado por esta técnica fue confirmada por Boscher et al. cuando descubrieron la insolubilidad de las películas en solventes orgánicos comunes [30]. Las películas estaban fuertemente orientadas a lo largo del plano cristalino (001). Además, demostraron la capacidad de CVD para producir películas delgadas de SnSe puro y SnSe_2 por modificación de las condiciones de depósito utilizando una reacción de selenuro de dietilo con tetracloruro de estaño a temperaturas entre 350-650 °C. Por otro lado, la sublimación de precursores fue analizada por Chuprakov et al. utilizando selenuro de dietilo con tetracloruro de estaño, la tasa de sublimación teórica gravimétrica fue analizada en el intervalo 350-650 °C y encontraron un máximo de deposición de $2 \frac{\text{mg}}{\text{min}}$ a 260 °C y 14 mbar [31]. También se encontró que se podrían obtener películas delgadas mixtas de SnSe-SnSe₂, SnSe puro o SnSe₂ puro a partir de la temperatura del depósito, los caudales y la posición del sustrato.

Spray pirolisis: La técnica de pirólisis química por pulverización para el desarrollo de SnSe fue desarrollada por primera vez en el año 2010 por Mariappan et al. Ellos descubrieron que la cristalinidad de las películas crecidas incrementaba con el aumento de la temperatura de depósito de 250 a 350 °C [32]. Posteriormente, Fadavieslam et al. estudiaron el efecto de la concentración de selenio sobre las propiedades de las películas delgadas de SnSe depositadas por pulverización [33]. Las películas mostraron baja porosidad y una morfología granular con un diámetro promedio de grano de 9 nm. Observaron que la E_g disminuyó de 1.6 a 1.37 eV de acuerdo con el mayor contenido de Se en las películas y la resistividad eléctrica aumentó de 0.14 a 2.57 (Ω cm). Recientemente, Anwar et al. prepararon películas delgadas de SnSe sobre sustratos de vidrio mediante técnica de pirólisis por pulverización utilizando cloruro de estaño(II) y selenourea como precursores [34]. Se utilizaron temperaturas de 250-400 °C a un flujo de solución de $1 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$. Sus películas de SnSe exhibieron un buen comportamiento termoeléctrico a 350 °C.

- Celdas solares

Actualmente, los semiconductores compuestos basados en selenio (Se) (CISE, CIGSe y CZTSe) se consideran materiales activos en el mundo fotovoltaico. En particular, el SnSe es un material binario no tóxico, económico y abundante en la tierra. Sin embargo se han reportado poco trabajos acerca de la fabricación de celdas solares basadas en SnSe, los cuales poseen baja eficiencia (<1 %).

El primer reporte de celdas solares de película delgada de SnSe fue en 1990 por Singh et

al. En dicho dispositivo fotovoltaico se empleó una capa absorbadora de 1.2 nm de Se y 1.2 μm de SnSe, los valores obtenidos fueron $V_{oc} = 0.41$ V mV, $J_{sc} = 9.20 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, $\text{FF} = 49\%$ y $\eta = 2.3\%$ [35]. Posteriormente no se encontró otro reporte de celdas solares de este material hasta el 2009, cuando Franzman et al. comparó celdas solares híbridas con nanocristales de SnSe y polímeros conductores como del fenilenvinileno (PPV); la celda solar mostró una mejor eficiencia de conversión de energía de 0.06% cuando se utilizaron los nanocristales de SnSe (SnSe:PPV) que cuando sólo se utilizó el polímero de PPV (0.03%) [36]. Del mismo modo, Liu et al desarrolló celdas solares híbridas basadas en una mezcla de nanotubos de SnSe y poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) [37].

La optimización del grosor de la capa SnSe es necesaria, así como la selección de los materiales empleados en la capa buffer y ventana. Mathews desarrolló la primera película delgada inorgánica empleada en un dispositivo fotovoltaico que usó CdS como material buffer tipo n. La estructura fotovoltaica se conformó por TCO / CdS / SnSe / grafito y exhibió $V_{oc} = 0.11$ V mV, $J_{sc} = 0.7 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ y $\eta = 0.03\%$ [38]. Posteriormente, Shinde et al. fabricaron dispositivos fotovoltaicos utilizando CdS como una capa intermedia con una configuración típica de unión p-n. Su dispositivo de estado sólido mostró 0.8% de eficiencia, mientras que la celda solar líquida mostró una eficiencia de conversión de 1.4%.

El primer reporte sobre la celda solar de película delgada desarrollada mediante la técnica de baño químico que empleó SnSe como capa absorbadora fue en el 2014 por Barrios-Salgado et al. Se desarrolló una estructura en configuración superestrato conformada por TCO/ CdS (100 nm)/SnSe (180 nm) con $V_{oc} = 0.215$ V, $J_{sc} = 1.7 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ y $\eta = 0.1\%$ [23].

Shinde et al. construyó un dispositivo fotovoltaico utilizando una película de SnSe electrodepositada como capa absorbadora y CdS como capa buffer. La estructura fotovoltaica fue ITO / CdS (100 nm) / SnSe (800 nm) / polisulfuro / Pt / FTO y mostró $\eta = 1.4\%$ en comparación con un dispositivo de estado sólido de ITO / CdS (100 nm) / SnSe (800 nm) / Au (100 nm) que produjo $\eta = 0.8\%$ con irradiación de $100 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$ [39]. Una estructura que no empleó el CdS como capa buffer fue reportada en 2015 por Makori y colaboradores. Estuvo conformada por TCO / Ag / CdO:Sn(3%) / SnSe / Ag. Aquí el SnSe de 148 nm fue depositado por evaporación térmica. Sus parámetros eléctricos fueron $V_{oc} = 273$ mV, $I_{sc} = 0.993$ mA, $\text{FF} = 0.69\%$ y $\eta = 0.59\%$ [40]. Se consideró que la baja densidad corresponde al espesor de la película absorbadora.

1.3. Soluciones sólidas de Sn(S,Se)

Las soluciones sólidas basadas en materiales binarios de calcogenuros de estaño prometen la modificación de las propiedades optoelectricas según la composición de la muestra. Lo anterior permite ajustar dichos parámetros para incrementar el rendimiento de la celda fotovoltaica. Los semiconductores de calcogenuros de metal basados en tecnología de película delgada tienen propiedades adecuadas para ser usados como electrodos en las celdas fotoelectroquímicas recargables por energía solar. De tal manera que se han desarrollado algunas investigaciones acerca de su desarrollo experimental, mismas que serán presentadas a continuación.

1.3.1. Películas delgadas

Las primeras investigaciones reportadas sobre soluciones sólidas del sistema Sn(S,Se) iniciaron en 1981, cuando J. Jandl et al. reportó el espectro de infrarrojo de soluciones solidas con composición química $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ obtenidas por la técnica de transporte de vapor. En dicho trabajo se demostró la presencia de una alta densidad de defectos de cristales mixtos, lo cual

implicaba que la vida útil de los fonones fuese más corta en las soluciones sólidas que en los elementos iniciales [41].

El efecto termoeléctrico de soluciones sólidas basadas en este sistema también ha sido recientemente estudiado. Un trabajo publicado en el 2015 que experimentalmente comparó el dopaje del SnSe con yodo (I) y con SnS al 10% at. encontró que este último logró una conductividad térmica aún más baja y un coeficiente Seebeck mejorado, lo que condujo a un aumento de ZT de aproximadamente 1.0 a alrededor de 773 K [42]. En el 2017, Hyun Ju et al. reportaron una solución sólida porosa con composición química de $\text{SnSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ cuyo valor máximo de ZT fue de 0.12 a 310 K. La introducción de la porosidad en el material se logró a través de la nanoestructuración y la exfoliación del material [43]. Posteriormente, en el 2018 otro grupo de trabajo investigó el efecto del dopaje con plata (Ag) sobre las propiedades termoeléctricas de una solución sólida con composición de $\text{SnS}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$. Se encontró que la conductividad térmica a altas temperaturas se redujo con un dopaje al 5%, obteniéndose así un ZT 1.1 en una solución sólida de $\text{Sn}_{0.995}\text{Ag}_{0.005}\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$ en comparación con el ZT de 0.76 a 823 K obtenido en la muestra sin dopar sintetizada a 813 K por vía de aleación mecánica (MA por sus siglas en inglés "mechanical alloying") y sinterización por plasma de chispa (SPS por sus siglas en inglés "spark plasma sintering") [44].

En el 2018 se estudió teóricamente el comportamiento termodinámico de una solución sólida monofásica de $\text{SnSe}_{1-x}\text{S}_x$, en donde se exhibió tendencias de segregación de fase en SnSe y SnS a 0 K. Los estudios de estabilidad obtenidos mostraron que el material fue termodinámicamente estable como una solución sólida aleatoria monofásica sobre una composición completa en una temperatura superior a 200 K [45]. En otro estudio, también informaron sobre el electrodeposición de películas de aleación de sulfoselenuro de estaño (SnSSe) de una solución acuosa por método potencioestático. Sus películas mostraron una estructura ortorrómbica policristalina exhibida con orientación preferencial a lo largo del plano cristalográfico (111) y mostró una brecha de energía en transición directa en el intervalo de 1.08–1.25 eV.

En general, el desarrollo de soluciones sólidas implica técnicas de depósito que involucran grandes cantidades de energía. Sin embargo, en el 2016 se estudió una metodología a través de la formación de stacks en películas delgadas de SnS-CUB Y SnSe-CUB mediante baño químico. Enue Barrios et al. reportaron una posible formación de una solución sólida intermedia con composición $\text{SnS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ -CUB a partir de los tratamientos térmicos de 2 h a 300 °C aplicados a la estructura multicapa. Las películas obtenidas mostraron propiedades finales como una conductividad eléctrica tipo p de $0.01 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y un coeficiente Seebeck de hasta $0.48 \frac{\text{mV}}{\text{K}}$, lo cual resulta adecuado para un correcto desempeño en dispositivos termoeléctricos [23]. Un estudio similar, reportado recientemente por el mismo grupo de trabajo en el 2020 (como parte del presente proyecto de investigación), indica que las estructuras multicapas de SnS-CUB/SnSe-Cub sometidas a tratamiento térmico en una atmósfera de selenio elemental propicia la formación de materiales tipo p $\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$ o tipo n $\text{SnS}_x\text{Se}_{2-x}$ (dependiendo de la cantidad elemental de Se empleado) cuando se calienta la estructura multicapa a 350 °C durante 30 minutos en una atmósfera de nitrógeno. La conductividad eléctrica obtenida fue de $0.3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para el material tipo p y de $0.8 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para el material tipo n, mientras que los coeficientes Seebeck (S) fueron de +0.6 y -0.4 $\frac{\text{mV}}{\text{K}}$ respectivamente en un intervalo de 25 °C a 45 °C [46].

Como se observó anteriormente, la investigación basada en ciencia e ingeniería de materiales relacionada en sistemas de solución sólida de la forma $\text{Sn}(\text{S},\text{Se})$ no se encuentra ampliamente desarrollada. Por lo tanto, aún no existen reportes acerca de su empleo como material semiconductor en dispositivos fotovoltaicos. El objetivo del presente trabajo es desarrollar un estudio de factibilidad de los materiales semiconductores en solución sólida en celdas solares de película delgada.

1.4. Alcance del presente trabajo

Lo anteriormente descrito, representa el esfuerzo realizado por diferentes grupos de investigación para desarrollar semiconductores de buena calidad que tuvieran un correcto desempeño en celdas solares. Además de disminuir los costos y tiempos involucrados en el proceso experimental, dando así un mayor panorama de investigación basado en semiconductores de calcogenuros de estaño en solución sólida.

El desarrollo de soluciones sólidas basadas en calcogenuros de estaño a través de distintos métodos de depósito, así como su empleo como película semiconductor absorbedora en estructuras fotovoltaicas es una investigación reciente. Por lo anterior, se propuso un procedimiento de investigación que aportará una metodología de desarrollo de películas absorbedoras multicapa por medio de baño químico y que además se empleará para analizar su desempeño teórico y experimental como material semiconductor.

El presente trabajo de investigación consideró como principales objetivos las siguientes actividades: i) desarrollar películas delgadas de soluciones sólidas basadas en el sistema SnS-SnSe a través de la técnica de depósito químico con propiedades ópticas y eléctricas adecuadas para mejorar el desempeño fotovoltaico; ii) analizar el comportamiento teórico de la estructura cristalina en la solución sólida a través del refinamiento Rietveld utilizando el software libre Fullprof; iii) analizar el desempeño teórico de la película multicapa horneada como material absorbedor en estructuras fotovoltaicas a través de simulaciones desarrolladas en SCAPS 1-D; iv) Desarrollar celdas solares en configuración superestrato, incorporando películas absorbedoras multicapa de SnS/SnSe (además de tratamientos térmicos en distintas condiciones) y empleando distintos materiales de capas ventanas desarrollados por el grupo de trabajo.

A continuación, se presentan los resultados más relevantes obtenidos a partir de la investigación desarrollada.

Capítulo 2

Películas absorbedoras multicapas de SnS/SnSe

2.1. Introducción

El desarrollo de películas delgadas a través de la técnica de depósito químico ocurre cuando los sustratos son inmersos en soluciones diluidas que contienen los reactivos necesarios para el desarrollo de algún material. Por ejemplo, los iones de metales e hidróxido y los iones sulfuro o selenuro participan en el caso de las películas delgadas de calcogenuros de metales. En esta forma se desarrollan compuestos generalmente binarios que son depositados en forma sólida [47]. El baño químico ofrece la viabilidad de producir películas multicapa en áreas grandes, con la finalidad de que al aplicar energía térmica se promoverá la difusión interfacial de los átomos y la producción de nuevos materiales con estabilidad térmica mejorada [2].

En el presente capítulo se muestra el desarrollo y la caracterización de las películas delgadas en estructuras multicapas compuestas por SnS-CUB, SnSe-CUB y a-Se. Las películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS-CUB) tal y como son depositadas muestran una brecha de energía aproximada de 1.7 eV, una estructura cúbica cristalina con parámetro de red de $a = b = c = 11.5873 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, además de una conductividad eléctrica tipo p en el orden de $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Mientras que las películas delgadas de selenuro de estaño (SnSe-CUB) tienen una brecha de energía de 1.38 eV y una conductividad eléctrica tipo p en el orden de $10^{-3} - 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ (siempre y cuando muestren una estructura cristalina cúbica con parámetro de red de $a = b = c = 11.9632 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [49]).

Cuando las películas delgadas de SnS-CUB, SnSe-CUB y a-Se son depositadas secuencialmente y sometidas a tratamientos térmicos, se puede lograr una recristalización de los materiales involucrados logrando así la formación de un nuevo material mediante la sustitución de un átomo del disolvente (por ejemplo, azufre S en el SnS) por un átomo del soluto (ejemplo, el selenio) dentro de la estructura cristalina de forma sustitucional o intersticial. Lo anterior, constituye el principio de formación de una solución sólida lo cual propicia cambios en las propiedades estructurales, eléctricas, ópticas y morfológicas de los materiales involucrados inicialmente.

Las soluciones sólidas con composición $\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$ y $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ son empleadas en dispositivos fotovoltaicos y fotodetectores (Apéndice 1) debido principalmente a que los calcogenuros de estaño y de selenio son estudiados como componentes en la nanoelectrónica. Se considera que sus características pueden aprovecharse en aplicaciones electrónicas de próxima generación.

A continuación, se discuten las estructuras multicapas SnS/SnSe y una posible formación de solución sólida de la forma $\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$ a partir del desarrollo experimental y tratamientos térmicos correspondientes. El diagrama 2.1 muestra un resumen general de la fase experimental.

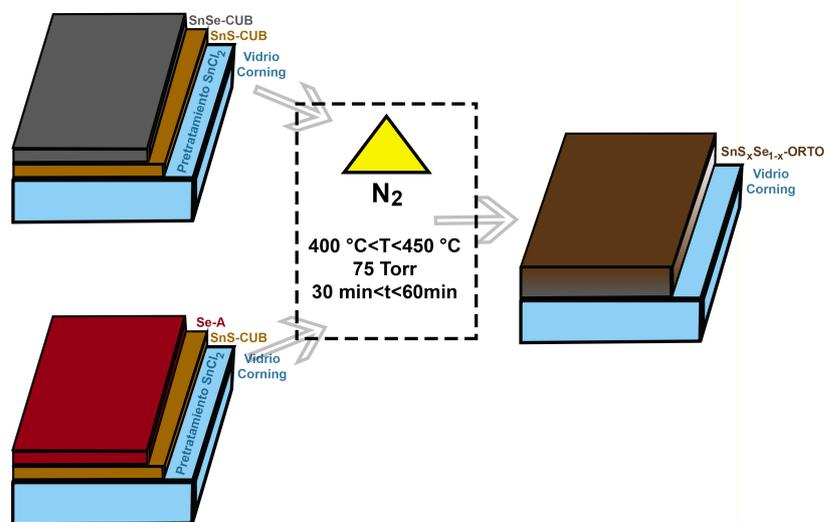


Figura 2.1: Diagrama de composición y formación de las películas delgadas en solución sólida de la forma $\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$.

2.2. Detalles experimentales

2.2.1. Sustratos

Para el depósito de las películas delgadas descritas en el presente capítulo se utilizaron sustratos de vidrio Corning con dimensiones de 75 mm x 25 mm x 1 mm. Para la correcta adherencia de la película, se desarrolló un procedimiento de limpieza que promete una mejor uniformidad y calidad de las películas obtenidas. Los pasos secuenciales son descritos a continuación:

- 1) Los sustratos recibieron un primer lavado con agua de llave aplicando jabón neutro con un algodón y fueron enjuagados en agua destilada y secados con una pistola de aire. Después fueron inmersos en un vaso de precipitado con agua desionizada durante 15 minutos. Al retirarse, estos sustratos fueron secados con agua caliente y en seguida se mantuvieron sumergidos en una solución de HCl al 50% durante 30 minutos.

- 2) Después, los sustratos fueron retirados y tallados con un algodón limpio para evitar ralladuras en las superficies. Nuevamente recibieron un segundo enjuague con agua destilada y fueron secados inmediatamente con aire caliente.

En algunos casos se realizó un pretratamiento de los sustratos con una solución de SnCl_2 0.1 M, a través de una inmersión vertical durante 30 minutos a temperatura ambiente, fueron enjuagados con agua desionizada y secados con una pistola de aire. Dicho proceso muestra una alternativa de pretratamiento para formar centros de prenucleación distinta a la reportada por

Nair et al. en [48], en la cual se utiliza Na_2S 0.2 M como solución de inmersión.

Resulta importante mencionar que el desarrollo de películas delgadas de SnSe-CUB inicialmente forma una fase ortorrómbica sobre una superficie rugosa como el vidrio, acero y cuarzo. Sin embargo, cuando el material es depositado sobre el SnS en fase cristalina cúbica el crecimiento de las películas de SnSe es modificado favoreciendo así la estructura cúbica del SnSe [49].

2.2.2. Películas delgadas de SnS-CUB

La preparación de películas delgadas del compuesto de SnS en fase cristalina cúbica se realizó siguiendo la fórmula reportada por Avellaneda et al. en 2008 [20]. Su desarrollo requiere de una secuencia de procesos experimentales que se destinan a la preparación de las soluciones y a las reacciones químicas involucradas. A continuación, se describe cada una de ellas.

1) **Solución química de SnCl_2 0.1 M.** Su preparación consistió en pesar en una balanza analítica (modelo Ms23042-Mettler Toledo) 2.256 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ marca J. T. Baker en un vaso de precipitado de 100 ml. A esto se le agregaron 30 ml de ácido acético glacial de la marca Fermont y se calentó a 80°C sobre una parrilla de calentamiento con agitación magnética constante, durante 5 minutos. Después, la solución fue retirada de la parrilla y se agregaron 2 ml de ácido clorhídrico marca J. T. Baker y posteriormente 15 ml de agua desionizada. La mezcla fue agitada hasta disolver todo el soluto. Finalmente, la solución fue transferida a un matraz y aforada a 100 ml con agua desionizada.

2) **Depósito químico de películas delgadas de SnS-CUB.** En un vaso de precipitados de 100 ml se colocaron 10 ml de la solución de SnCl_2 0.1 M enfriada a 8°C . En seguida y con agitación magnética constante a 500 rpm se agregaron 30 ml de trietanolamina, 16 ml de hidróxido de amonio, 10 ml de tiocetamida 0.1 M y finalmente 34 ml de agua desionizada. La solución final tuvo un pH de 8. La preparación del compuesto se siguió utilizando la metodología de Gonzáles-Flores et. al tal y como se describe en [12]. Posteriormente, los sustratos de vidrio fueron colocados verticalmente y con una ligera inclinación sobre la pared interna del vaso de precipitado que contenía la solución química. El vaso fue cubierto con papel parafilm para evitar su exposición al ambiente y colocado en un baño de recirculación marca PolyScience a 17°C durante 3 horas. Después, la temperatura fue cambiada a 8°C manteniéndose constante durante las siguientes 18 horas.

Una vez transcurridas 21 horas las películas fueron retiradas de la solución de depósito del SnS-CUB. Fueron enjuagadas con agua desionizada y secadas con una pistola de aire. El espesor promedio de las películas fue de 120 nm con la posibilidad de aumentar hasta 500 nm en cuatro depósitos consecutivos sin enjuague intermedio. Su apariencia es rojiza a contraluz y plateada por reflexión dependiendo del espesor.

2.2.3. Películas delgadas de SnSe-CUB

El desarrollo de películas delgadas de SnSe-CUB requiere de la preparación previa de soluciones químicas, además del uso de sustratos con recubrimiento de SnS-CUB de aproximadamente 220 nm (2 depósitos consecutivos sin enjuague intermedio).

Cada uno de los procedimientos experimentales se enuncian a continuación.

1) **Solución química de Na_2SeSO_3 .** Su preparación consistió en pesar en una balanza analítica 12.5 g de sulfito de sodio (Na_2SO_3) en un vaso de precipitado, el cual fue disuelto en 100 ml de agua desionizada y trasladado a un matraz kitasato de 1 l. Posteriormente y con

agitación magnética constante a 400 rpm se añadieron 2 g de selenio marca Asarco (99%). Al matraz se le colocó un tubo condensador con reflujo durante 18 horas y se colocó sobre la superficie de una parrilla de calentamiento a 80 °C durante las primeras 4 horas. La concentración (0.2 M) se mantuvo en toda la reacción química gracias a la condensación de los vapores originados por el calentamiento de la reacción.

2) **Depósito químico de películas delgadas de SnSe-CUB.** En un vaso de precipitado de 100 ml se pesaron 0.7 g de SnCl₂. Después se agregaron 5 ml de acetona para disolver todo el soluto con agitación manual constante durante 3 minutos. Finalmente, se añadieron secuencialmente los siguientes reactivos sin dejar la agitación: 30 ml de trietanolamina, 18 ml de hidróxido de sodio 1 M, 0.25 ml de polivinilpirrolidona, 4 ml de selenosulfato de sodio 0.2 M y 16 ml de agua desionizada. La solución final tuvo un pH de 14.

En el mismo vaso de precipitado se colocaron con una ligera inclinación los sustratos de vidrio con recubrimiento de SnS-CUB sobre las paredes internas del vaso. Este vaso de precipitado fue cubierto con papel parafilm y trasladado a un baño de recirculación marca Brookfield, la temperatura se mantuvo a 17 °C durante 3 horas.

Después, las muestras fueron retiradas del vaso de precipitado, enjuagadas con agua desionizada y secadas con una pistola de aire. Mostraron un espesor promedio de 100 nm. Su superficie es grisácea y con tonalidad rojiza cuando son observadas a contraluz.

2.2.4. Películas delgadas de a-Se

La incorporación del selenio a través de baño químico favorece la uniformidad de las características del material. El depósito de tales películas se llevó a cabo siguiendo la metodología descrita por Bindu et al. [50].

Las películas delgadas de a-Se fueron depositadas sobre las capas de SnS-CUB preparadas bajo las condiciones descritas anteriormente.

1) **Depósito químico de películas delgadas de a-Se.** En un vaso de precipitados de 100 ml los reactivos previamente enfriados a 8 °C fueron agregados secuencialmente de la siguiente manera: 3.2 ml de selenosulfato de sodio seguidos de 80 ml de agua desionizada fueron agitados manualmente durante 30 segundos. Finalmente, se agregaron 2 ml de ácido acético glacial y la mezcla se volvió a agitar durante 10 segundos. La solución se tornó de un color rojo traslúcido con un pH de 4.5. Posteriormente, se colocaron los sustratos de vidrio con recubrimiento de SnS-CUB sobre las paredes internas del vaso, el cual fue trasladado a un baño de recirculación marca Brookfield. La temperatura se mantuvo a 10 °C durante 5 horas y la estructura multicapa alcanzó un espesor promedio de 260 nm, lo cual indica que el espesor que corresponde a la muestra de a-Se puede ser de 50 a 60 nm.

Pasando el tiempo necesario las películas son enjuagadas con agua desionizada y secadas con una pistola de aire. Cabe mencionar que se aplicó calor de manera perpendicular sobre la superficie de la película durante 10 segundos, de esta manera se evita el removimiento de la película por fricción. La tonalidad de la superficie en comparación con el SnS-CUB cambia volviéndose con reflejos azules.

2.2.5. Tratamientos térmicos

Se aplicaron tratamientos térmicos con la intención de recrystalizar y/o cambiar la composición química de las estructuras: SnS-CUB/SnSe-CUB y SnS-CUB/a-Se. Es necesario mencionar que las películas de SnS han demostrado anteriormente crystalizar en fase cúbica tal y como son depositadas.

Al aplicar energía a través de calor las propiedades de la película delgada (ópticas, eléctricas, morfológicas, estructurales y de composición química) pueden ser modificadas cambiando sus parámetros y mejorando su desempeño como capa absorbedora en una celda solar.

Los tratamientos térmicos fueron realizados en atmósfera de N_2 a presiones y temperaturas controladas. Los equipos utilizados fueron un horno de vacío marca MTI modelo EQ-VBF-1200x y un horno de calentamiento rápido (Rapid Thermal Annealing) marca ULVAC modelo MILA-5000 (un breve instructivo para el manejo del Rapid Thermal se muestra en el apéndice B).

En los tratamientos térmicos realizados en el horno de vacío, las películas fueron colocadas con la superficie hacia arriba en una caja Petri, la cual fue envuelta con papel aluminio para evitar pérdidas por evaporación durante el calentamiento. Posteriormente, la caja fue colocada en el interior de la cámara de vacío y fue cerrada herméticamente. Durante los tratamientos térmicos se utilizaron distintas rampas de temperatura, cuya presión utilizada se mantuvo constante en toda la etapa del calentamiento. Una vez terminado el tiempo del tratamiento térmico, se dejó pasar un tiempo para que la temperatura interior de la cámara de vacío disminuyera hasta alcanzar $50\text{ }^\circ\text{C}$, después fue abierta y las muestras fueron retiradas.

En los tratamientos térmicos realizados en el horno de calentamiento rápido, las muestras fueron cortadas cuidadosamente con un cortavidrio en piezas de $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ (4 cm^2) y colocadas sobre el soporte del equipo con la superficie expuesta hacia arriba. El soporte fue introducido al interior de la cámara la cual fue sellada con un par de tornillos y después herméticamente. Se hizo pasar un flujo constante de N_2 al nivel 1 según la marca del flujómetro (tipo rotámetro) conectado al equipo durante todo el proceso del tratamiento térmico. Una vez transcurrido el tiempo programado y que la temperatura al interior fue de $30\text{ }^\circ\text{C}$, el soporte fue retirado del interior de la cámara y la muestra fue extraída utilizando pinzas de laboratorio.

2.3. Caracterización

a) Espesor

Los espesores de las películas delgadas fueron medidos utilizando un perfilómetro marca AMBIOS technology, modelo XP-2000. El equipo cuenta con un margen de error aproximado a $\pm 0.38\text{ \AA}$ y los parámetros seleccionados para la medición consistieron en 0.03 mg de fuerza a 10 mg con una resolución de 10 \AA . Para que la punta fina identificara los desniveles en la superficie y transformara las señales eléctricas en datos numéricos fue necesario crear discontinuidades en la película en forma de escalones. Para lo anterior, un palillo de madera fue sumergido en una solución de HCl al 50% y tallado sobre la película, removiendo así una sección de la superficie en forma de línea. Las películas fueron medidas al menos en tres secciones diferentes para obtener un promedio del espesor final.

b) Composición química y morfología

Los elementos químicos presentes en las muestras así como su cuantificación porcentual fueron identificados a través de un Microscopio de Barrido (SEM Scanning Electron Microscope) modelo SU1510 equipado con un analizador de Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos-X (EDS Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) Oxford X-act 51-ADD053. Para ello se utilizó una energía de 7 keV para todas las muestras medidas.

La morfología de algunas muestras fue obtenida a partir de micrografías capturadas por un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM Field Emission Scanning Electron Microscopy) de marca Hitachi-5500. El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy

focalizados. Lo cual que mejora notablemente la resolución espacial, ya que minimiza el efecto de la carga sobre la superficie de la muestra.

c) **Propiedades estructurales**

La caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos-X. Se utilizó un difractómetro RIGAKU DMAX 22000 con una fuente de radiación de Cu-K α . El equipo cuenta con dos métodos de medición: θ - 2θ y θ_{fijo} - 2θ (haz razante). Para las muestras reportadas en el presente trabajo se utilizaron ambos modos de medición según fue el caso.

d) **Propiedades ópticas**

Los espectros ópticos obtenidos a partir de reflectancia especular y transmitancia óptica se obtuvieron mediante las mediciones realizadas en un espectrofotómetro marca Jasco V670 dentro de un intervalo de longitud de onda de 250 nm a 2500 nm. La película no uniforme depositada al reverso del sustrato fue removida utilizando un cotonete sumergido en una solución de HCl al 50%. El equipo fue calibrado a partir de la comparación vidrio-vidrio y vidrio-oscuridad para la medición de transmitancia. En la calibración de la reflectancia se utilizó la comparación espejo-espejo y espejo-oscuridad. Se utilizaron espejos aluminizados y un trozo de cartulina negra para la calibración en iluminación y oscuridad respectivamente.

e) **Propiedades eléctricas**

La corriente fotogenerada en las muestras fue producida a través de un equipo de medición de fotorespuesta equipado por una lámpara de tungsteno-hálogeno como fuente de iluminación, una fuente de voltaje programable Keithley 230 y un amperímetro Keithley 619. Se aplicó un voltaje de 10 V y el tiempo de oscuridad-iluminación-oscuridad fue de 1 s-2 s-3 s. Se colocaron dos contactos de plata marca Dupont PV328 sobre la superficie de las muestras con longitud aproximada a 1 cm y separación entre ellos de 1 cm. Los contactos se secaron a temperatura ambiente y fueron colocados en oscuridad dentro de una caja petri envuelta en aluminio 24 horas antes de la medición con la intención de estabilizar la concentración de portadores de carga en equilibrio térmico.

2.4. Resultados y discusión

Para términos de simplicidad se usará la siguiente terminología con la finalidad de hacer referencia a cada una de las muestras y sus tratamientos térmicos (T. T.) :

A: Películas de SnS-CUB (220 nm)/a-Se (60 nm) tal y como fueron depositadas.

A-a: Películas de SnS-CUB (220 nm)/a-Se (60 nm) con tratamiento térmico en atmósfera de N₂ a 450 °C, 75 Torr, 30 minutos.

B: Películas de SnS-CUB (220 nm)/SnSe-CUB (110 nm) tal y como fueron depositadas.

B-a: Películas de SnS-CUB (220 nm)/SnSe-CUB (110 nm) con tratamiento térmico en atmósfera de N₂ a 350 °C, 75 Torr, 30 minutos.

B-b Películas de SnS-CUB (220 nm)/SnSe-CUB (110 nm) con tratamiento térmico en atmósfera de N₂ a 400 °C, 75 Torr, 30 minutos.

B-c Películas de SnS-CUB (220 nm)/SnSe-CUB (110 nm) con tratamiento térmico en atmósfera de N₂ a 450 °C, 75 Torr, 30 minutos.

2.4.1. Composición química

En la figura 2.2, el inciso i) presenta los espectros de EDS de las muestras A) y A-a) que corresponden a la bicapa de SnS-CUB/a-Se con y sin tratamiento térmico y en el inciso ii) se presentan los espectros de las muestras B) y B-b) relacionados a la bicapa de SnS-CUB/SnSe-CUB con y sin tratamiento térmico respectivamente. Dichos tratamientos se realizaron en atmósfera de N₂ a 450 °C, 75 Torr durante 30 minutos. Lo anterior, provocó un ligero aumento en la intensidad del pico S-K_α mostrando así la presencia de una mayor cantidad de azufre en las muestras y disminuyendo con ello la intensidad del pico de Se-L_α.

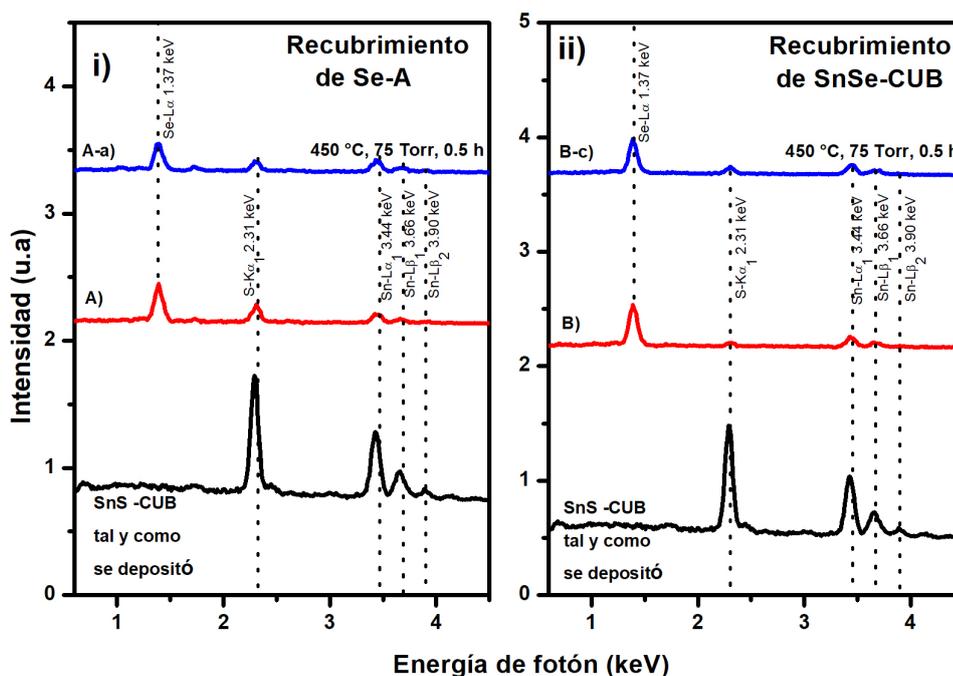


Figura 2.2: Espectros de EDS de las películas delgadas de SnS-CUB con recubrimiento de i) a-Se y ii) SnSe-CUB con y sin tratamiento térmico de 450 °C, 75 Torr, 30 min en N₂.

En la tabla 2.1 se presenta la composición química de las muestras.

Tabla 2.1: Composición química de las películas delgadas con recubrimientos de a-Se y SnSe-CUB antes y después de ser horneadas a 450 °C, 75 Torr, 30 min en N₂.

Recubrimiento	Sn [% at.]	S [% at.]	Se [% at.]	Composición
a-Se	36.1	36.9	27.0	SnS-CUB/a-Se
a-Se T. T.	48.2	28.7	23.1	SnS _{0.55} Se _{0.45}
SnSe-CUB	47.4	9.6	42.0	SnS-CUB/SnSe-CUB
SnSe-CUB T. T.	46.8	17.8	35.4	SnS _{0.34} Se _{0.66}

A continuación, en la tabla ?? se muestra la variación de concentración atómica del Sn, S y Se en las muestras de las estructuras multicapa SnS-CUB/SnSe-CUB sometidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, así como también la composición química estimada en la película multicapa horneada. Para la muestra tratada a 450 °C se concluyó que el incremento de temperatura favoreció la concentración atómica del azufre en la muestra a tal grado de acercarse a una correspondencia de uno a uno entre el azufre y el selenio.

Tabla 2.2: Composición química de la estructura SnS-CUB/SnSe-CUB sometida a tratamientos térmicos de 350, 400 y 450 °C, 75 Torr, 30 min en N₂.

	Sn [% at.]	S [% at.]	Se [% at.]	SnS _x Se _{1-x}
350°C	47.3	15.6	37.1	SnS _{0.3} Se _{0.7}
400°C	48.1	16	35.9	SnS _{0.31} Se _{0.69}
450°C	48.7	27.80	23.5	SnS _{0.54} Se _{0.46}

En tabla 2.2 es posible observar el efecto de pérdida de selenio durante los tratamientos térmicos. Al aumentar la temperatura de 400 °C a 450 °C el Se disminuye de 35.86 % a 23.47 % lo que corresponde a una pérdida de casi el 13 %.

2.4.2. Estructura cristalina

El análisis de estructura cristalina de las películas multicapas consistió en observar el impacto de los diferentes tratamientos térmicos con respecto a la variación de temperaturas, profundidad de muestreo, recubrimiento de SnSe-CUB, a-Se o estructuras tipo sandwich y tratamientos térmicos en los difractogramas de rayos X. En seguida, se presenta cada uno de ellos.

Variación de la temperatura de horneado.

La figura 2.3 muestra los patrones de difracción obtenidos en haz rasante un ángulo fijo $\delta = 1.5^\circ$ en las películas multicapas de SnS-CUB/SnSe-CUB cuando son horneadas a 350, 400 y 450 °C en una atmósfera de N₂ a 75 Torr. Se observó que para el primer caso (curva B-a) los picos de difracción con posición en dos theta de 26.56 °, 30.89 °, 31.67 ° y 32.75 ° correspondientes a los planos (222), (400), (410) y (440) de la fase cristalina de SnS cúbica. También se apreciaron picos de difracción pequeños de SnSe-CUB.

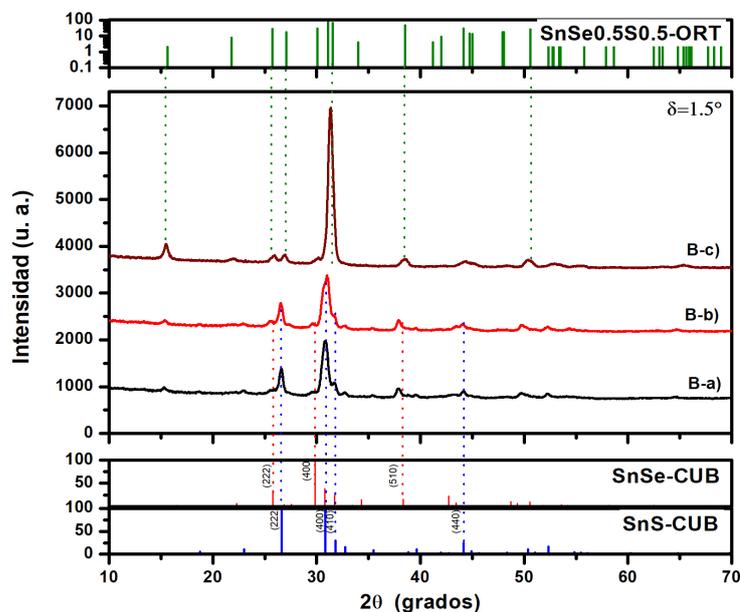


Figura 2.3: Patrones de XRD correspondientes a las estructuras multicapas de SnS-CUB)/SnSe-CUB con tratamiento térmico de 350 B-a), 400 B-b) y 450 B-c) °C, 75 Torr, 30 min medidas en $\delta=1.5^\circ$

Los difractogramas de las muestras B-a y B-b presentaron los picos de difracción correspondientes a los planos cristalográficos (222) y (400) de la fase cúbica del SnS y SnSe. Sin embargo, a medida que la temperatura del tratamiento térmico aumentaba, la intensidad del pico asociado al plano (400) también incrementa tal y como se observa en la muestra tratada a 400 °C (muestra B-b). El difractograma de rayos-X de la muestra térmicamente tratada a 450 °C presentó picos que se asocian a los planos (200), (201), (400), (311) y (511) de acuerdo a la tarjeta del patrón de difracción de rayos-X de polvo PDF# 48-1225 y que corresponde a un material ternario en solución sólida de la forma $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ con sistema cristalino ortorrómbico.

Se percibe también una correspondencia entre la temperatura del horneado y la cantidad de selenio contenido en la muestra. Sin embargo, el tratamiento térmico a 450 °C en la estructura multicapa de SnS-CUB/SnSe-CUB promueve la fase cristalina ortorrómbica de la solución sólida. Estudios anteriores indican que el SnS-CUB es metaestable a altas temperaturas, es decir que su fase cristalina cúbica es menos estable que la fase ortorrómbica en condiciones controladas de presión y temperatura [22].

La tabla 2.3 presenta un análisis detallado del pico que difracta debido a el plano (400) en los difractogramas de las muestras horneadas para las tres temperaturas diferentes. Se observó que en la muestra de la solución sólida el tamaño de cristal es similar a los cristales orientados en ese plano con otros tratamientos térmicos.

Tabla 2.3: Características del pico correspondiente al plano que difracta en (400) según diferentes patrones de difracción en las muestras de SnS-CUB/SnSe-CUB horneadas a diferentes temperaturas)

Patrón de difracción	Muestra	Posición 2θ (°)	Intensidad del pico	Tamaño del cristal (Å)
PDF# 4812-36 (SnS-CUB)	B-a)	30.89	1027	146
	B-b)	31	1064	118
PDF# 4812-24 (SnSe-CUB)	B-a)			
	B-b)	29.61	57	601
PDF# 4812-25 ($\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -ORTO)	B-c	31.34	3273	165

Estructuras multicapas

En la presente sección se muestran los resultados de los cálculos de profundidad de muestreo del haz de rayos-X en las películas multicapas (SnS-CUB/SnSe-CUB, SnS-CUB/a-Se y SnS-CUB/SnSe-CUB/SnS-CUB) sometidas a tratamientos térmicos de 450 °C, 75 Torr, 30 min medidas en diferentes ángulos de incidencia. A continuación, se presenta cada una de ellas.

Profundidad de muestreo

Las películas multicapas de SnS-CUB/SnSe-CUB y SnS-CUB/a-Se fueron analizadas por XRD utilizando dos ángulos rasantes fijos de incidencia de 0.5 ° y 1.5 °. La profundidad de muestreo del haz de rayos-X en las películas que corresponden a estos ángulos se obtiene con la ecuación (2.1).

$$SD = \frac{1}{\mu_L} \sin \delta \quad (2.1)$$

En donde μ_L corresponde al coeficiente de absorción lineal dado por la ecuación (2.2).

$$\mu_L = \rho_{comp} \mu_m \quad (2.2)$$

Por lo que ρ_{comp} indica la densidad del compuesto y μ_m el coeficiente de absorción lineal másico de cada elemento, este valor se encuentra en tablas y cambia de acuerdo a la longitud de onda, el coeficiente de absorción másico del compuesto se calcula con la ecuación (2.3)

$$\mu_m = \sum w_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \quad (2.3)$$

Donde w_i es la fracción en peso de un elemento químico presente en el compuesto y $\frac{\mu}{\rho}$ es el coeficiente de absorción másico de cada elemento. En la tabla 2.4 se muestra un resumen general de los datos necesarios para el cálculo de la profundidad de muestreo del haz de rayos-X de una solución sólida considerando una composición de $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$.

Tabla 2.4: Datos para el cálculo de la profundidad de muestreo (SD) para una película delgada de $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$.

	Sn	S	Se	SnS	SnSe	$\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$.
FW [$\frac{g}{mol}$]	118.69	32.06	78.96	150.77	197.67	176.09
ρ [$\frac{g}{cm^3}$]	7.31	2.07	4.81	5.22	6.18	5.34.
$\frac{\mu}{\rho}$ [$\frac{cm^2}{g}$]	256	89.1	91.4			
μ_L [cm^{-1}]				900.71	1073.46	924.48
SD [nm]- $\delta=0.5^\circ$				81.29	64.18	94.39
SD [nm]- $\delta=1.5^\circ$				243	192	283

El cálculo de la profundidad de muestreo del haz de rayos-X sugiere que en el difractograma presentado en la fig. 2.3 correspondiente a la muestra B-c y que fue medido utilizando un ángulo de haz rasante de $\delta=1.5^\circ$ es posible obtener un análisis de la estructura cristalina a 283 nm de profundidad, aproximadamente. La estructura multicapa SnS-CUB/SnSe-CUB después del tratamiento térmico tiene un espesor de 300-350 nm por lo que se intuye que la composición de la solución sólida es homogénea a 283 nm.

a) *SnS-CUB/SnSe-CUB*

Los patrones de difracción de la película multicapa SnS-CUB/SnSe-CUB antes y después del tratamiento térmico son mostrados en la figura 2.4. El difractograma de la estructura multicapa antes del tratamiento térmico medida con un ángulo de 0.5° mostró que el pico de mayor intensidad corresponde al plano (400) del SnSe-CUB y del SnS-CUB, indicando que con este ángulo de incidencia es posible medir la película de SnSe y parte de la película de SnS. Al incrementar el ángulo de incidencia a 1.5° se incrementó la intensidad de los picos de difracción correspondientes a SnS-CUB debido a que se incrementó la profundidad de muestreo de la película. El difractograma de la película horneada a 450°C indicó que en la superficie de la muestra ($\delta = 0.5^\circ$) se presentó la fase ortorrómbica de $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. Cuando la profundidad de muestreo aumenta, existe una mayor definición de los picos de difracción que corresponden a los planos (400) y (200) debido a que se incrementa la cantidad de material analizado.

El incremento de intensidad y/o definición asociada a un pico puede indicar la cantidad de cristalitas orientados en un plano y la composición química de la muestra [51]. Lo anterior puede indicar una conversión del material casi total considerando que la profundidad de muestreo involucra gran parte del espesor de la película. Las señales de los picos referentes a los planos (201), (210) y (211) también aumentan, pero en menor medida. La posición 22θ del pico asociado con el plano (400) con respecto a las profundidades de muestreo no varía en gran medida (31.2° en 0.5° y 31.1° en 1.5°).

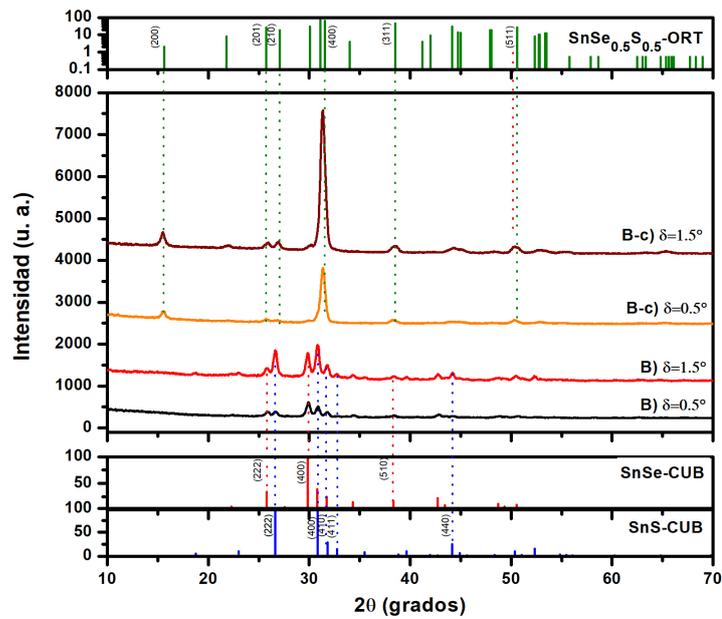


Figura 2.4: Patrones de XRD correspondientes a las estructuras multicapas de SnS-CUB)/SnSe-CUB con y sin tratamiento térmico de 450 °C, 75 Torr, 30 min medidas a $\delta=0.5$ y 1.5°

b) SnS-CUB/a-Se

La figura 2.5 muestra los patrones de difracción de la estructura multicapa SnS-CUB/a-Se con y sin tratamiento térmico medidos utilizando los ángulos rasantes de 0.5° y 1.5° . Existe un efecto de impacto notable en las muestras sometidas a 450 °C, 75 Torr, 30 min, ya que se observan los picos de difracción correspondientes a la fase ortorrómbica de la solución sólida.

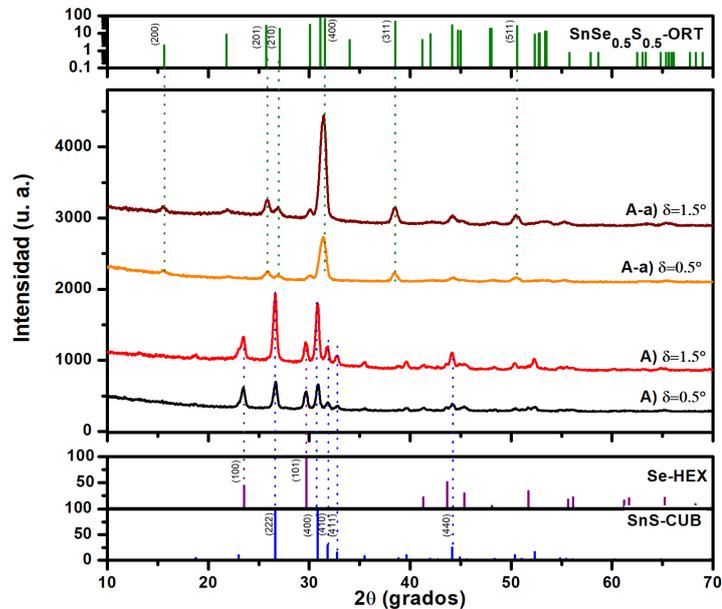


Figura 2.5: Patrones de XRD correspondientes a las estructuras multicapas de SnS-CUB)/a-Se con y sin tratamiento térmico de 450 °C, 75 Torr, 30 min medidas en $\delta=0.5$ y 1.5°

A diferencia del tratamiento térmico anterior, en este caso existe una mejor definición de los picos referentes a la fase cristalina cúbica del SnS en los difractogramas de las muestras antes de ser horneadas. En los ángulos rasantes utilizados de 0.5 y 1.5 ° se observó la presencia de los picos en los planos (100) y (101) de la tarjeta de difracción PDF# 06-0362 correspondiente a la muestra de Se hexagonal. Lo anterior, puede indicar que el depósito de selenio sobre películas de sulfuro de estaño promueve la cristalización del elemento y que su crecimiento es más uniforme que el del selenuro de estaño.

La intensidad del pico (400) de la tarjeta de patrón de difracción en polvo de la solución sólida SnS_{0.5}Se_{0.5} es mayor que el pico observado en el caso del difractograma correspondiente a las multicapas con SnSe-CUB. El patrón de difracción obtenido utilizando una incidencia de haz rasante de 0.5 °, muestran picos bien definidos que pueden asociarse a una cristalización en fase ortorrómbica del material y por ende una ausencia de los picos característicos del difractograma de SnS-CUB.

En este caso la posición del pico con mayor intensidad que corresponde a la difracción del plano (400) de SnS_{0.5}Se_{0.5}-ORTO se encuentra en 2θ a 31.36° (medido utilizando ángulo rasante de 0.5 °) y en 2θ a 31.48° (medido utilizando ángulo rasante de 1.5 °). Los resultados con respecto a las películas horneadas concluyen que los tratamientos térmicos >400 °C podrían propiciar la formación de un compuesto ternario de Sn-S-Se en fase ortorrómbica.

A continuación, se presenta un breve análisis para la obtención de los parámetros de red a partir de las muestras tratadas térmicamente discutidas en las dos secciones anteriores.

Parámetros de red

En una celda cristalina ortorrómbica se considera que los parámetros de red son $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ y que su distancia interplanar esta dada por la ecuación (2.4).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.4)$$

La tabla 2.5 muestra los parámetros de red calculados para las películas multicapas horneadas y analizadas con diferentes profundidades de muestreo.

Tabla 2.5: Parámetros de red calculados a partir de los patrones de difracción de las películas multicapa de SnS-CUB/SnSe-CUB y SnS-CUB/a-Se horneadas a 450 °C, 75 Torr, 30 min en N₂.

Muestra	a [Å]	b [Å]	c [Å]
SnS-CUB/SnSe-CUB $\delta=0.5^\circ$	11.379	4.001	4.308
SnS-CUB/SnSe-CUB $\delta=1.5^\circ$	11.380	4.072	4.339
SnS-CUB/a-Se $\delta=0.5^\circ$	11.424	4.044	4.390
SnS-CUB/a-Se $\delta=1.5^\circ$	11.438	4.074	4.285

c) *SnS-CUB/SnSe-CUB/SnS-CUB*

Un experimento adicional se realizó con la intención de identificar el efecto de la presencia de SnSe colocado en estructura tipo sandwich. Lo anterior se realizó depositando una película de SnSe-CUB sobre tres muestras distintas con recubrimiento de SnS-CUB: 1D, 2D y 3D (uno, dos y tres depósitos respectivamente). La razón por la que se depositó selenuro de estaño y no selenio elemental, fue por el desprendimiento de la película originada al realizar la inmersión de los sustratos en la solución química probablemente causada por la diferencia de pH.

La figura 2.6 muestra los difractogramas de XRD de las multicapas de dichas películas mostradas esquemáticamente como i), ii) y iii) sometidas a tratamiento térmico de 450 °C, 75 Torr, 30 minutos en una atmósfera de N₂. La medición se realizó en forma estandar ($2\theta-\theta$).

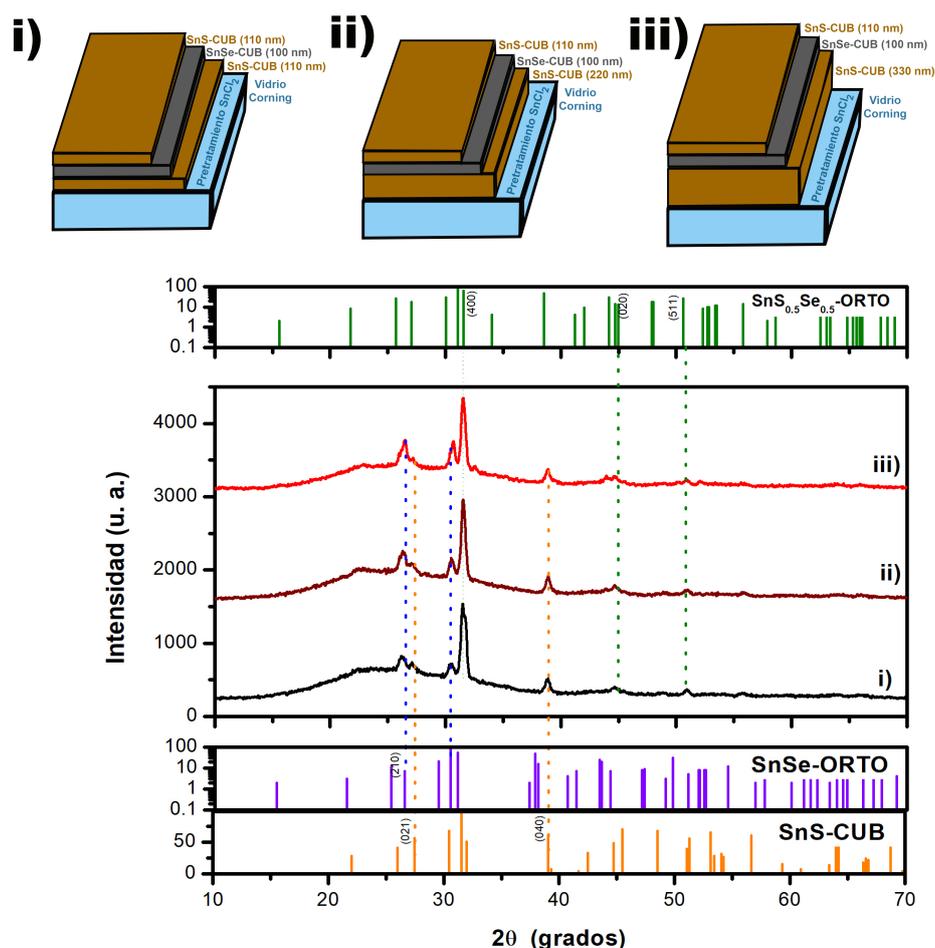


Figura 2.6: Patrones de XRD correspondientes a las estructuras multicapas de SnS-CUB(1D, 2D y 3D)/SnSe-CUB/SnS-CUB con tratamiento térmico de 450 °C, 75 Torr, 30 min. medidas en $\theta/2\theta$.

El análisis realizado en la presente sección, propone que el espesor del SnS en la primera capa resulta relevante para la formación de la solución sólida. Los picos de difracción de los planos (021), (140) y (210) indican la presencia de una fase ortorrómbica del SnS y SnSe en las tres muestras. En particular el difractograma de la muestra que contiene un mayor espesor inicial (muestra iii) presenta picos con menor intensidad en comparación con el resto de los difractogramas, lo cual podría asociarse con la recrystalización parcial o estratificación de las estructuras multicapa.

Rampas de calentamiento rápido (Rapid Thermal Annealing) y postratamiento de SnCl₂

Investigaciones anteriores han demostrado que los tratamientos de las películas de SnS con SnCl₂ promueven el crecimiento de grano y la recrystalización del material, en especial cuando las muestras son sometidas a temperaturas entre 250 y 500 °C [52].

Para el presente caso, se evaporaron 20 nm de SnCl₂ sobre la superficie de la estructura multicapa de SnS-CUB/SnSe-CUB con la intención de observar el efecto cuando la muestra es sometida en tratamientos térmicos de calentamiento rápido ($1.33 \frac{^\circ\text{C}}{\text{s}}$). En la figura 2.7 se presentan los patrones de difracción de rayos X obtenidos para cuatro casos distintos: cuando la multicapa es horneada a 350 y 400 °C con y sin SnCl₂.

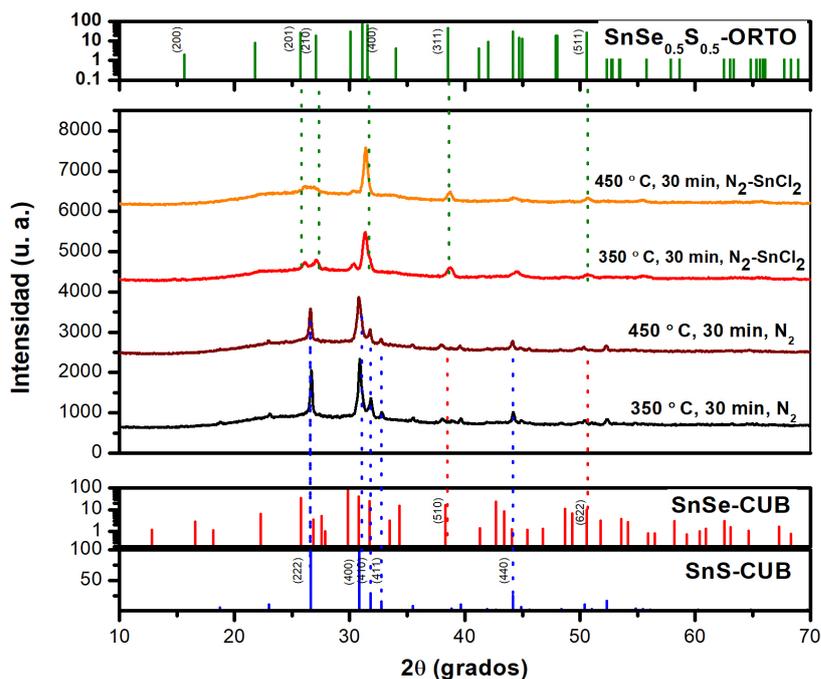


Figura 2.7: Patrones de XRD medidos en forma estándar de las estructuras multicapas de SnS-CUB/SnSe-CUB con y sin la capa de SnCl₂ evaporada después de someterlas en tratamientos térmicos de calentamiento rápido a diferentes temperaturas.

Se observa que el tratamiento de SnCl₂ evaporado promovió una posible formación de solución sólida en ambos casos de temperatura. Sin embargo, en las muestras que no fueron tratadas se observó que la fase cristalina no fue afectada permaneciendo como SnS-CUB y SnSe-CUB. Lo anterior indica que la presencia del SnCl₂ favorece la recrystalización de la película multicapa de SnS-CUB/SnSe-CUB actuando posiblemente como una fuente de Sn adicional que promueve la sustitución atómica entre el Se y el S. La tabla 2.6 muestra los datos obtenidos del pico con mayor intensidad del plano (400) correspondiente a la tarjeta de difracción de SnS_{0.5}Se_{0.5}-ORTO, en las muestras tratadas con SnCl₂ evaporado.

Tabla 2.6: Características del pico correspondiente al plano que difracta en (400) de las muestras tratadas con SnCl₂ evaporado

Temperatura de horneado [° C]	Altura de pico	Distancia interplanar [Å]	Tamaño del cristal [nm]
350	1133	2.8466	23.4
450	930	2.8501	18.2

2.4.3. Espectroscopía Raman

La figura 2.8 muestra los resultados obtenidos en la caracterización de espectroscopía Raman de las películas multicapa de SnS-CUB/SnSe-CUB sometidas a tratamientos térmicos con temperaturas de 350, 400 y 450 °C, 75 Torr, 30 min en N₂. Se observó un comportamiento similar entre las tres muestras. Sin embargo, el aumento de la temperatura en el tratamiento térmico favoreció el pronunciamiento del pico posicionado en la señal a 110 cm⁻¹. Según la literatura revisada esta señal puede corresponder a SnSe, cuya señal se posiciona exactamente en 108 cm⁻¹ y la intensidad de pronunciamiento en la curva puede deberse a la cristalinidad de la muestra [53].

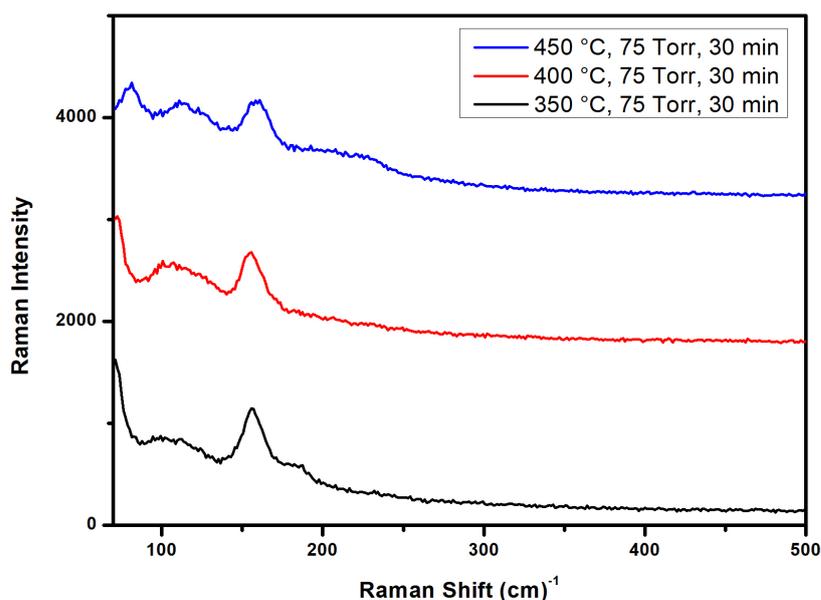


Figura 2.8: Espectros Raman de las películas multicapa de SnS-CUB/SnSe-CUB sometidas a tratamientos térmicos con temperaturas de 350, 400 y 450 °C.

La tabla 2.7 muestra un resumen de las posiciones de las señales observadas para cada tratamiento térmico. En el caso de las temperaturas 350 y 400 °C no se consideró la señal posicionada en 110 cm⁻¹, ya que no se observó un pronunciamiento notable en dicho pico.

Tabla 2.7: Señales observadas en los espectros Raman en cada tratamiento térmico

Tratamiento térmico	Posición de señal [cm] ⁻¹
350 °C, 75 Torr, 30 min	70, 155
300 °C, 75 Torr, 30 min	71, 102, 155
450 °C, 75 Torr, 30 min	81, 108, 160

2.4.4. Morfología de capa SnS-CUB

Pretratamiento de los sustratos en solución de SnCl₂

Anteriormente se ha reportado que a bajas temperaturas de depósito la morfología del SnS-CUB corresponde a la de grano esférico. Las muestras utilizadas para el desarrollo experimental reportado en el presente trabajo y que sirvieron como base de las estructuras multicapas presentaron una morfología que se muestra en la serie b de la figura 2.9. Se observó que la distribución de las aglomeraciones de granos es más uniforme en la película cuando los sustratos de vidrios son pretratados con una solución de SnCl₂ a 0.2 M antes del depósito químico como se discutió al inicio del presente capítulo. Sin embargo, es necesario mencionar que el espesor de la película obtenido puede variar de 10 a 50 nm menos que el que se obtiene con un pretratamiento en Na₂S.

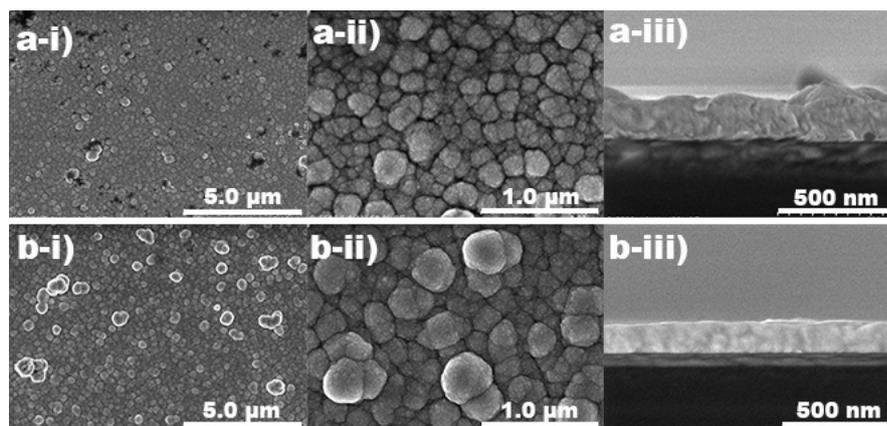


Figura 2.9: Micrografía superficial y lateral de una película delgada de SnS-CUB tal y como es depositada a) crecida sobre sustratos de vidrio tratados con Na₂S y b) crecida sobre sustratos de vidrio tratados con SnCl₂ medidas con distintas resoluciones: i) 5.0 μm ii) 1.0 μm y iii) 500 nm.

2.4.5. Coeficiente de absorción óptico y brecha de energía

Los espectros ópticos de las estructuras multicapas de SnS-CUB/SnSe-CUB de 350 nm de espesor en condiciones tal y como fueron depositadas y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas son mostradas en la figura 2.10. El presente estudio óptico se centró particularmente en la muestra sometida a 450 °C, 75 Torr, 30 minutos en N₂ (muestra B-c con estructura multicapa de SnS-CUB/SnSe-CUB). Por lo tanto, se procedió a realizar un análisis para la obtención de la brecha de energía y el coeficiente de absorción óptico correspondiente.

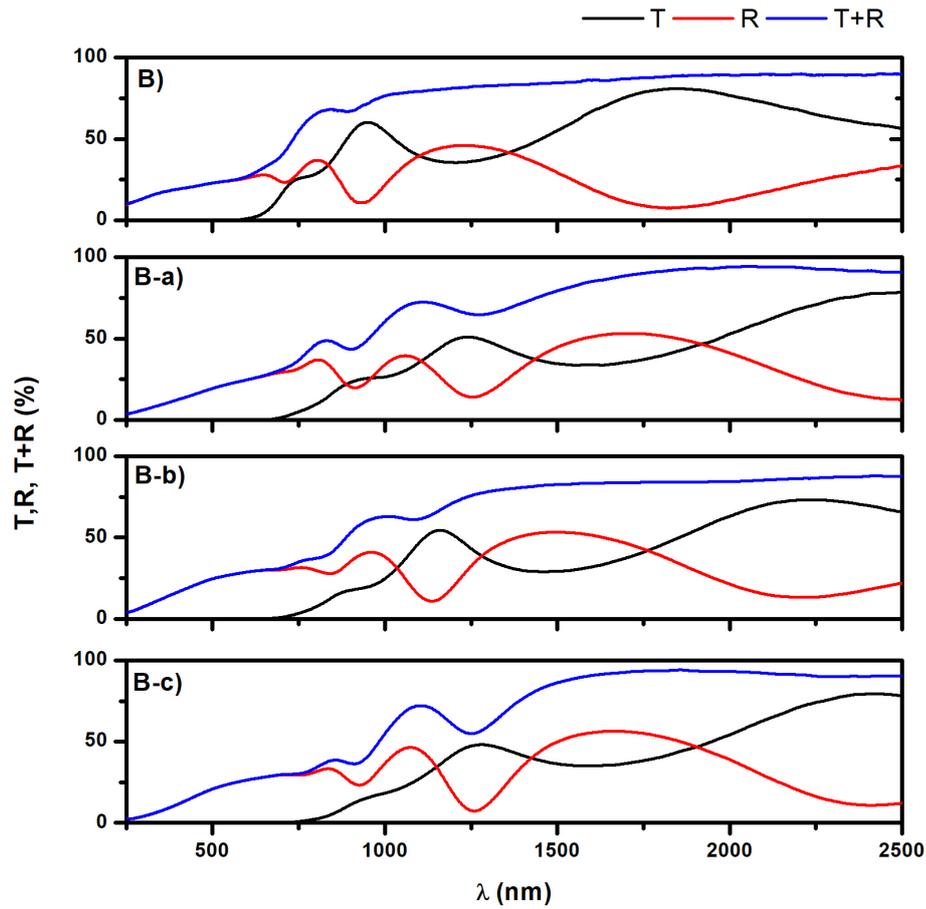


Figura 2.10: Espectros ópticos de las películas delgadas de SnS-CUB/SnSe-CUB horneadas a diferentes temperaturas

El coeficiente de absorción óptico se obtiene considerando la propagación de reflexiones múltiples dentro de los límites de la película delgada con la ecuación (2.5).

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{(1 - R^2 e^{-2\alpha d})} \quad (2.5)$$

Al despejar α y resolver la ecuación cuadrática por la fórmula general se obtiene la ecuación (2.6) que depende del espesor y de los valores de T [%] y R [%] de la película.

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{-(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + (2TR)^2}}{2TR^2} \right] \quad (2.6)$$

A partir de la ecuación anterior se obtiene que el coeficiente de absorción óptico para la muestra con los espectros ópticos mostrados en B-c (SnS-CUB/SnSe-CUB horneada a 450 °C, 75 Torr, 30 minutos en N₂) es del orden de 10⁴ (cm)⁻¹. Entonces, se procedió a realizar un análisis para determinar el valor de E_g correspondiente a la muestra mediante una regresión lineal por mínimos cuadrados. Los datos ópticos sobre la variación de α con energía, mostraron que las gráficas de $\alpha h\nu$ aumentaron el pronunciamiento de las muestras que fueron tratadas térmicamente a 400 y 450 °C (B-b y B-c respectivamente). Por lo tanto la brecha de energía se percibe con mayor precisión en la muestra B-c.

En la figura (2.11) se observa que el valor de E_g de la muestra es aproximadamente de 1.15 eV en transición directa prohibida para una fase sólida de la forma Sn(S,Se), ya que el ajust-

te por mínimos cuadrados para otro tipo de transiciones excluye una gran cantidad de datos provenientes de la curva.

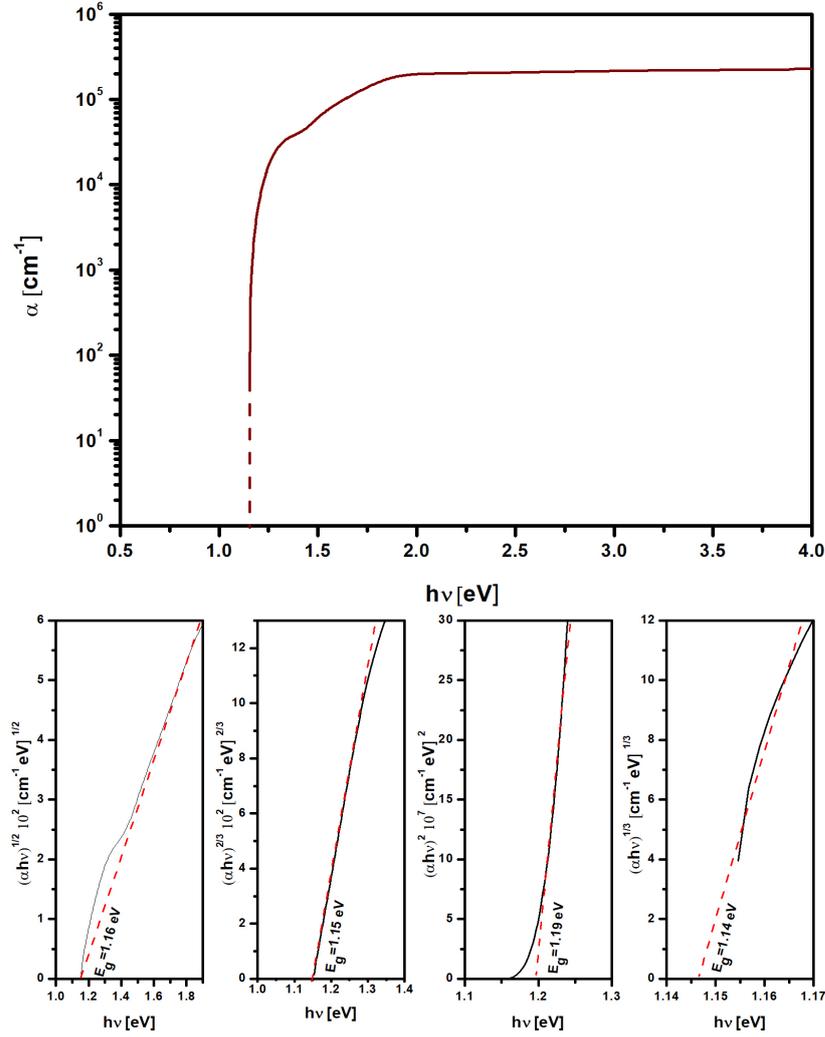


Figura 2.11: Coeficiente de absorción óptica de las películas delgadas de SnS-CUB/SnSe-CUB horneadas a diferentes temperaturas.

El valor obtenido experimentalmente se comparó con un valor teórico obtenido a partir de la relación porcentual entre las brechas de energía de los materiales primarios, en la cual se establece una relación lineal entre E_g del material y la composición química del material semiconductor según la ecuación

$$E_{g(\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x})} = E_{g(\text{SnS})}X + E_{g(\text{SnSe})}1 - X \quad (2.7)$$

Considerando que la solución sólida obtenida a partir de tratamientos térmicos a 450 °C corresponden a una composición de $\text{SnS}_{0.54}\text{Se}_{0.46}$ y que al mostrar una estructura cristalina ortorrómbica, el cálculo a partir de la relación anterior se realizó considerando que para los materiales SnS-ORTO y SnSe-ORTO la E_g es de 1.5 eV (después de tratamiento térmico) [54] y 1.1 eV [55] respectivamente. De tal forma que el cálculo teórico del E_g de la solución sólida es de 1.28 eV y el experimental es de 1.15 eV. La diferencia entre el análisis teórico y experimental tiene un margen de error del 10%. La literatura reporta que las soluciones sólidas de SnSSe presentan una brecha de energía en transición directa prohibida de 1.12 eV [56].

2.4.6. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de un material semiconductor se define a partir de la ecuación (2.8).

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (2.8)$$

En donde q es la carga de un electrón (1.6×10^{-19} C), n y p son las concentraciones de electrones y huecos, respectivamente en el material, μ_n y μ_p son las movilidades de electrones y huecos. Para un material tipo-p se estima que $n\mu_n < p\mu_p$, por lo tanto la ecuación (2.8) se reduce a $\sigma = q(p\mu_p)$.

Las conductividades eléctricas de las estructuras multicapas se presentan en la figura 2.12. Se observa que existe un cambio considerable cuando las muestras son sometidas a tratamiento térmico disminuyendo así las trampas de electrones (debido a la forma rectangular de la curva) y aumentando la fotoconductividad. También se percibe que no existe una variación significativa entre las muestras que contienen SnSe-CUB y a-Se debido a que el orden de la conductividad es el mismo ($10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$).

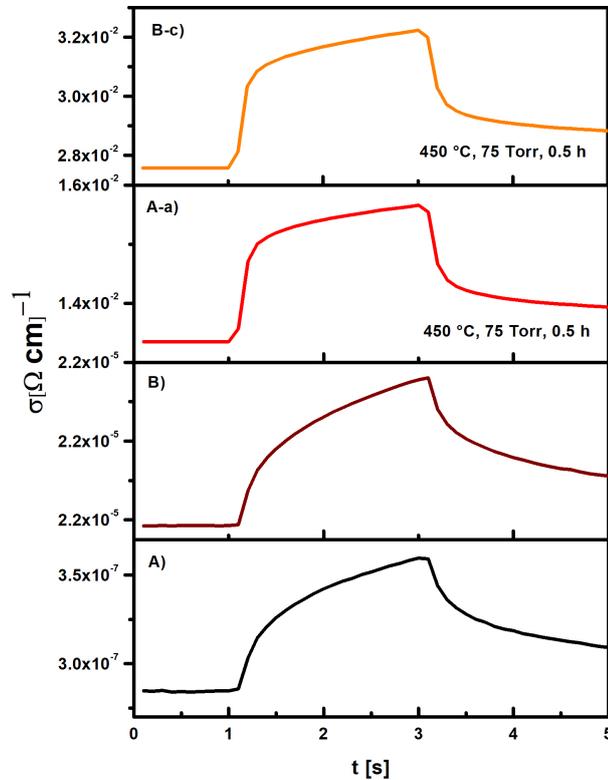


Figura 2.12: Conductividad eléctrica de las películas multicapas de SnS-CUB/SnSe-CUB y SnS-CUB/a-Se medidas en diferentes condiciones.

La fotosensibilidad se define como la cantidad de fotones a la que un material reacciona al recibir iluminación, especialmente de la región visible del espectro electromagnético y depende de la intensidad y de la distancia de la luz que estimula a la muestra [57]. Se define por la ecuación (2.9).

$$S = \frac{\sigma_{light} - \sigma_{dark}}{\sigma_{dark}} \quad (2.9)$$

Donde σ_{light} es la conductividad eléctrica bajo iluminación uniforme y σ_{dark} es la conductividad eléctrica en oscuridad. El valor correspondiente de $\sigma_{light} - \sigma_{dark}$ es conocido como $\Delta\sigma$ y en el

caso de materiales tipo p el incremento de la conductividad eléctrica en iluminación estable se asocia como $\Delta\rho = G_p \tau_p$. Dicha ecuación es el producto de la generación volumétrica de huecos bajo iluminación y del tiempo de relajación de los portadores de carga.

En la tabla 2.8 se presenta la fotosensibilidad de las películas multicapas de SnS-CUB/SnSe-CUB y SnS-CUB/Se-A con tratamiento térmico de 450 °C, 75 Torr, 30 min.

Tabla 2.8: Conductividades eléctricas de multicapas de SnS-CUB/SnSe-CUB y SnS-CUB/a-Se.

Muestra	Condiciones	σ_{light} [Ωcm] ⁻¹	σ_{dark} [Ωcm] ⁻¹	S
	Sustrato:	vidrio		
SnS-CUB/SnSe-CUB	sin T. T.	2.17x10 ⁻⁵	2.21x10 ⁻⁵	1.80x10 ⁻²
SnS-CUB/SnSe-CUB	con T. T.	3.21x10 ⁻²	2.76x10 ⁻²	1.63x10 ⁻¹
SnS-CUB/Se-A	sin T. T.	3.59x10 ⁻⁷	2.85x10 ⁻⁷	2.06x10 ⁻²
SnS-CUB/Se-A	con T. T.	1.33x10 ⁻²	1.56x10 ⁻²	1.72x10 ⁻¹

Diagrama de bandas planas

El desempeño del material semiconductor puede analizarse a partir del diagrama de bandas de energía, el cual consiste en la descripción de las energías que tienen o pueden tener los electrones del semiconductor. Para obtener una aproximación cercana es necesario conocer la electronegatividad (EN), la afinidad electrónica (χ), la función de trabajo (Φ), la energía de Fermi (E_f) entre algunos otros valores.

En el presente caso, al tratarse de una posible solución sólida los parámetros anteriormente mencionados pueden ser obtenidos a partir de cálculos teóricos. Es decir, la afinidad electrónica puede obtenerse a partir de la ecuación (2.10).

$$\chi = EN_{comp} - \frac{E_g}{2} \quad (2.10)$$

Donde EN_{comp} es la electronegatividad del compuesto y puede determinarse a partir de la ecuación (2.11).

$$EN_{comp} = [(EN_A)^x (EN_B)^y (EN_C)^z]^{\frac{1}{(xyz)}} \quad (2.11)$$

En donde A, B y C son la referencia a cada elemento presente y X, Y y Z corresponden a la fracción atómica de cada uno de ellos. En cada caso $EN_{A,B,C}$ se obtiene a partir de la ecuación de Mulliken (ecuación 2.12) y describe la electronegatividad de cada elemento como el promedio entre la energía de ionización (EI) y la afinidad electrónica (AE).

$$EN_{A,B,C} = \frac{EI_{A,B,C} + AE_{A,B,C}}{2} \quad (2.12)$$

Cabe mencionar que las ecuaciones presentadas anteriormente para la predicción de potenciales en semiconductores fue reportada por primera vez en 1978 por Butler et al. e involucra limitaciones en la estimación, ya que se consideró que la electronegatividad global del compuesto es la media geométrica de las electronegatividades de los átomos constituyentes y que la afinidad electrónica del semiconductor se define por el nivel de dopado del mismo [58].

La tabla 2.9 hace un resumen de los datos necesarios para el cálculo de la afinidad electrónica del compuesto.

Tabla 2.9: Cálculo de EN y χ para el SnS-ORTO, SnSe-ORTO y SnS_{0.54}Se_{0.46}

	EI (eV)	AE (eV)	EN (eV)	E _g (eV)	χ (eV)
Sn	7.34	1.26	4.3		
S	10.36	2.08	6.22		
Se	9.75	2.02	5.88		
SnS			5.17	1.5	4.42
SnSe			5.02	1.1	4.47
SnS _{0.54} Se _{0.46}			5.10	1.15	4.53

La función de trabajo (Φ) es obtenida a partir de la ecuación (2.13) y (2.14) según el tipo de material.

$$\Phi_p = \chi_p + (E_{gp} - E_{Fp})(tipo - p) \quad (2.13)$$

$$\Phi_n = \chi_n + (E_{gn} - E_{Fn})(tipo - n) \quad (2.14)$$

La concentración de portadores de carga en un material intrínseco puede ser obtenida a través de la ecuación (2.15). En donde N_c es el número de estados en la banda de conducción y N_v es para la banda de valencia. Para el presente caso la ecuación es calculada a $T = 300$ °C.

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (2.15)$$

El producto de $\sqrt{N_c N_v}$ corresponde a $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ el cual se considera como un valor típico para semiconductores no degenerados [59]. Por otro lado, la energía de Fermi para un material tipo p se obtiene considerando la ecuación (2.16).

$$E_{Fp} = \frac{E_g}{2} - k_B T \ln\left(\frac{p_p}{n_i}\right) \quad (2.16)$$

Considerando que a partir de las mediciones realizadas de efecto Hall en la muestra de SnS_{0.54}Se_{0.46} se observó una concentración de portadores de carga mayoritarios $p_p = 1.12 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, los resultados correspondientes a cada una de las ecuaciones enunciadas anteriormente son: $n_i = 1.24 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, $E_{Fp} = 0.15 \text{ eV}$, $\Phi = 5.53 \text{ eV}$. La representación gráfica de tales propiedades se muestra en la figura 2.13.

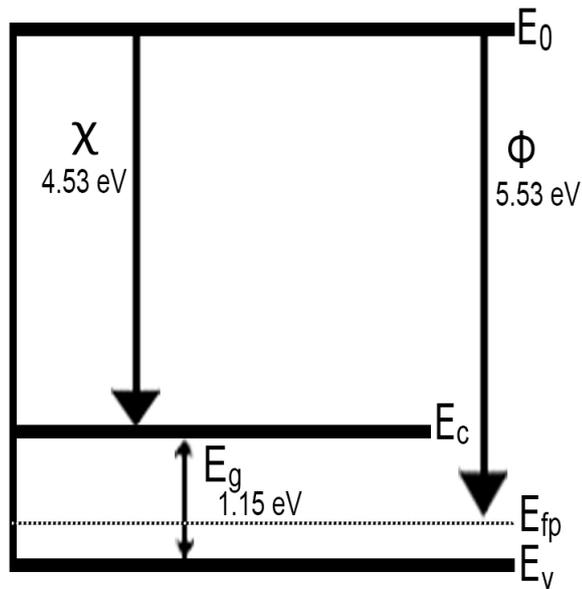


Figura 2.13: Diagrama de bandas planas de energía para el $\text{SnS}_{0.54}\text{Se}_{0.46}$

A pesar de que el diagrama anterior es determinado por cálculos teóricos que no consideran las variables no controladas (como estructura cristalina parcial, espesor no uniforme en toda la muestra, posibles defectos en el contacto para medir fotoconductividad etc.), resulta importante predecir determinados valores del semiconductor ya que serán fundamentales para la simulación de mismo más adelante. Sin embargo, los datos fueron calculados a partir de los valores obtenidos en fase experimental como lo fue análisis de efecto Hall, fotoconductividad, análisis de espectros ópticos, entre otros.

2.5. Análisis Rietveld de una de las composiciones

La técnica de caracterización por difracción de rayos X determina la estructura cristalina de diversos materiales. También es posible determinar los parámetros cuantitativos y cualitativos que pueden contribuir a un análisis de formación cristalina y/o análisis de posibles defectos intersticiales en la estructura. Sin embargo, los difractogramas que presentan picos sobrepuestos debido a la similitud de la distancia interplanar de las celdas unitarias y la posible orientación preferencial de los planos cristalinos, dificultan la determinación de la estructura cristalina [60]. La construcción de un modelo teórico que se ajuste al patrón de difracción experimental mediante el método de mínimos cuadrados favorece la identificación de los parámetros estructurales de la muestra. Una metodología comúnmente usada es el refinamiento Rietveld cuyo modelo contempla los datos cristalográficos de las fases presentes en determinada muestra, la caracterización instrumental del equipo y un software con las funciones necesarias para el proceso. Entre los parámetros que se pueden obtener destacan: la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y posibles microdeformaciones.

El refinamiento Rietveld fue creado por Hugo Rietveld en 1995. Se trata de un análisis estructural que puede ser realizado en casi todos los tipos de materiales cristalinos no disponibles en mono-cristal; este método refina varios parámetros tales como: parámetros de red de la celda unitaria, anchura de pico, coordenadas de las posiciones atómicas, factores térmicos, orientación preferencial, etc., los cuales pueden proveer información importante de la muestra.

El modelo teórico de la celda unitaria del material cristalino provee un primer patrón de difracción teórico-experimental, ya que se basa en los parámetros obtenidos en cálculos desarrollados a partir de la información extraída del patrón de difracción experimental. Los materiales cristalinos basados en soluciones sólidas requieren preferentemente un análisis de refinamiento Rietveld para ser corroborados. Lo anterior ayuda al análisis del comportamiento con respecto al tipo de solución sólida (sustitucional, ordenada, etc.). Por lo anterior, se recomienda modelar la celda unitaria del material cristalino, para posteriormente comparar los datos experimentales y teóricos basados en un patrón de difracción refinado por la metodología de Rietveld.

Para el desarrollo de la metodología anterior, en la presente sección se utilizaron dos softwares de uso libre Vesta y Fullprof. Vesta es un programa de visualización en 3D para modelos estructurales, datos volumétricos tales como densidades electrónicas / nucleares y morfologías de cristales. Entre las funciones que ofrece destacan la creación de modelos estructurales, el ajuste de parámetros de red y grupo espacial, además de la visualización de celdas unitarias. Por otro lado, FullProf se encuentra conformado por un conjunto de programas cristalográficos (FullProf, WinPLOT, EdPCR, GFourier, etc.) desarrollados principalmente para el análisis de Rietveld (refinamiento del perfil de estructura).

2.5.1. Características cristalográficas

Tradicionalmente, la ingeniería de cristales se centró en el diseño racional de cristales moleculares de un solo componente. Más recientemente, los informes sobre soluciones sólidas cristalinas se han vuelto comunes en la investigación de ingeniería cristalina. Las soluciones sólidas cristalinas se caracterizan por un trastorno estructural que permite la variación de la estequiometría en continuo [61]. Por lo anterior, resulta necesario la resolución de las características cristalográficas de la solución sólida las cuales (en su mayoría) pueden obtenerse a partir de cálculos basados en datos extraídos de un patrón de difracción.

Las características cristalográficas de una muestra engloban un conjunto de elementos cuyo análisis requiere de múltiples tareas y equipos de caracterización. Sin embargo, los paráme-

tros cristalinos más relevantes pueden ser calculados fácilmente a través de métodos numéricos aplicados a patrones de difracción como lo son: la intensidad de los picos de difracción, la orientación preferencial, el factor de estructura, el tamaño de cristal, las posiciones del átomo en la celda unitaria, el tipo de celda unitaria, etc. Por lo tanto, el estudio de las propiedades cristalinas de las soluciones sólidas responde a una demanda estética que está implícita en cada actividad científica y por ello a continuación se propone un breve análisis del material reportado en el presente trabajo.

Orientación preferencial

La textura cristalográfica u orientación preferencial de los cristalitas que conforman un policristal, representa uno de los aspectos primarios que caracterizan la naturaleza del material, lo cual sugiere la distribución de orientaciones cristalinas. Es importante saber si un material cristalino es texturado o no, debido a que el procedimiento realizado para el análisis Rietveld es distinto en cada caso. El coeficiente de textura (TC) es calculado a partir de la ecuación (2.17).

$$TC_{(hkl)} = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left\{ \frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right\}^{-1} \quad (2.17)$$

en donde $I(hkl)$ es la intensidad observada para el pico que corresponde a la difracción en un plano cristalino, $I_0(hkl)$ es la intensidad teórica normalizada reportada en el PDF del mineral y n es el número de picos analizados.

Con la intención de analizar el comportamiento del material empleado en las celdas solares presentadas en la siguiente sección, se procedió a analizar el patrón de difracción correspondiente a la película delgada de SnS-CUB/SnSe-ORTO tratado térmicamente a 450 °C, 30 min, 75 Torr (dicho patrón medido utilizando ángulo rasante de 1.5 ° puede observarse en la sección 2.4.2). Se analizaron los cinco picos con mayor intensidad en el difractograma de rayos X dentro del intervalo 2θ de 10-70 °. La tabla 2.10 muestra los resultados obtenidos para dicho análisis.

Tabla 2.10: Coeficiente de textura cristalografico de la muestra de SnS-CUB/SnSe-ORTO tratado térmicamente a 450 °C, 30 min, 75 Torr.

2θ [°]	h	k	l	I_{hkl}	$I_0(hkl)$	$\frac{I_{hkl}}{I_0(hkl)}$	TC_{hkl}
15.48	2	0	0	9.7	2	4.85	3.88
25.96	2	0	1	3.4	27	0.12	0.10
31.34	0	4	0	100	100	1	0.80
38.62	3	1	1	4.6	46	0.1	0.08
50.41	5	1	1	4.6	26	0.17	0.14

Se observa que el pico correspondiente al plano cristalográfico (200) tiene coeficiente de textura debido que $TC > 1$. Por lo tanto, la muestra tiene orientación preferencial en dicho plano.

Coordenadas de posiciones atómicas

Las coordenadas de posiciones atómicas en un cristal ayudan a entender el comportamiento de la fase cristalina en el material. De acuerdo con la Tabla Internacional de Cristalografía (TIC) es posible identificar las fases cristalinas del material, con respecto a la clasificación de materiales de acuerdo a grupos espaciales. Existen 10 clases de cristal en dos dimensiones y 32 en tres dimensiones (aplica a estructuras triclinicas, monoclinicas, ortorrómbicas, tetragonales, hexagonales y cúbicas) [62] y por grupos espaciales (230 grupos existentes agrupados en seis).

En cristalografía, los grupos espaciales representan una descripción de la simetría del cristal. La letra inicial de un grupo espacial representa el tipo de red cristalina que puede ser primitiva (P), centrada en una sola cara (A, B o C), centrada en todas las caras (F), centrada en el cuerpo (I) o romboédricamente centrada (R). En el caso de estructuras ortorrómbicas existen la siguiente simbología para los grupos espaciales: P222, Pmm2 (Pm2m o P2mm) y Pmmm. Después del tipo de red, el símbolo del grupo espacial tiene tres partes que indican la simetría con respecto a las direcciones de los ejes x, y, z, respectivamente. Así, por ejemplo el símbolo del grupo espacial Pnma indica una red primitiva con un plano de deslizamiento n perpendicular al eje x, un plano espejo perpendicular al eje y y un plano de deslizamiento a perpendicular al eje z [63]. En este último se encuentran clasificados el SnS y el SnSe los cuales presentan estructura cristalina ortorrómbica. Para el SnS, la tarjeta de identificación del material de acuerdo con la tabla internacional es mp-2231 pnma-62 pbnm (mp se asigna a "material proyect"[?]) y los parámetros de red reportados anteriormente son $a = 11.1923$, $b = 3.9838$, $c = 4.3291$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Consecuentemente, para el SnSe la tarjeta de identificación es mp-691 pnma-62 pbnm (c,a,b) y los parámetros de red son $a=11.42$, Å, $b=4.19$ Å y $c=4.46$ Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La tabla 2.11 y 2.12 muestran las coordenadas de posiciones de los átomos que integran la celda unitaria del SnS-ORTO y el SnSe-ORTO respectivamente.

Tabla 2.11: Coordenadas de posiciones atómicas del SnS-ORTO en una celda unitaria.

Átomo	Sn			S		
	a	b	c	a	b	c
1	0.25	0.0199	0.3498	0.2500	0.374	0.6212
2	0.25	0.4801	0.8498	0.2500	0.126	0.1212
3	0.75	0.9801	0.6502	0.7500	0.626	0.3788
4	0.75	0.5199	0.1502	0.7500	0.874	0.8788

Tabla 2.12: Coordenadas de posiciones atómicas del SnSe-ORTO en una celda unitaria.

Átomo	Sn			Se		
	a	b	c	a	b	c
1	0.25	0.4003	0.6219	0.2500	0.0144	0.3551
2	0.25	0.0997	0.1219	0.2500	0.4856	0.8551
3	0.75	0.5997	0.3781	0.7500	0.9856	0.6449
4	0.75	0.9003	0.8781	0.7500	0.5144	0.1449

Por ello se procedió a realizar un modelo teórico en Vesta que representará la celda unitaria, ambos modelos fueron comparados con los reportados en la base internacional de materiales. Para cada caso se consideraron los parámetros de red reportados en la tarjeta de difracción PDF# 39-054 en el caso del SnS-ORTO y en PDF# 32-1382 en el SnSe-ORTO, además de un radio atómico del S, Se y Sn de 0.88, 1.03 y 1.45 Å. Cada celda unitaria cuenta con 8 átomos, los cuales se dividen en 4 correspondientes a Sn y 4 correspondientes a Se o S. La figura 2.14 muestra distintas vistas de la celda unitaria de cada modelo teórico. Es posible observar que los parámetros de red son distintos en cada material probablemente debido al diámetro del átomo.

Con base a lo anterior y considerando que la solución sólida desarrollada es del tipo sustitucional y la estequiometría es de $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, se consideró que el 50% de los átomos de S son reemplazados por átomos de Se. Por lo tanto, se procedió a realizar dicha sustitución, utilizan-

do las mismas posiciones indicadas en la tabla [2.11](#). Los parámetros de red fueron obtenidos a partir del patrón de difracción y sus cálculos se muestran en la sección 2.4.2.

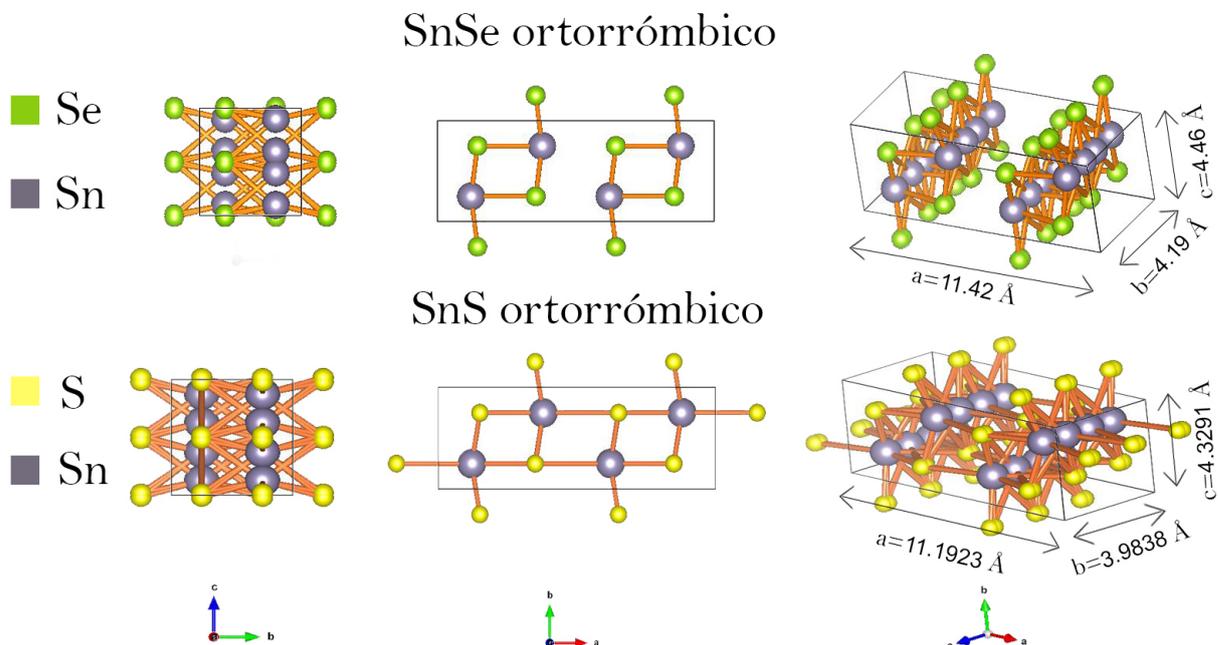


Figura 2.14: Modelos de celdas unitarias y parámetros de red del SnSe-ORTO (arriba) y del SnS-ORTO (abajo)

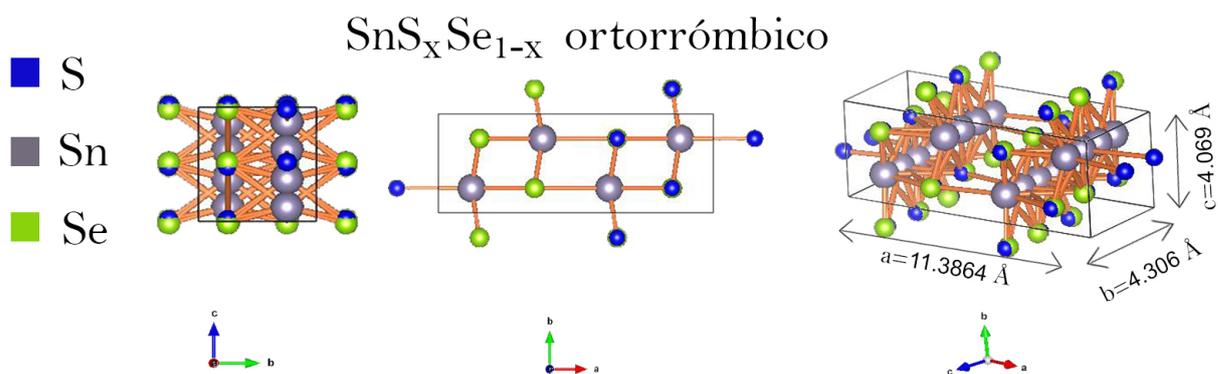


Figura 2.15: Modelo de celdas unitarias y parámetros de red del SnS_{0.5}Se_{0.5}

Se observa un comportamiento armónico en los enlaces de los átomos de Se y S en la celda unitaria, de tal forma que su posición sigue un orden continuo. Aunque inicialmente no se observa alguna imperfección por dislocación, es posible percatarse de la compactación atómica dentro de la celda unitaria.

Super celda

Cuando una celda unitaria se extiende conforme a los ejes manteniendo los parámetros de red y la posición de los átomos se crea una unidad llamada supercelda. Es importante mencionar que una supercelda (S) de la celda unitaria (U) es una celda que describe el mismo cristal, pero tiene un volumen mayor que la celda U. Una vez que se ha construido una superficie de cristal, se puede expandir los átomos dentro de un grupo espacial, replicar la celda unitaria y realizar enlaces simples. La extensión puede considerarse desde dos celdas U hasta el límite requerido para analizar ciertas propiedades. La modificación de la celda U a una celda S, se lleva a cabo siguiendo la ecuación descrita en (2.18), donde los vectores básicos de la celda unitaria U ($\vec{a} \vec{b} \vec{c}$), pueden ser transformados en los vectores básicos de la supercelda S ($\hat{a} \hat{b} \hat{c}$) por una transformación lineal.

$$(\hat{a} \hat{b} \hat{c}) = (\vec{a} \vec{b} \vec{c}) \hat{P} = (\vec{a} \vec{b} \vec{c}) \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

donde \hat{P} es la matriz de transformación. Todos los elementos P_{ij} deben de ser enteros con $\det(\hat{P}) > 1$ (con $\det(\hat{P}) = 1$ la transformación conserva el volumen). Otro caso particular de la transformación es una matriz diagonal (es decir $P_{i \neq j} = 0$) [64]. Esto se llama expansión de supercelda diagonal y puede representarse como la repetición de la celda inicial sobre los ejes cristalográficos de la celda inicial. La figura 2.16 muestra tres ejemplos de expansión para la celda unitaria de $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$

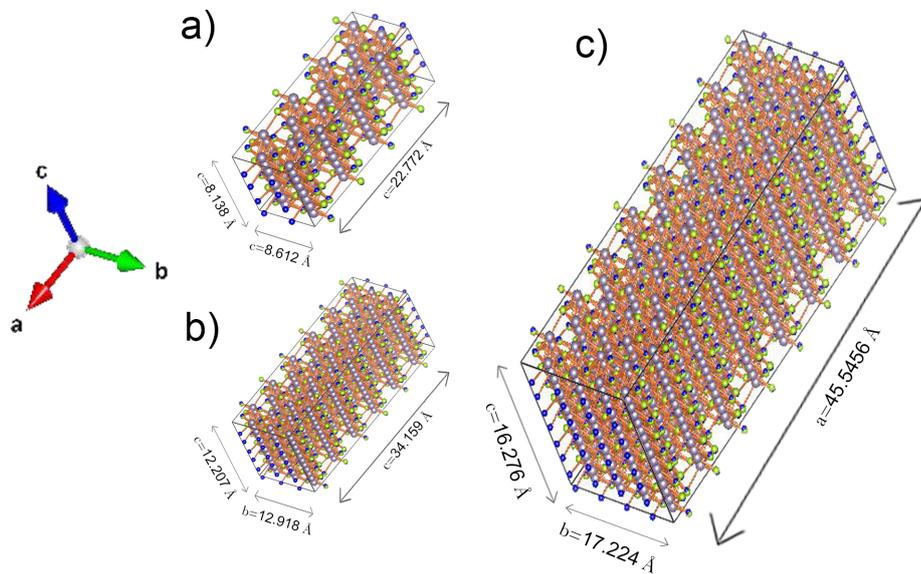


Figura 2.16: Super celda de $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ con a) 2, b) 3 y c) 4 expansiones de unidad en los ejes a, b y c.

Los parámetros de red fueron calculados a partir de la multiplicación de los valores originales de la celda unitaria por el número de expansiones por eje en la supercelda. Los valores fueron comparados con los valores calculados por el software en la supercelda con la intención de identificar defectos por deformaciones y/o dislocaciones. Sin embargo, no se encontraron defectos cristalinos de tal naturaleza. Diversos estudios indican que estos fenómenos ocurren en superceldas con expansión de ejes mayores a 1000 U. En el presente caso, se consideró que la celda no tiene defectos por lo cual se procedió a realizar un análisis en los patrones de difracción que será presentado en la siguiente subsección.

Patrón de difracción

Durante 1930 Hanawalt, Rinn y Fevel de la Dow Chemical Company iniciaron la tarea de construir una colección de patrones conocidos. Obtuvieron y clasificaron datos de difracción de alrededor 1000 sustancias. En 1995, el archivo del patrón de difracción de polvo (PDF) contenía casi 62,000 patrones de difracción diferentes con 200 nuevos agregados cada año [65] para crear tarjetas de difracción de rayos-X y realizar la comparación con las muestras analizadas. La figura 2.17 muestra una comparación de la correspondencia del espectro de difracción obtenido de la muestra B-c (SnS-CUB/SnSe-ORTO tratado térmicamente a 450 °C, 30 min, 75 Torr y medida utilizando un haz rasante de 1.5 °) con las señales de difracción obtenidas en dos métodos distintos: en el primero se obtuvo un patrón de difracción a partir del modelo de la celda unitaria mostrado anteriormente sugerido por Vesta, en el segundo los datos se obtuvieron a partir de las señales reportadas en la tarjeta de difracción PDF# 48-1225. Los patrones observados mostraron una mayor correspondencia con la tarjeta de difracción PDF# 48-1225 correspondiente a la solución sólida de $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ en estructura cristalina ortorrómbica.

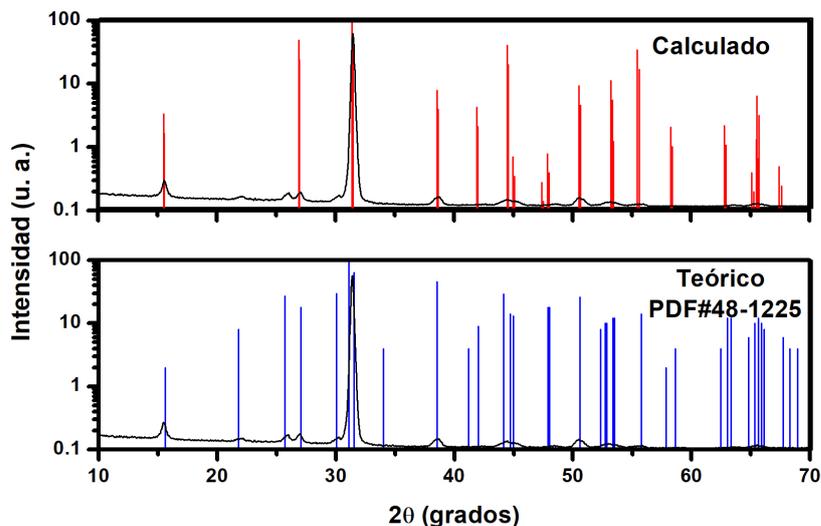


Figura 2.17: Patrón de difracción: obtenido por el software Vesta (arriba) y reportado en la tarjeta del patrón de difracción.

Se observa que, aunque las intensidades de las señales son distintas (probablemente porque el patrón de la tarjeta de difracción se asocia a la caracterización de polvos y no de películas delgadas) existe una correspondencia de tales señales en los picos más notables del espectro de difracción de la muestra. Lo anterior indica que el modelo de celda unitaria propuesto cumple con los criterios necesarios para aproximarse al comportamiento real de una solución sólida.

La tabla 2.13 muestra una comparación de los datos obtenidos a partir de la tarjeta de difracción utilizada en la parte experimental y la obtenida a partir del modelo de celda unitaria.

También se incluye la intensidad calculada a partir del factor de estructura ($|F|$), el cual indica la capacidad de difracción de la celda unitaria, es decir los planos que difractan y su intensidad esta integrado por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase j y la posición de los átomos en la celda unitaria.

Tabla 2.13: Comparación de intensidades de señales de difracción obtenidas en la tarjeta de difracción y calculado teóricamente en el software.

2θ (°) exp	2θ (°) calc.	h	k	l	$I= F ^2$	I_0	$I_{0(cal)}$
15.48	15.55	2	0	0	78.4	2	3.33
25.96	26.91	2	1	0	374.8	27	24.29
31.34	31.40	4	0	0	894.2	100	100
38.62	38.65	3	1	1	13.2	46	0.027
50.41	50.54	5	1	1	50.5	26	0.01

La posición 2θ real y calculada tienen una ligera variación que puede asociarse con la posición de los átomos y los parámetros de red. Por otro lado, se percibió una variación significativa en las intensidades de las señales correspondientes a los planos (311) y (511).

2.5.2. Refinamiento Rietveld

El refinamiento Rietveld consiste en un ajuste por mínimos cuadrados de un patrón de difracción teórico a un patrón de difracción experimental. El modelado de los picos contenidos en el patrón de difracción resulta un proceso importante, debido a que la forma se determina por la muestra (tamaño de cristal, microdeformaciones, defectos, etc.) y el instrumento (fuente de radiación, geometría utilizada, tamaño de rejillas (slits), etc. Además, de que varía en función de 2θ [60]. El modelado del pico de difracción puede seguir tres funciones principales: Gaussiana (G), Lorentziana (L) y Pseudo-Voigt (pV). A continuación, se enuncian las ecuaciones asociadas a cada modelo.

- Gaussiana (G)

$$G = \frac{\sqrt{4\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp(-4\ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2) \quad (2.19)$$

donde H_k es el ancho a la altura media del pico de difracción (en radianes) para la k -ésima reflexión y $(2\theta_i - 2\theta_k)$ es el ángulo de Bragg para la k -ésima reflexión. Este modelo se asocia principalmente a la difracción de neutrones.

- Lorentziana (L)

$$L = \frac{\sqrt{4}}{\pi H_k} \left[\frac{1}{1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}} \right] \quad (2.20)$$

donde H_k es el ancho a la altura media del pico de difracción para la k -ésima reflexión y $(2\theta_i - 2\theta_k)$ es el ángulo de Bragg para la k -ésima reflexión.

- Pseudo-Voigt (pV)

$$pV = \eta L + (1 - \eta) G \quad (2.21)$$

El parámetro $\eta = 0$ describe si la forma del pico de difracción es Gaussiana, $\eta = 1$ si es Lorentziana. Si el valor de η se encuentra entre 0 y 1 se tiene una combinación de ambas.

En la actualidad, el desarrollo de herramientas de cómputo a través de la programación y digitalización, así como el aumento de la potencia de cálculo en las computadoras de escritorio,

ha convertido al método de Rietveld en una técnica accesible para cualquier grupo de investigación interesado en el análisis de estructura de los materiales. Ya que, la base del método de Rietveld consiste en utilizar los datos del perfil de intensidad de cada reflexión en vez de su área integrada en el proceso de refinamiento, lo que permite extraer la máxima cantidad de información contenida en el diagrama de difracción.

En particular, Fullprof ofrece el refinamiento de parámetros específicos que pueden ser seleccionados como un conjunto o de forma individual. Para el presente trabajo se consideró el refinamiento de un conjunto de valores ya conocidos (tales como parámetros de red, posición atómica, etc.) con la intención de ser comparados. El refinamiento también cuenta con una cantidad definida de ciclos que contribuyen a una mejor aproximación del modelado del pico. En seguida se presentan los detalles del refinamiento Rietveld realizado, así como también el análisis de resultados obtenidos.

Condiciones de simulación

Para el refinamiento Rietveld a través del FullProf fue necesario considerar distintos aspectos importantes. Los datos de entrada fueron recolectados a partir de un perfil de difracción de polvos de la muestra cristalina de $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ en forma de película delgada que sirvieron para el modelado de la celda unitaria. Los datos de salida simularon un patrón de difracción de rayos X, se consideró un haz de difracción K_{α} de Cu con $\lambda_1=1.540560$ y $\lambda_2=1.544390$, el intervalo de simulación-análisis fue de $10-70^{\circ}$ en 2θ con un paso de 0.02° .

El modelado del pico fue a través de un perfil de seguimiento de Pseudo-Voigt, el fondo del perfil fue modelado introduciendo datos de forma manual. También se consideró que la muestra está texturada (con planos orientados preferencialmente), por lo que se utilizó el modelo de corrección de March Model que incluyó 20 ciclos de modelado por corrida de refinamiento.

Los pasos utilizados para el desarrollo del refinamiento Rietveld se muestran a continuación.

- 1.-Identificación de fases cristalinas presentes a partir del análisis de un perfil de difracción experimental obtenido por rayos X.
- 2.-Cálculo de características cristalográficas (parámetros de red, composición química de la muestra, fase cristalina, etc.)
- 3.-Modelado de una celda unitaria y un patrón de difracción teórico en Vesta.
- 4.-Apertura del patrón de difracción experimental y modelado manual de un fondo del patrón de difracción de XRD.
- 5.-Cargar el archivo CIF (por sus siglas en inglés "Crystallographic Information File") y convertirlo en un archivo PCR (por sus siglas en inglés "Post Card Project") en el programa FullProf.
- 6.-Introducir las características mencionadas al inicio de esta sección en las opciones del software principales ("General", "Patterns", "Phases" y "Refinement").
- 7.-Iniciar la corrida del refinamiento de Rietveld.
- 8.-Visualización del archivo PCR y análisis de los valores refinados respectivos.
- 9.- Realizar una nueva corrida de refinado con los datos obtenidos.

Cabe mencionar que el fondo del patrón de difracción se desarrolló trazando manualmente una serie de puntos en el patrón de difracción experimental. A partir de lo anterior, se obtuvieron los datos necesarios para crear una tabla con los valores del fondo durante cada paso. Lo anterior se llevó a cabo porque cuando se refina el fondo, se emplea una función cuyo polinomio lo represente de la manera más precisa. El grado del polinomio puede incrementar de acuerdo a la complejidad del fondo; también aumenta con respecto al número de variables a refinar. Los resultados fueron comparados numéricamente con los valores iniciales para fines de análisis e interpretación.

Refinamiento por parámetros de red

Los parámetros de la celda unitaria pueden presentar cambios cuando presentan un evento térmico. Las distancias relativas de los bordes de la celda (parámetros de red a, b y c) pueden expandirse o contraerse (una expansión térmica negativa se asocia principalmente con los compuestos inorgánicos [66]) dependiendo del radio atómico y del elemento soluto en la solución sólida. Por lo anterior, se realizó un análisis que indicara una mayor precisión de los parámetros de red calculados a partir de un método experimental, para ello se desarrollaron cuatro refinamientos: en los tres primeros se refinó cada parámetro por separado y en el cuarto se refinaron los tres parámetros de red en conjunto. En la tabla 2.14 se muestran los valores iniciales y los obtenidos a partir de cada uno de los refinamientos.

Tabla 2.14: Comparación de parámetros de red de la celda unitaria de $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ antes y después del refinamiento de Rietveld.

	Antes del refinamiento [Å]	Refinamiento 1 [Å]	Refinamiento 2 [Å]	Refinamiento 3 [Å]	Refinamiento 4 [Å]
a	11.386399	11.386357			11.386407
b	4.069000		4.068979		4.068978
c	4.306000			4.305907	4.305911

Se observó que la variación numérica de los parámetros de red no fue de gran magnitud, lo que sugirió que las modificaciones de los valores iniciales no incidían como factor principal en el refinamiento Rietveld. Sin embargo, con el refinamiento en conjunto de los parámetros de red la variación tuvo mayor impacto en los últimos tres de los seis dígitos significativos.

Refinamiento por posiciones de átomos

La posición de los átomos en la celda unitaria contribuye en la intensidad y posición 2θ de los picos en el patrón de difracción de rayos X. Por lo anterior, se realizaron tres corridas de refinamiento: en la primera se eligieron los átomos de Sn ya que es el elemento base entre el SnS y el SnSe, en la segunda sólo se eligieron los átomos de S y finalmente en la tercera se eligieron los átomos de Se. Cabe mencionar que una vez que los datos iniciales fueron refinados, permanecieron así para el siguiente refinamiento. En la tablas 2.15 y 2.16 se muestran los datos iniciales y los obtenidos a partir de cada corrida de refinamiento.

Tabla 2.15: Posiciones de átomos en la celda unitaria de $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ antes del Rietveld.

	x	y	z
Se	0.3498	0.2500	0.01978
Se	0.6501	0.7500	0.9801
S	0.1501	0.7500	0.5198
S	0.8498	0.2500	0.4801
Sn	0.6212	0.2500	0.3739
Sn	0.3787	0.7500	0.6260
Sn	0.8787	0.7500	0.8738
Sn	0.1212	0.2500	0.1260

Tanto para el refinamiento correspondiente a la posición de los átomos de Se y S sólo se modificó la posición en el eje x de la celda unitaria, ya que en el eje z la variación representó un incremento de varias unidades y se descartó debido a que no era físicamente posible. En el caso de los átomos de Sn, las posiciones en los ejes x-z fueron refinados, las variaciones no

Tabla 2.16: Posiciones de átomos en la celda unitaria de $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ durante las tres corridas de refinamiento de Rietveld.

	Refinamiento 1			Refinamiento 2			Refinamiento 3		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Se	0.35299	0.2500	0.01978						
Se	0.64685	0.7500	0.98010						
S				0.15139	0.7500	0.51980			
S				0.84969	0.2500	0.48010			
Sn							0.55810	0.2500	0.29453
Sn							0.46738	0.7500	0.68631
Sn							0.79949	0.7500	0.84855
Sn							0.22126	0.2500	0.16376

mostraron una significancia representativa por lo cual se mantuvieron fijos. La posición y de los átomos de S, Se, y Sn no se refinó con el propósito de mantener el equilibrio de masas en la celda unitaria. Cabe mencionar que la posición de los átomos de Sn fueron los que tuvieron mayor variación significativa durante el refinamiento, lo anterior es importante debido a que la posición del pico de difracción es un producto de las distancias atómicas promedio en la celda unitaria y el acercamiento y/o alejamiento de los átomos incide directamente en el patrón de difracción.

Refinamiento por ancho a la altura media del pico (Full Width at Half Maximum - FWHM)

En el refinamiento Rietveld es aconsejable comenzar con el refinamiento del fondo considerando el perfil del modelado de pico (Pseudo-Voigt en este caso), además de los valores asociados con el equipo de caracterización. Para lo anterior, múltiples grupos de investigación aconsejan iniciar el refinamiento con un ángulo bajo de reflexiones (sin refinar los parámetros asociados al ancho de la altura media del pico FWHM) y aumentar progresivamente el dominio angular, lo cual sugiere una optimización de la función de resolución instrumental la cual se relaciona con la ecuación mostrada en (2.22).

$$H^2 = (U + D_{ST}^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (2.22)$$

en donde la unidad de los parámetros U, V, W e I_G son grados $(2\theta)^2$, D_{ST}^2 es el aporte numérico del modelo gaussiano anisotrópico de microesfuerzo, I_G es el parámetro del tamaño isotrópico de carácter gaussiano.

Los rayos U, V y W se denominan coeficientes de Caglioti, son parámetros instrumentales y dependen del tipo de difractómetro utilizado, ya que cada difractómetro tiene su propia geometría y resolución. Además, los parámetros U, V y W dependen del modo de hendidura para la adquisición de datos (hendidura fija o hendidura variable). La tabla 2.17 muestra tales valores antes y después de ser refinados. Cabe mencionar que cada parámetro fue considerado en una corrida distinta y que los valores iniciales fueron sugeridos por el software de acuerdo con las características del material.

Considerando que cada parámetro representa un valor arbitrario para ajustar el ancho de pico a una altura media con respecto al ángulo de Bragg (θ), la variación de cada parámetro representa un incremento notable al menos en el primer caso (U). La literatura reporta que para intervalos de ángulos pequeños, el refinado del parámetro W es suficiente si se cuenta con un patrón de difracción preciso. Sin embargo, en este caso para fines demostrativos se refinó

Tabla 2.17: Comparación de parámetros de red de la celda unitaria de $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ antes y después del refinamiento de Rietveld.

	Antes del refinamiento	Refinamiento 1	Refinamiento 2	Refinamiento 3
U	0.004133	2.310760		
V	-0.007618		0.721486	
W	0.006255			0.231248

cada uno por separado. Es importante mencionar que los resultados obtenidos no modifican la naturaleza de la celda unitaria, pero si implican una rigurosa metodología que se basa en los procesos de caracterización, instrumentación y calibración del equipo utilizado.

Análisis de resultados

Finalmente, se realizó un último refinamiento en el que se consideraron como datos iniciales, los valores obtenidos en las subsecciones anteriores. De tal forma que se creó un nuevo archivo PCR con los nuevos parámetros de red, posiciones de átomos, parámetros de FWHM y sólo se refinó el factor de escala con un refinamiento de 10 ciclos continuos. En la figura 2.18 se muestran la comparación de intensidades obtenidas para el refinamiento. Es importante mencionar que el pico correspondiente al plano con orientación preferencial (200) obtuvo intensidades similares entre el patrón experimental y el calculado. Sin embargo, se encontraron diferencias notorias en la intensidad del resto de los picos.

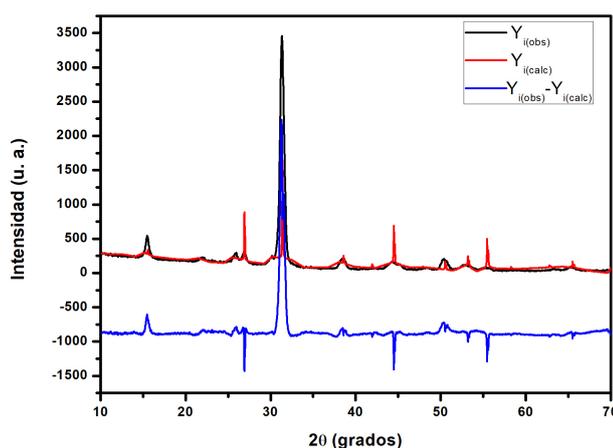


Figura 2.18: Comparación de intensidades obtenidas en el refinamiento de Rietveld.

La diferencia entre el patrón de difracción experimental-observado (Y_{obs}) y el patrón de difracción calculado (Y_{calc}) puede deberse a diferentes causas, si bien los valores de índice de error más pequeños obtenidos a final del refinamiento Rietveld indican un mejor ajuste de un modelo a los datos, los modelos incorrectos con datos de baja calidad pueden exhibir valores de índice de error de valores más pequeños que algunos modelos excelentes con datos de muy alta calidad.

La aproximación generada por el refinamiento Rietveld puede ser analizada a partir del factor de error (R_{wp}) proporcionado por el software que se basa de acuerdo a la ecuación (2.23). Su magnitud incide directamente en el análisis de los datos, debido a que un valor bajo de R_{wp} indica un refinamiento exitoso y un modelo de estructura confiable [67].

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i Y_{i(obs)}^2}} \quad (2.23)$$

en donde \sum_i es la suma superior al aumento de intensidades de perfil de difracción experimental, w_i es el peso respectivo asociado a cada intensidad observada por caracterización experimental ($Y_{i(obs)}$) y calculada por métodos numéricos ($Y_{i(calc)}$) correspondiente.

Considerando que el ajuste se basa en un modelo por mínimos cuadrados, los factores de error resultan una herramienta importante para el análisis de la calidad del refinamiento. Mientras que R_{wp} es una función que muestra la evolución del refinamiento, R_p refleja la diferencia numérica que existe entre las pulsaciones calculadas y experimentales. Su magnitud se calcula a partir de la ecuación (2.25).

$$R_p = \sqrt{\frac{\sum_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)})}{\sum_i Y_{i(obs)}}} \quad (2.24)$$

Adicionalmente, otro factor que compara los valores calculados con los experimentales es R_{exp} , el cual es inversamente proporcional a la distribución de probabilidad ($\chi_{probabilidad}^2$) y cuyos valores altos pueden deberse a un tiempo de toma de datos insuficiente o a un valor muy bajo de R_{wp} . Su ecuación se muestra a continuación.

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P)}{w_i Y_{i(obs)}^2}} \quad (2.25)$$

donde N es el número de datos y P es el número de parámetros involucrados en el refinamiento.

En la tabla 2.18 se muestran los valores de ajuste obtenidos después del refinamiento, además del factor de escala final. Es importante mencionar que a pesar de que el R_p y el R_{wp} son cifras relativamente grandes para considerar que el ajuste es bueno, el patrón de difracción experimental fue obtenido a partir de condiciones estándar sin ninguna medición especial destinada al análisis Rietveld.

Tabla 2.18: Parámetros obtenidos en el refinamiento de Rietveld.

Factor de escala	R_p	R_{wp}	R_{exp}	$\chi_{probabilidad}^2$
0.66708E-05	331	151	15.84	91.4

A pesar de que R_{wp} es relativamente grande, la diferencia entre las intensidades en las señales de difracción calculadas y experimentales pueden deberse a la calidad del espectro de difracción experimental. Además, cabe mencionar que para el presente trabajo sólo se consideró el refinamiento de las posiciones de átomos, los parámetros de red y los parámetros FWHM. Un buen ajuste considera otros factores de refinado como lo es la microtensión, parámetros de asimetría, parámetros de orientación preferencial, microabsorción, entre otros.

2.6. Conclusiones

La incorporación del selenio en la estructura cristalina del SnS-CUB y la modificación de sus características semiconductoras a través de los tratamientos térmicos, promovieron una recristalización que sugiere la formación de una solución sólida, la cual se caracterizó por pertenecer a una estructura cristalina ortorrómbica con E_g de 1.15 eV.

Los resultados obtenidos a partir de la caracterización estructural de la película multicapa horneada de SnS-CUB/SnSe-CUB demostraron que el contenido de selenio variaba con respecto a la duración del tratamiento térmico y la profundidad de muestreo. La mejor estequiometría obtenida parte de un horneado en temperatura controlada a 450 °C, 75 Torr 30 minutos (condiciones favorables para una posible formación de solución sólida de la forma $\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$).

Una alternativa que evitó el control de la presión en el tratamiento térmico fue el tratamiento de las estructuras multicapas con evaporación de SnCl_2 , ya que los resultados mostraron que las estructuras multicapa tratadas favorecían la conversión cristalina en fase ortorrómbica. La caracterización estructural demostró que tales muestras también pueden considerarse como soluciones sólidas de Sn(S,Se). Sin embargo, se requiere de una mayor investigación destinada a la caracterización y análisis para este conjunto de muestras.

El modelo de celda unitaria teórico desarrollado a partir de los valores reales obtenidos en la caracterización estructural, indicó que el patrón de difracción generado correspondía al obtenido en la fase experimental. A pesar de que las intensidades de cada pico fueron distintas, la similitud sugirió la presencia de la solución sólida en la muestra. El refinamiento Rietveld puede ser mejorado a partir de una medición especial en la caracterización estructural de la muestra, que se destine únicamente al análisis necesario.

La caracterización óptica ($E_g = 1.15$ eV en transición directa prohibida) y eléctrica (tipo p de $10^{-2} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$) de la estructura multicapa horneada mencionada, demostró valores prometedores en el empleo del material semiconductor en dispositivos fotovoltaicos. El cual se desarrolla y analiza en el siguiente capítulo.

Capítulo 3

Celdas solares con película absorbedora multicapa de SnS/SnSe

3.1. Introducción

En el capítulo anterior se analizaron las propiedades de la película absorbedora en estructura multicapa de SnS/SnSe obtenidas en fase experimental. Sin embargo, el rendimiento fotovoltaico real del material se obtiene a partir de su aplicación dentro de una celda solar. La última es la unidad estructural de un panel fotovoltaico. Su funcionamiento se basa en captar la energía de la radiación solar para su aprovechamiento y conversión en energía eléctrica. En el caso de las celdas solares de película delgada se asocian múltiples ventajas como lo son: facilidad de análisis de heterounión entre los componentes de la celda, reducción de los materiales empleados y practicidad para el desarrollo de celdas solares en diferentes escalas.

Existen dos configuraciones de celdas solares: superestrato y sustrato. El término superestrato se refiere a una configuración de celdas solares donde el sustrato de vidrio no sólo se utiliza como estructura de soporte sino también como ventana para la iluminación y como parte de la encapsulación. Durante el funcionamiento, el vidrio está “por encima” de la estructura de la celda solar. Así, el nombre “Super” estrato. En el segundo caso, la configuración de la estructura sustrato en las celdas solares puede tener diferentes ventajas, como la libertad de elegir diferentes materiales flexibles como soportes además de la libertad de elegir altas temperaturas de tratamiento térmico.

En la estructura de las celdas solares en configuración superestrato se consideran cinco elementos principales: el sustrato de vidrio, el recubrimiento de óxido conductor transparente (óxido de indio y estaño ITO, óxido de zinc dopado con aluminio AZO, óxido de estaño dopado con flúor FTO, etc.), la capa buffer, la capa absorbedora y el electrodo trasero. Aunque en la mayoría de los casos, el CdS funge como material principal en la capa ventana, investigaciones recientes muestran que materiales relacionados con óxidos de zinc aportan ventajas relevantes en el efecto fotovoltaico de una celda solar. Ejemplo de lo anterior son las celdas solares de SnS, en donde los óxidos de Zn proporcionan una mejor alineación de las bandas en comparación con el CdS. Así mejora la separación de los portadores de carga fotoexcitados, mejorando el rendimiento fotovoltaico [68]. Con respecto a celdas solares de película delgada la comparación del desempeño entre el CdS y Zn(O,S) (desarrollados por baño químico y sputtering, respectivamente) indicó una ventaja considerable en las propiedades ópticas de la celda [69].

Algunas de las propiedades que hacen que los óxidos basados en zinc sean buenos semiconductores son: la buena transparencia, la movilidad de electrones, la brecha de energía amplia y la estabilidad a altas temperaturas. Según Adewoyin [70], las propiedades de los TCO dependen

de las desviaciones de la naturaleza estequiométrica y el tipo de impurezas que existen en el anfitrión, por lo que la unión con la capa buffer resulta un tema importante para el transporte de los portadores de carga. Por lo anterior, se percibe que las capas buffer que contengan compuestos de zinc representan un papel importante en la mejora del rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos. La incorporación de tales compuestos en las celdas solares fue objeto de estudio en el presente trabajo, así como también el análisis de su desempeño en conjunto con la película absorbadora multicapa de SnS/SnSe.

En el presente capítulo se muestran los resultados de los efectos del Zn(O,S) y del CdS utilizados como capa buffer en celdas solares en configuración superestrato. La capa absorbadora utilizada se compuso principalmente de películas multicapas de SnS-CUB y SnSe-CUB sometidas a distintos tratamientos térmicos.

Para entender el desempeño máximo de la solución sólida en una estructura fotovoltaica se procedió a realizar simulaciones teóricas en un software llamado SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator - one dimensional), cuyo propósito inicial principal fue simular el comportamiento de algunos materiales en celdas solares de película delgada como lo son el CdTe y el CIGS. Con ello se encontró que el análisis teórico del desempeño de semiconductor podría predecir las características optoelectrónicas de la celda solar real.

Por lo anterior, a partir de los datos proporcionados por simulaciones realizadas en SCAPS-1D es posible obtener valores de salida como lo son: la curva I-V en condiciones de oscuridad e iluminación de una celda/material en particular. Dichos parámetros pueden ser simulados en función de la temperatura y características relacionadas al espectro solar como la masa de aire e intensidad. Además, es posible extraer información importante, como distribuciones de campo eléctrico, poblaciones de portadores libres, perfiles de recombinación y densidades de corriente de portadores individuales en función de la posición con respecto al espesor de la celda.

3.2. Simulación teórica de celdas solares en SCAPS

3.2.1. Condiciones de simulación

Para la simulación de todas las estructuras fotovoltaicas se utilizaron las siguientes condiciones:

- Espectros de masa de aire a 1.5 (A. M. 1.5). Irradiancia: 1000 W m^{-2} . Temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Contactos traseros de carbón ($\phi_C = 5 \text{ eV}$ [71]) para las configuraciones superestrato.
- Contactos de plata ($\phi_A = 4.6 \text{ eV}$ [71]) para las configuraciones sustrato.
- No se consideró la presencia de resistencias internas ($R_s=0$ y $R_p=\infty$).

Las estructuras fotovoltaicas simuladas en la presente sección involucraron diferentes materiales utilizados como capa ventana y capas buffer como lo fueron el Zn(O,S), ZnMgO, ZnO:Al, ZnO-i, CdS y SnO₂:F, respectivamente. Las brechas de energía (E_g), movilidad (μ_n) y concentración de portadores de carga mayoritarios (n_n) de los materiales que involucran Zn fueron obtenidos a partir de mediciones experimentales desarrolladas por el grupo de investigación en el IER-UNAM.

En el caso de la solución sólida con composición química SnS_{0.54}Se_{0.46}, los parámetros fueron obtenidos a partir de la caracterización óptica y eléctrica del material mostrada en el capítulo anterior. La permitividad eléctrica (ϵ_r) fue obtenida a partir de lo reportado en la literatura [23]. La tabla 3.1 muestra los parámetros de los materiales que conformaron la simulación de una estructura fotovoltaica en configuración superestrato. La movilidad de los portadores de

carga, así como sus concentraciones y las densidades de estados efectivos fueron consultados según la literatura en [72], [73], [74].

Tabla 3.1: Parámetros requeridos para la simulación en SCAPS-1D de los materiales empleados en la celda solar $\text{SnS}_{0.54}\text{Se}_{0.46}$.

Parámetros	$\text{SnS}_{0.54}\text{Se}_{0.46}$	CdS	$\text{SnO}_2\text{:F}$
E_g (eV)	1.15	2.5	3.8
χ (eV)	4.53	4.4	4.5
ϵ_r	35	9	10
N_c (cm^{-3})	8.9E18	2.2E18	1E20
N_v (cm^{-3})	1E18	1E19	7E20
μ_n ($\frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$)	19.8	100	100
μ_p ($\frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$)	4.95	35	20
n_n ó n_p (cm^{-3})	1E10	2E18	3.5E20
p_p ó p_n (cm^{-3})	1.12E16	1E10	1E10
Tipo de carga	p	n	n

Los óxidos de zinc son materiales atractivos para aplicaciones fotovoltaicas debido a su conductividad en distintas condiciones de dopaje (Al, S, Mg, etc) y por su alta transparencia a la radiación solar lo que conlleva a la minimización de pérdidas ópticas y eléctricas [75]. Por lo anterior, las cuatro capas que se especificaron durante la simulación de estructuras fotovoltaicas en configuración sustrato fueron: ZnO-i, ZnMgO, ZnO:Al y Zn(O,S). Con lo anterior, se buscó el reemplazo del CdS (capa buffer/ventana) convencional. La intención principal fue analizar el desempeño de cada uno cuando son introducidos en la estructura fotovoltaica junto con una capa delgada de CdS (20 nm. aprox.). En la tabla 3.2 se muestran los parámetros característicos de cada material, mismos que fueron calculados en colaboración por el grupo de trabajo.

Tabla 3.2: Parámetros requeridos para la simulación en SCAPS-1D de los materiales empleados en la configuración sustrato.

Parámetros	Zn(O,S)	ZnMgO	ZnO:Al	ZnO-i
E_g (eV)	3.3	3.3	3.5	3.3
χ (eV)	4.45	4.4	4.65	4.4
ϵ_r	9	8	9	9
N_c (cm^{-3})	2.2E18	2.2E18	2.2E18	2.2E18
N_v (cm^{-3})	1.9E19	1.8E19	1.8E19	1.8E19
μ_n ($\frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$)	100	8.9	100	100
μ_p ($\frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$)	25	1.78	25	25
n_n ó n_p (cm^{-3})	1E17	6.23E14	1E20	1E20
p_p ó p_n (cm^{-3})	1E10	1E10	1E10	1E10
Tipo de carga	n	n	n	n

Las estructuras fotovoltaicas utilizadas para la simulación en SCAPS-1D se muestra en la figura 3.1. Las primeras dos estructuras se encuentran en configuración sustrato. El objeto de estudio de cada una de ellas es el siguiente: a) análisis de los metales empleados como contacto trasero y b) análisis de los espesores de la capa absorbidora. Por otro lado, en configuración superestrato se simuló una estructura, su objeto de estudio principal fue: c) análisis de distintas estructuras de capas buffer utilizando óxidos de zinc.

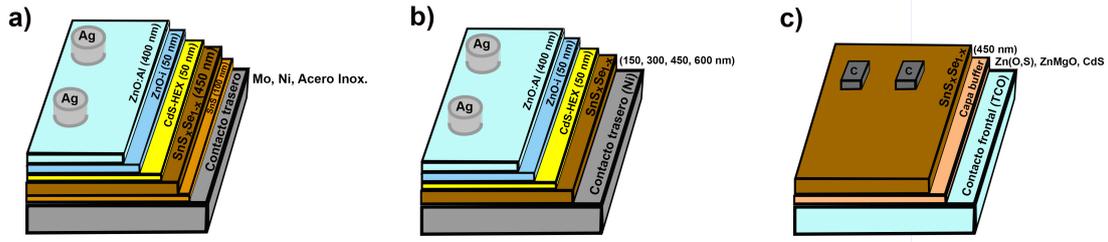


Figura 3.1: Estructuras fotovoltaicas simuladas en SCAPS-1D: a) en configuración sustrato para el análisis de contactos, b) en configuración sustrato para análisis de espesores, c) en configuración superestrato para análisis de capa buffer

3.2.2. Análisis de contacto trasero en configuración sustrato

Un análisis del desempeño de algunos metales como contactos traseros fue realizado utilizando metales comúnmente empleados en nuestro grupo de trabajo. La barrera de potencial entre el metal y el semiconductor se puede identificar en el diagrama de banda de energías de la figura 3.2, en el cual se muestra la posición de las bandas de energía del metal (función de trabajo del metal ϕ_M y nivel de Fermi E_M) en comparación con la función de trabajo (ϕ_S) y la afinidad electrónica (χ) del material semiconductor. Como es posible observar, se requiere una diferencia de potenciales significativa para asegurar el buen desempeño de la celda solar.

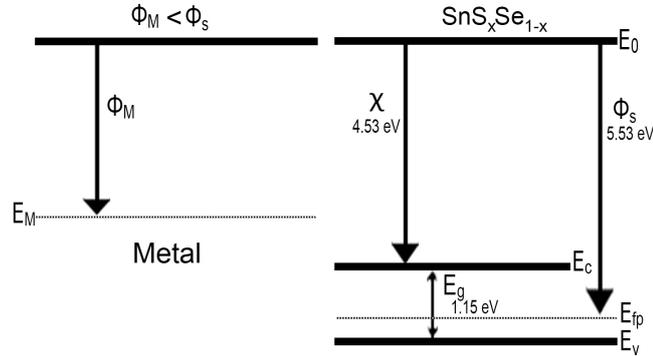


Figura 3.2: Diagrama de bandas de energía de un metal adyacente a un semiconductor de tipo p (solución sólida) en condiciones de desequilibrio térmico.

La altura de barrera de Schottky (SBH por las siglas en inglés Schottky Barrier Heights ϕ_B) para la simulación presentada a continuación puede ser calculada a partir de la ecuación (3.1). En una unión metal-semiconductor tipo p este parámetro se define como la diferencia entre la brecha de energía del semiconductor y la barrera de energía para los electrones.

$$\phi_B = E_{(gSnS_xSe_{x-1})} + \chi - \phi_M (eV) \quad (3.1)$$

En el caso de una configuración superestrato (metal-semiconductor tipo n) el SBH podría ser calculado a partir de la diferencia entre la función de trabajo del metal (ϕ_M) y la afinidad electrónica del semiconductor χ_s . Con el objetivo de acercar la simulación a condiciones reales, se consideró una capa delgada de SnS-CUB ($\chi=4.2\text{ eV}$) de 100 nm antes de la capa de solución

sólida para simular una formación estratificada. Lo anterior podría suceder considerando el crecimiento del material semiconductor sobre un sustrato de metal o bien la recristalización por profundidad (debido a que la energía térmica impacta inicialmente en la superficie de la película [76]). La tabla 3.3 muestra la interacción de dos semiconductores tipo-p (SnS -CUB y $\text{SnS}_x\text{Se}_{x-1}$ -ORTO) con diferentes metales como contactos traseros.

Tabla 3.3: Funciones de trabajo de algunos metales (ϕ_m) [77]

Metal	Función de trabajo ϕ_m (eV)	Max SBH (SnS) calculado	Max SBH ($\text{SnS}_x\text{Se}_{x-1}$) calculado	Tipo de contacto
Ta	4.25	1.10	1.43	Schottky
Al	4.28	1.07	1.4	Schottky
Ti	4.33	1.02	1.35	Schottky
Mo	4.6	0.75	1.08	Ohmic/Schottky
Au	5.1	0.25	0.58	Ohmic
Pd	5.12	0.23	0.56	Ohmic
Ni	5.15	0.20	0.53	Ohmic
Acero inox.	5.16	0.19	0.52	Ohmic
Ir	5.25	0.10	0.43	Ohmic
Pt	5.65	-0.03	0.03	Ohmic

El valor negativo de la barrera Schottky de un contacto metal-semiconductor es obtenido cuando el metal tiene una función de trabajo menor que la afinidad electrónica del semiconductor tipo-p (como se observó anteriormente). No todas las uniones metal-semiconductor forman una barrera de Schottky rectificadora; una unión metal-semiconductor que conduce corriente en ambas direcciones sin rectificación (debido a que su barrera Schottky es demasiado baja), se llama contacto óhmico [78]. Por el contrario, una barrera Schottky positiva es producida a partir de que los estados electrónicos de la superficie del semiconductor sean fijados en el nivel de Fermi de la superficie cuando está en contacto con la mayoría de los metales.

Para el análisis de contactos traseros se utilizó Mo, Ni, y acero inox. con el objetivo de simular las estructuras fotovoltaicas desarrolladas experimentalmente en el laboratorio. Además de que tales metales son relativamente menos costosos que el resto. En la tabla 3.4 se presentan los resultados obtenidos para cada una de las simulaciones correspondientes. Se observa que la eficiencia más alta corresponde al uso del acero inoxidable.

Tabla 3.4: Parámetros eléctricos obtenidos en la simulación SCAPS-1D a partir de la variación de metales como contacto trasero en metal/SnS/SnS_xSe_{1-x}/CdS/ZnO/ZnO:Al.

Contacto	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\frac{mA}{cm^2}$)	FF (%)	η (%)
Mo	206	38.050	50.44	3.96
Ni	758	38.12	78.72	22.76
Acero inox.	768	38.13	78.92	23.11

Con el objetivo de analizar el comportamiento interno de las estructuras fotovoltaicas, se observó la interacción de los portadores de carga. En el primer análisis se obtuvo la curva de la tasa de generación/recombinación, cuya explicación teórica hace referencia a un modelo simple que establece que la tasa de generación y recombinación es proporcional al exceso de densidad de portadores. La ecuación que describe la recombinación de electrones y huecos en un semiconductor se obtiene a partir de la ecuación (3.2) y (3.3), respectivamente.

$$U_p = R_p - G_p = \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} \quad (3.2)$$

$$U_n = R_n - G_n = \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} \quad (3.3)$$

Donde U es la tasa de recombinación/generación, R es la recombinación y G la generación de los portadores, τ es el tiempo promedio después de la recombinación de un portador minoritario en exceso.

Por otro lado, se obtuvo la curva del diagrama de bandas en donde se observa el comportamiento de las bandas de conducción (E_c) y de valencia (E_v), así como también los cuasi niveles de Fermi para electrones (F_n) y huecos (F_p) (los cuasiniveles representan la población de electrones por separado en las bandas de conducción y en las bandas de valencia cuando son desplazados del equilibrio térmico). Adicionalmente el software modeló teóricamente el coeficiente de absorción óptico correspondiente a cada material semiconductor. La figura 3.3 muestra la curva obtenida por el software SCAPS-1D a partir de cada análisis.

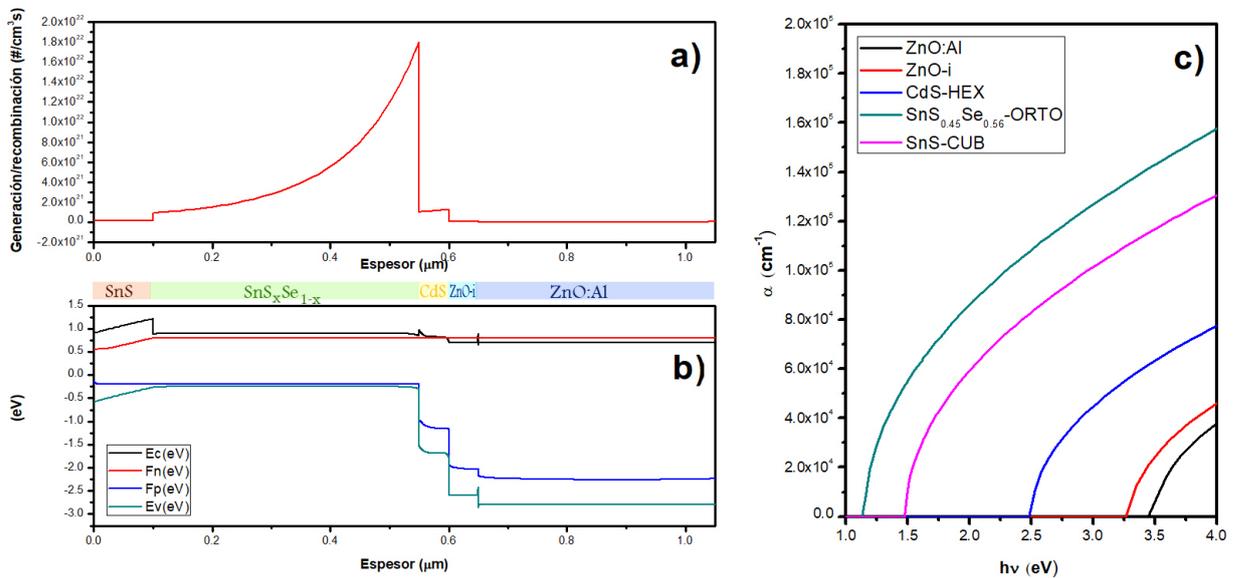


Figura 3.3: a) Tasa de generación/recombinación, b) diagrama de bandas de energía, c) coeficientes de absorción teóricos simulados de la estructura metal/SnS/SnS_xSe_{1-x}/CdS/ZnO/ZnO:Al.

La tasa de generación/recombinación alcanza su punto máximo en la unión formada entre la solución sólida y CdS. Lo anterior puede deberse al intercambio de portadores de carga entre materiales tipo-n y tipo-p. El diagrama de bandas muestra que la población de electrones excede en los materiales tipo-n, sugiriendo una baja tasa de generación/recombinación. El coeficiente de absorción simulado en los materiales absorbentes son similares a los obtenidos experimentalmente a pesar de que las curvas no se comporten de la misma manera debido a que el efecto de interferencia óptica no está presente en la simulación.

3.2.3. Análisis de espesores en la capa absorbadora en configuración sustrato.

Un análisis del efecto de la variación de los espesores del material absorbador fue realizado siguiendo la misma estructura fotovoltaica utilizada en la sección anterior con excepción de la capa de 50 nm de SnS-CUB. El contacto trasero elegido fue el acero inox. ya que mostró un mayor desempeño teórico. Los espesores sugeridos fueron 150, 300, 450 y 600 nm porque pueden ser obtenidos a partir del desarrollo de depósitos secuenciales como se discutió anteriormente. Se obtuvieron las curvas de la tasa de generación/recombinación y el diagrama de bandas para cada uno de los casos. La tabla 3.5 muestra los resultados obtenidos a partir de la simulación desarrollada.

Tabla 3.5: Parámetros eléctricos obtenidos en la simulación SCAPS-1D a partir de la variación de espesores de la capa absorbadora en la estructura Ni/SnS_xSe_{1-x}/CdS/ZnO/ZnO:Al.

Espesor (nm)	V _{oc} (mV)	J _{sc} ($\frac{mA}{cm^2}$)	FF (%)	η (%)
600	446	37.9	70.3	11.93
450	327	37.3	63.9	7.80
300	257	34.4	66.5	5.89
150	234	26.1	66.9	4.09

Se observa que el mayor desempeño fotovoltaico teórico corresponde a un espesor de 600 nm. Sin embargo, se observa que la principal influencia repercute en el V_{oc} aumentando su valor notablemente, mientras que el factor de forma no varía en gran medida con respecto a una simulación a otra.

En la figura 3.4 se observa que los cuasiniveles de energía en la unidad iluminada tienen un comportamiento más lineal con respecto a las bandas de conducción y de valencia en el caso del absorbador con un espesor de 600 nm. Lo anterior, debido a que presentan menor pronunciación en los defectos (Spikes) entre las heterouniones de las capas buffer/ventana. En una celda solar iluminada la densidad de los portadores mayoritarios es elevada en comparación con la densidad de portadores minoritarios, por lo que se podría suponer que los portadores mayoritarios son los principales agentes responsables del cambio del potencial eléctrico.

También es posible percatarse de un comportamiento distinto de los cuasiniveles de Fermi de la banda de valencia (F_p) asociada a un espesor distinto. Los cuasiniveles son términos matemáticos que describen las densidades de electrones y huecos en casos de no equilibrio térmico (es decir, con voltajes aplicados, iluminación de luz, etc.). Para los portadores minoritarios (en semiconductor tipo p) los cuasiniveles de Fermi, se podría ver claramente en el aumento de la separación de energía de los niveles de Fermi no perturbados con el aumento de la intensidad de la luz. Para los electrones, los cambios en su densidad de carga se deben principalmente a la fotogeneración y no a la corriente de difusión, como en el caso de los huecos. Bajo intensidades de iluminación baja, el número de electrones cerca de la superficie permanece prácticamente sin cambios [79]. Lo anterior puede explicarse a partir del diagrama de bandas mostrado a continuación.

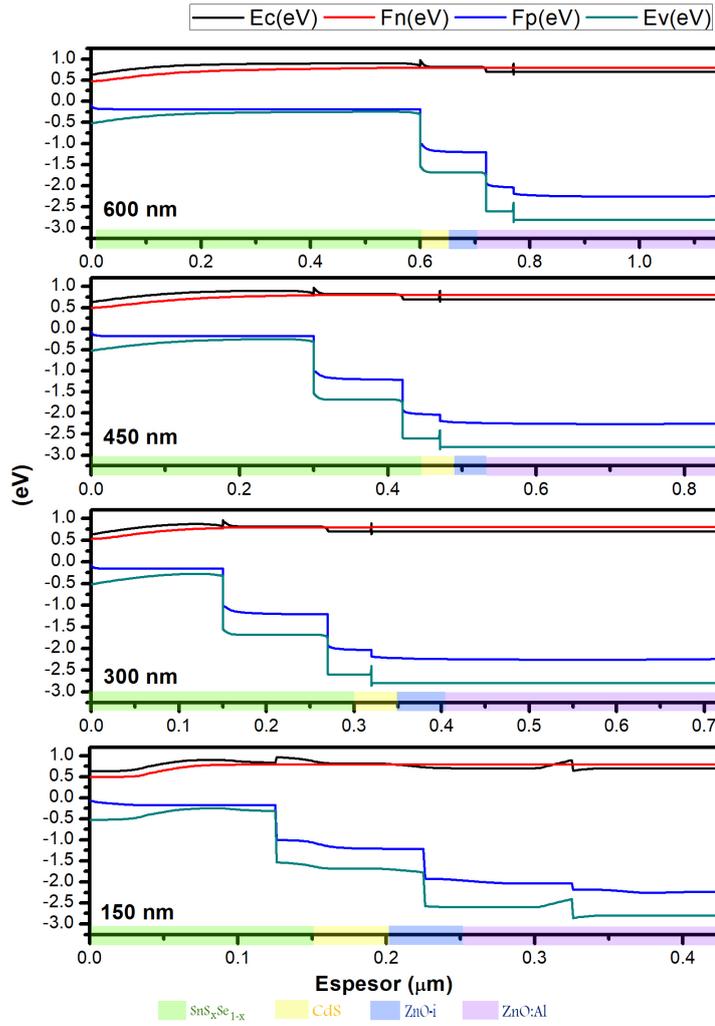


Figura 3.4: Diagrama de bandas de las estructuras Ni/SnS_xSe_{1-x}/CdS/ZnO/ZnO:Al con distintos espesores de la película absorbadora.

La figura 3.5 muestra las curvas de la tasa de generación/recombinación en cada caso, las cuales fueron obtenidas a partir de las simulaciones. A pesar de que el máximo punto ($\times 10^{22} \frac{\#}{cm^3 s}$) se encuentra siempre en la unión del material tipo-p con el material tipo-n, se observa que la curva se suaviza conforme el espesor del absorbedor aumenta [80]. Es importante mencionar que la tasa de generación (G) proporciona el número de electrones generados en cada punto del dispositivo fotovoltaico debido a la absorción de fotones, misma que es obtenida por la ecuación (3.4).

$$G = \alpha N_0 \exp^{-\alpha x} \quad (3.4)$$

donde N_0 se refiere al flujo de fotones en la superficie ($\frac{\#}{cm^2 s}$), α es el coeficiente de absorción óptico y x es la profundidad en el material.

Por lo anterior, se demuestra que las propiedades ópticas de un material contribuyen directamente a la recolección de portadores de carga y que es esencial el ordenamiento gradual de las brechas de energía, también una variación significativa entre éstas puede propiciar un comportamiento exponencial como es observado en las curvas generadas. La recombinación de electrones y huecos es un proceso mediante el cual ambos portadores se aniquilan entre sí: los

electrones ocupan a través de uno o varios pasos el estado vacío asociado a un hueco.

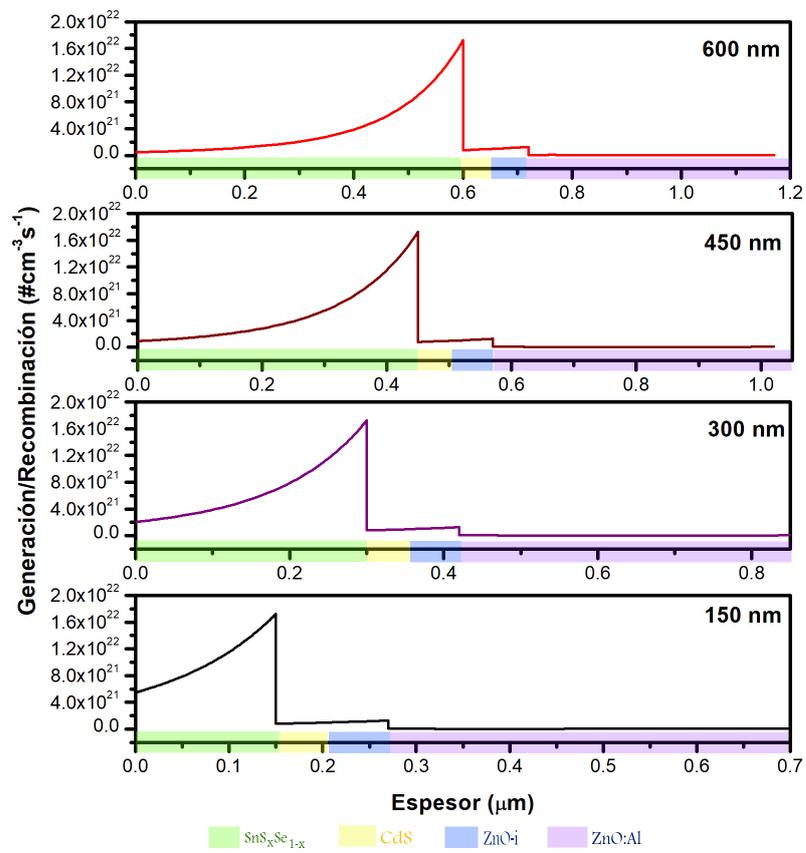


Figura 3.5: a) Tasa de generación/recombinación de la celda fotovoltaica simulada con distintos espesores en la capa absorbadora.

3.2.4. Análisis de estructuras en la capa buffer en configuración superestrato

Comúnmente el sulfuro de cadmio (CdS) depositado mediante baño químico ha sido la opción de capa buffer más utilizada para formar dispositivos fotovoltaicos de película delgada (principalmente de CIGS). Sin embargo, el uso masivo de CdS genera varias desventajas conforme a sus desechos incrementan. En especial, las regulaciones sobre el uso de cadmio se están volviendo más estrictas debido a su toxicidad y a los impactos ambientales que su uso conlleva. El manejo adecuado de sus residuos resulta una actividad costosa [81]. Por lo anterior, los materiales no tóxicos utilizados como capa buffer (generalmente compuestos de Zn) son elegidos con mayor frecuencia en la investigación. En base a lo anterior, se realizaron análisis de celdas fotovoltaicas con zinc en la capa buffer.

Para la simulación se consideró el ZnMgO y el Zn(O,S), debido a que son materiales elaborados dentro del grupo de investigación en el IER-UNAM. Se consideraron estructuras de multicapas buffer en las que el CdS se encontraba en diferente orden con respecto a los materiales compuestos por Zn. Adicionalmente, también se analizó el efecto del espesor del CdS, tomando en cuenta que la solución sólida se forma en un tratamiento térmico >400 °C y que a dicha temperatura el CdS puede difundir, por lo que experimentalmente puede compensarse con la incorporación de un mayor espesor de la capa buffer. Un resumen de las estructuras de tales capas, así como los parámetros eléctricos obtenidos en la simulación se muestra en la tabla 3.6.

Tabla 3.6: Parámetros eléctricos obtenidos en la simulación SCAPS-1D a partir de la variación de espesores de la capa absorbidora en TCO/ Buffer / $\text{SnS}_x \text{Se}_{1-x}$

Capa buffer	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\frac{mA}{cm^2}$)	FF (%)	η (%)
1 CdS (100 nm)	207	36.7	55.0	4.2
2 CdS (150 nm)	212	36.8	55.6	4.3
3 CdS (200 nm)	217	36.8	56.0	4.5
4 Zn(O,S)(50 nm)/CdS (20 nm)/Zn(O,S)(10 nm)	262	38.0	60.2	5.9
5 CdS (40 nm)/Zn(O,S) (10 nm)	261	36.3	59.7	5.7
6 Zn(O,S) (50 nm)/CdS (40 nm)	267	37.0	60.1	6.0
7 ZnMgO(50 nm)/CdS (20 nm)/ZnMgO(10 nm)	267	36.7	56.2	5.5
8 CdS (40 nm)/ZnMgO (10 nm)	272	36.0	59.60	5.9
9 ZnMgO(50 nm)/CdS (40 nm)	257	37.0	59.4	5.7

La incorporación de materiales compuestos por Zn mejoró significativamente los valores observados con respecto a las simulaciones que solo consideraban la capa buffer de CdS. Se observó que el mayor desempeño fotovoltaico corresponde a la capa buffer número 6 ((Zn(O,S)(50 nm)/CdS (40 nm)), su principal contribución incide directamente en el V_{oc} y el FF con respecto a los valores obtenidos en el resto de las capas. Los valores con respecto a la eficiencia fotovoltaica (η) obtenida con la incorporación del ZnMgO y el Zn(O,S) son muy similares. Sin embargo, este último favorece el factor de forma alcanzando los valores más altos. Experimentalmente a nivel laboratorio, estudios han demostrado que la incorporación del Zn(O,S) pueden favorecer el rendimiento de las celdas solares de película delgada como lo es el caso de las celdas compuestas por CIGS con una eficiencia del 13% [69].

La figura 3.6 muestra las curvas obtenidas durante la simulación para los tres grupos de capas buffer. Se observa una menor variación entre las curvas generadas para el grupo del CdS (con variación en su espesor). Los mejores parámetros eléctricos se asocian con la incorporación del Zn(O,S) y el ZnMgO además de que el factor de forma es mejorado. Es posible sugerir que la reducción del espesor del CdS junto con la incorporación de materiales compuestos por Zn contribuyen a la recolección de cargas y disminuyen la recombinación en el dispositivo fotovoltaico. Estructuras similares serán desarrolladas experimentalmente y presentadas más adelante.

A pesar de que lo anterior, solo representa una simulación teórica de lo que puede ocurrir durante la generación de portadores en la estructura fotovoltaica, la comprensión y el análisis correcto de los resultados promueven un buen diseño de experimentos. Se debe considerar que las condiciones simuladas en la presente sección son ideales y la parte experimental presentada en las siguientes secciones reforzará los detalles anteriormente explicados, con la intención de predecir el desempeño de una solución sólida como material absorbedor en una celda solar.

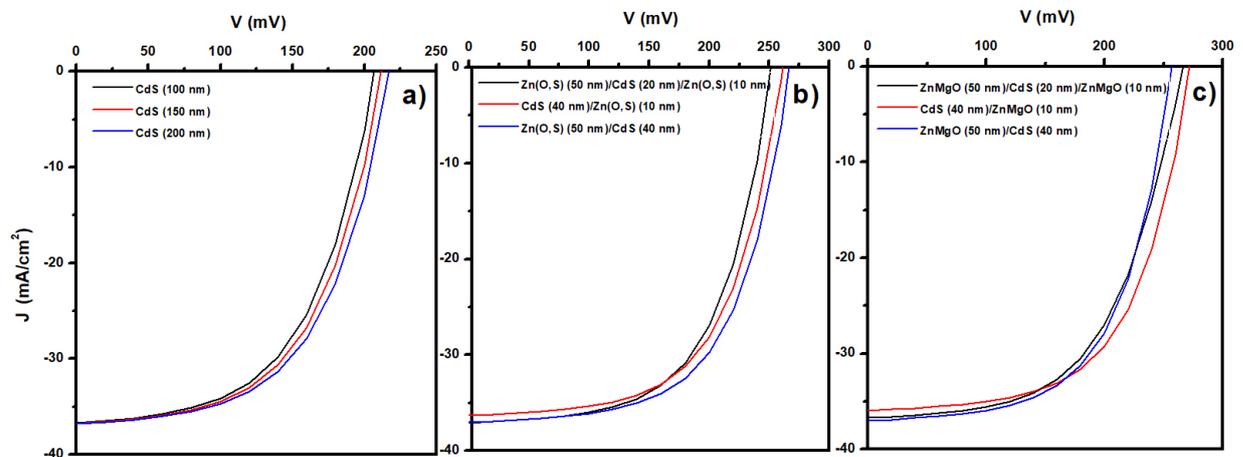


Figura 3.6: Curvas J-V obtenidas para la estructura TCO/ Buffer / $\text{SnS}_x \text{Se}_{1-x}$ simulada en SCAPS 1-D con variación en los materiales de la capa buffer: a) Sólo CdS, b) incorporación de Zn(O,S) y c) incorporación de ZnMgO.

3.3. Desarrollo de celdas solares en configuración superestrato

3.3.1. Materiales empleado

Los reactivos utilizados en los depósitos de las capas que componen las celdas solares desarrolladas fueron: nitrato de cadmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), hidróxido de amonio (NH_4OH) y tiourea ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) marca Fermont. Además, se utilizaron los reactivos necesarios para elaborar la capa absorbidora multicapa mencionada en el capítulo 2.

Las celdas solares desarrolladas en el presente trabajo fueron creadas utilizando sustratos de vidrio con recubrimiento conductor transparente de $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO-TEC15 y FTO-TEC7 Pilkington Toledo) cuyas dimensiones son de 25 mm x 75 mm x 3.25 mm. Los electrodos desarrollados para la caracterización fueron elaborados con ayuda de un pincel utilizando dos tipos de pintura: pintura de carbón de la marca SPI supplies y pintura de plata coloidal marca DuPont PV428.

3.3.2. Depósito químico de la capa CdS

Un material importante depositado como capa buffer en las celdas solares a menudo es el CdS en fase cristalina hexagonal. Para el caso de las celdas en configuración superestrato el material es depositado por baño químico sobre sustratos de vidrio recubiertos con una capa conductora de $\text{SnO}_2:\text{F}$, los cuales fueron previamente lavados con el procedimiento que se describió para los sustratos de vidrio Corning en el capítulo 2.

La preparación del baño químico de CdS consistió en agregar en un vaso de precipitados de 100 mL de capacidad 10 mL de nitrato de cadmio 0.1 M seguido inmediatamente de 16 mL de citrato de sodio 1 M, agitando la mezcla con un agitador de vidrio durante 10 segundos hasta lograr una apariencia transparente en la solución química. Posteriormente el resto de los reactivos mostrados en la tabla 3.7 fueron agregados secuencialmente sin agitación intermedia alguna. Al final la fórmula obtenida mostró una apariencia transparente.

Tabla 3.7: Formulación química para el depósito de películas delgadas de CdS-HEX.

Reactivo	Concentración	Cantidad [ml]
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (Nitrato de cadmio)	0.1 M	10
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (Citrato de sodio)	1 M	16
NH_4OH (Hidróxido de Amonio)	28-30 %	10
$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (Tiourea)	1 M	10
H_2O (Agua desionizada)		34

Posteriormente, en el vaso de precipitados que contenía la anterior solución, los sustratos se colocaron de forma vertical sin inclinación y con la capa conductora sobre la pared interna del vaso. Después, el vaso fue colocado en un baño de circulación marca PolyScience previamente programado a una temperatura de 80 °C, el tiempo total del depósito fue de 15 a 55 minutos. Las películas obtenidas tuvieron una apariencia amarilla cristalina con un espesor entre 20 y 80 nm.

Cuando el depósito químico finalizó, los sustratos fueron retirados de la solución y sumergidos en agua destilada dentro de un vaso de precipitados de 100 mL durante 1 minuto y después fueron retirados (la inmersión y el retiro de sustratos fue lenta para evitar choques térmicos en

la superficie de la muestra). El polvo precipitado de la reacción fue retirado de las películas enjuagándolas con un algodón mojado y agua destilada. Finalmente los sustratos fueron secados con una pistola de aire.

3.3.3. Depósito de la capa Zn(O,S)

En el presente trabajo se consideró la incorporación del Zn(O,S), debido a que se utilizó en las simulaciones realizadas en SCAPS-1D mostradas anteriormente. El material fue depositado vía sputtering por el equipo de trabajo. Las condiciones de depósito del Zn(O,S) a una concentración del 10% (Zn(O,S) %10), fueron de 3 mTorr de presión de trabajo, 11 sccm de flujo de argón y una potencia de 100 W durante 15 min; para la fabricación del blanco se utilizó una mezcla homogénea de polvos (marca Sigma Aldrich) a una concentración atómica del 10% de ZnS y 90% de ZnO utilizando una prensa hidráulica durante 5 min a 10 MPa. Dichas películas fueron depositadas sobre sustratos TCO's y sobre los recubrimientos de CdS.

3.3.4. Depósito químico de multicapas de SnS/SnSe como componentes absorbedores

En el desarrollo de celdas solares en configuración superestrato para las películas absorbedoras consideraron estructuras multicapas de SnS(CUB)/SnSe(CUB) depositadas siguiendo la metodología descrita en el capítulo 2 y sin enjuague intermedio. Adicionalmente se consideró la misma estructura utilizando SnS-ORTO depositado por presión asistida a temperatura, presión y tiempo controlado cuya metodología de desarrollo se presentan en [12]. Dicho material fue desarrollado por el equipo de trabajo. Cabe mencionar que se realizó un enjuague intermedio entre la capa buffer y el SnS-ORTO y que cada estructura multicapa absorbidora fue depositada inmediatamente después de la capa buffer.

En el presente trabajo se desarrollaron cuatro estructuras fotovoltaicas principales, las cuales involucraron dos o tres depósitos (2D y 3D, respectivamente) de SnS-CUB como primera capa absorbidora. La variación principal se centró tanto en el espesor de la capa absorbidora como el de los materiales involucrados en la capa buffer.

A continuación, se presenta una imagen representativa de las estructuras desarrolladas.

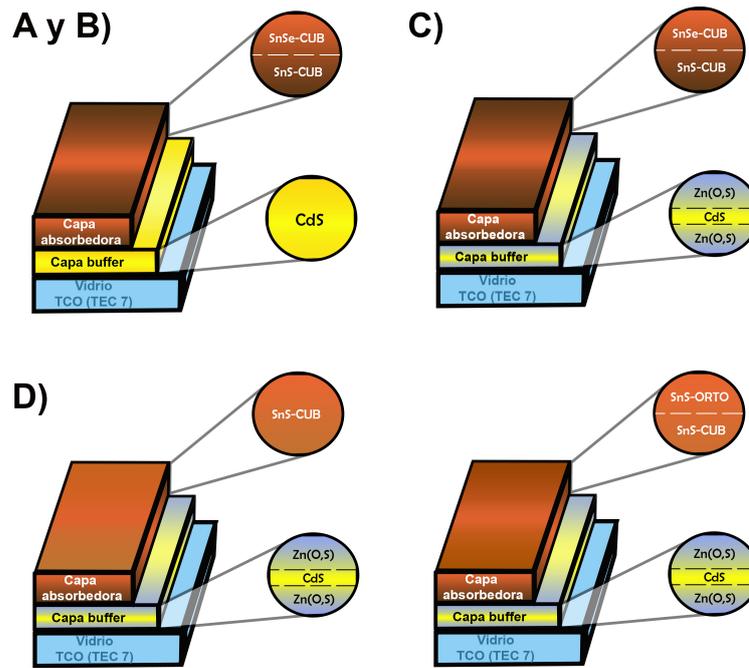


Figura 3.7: Estructura de la celda solar en configuración superestrato TCO/Capa buffer/SnS/SnSe

La siguiente lista resume las estructuras desarrolladas.

- A) TCO/CdS/SnS(2D)/SnSe(1D).
- B) TCO/CdS/SnS(3D)/SnSe(1D).
- C) TCO/Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S)/SnS(2D)/SnSe(1D).
- D) TCO/Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S)/SnS(CUB O ORTO).

3.3.5. Contactos

En el caso de las celdas solares en configuración superestrato, el material utilizado como contacto puede comportarse de dos maneras distintas (rectificador u óhmico) debido a que cuando el metal se pone en contacto con el semiconductor se crea una barrera en la interfaz que es responsable de la corriente, voltaje y capacitancia que atraviesa la unión. El ancho de las barreras creadas depende de la función de trabajo del metal, la afinidad electrónica, el dopaje del semiconductor y los defectos de la interfaz. A continuación, se describe brevemente cada tipo de contacto:

Contacto óhmico: Los contactos óhmicos de baja resistencia se utilizan para permitir que la carga fluya fácilmente en ambas direcciones entre la unión. A menudo la baja resistencia de contacto y el comportamiento lineal de la curva I-V, son críticos para el rendimiento y la confiabilidad de los dispositivos semiconductores debido a que la altura de la barrera del potencial ϕ_b puede hacerse cero o incluso negativa y la corriente no verá esencialmente ninguna resistencia. Los contactos óhmicos en dispositivos fotovoltaicos se desarrollan depositando películas delgadas de metales de una composición cuidadosamente elegida, seguido de un posible tratamiento térmico para alterar el enlace semiconductor-metal.

Contacto rectificador: Los contactos no óhmicos se presentan en varias formas, como lo son: la unión p – n, la barrera de Schottky, la heterounión rectificadora o la unión de ruptura. La barrera Schottky es una barrera de energía potencial para los electrones formados en una unión metal-semiconductor, su característica principal es la altura de barrera (ϕ_B). En la región de agotamiento de la barrera de Schottky, los dopantes permanecen ionizados y dan lugar a una “carga espacial” que a su vez da lugar a una capacitancia en la unión. Al aplicar un voltaje, es posible variar el ancho de agotamiento y con ello la capacitancia.

La energía de barrera para una unión metal-semiconductor tipo n se muestra en la ecuación (3.5).

$$\phi_B = \phi_M - \chi_s \quad (3.5)$$

En donde ϕ_M es la función de trabajo del metal y χ_s es la afinidad electrónica del semiconductor.

En el caso de los experimentos reportados en el presente capítulo, se utilizó pintura de grafito para desarrollar los contactos posteriores. Para ello se utilizó una pintura de carbón cuya función de trabajo es de 5 eV ($\phi_C = 5$ eV) de la marca SPI y cuyo tipo de contacto creado es óhmico. Se aplicó con ayuda de un pincel sobre la superficie de la celda, con un área aproximada a 0.25 cm² (0.5 cm x 0.5 cm aprox.) y posteriormente se dejó secar a temperatura ambiente. Algunos contactos tuvieron un recubrimiento de un electrodo (de menor tamaño) de plata, lo anterior se realizó con la intención de favorecer los parámetros de la celda solar.

3.3.6. Tratamientos de luz y/o térmicos

Posterior al depósito de los materiales mencionados anteriormente, se realizó una serie de tratamientos para optimizar la recolección de portadores y con ello la eficiencia fotovoltaica del dispositivo. A continuación, se presenta cada uno de ellos.

- Tratamiento de luz.

Un aumento en la eficiencia fotovoltaica requiere de una optimización en la recolección de portadores fotogenerados. Lo anterior puede suceder gracias a un tratamiento en el cual se hace incidir luz (ya sea natural proveniente del sol o artificial a través de una lámpara de tungsteno-halógeno) sobre la estructura fotovoltaica. Para algunos experimentos reportados en la presente sección, el anterior procedimiento fue aplicado. Los valores fueron observados antes y después del procedimiento.

Se hizo incidir un haz de luz sobre la superficie de los contactos desarrollando las siguientes indicaciones:

- 15 minutos bajo iluminación artificial manteniendo una distancia entre la superficie del sustrato y la lámpara de 15 cm aproximadamente.

- 15 minutos en reposo, cubriendo la celda en una caja petri envuelta en papel aluminio para evitar su exposición a la luz natural.

Los pasos anteriores son repetidos secuencialmente hasta lograr un intervalo de tiempo de una hora en total.

- Tratamiento térmico.

Una estrategia comúnmente utilizada para disminuir la resistencia de los contactos y con ello favorecer la eficiencia fotovoltaica final de la celda, es el desarrollo de tratamientos térmicos en los cuales existen variables clave para asegurar un buen resultado. Entre tales destacan la temperatura, el tiempo y la atmósfera. Para el presente caso se utilizó un horno de vacío MTI modelo EQ-VBF-1200X. Todas las celdas fueron sometidas a tratamientos térmicos con atmósfera de N₂ y rampas de calentamiento de la cámara de vacío controladas. Los tiempos y temperaturas fueron seleccionados según la estructura fotovoltaica. Sin embargo, un primer

análisis se realizó sometiendo las celdas solares en un tratamiento térmico rápido en una mufla. Las celdas fueron colocadas en una caja petri de vidrio, la cual fue introducida dentro de la mufla durante 15 minutos a 80 °C. Los resultados de V_{oc} e I_{sc} fueron medidos antes y después de cada tratamiento térmico para considerar el efecto causado.

Cabe mencionar que debido a que la difusión del CdS ocurre a temperaturas mayores a 380 °C, los tratamientos térmicos aplicados a las celdas en configuración superestrato involucraron temperaturas en el intervalo de 300 a 450 °C.

Con intención de observar el efecto de la temperatura en el tratamiento térmico, se realizó una serie de experimentos aplicados en la estructura TCO/CdS (150 nm)/SnS(220 nm)/SnSe (120 nm) manteniendo fijas las condiciones de presión (70 Torr) y tiempo (30 min.). También se consideró una temperatura dentro del intervalo de 300 a 450 °C con un incremento de 50 °C.

3.3.7. Caracterización de celdas

Para la caracterización I-V de cada celda presentada en este capítulo se utilizó una fuente de voltaje Keithley 230. Todas las celdas fueron medidas bajo iluminación artificial la cual fue proporcionada por una lámpara de tungsteno cuya incidencia corresponde aproximadamente a $800 \frac{W}{m^2}$. El intervalo de medición de cada muestra fue de -0.2 V a 0.6 V con un incremento de 0.01 V. La corriente generada en cada aplicación de voltaje fue medida con un amperímetro marca Keithley 619.

Adicionalmente, los valores de V_{oc} e I_{sc} asociados a cada celda solar fueron obtenidos antes y después de los tratamientos térmicos involucrados, a través de una prueba rápida de caracterización en la cual se colocaron las puntas prueba del multímetro marca Steren-288 sobre la superficie de los electrodos de la celda en condiciones de iluminación uniforme. De esta manera la variación de los valores obtenidos a partir de la restricción de la incidencia de la luz indicaba la presencia del efecto fotovoltaico en la muestra.

- Ecuaciones de caracterización de una celda solar

Para la caracterización de una celda solar se requiere de la obtención de parámetros representativos del desempeño fotovoltaico del dispositivo, mismos que deben ser utilizados en las ecuaciones destinadas a su análisis y comprensión. Algunas de ellas son mostradas en seguida.

La eficiencia de una celda solar η indica el rendimiento fotovoltaico de los materiales empleados en la estructura. Su cálculo se realiza a través de la ecuación (3.6).

$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{inc}} \quad (3.6)$$

La ecuación anterior relaciona la potencia máxima generada (P_{max}) con la potencia máxima incidente (P_{inc}). Esta última se calcula a partir de lo siguiente.

$$P_{inc} = P_{max-inc} \cdot A_{inc} \quad (3.7)$$

donde $P_{max-inc}$ es la potencia máxima incidente sobre el área del electrodo (A_{inc}). En la caracterización fotovoltaica industrial se utiliza la potencia de un sol 1000 ($\frac{W}{m^2}$), ya que se acerca a las condiciones de la masa de aire en el espectro solar en un medio real (AM 1.5).

El factor de forma (FF) constituye en gran medida el desempeño de la celda solar, su cálculo se realiza a través de la ecuación (3.8).

$$FF = \frac{V_m \cdot I_m}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (3.8)$$

donde V_m es el voltaje máximo e I_m es la corriente máxima obtenidos por la intersección con los ejes a partir de las coordenadas de la potencia máxima generada (P_{max}). Por otro lado, V_{oc} e I_{sc} representan el voltaje en circuito abierto y la corriente en corto circuito, respectivamente.

Los efectos resistivos en las celdas solares reducen la eficiencia mediante la disipación de potencia en las resistencias, las cuales se conocen como resistencias parasitarias. Las más comunes son las resistencias en serie y en paralelo [82].

La resistencia en paralelo se obtiene a partir de la ecuación (3.9), su valor representa el inverso negativo de la pendiente asociada a la intersección con el eje de las abscisas cuando $V = 0$ en la curva I-V. Este tipo de resistencia provoca un desvío de la corriente generada, por lo cual tiene un gran impacto en la eficiencia final y comúnmente son ocasionados por defectos en la estructura o falta de acoples entre los materiales utilizados.

$$R_p = -\frac{\Delta V}{\Delta I} \Big|_{V=0} \quad (3.9)$$

La resistencia en serie se calcula a partir de la ecuación (3.10), su valor representa el inverso negativo de la pendiente asociada a la intersección cuando $V = V_{oc}$ en la curva I-V. Su presencia puede ser causada por resistencias de contacto entre el contacto de metal y el semiconductor y/o resistencias en los contactos superiores y traseros con el metal.

$$R_s = -\frac{\Delta V}{\Delta I} \Big|_{V=V_{oc}} \quad (3.10)$$

3.3.8. Resultados y discusiones

La curva característica de una celda solar, también llamada curva de corriente-voltaje (abreviadamente curva I-V) muestra la correspondencia de voltaje y corriente medidos experimentalmente y corresponden a las propiedades fotovoltaicas asociadas a una celda solar en determinadas condiciones de insolación y temperatura. En la figura 3.8 se muestra un esquema de los valores característicos de una celda.

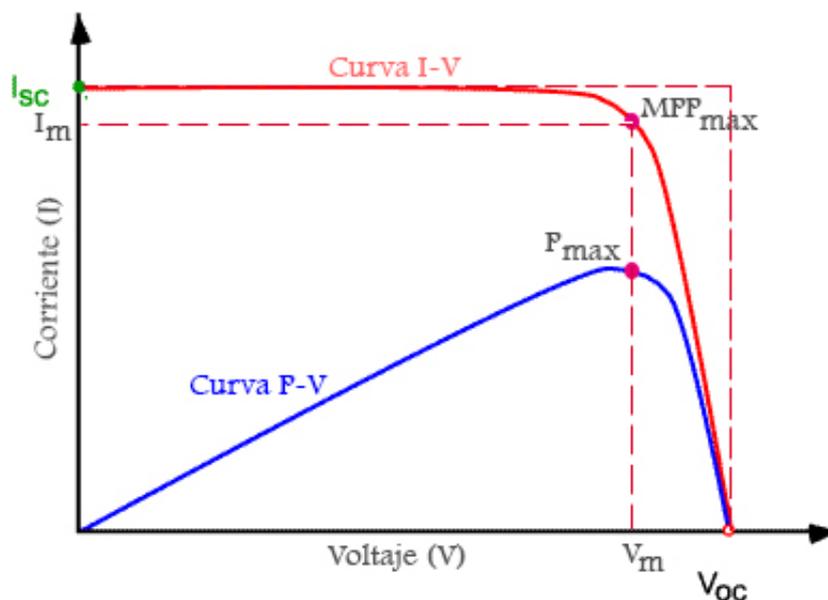


Figura 3.8: Curva I-V y P-V característica de una celda fotovoltaica.

Variando la resistencia externa desde cero a infinito, se pueden medir diversos valores de pares (I-V) que interpolándolos forman la curva característica. Cuando el área del rectángulo creado a partir del eje de coordenadas asociado a cada par es lo mayor posible entonces ese valor es el punto de máxima potencia (P_{max} ó MPP_{max}). Si el área de dicho valor es dividida entre el rectángulo formado por las intersecciones de la curva en cada uno de sus ejes (V_{oc} e I_{sc}) se obtiene el factor de forma (FF).

A continuación, se presentan los resultados asociados a cada estructura fotovoltaica.

A) TCO/CdS/SnS(2D)/SnSe(1D)

En la presente sección se incorporó el estudio sobre el desempeño de la multicapa absorbidora analizada en el capítulo 2. Como estrategia inicial se utilizó CdS como capa buffer con un espesor de 120 nm.

Se observó una variación significativa en los parámetros obtenidos para cada temperatura, alcanzando el máximo desempeño en los 350 °C. Lo ocurrido puede atribuirse a una posible difusión atómica del SnS en la capa del CdS, lo cual limita el transporte de los portadores de carga. La difusión de un material se observa cuando existe un gradiente de concentración de un material dentro de la red atómica de otro, usualmente ocurre a través del proceso de enfriamiento después del recocido de la estructura [83]. La pérdida de eficiencia se debe a que si el dopante controla la posición del nivel de Fermi (en este caso el SnS), entonces la concentración de defectos nativos ionizados aumentará o disminuirá. Dependiendo de su estado de carga, en relación con sus concentraciones intrínsecas las concentraciones de defectos con polaridad opuesta al dopante se incrementarán.

- Curva I-V y J-V.

A pesar de que a los 350 °C la fase en solución sólida no se observa, es posible considerar la presencia de una multicapa absorbidora compuesta de SnS/SnS_xSe_{1-x}/SnSe. A continuación, se presentan las curvas de I-V y J-V correspondientes a cada tratamiento térmico.

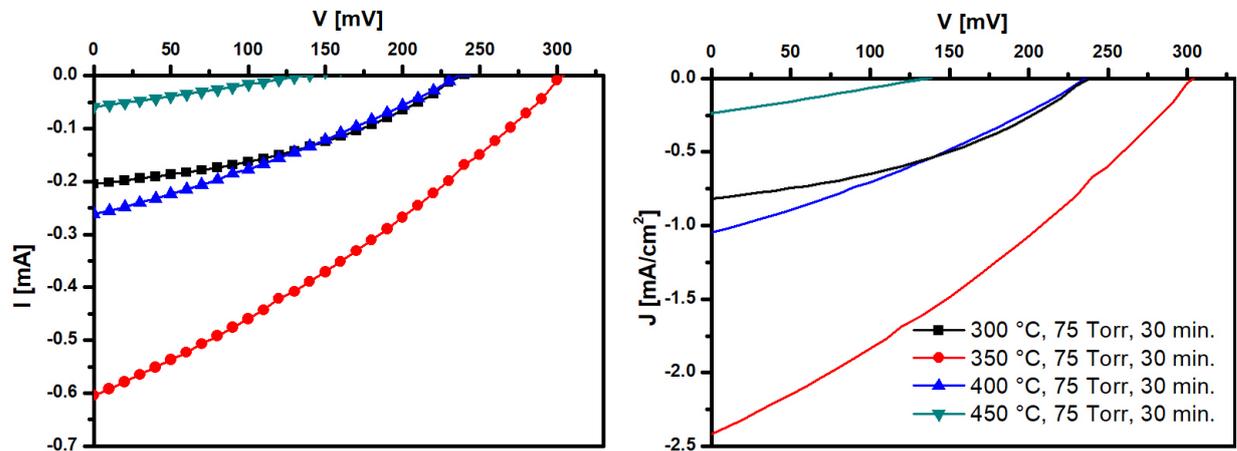


Figura 3.9: Curvas características de la estructura fotovoltaica TCO/CdS/SnS(2D)/SnSe(1D): Curva I-V (izquierda) y Curva J-V (derecha) obtenidas bajo iluminación uniforme de $800 \frac{W}{m^2}$

En la tabla 3.10 se presenta un resumen de los valores obtenidos en el mejor electrodo de cada tratamiento térmico.

Considerando los resultados presentados en el capítulo 2, la multicapa absorbidora presenta la fase en solución sólida a partir de los 400 °C. Por ello, se realizó un análisis de las

Tabla 3.8: Parámetros de la estructura TCO/CdS/SnS(2D)/SnSe(1D) obtenidos a partir de la curva I-V medida bajo iluminación uniforme de $800 \frac{W}{m^2}$

Electrodo	Área [cm ²]	V _m [mV]	I _m [mA]	P _{max} [mW]	V _{oc} [mV]	I _{sc} [mA]	FF	J _{sc} $\frac{mA}{cm^2}$	η [%]
300	0.25	140	0.133	0.18	240	0.20	0.38	0.81	0.09
350	0.25	170	0.331	0.56	301	0.60	0.31	2.41	0.27
400	0.25	130	0.144	0.18	240	0.26	0.29	1.04	0.09
450	0.25	70	0.030	0.02	140	0.05	0.3	0.23	0.01

características I-V de la celda presentada. Dichas características se midieron usando contactos posteriores de pintura de grafito como electrodos en 4 condiciones diferentes: (i) un electrodo de pintura de grafito colocado sobre la película absorbidora y secado a temperatura ambiente C (A. T.); (ii) el mismo electrodo anterior sometido a tratamiento térmico (400 °C, 75 Torr, 30 min.) C (T. T.); (iii) nuevo electrodo de grafito aplicado en la estructura fotovoltaica tratada térmicamente C (N.) y (iv) nuevo electrodo de grafito y plata colocado sobre la misma estructura fotovoltaica anterior tratada térmicamente C-Ag (N.).

A continuación se presenta la curva J-V obtenida para cada caso.

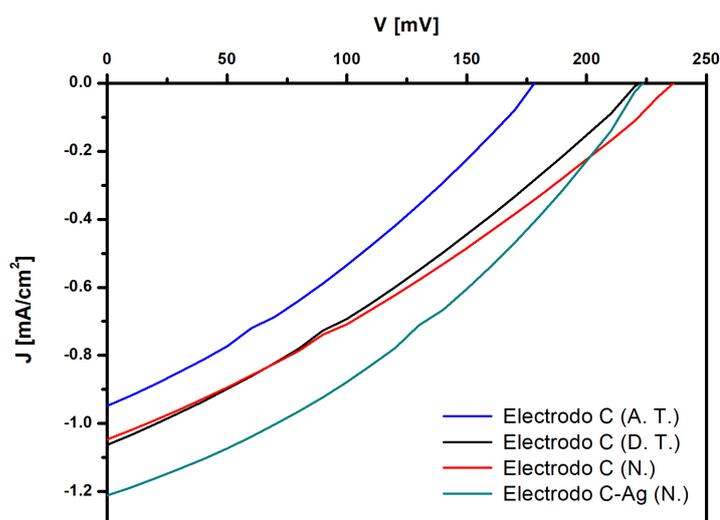


Figura 3.10: Curva J-V de los distintos electrodos medidos en la estructura TCO/CdS/SnS(2D)/SnSe(1D) bajo iluminación uniforme de $800 \frac{W}{m^2}$.

Es notable observar que el electrodo medido post-tratamiento tuvo un mejor desempeño; lo anterior puede deberse a la compactación del carbón contenido en el electrodo lo que propicia una mayor recolección de electrones. En sentido contrario en algunos casos el tratamiento térmico de los electrodos ocasionan un posibles microfisuras en el área transversal, lo cual contribuye en gran medida (dependiendo de los semiconductores) a la pérdida de eficiencia de conversión [84]. Por ello es importante la colocación de nuevos electrodos post-tratamiento, de tal manera que sea posible la comparación entre ellos.

El contacto con mejor desempeño fue el de C-Ag debido a que tuvo el mejor FF, aunque el V_{oc} fue ligeramente menor que el resto. El uso de la plata en algunos electrodos puede disminuir las pérdidas por recombinación, lo cual aporta una ventaja principal en estructuras fotovoltaicas.

Los parámetros eléctricos de la celda solar con dicho electrodo se mantuvieron fijos alrededor de un mes a partir de su aplicación. Cabe mencionar que todos los electrodos fueron expuestos a un tratamiento de luz después de su colocación.

- Curva P-V.

Se observó que los parámetros con mayor variación fueron el V_{oc} y la I_{sc} , a diferencia del FF que se mantuvo similar entre cada resultado. Sin embargo, las curvas P-V mostradas en la figura 3.11 muestran una aproximación del comportamiento de las celdas sometidas a tratamientos térmicos de 300 y 400 °C en un entorno real de medición.

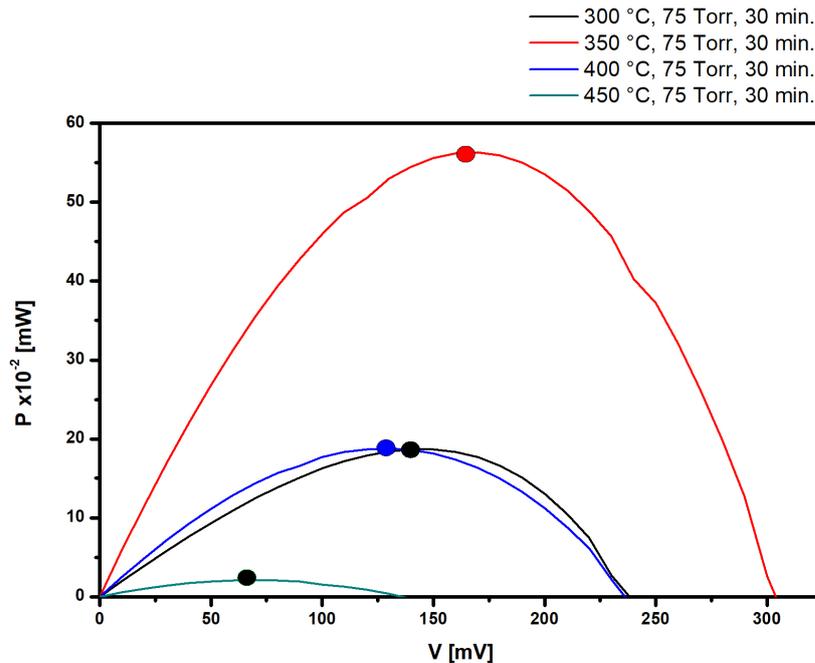


Figura 3.11: Curva P-V de la estructura fotovoltaica TCO/CdS/SnS(2D)/SnSe(1D).

Lo anterior demuestra que la variación de los parámetros eléctricos entre las distintas celdas afectó directamente a la curva de máxima potencia. El mayor valor obtenido para tales curvas se asocia a un valor de 0.56 mW y corresponde con la celda horneada a temperatura de tratamiento térmico de 350 °C. Es claro que los valores obtenidos dependen de la intensidad de la lámpara de medición.

Considerando que la temperatura es una variable fundamental para la formación de una solución sólida y que también influye notablemente en el proceso de difusión de material entre capas semiconductoras se realizó un análisis de componentes en la capa buffer (mostrado en la simulación en SCAPS), el cual se muestra en las siguientes secciones.

B) TCO/CdS/SnS(3D)/SnSe(1D)

El espesor de la capa absorbidora tiene un efecto directo en el desempeño fotovoltaico ya que cuando el espesor del absorbedor es mayor que la longitud de difusión del portador, los portadores generados se recombinan antes de alcanzar la capa de transporte de electrones [85]. Por ello se realizó un experimento en el cual se incrementó el espesor de la película delgada de SnS de tal forma que la estructura fotovoltaica se compuso por TCO/CdS (150 nm)/SnS(330 nm)/SnSe(110 nm). Aunque es posible estimar el espesor límite de la capa absorbidora a través de cálculos teóricos, el objetivo principal fue el de comprender el desempeño de la estructura

después del tratamiento térmico a 350 °C, 30 min y 75 Torr. Tales condiciones fueron escogidas debido a que se observó un bajo rendimiento de la celda en los tratamientos térmicos mayores a 350 °C. Por lo anterior, se recomienda para futuras investigaciones desarrollar celdas en configuración sustrato para esas temperaturas.

La caracterización eléctrica consistió en medir cinco tipos de electrodos distintos en la misma estructura: un electrodo de carbón medido antes C (A. T.) y después del tratamiento térmico C (D. T.), un electrodo de carbón-plata medido antes del tratamiento térmico C-Ag (A. T.) y dos electrodos nuevos colocados post-tratamiento compuestos por carbón C (N.) y por carbón-plata C-Ag (N.).

- Curva I-V y J-V.

Se observó una diferencia notable entre los valores obtenidos utilizando los electrodos antes y después de ser sometidos a tratamientos térmicos ya que el V_{oc} y FF aumentaron ligeramente. En la figura 3.12 se muestran las curvas representativas para cada caso.

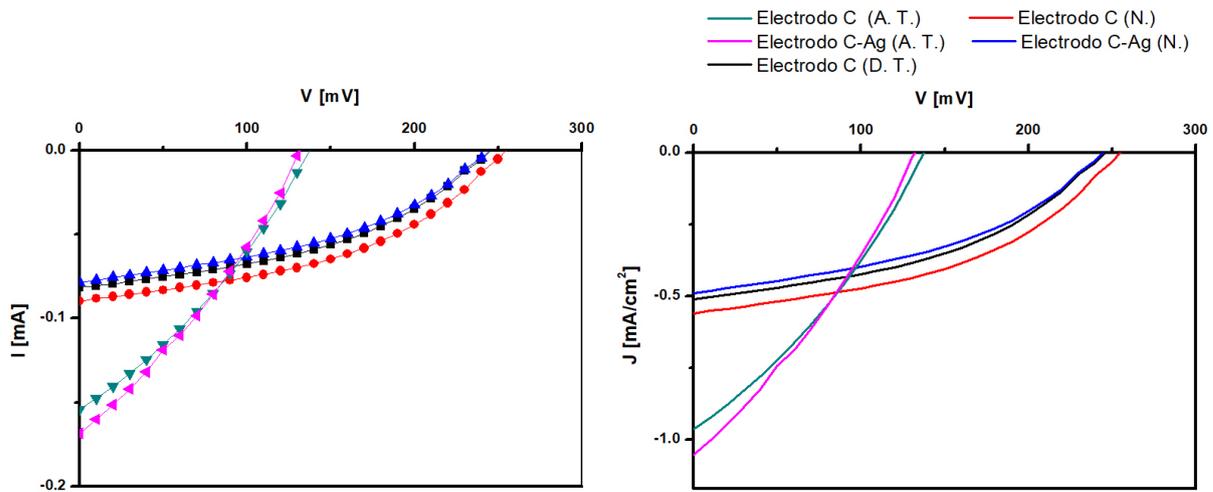


Figura 3.12: Curvas características de la estructura fotovoltaica TCO/CdS/SnS(3D)/SnSe(1D): Curva I-V (izquierda) y Curva J-V (derecha) obtenidas bajo iluminación uniforme de $800 \frac{W}{m^2}$.

Sin embargo, el valor de I_{sc} disminuyó en gran medida, lo que implicó un desempeño fotovoltaico bajo. Cabe mencionar, que los patrones de difracción de XRD de la capa absorbadora (mostrados en el capítulo 2) muestran los materiales estratificados. Por lo que es posible considerar la formación de una capa de SnS_xSe_{1-x} con un espesor mínimo en la heterounión de los dos materiales absorbadores, tal y como lo sugiere Barrios-Salgado et al. en el estudio de las películas multicapas conformados por SnS-CUB y SnSe-CUB [23].

En la tabla 3.9 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de dicha estructura.

Tabla 3.9: Parámetros de la estructura TCO/CdS/SnS(3D)/SnSe(1D) obtenidos a partir de la curva I-V medida bajo iluminación.

Electrodo	Área [cm ²]	V _m [mV]	I _m [mA]	P _{max} [μW]	V _{oc} [mV]	I _{sc} [mA]	FF	J _{sc} $\frac{mA}{cm^2}$	η [%]
C (A. T.)	0.16	80	0.084	6.79	137	0.15	0.32	0.93	0.05
C-Ag (A. T.)	0.16	70	0.098	6.89	131	0.16	0.32	1.00	0.05
C (D. T.)	0.16	160	0.052	8.47	242	0.08	0.43	0.50	0.06
C (N.)	0.16	170	0.058	9.89	253	0.09	0.43	0.56	0.07
C-Ag (N.)	0.16	160	0.049	7.91	245	0.078	0.41	0.48	0.06

• Curva P-V.

Se observó un desempeño distinto en los electrodos correspondientes a cada material colocados en la misma estructura fotovoltaica a pesar de que todos fueron medidos post-tratamiento. La curva P-V mostrada en la fig. 3.12 indica que la potencia generada puede disminuir dependiendo de la antigüedad y el material del electrodo. Por lo anterior, se requiere realizar mayores esfuerzos en el estudio de tratamientos y aplicación de electrodos de carbón en celdas solares de película delgada, dándole mayor importancia en la compactación y el tratamiento térmico de la pintura de carbón.

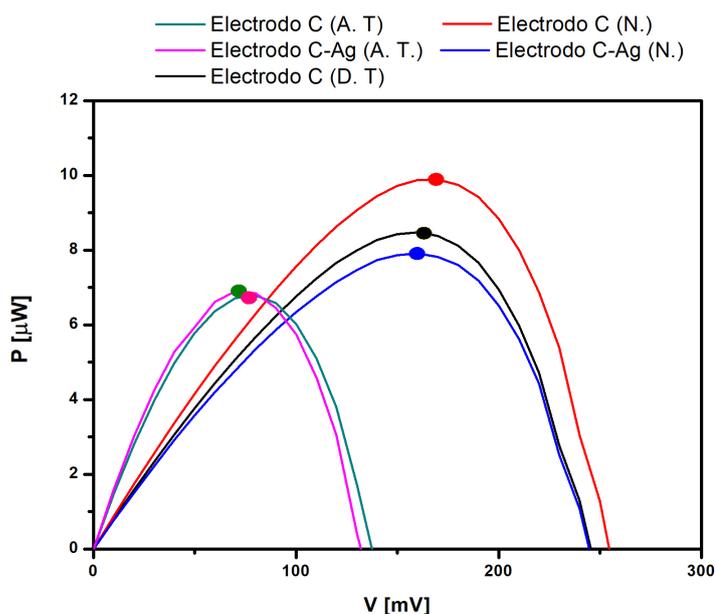


Figura 3.13: Curva P-V de la estructura fotovoltaica TCO/CdS/SnS(3D)/SnSe(1D)

C) TCO/Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S)/SnS(2D)/SnSe(1D)

La heterounión formada entre el CdS y el SnS, puede ser favorecida mejorando el acople mecánico entre ambos. De esta forma se puede evitar la reducción en el transporte de los portadores de carga y por ende el rendimiento final de la celda fotovoltaica incrementaría gradualmente. Una posible estrategia a lo anterior, es la intervención de semiconductores que encapsulen la capa buffer principal para evitar la difusión del material. Para ello, se requieren materiales cuyas propiedades ópticas y tipos de conductividad sean similares a la del CdS. Se realizó un experimento en el cual el propósito principal fue reducir el espesor de la capa buffer del CdS (considerando los resultados obtenidos en SCAPS) y compensarlo con Zn(O,S). Cabe mencionar

que aunque el objetivo principal fue el de someter a las estructuras fotovoltaicas a tratamientos mayores a 300 °C, los resultados a partir de los 350 °C se consideraron prometedores, por lo que son presentados a continuación.

El contacto se colocó después del tratamiento térmico y se compone de carbón seguido por una capa delgada de pintura de plata coloidal. El tratamiento térmico aplicado correspondió a 350 °C a 75 Torr durante 30 minutos.

- Curva I-V y J-V.

La estimación de los parámetros antes del tratamiento térmico con las puntas del multímetro indicó que el V_{oc} se encontraba aproximadamente alrededor de 200 mV y la I_{sc} alrededor de 0.4 mA. Es importante resaltar que aunque el desempeño fotovoltaico no resulta muy alto el FF mostró un valor mejorado a diferencia de la serie de experimentos presentados anteriormente.

En la figura 3.14 se presentan las curvas I-V y J-V características de la estructura. El FF asociado a este experimento, se considera óptimo para un buen desempeño fotovoltaico a nivel laboratorio. Sin embargo, los valores pueden ser mejorados con el desarrollo de tratamientos térmicos a diferentes condiciones como además la variación de los espesores involucrados en las capas buffer considerando el orden y la concentración del Zn(O,S). Los presentes resultados corresponden a la estructura TCO/Zn(O,S)(30 nm)/CdS (20 nm)/Zn(O,S)(30 nm)/SnS(220 nm)/SnSe(110 nm) cuyos espesores fueron optimizados a través de varios experimentos en los cuales influyó la variación del espesor del CdS.

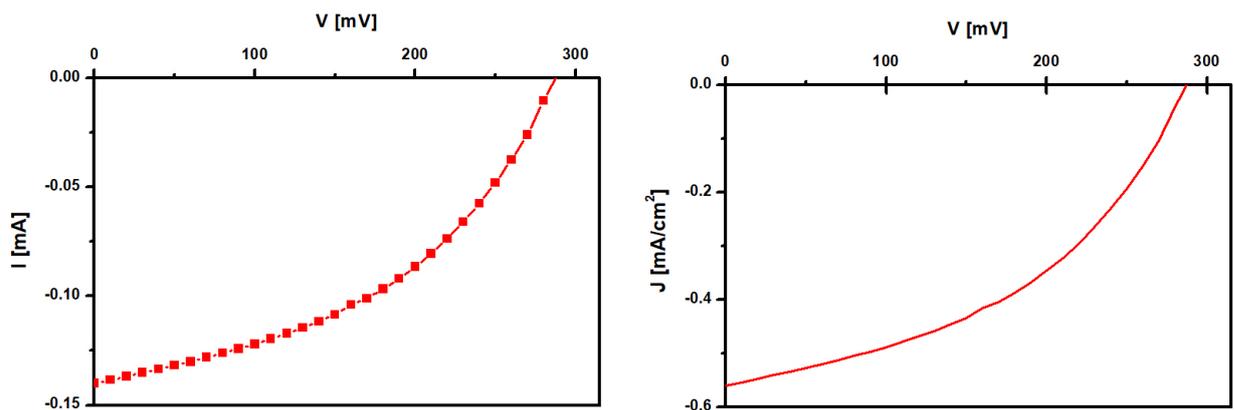


Figura 3.14: Curvas características de la estructura fotovoltaica TCO/Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S)/SnS/SnSe: Curva I-V (izquierda) y Curva J-V (derecha) obtenidas bajo iluminación uniforme de $800 \frac{W}{m^2}$.

En la tabla 3.10 se presentan los parámetros característicos de la estructura fotovoltaica.

Tabla 3.10: Parámetros de la estructura TCO/Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S)/SnS/SnSe obtenidos a partir de la curva I-V medida bajo iluminación.

Electrodo	Área [cm ²]	V_m [mV]	I_m [mA]	P_{max} [mW]	V_{oc} [mV]	I_{sc} [mA]	FF	J_{sc} $\frac{mA}{cm^2}$	η [%]
C-Ag	0.25	190	0.091	0.17	287.4	0.14	0.42	0.55	0.08

- Curva P-V.

La figura 3.15 muestra la curva P-V de la estructura fotovoltaica. Se observa que la potencia máxima alcanzada con iluminación artificial de $800 \frac{W}{m^2}$ es de 17.46×10^{-2} mW, los parámetros asociados con V_m e I_m son 190 mV y 0.091 mA, respectivamente. Aunque los valores son relativamente bajos con respecto a los anteriores, pueden ser considerados como relevantes bajo fines de investigación ya que la multicapa buffer representa una innovación para el desarrollo de celdas solares.

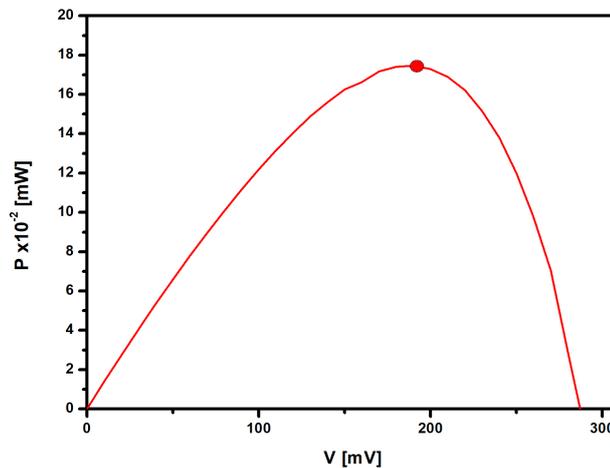


Figura 3.15: Curva P-V de la estructura fotovoltaica TCO/Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S)/SnS/SnSe.

D) TCO/Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S)/(SnS-CUB y SnS-ORTO)

En esta serie de experimentos se consideró la variación de la capa absorbidora en dos celdas fotovoltaicas distintas: en una se utilizó una capa de SnS-CUB de 330 nm y en otro una multicapa compuesta por una capa de SnS-CUB de 220 nm seguida de una capa de SnS-ORTO de 130 nm. Cabe mencionar que el desarrollo experimental del Zn(O,S) como el del SnS-ORTO fueron realizados por distintas personas dentro del equipo de trabajo. El tratamiento térmico aplicado consistió en 350 °C, 30 minutos y 75 Torr en una atmósfera de N₂.

La literatura reportó en el 2019 que el desempeño fotovoltaico de la película absorbidora de SnS-CUB/SnS-ORTO mostró un V_{oc} mejorado de 0.488 V y una eficiencia de conversión de 1.38 % para la estructura fotovoltaica TCO/CdS/SnS-CUB (1.7 eV)/SnS-ORTO (1.3 eV)/C [12]. Por ello, el desarrollo de investigación aplicada a nuevos tratamientos térmicos, así como también el estudio del desempeño de los materiales involucrados en la capa buffer fue el enfoque principal de esta serie de experimentos. Se midieron dos electrodos de carbón por celda.

- Curva I-V y J-V.

El comportamiento fotovoltaico de cada material fue distinto. El mejor desempeño observado se asoció a la multicapa de SnS-CUB/SnS-ORTO mejorando principalmente la corriente generada en el dispositivo, dicho efecto representa la optimización en la recolección de portadores de carga. Las curvas I-V y J-V generadas en la caracterización de los electrodos se muestran en la fig. 3.16. Es importante mencionar que la celda en donde solo se utilizó la capa absorbidora de SnS-CUB presentó los parámetros eléctricos más bajos en comparación con las celdas presentadas anteriormente. La mejor η corresponde con el electrodo colocado en la celda con SnS-ORTO. Sin embargo, el valor de FF aún no compete con lo reportado anteriormente.

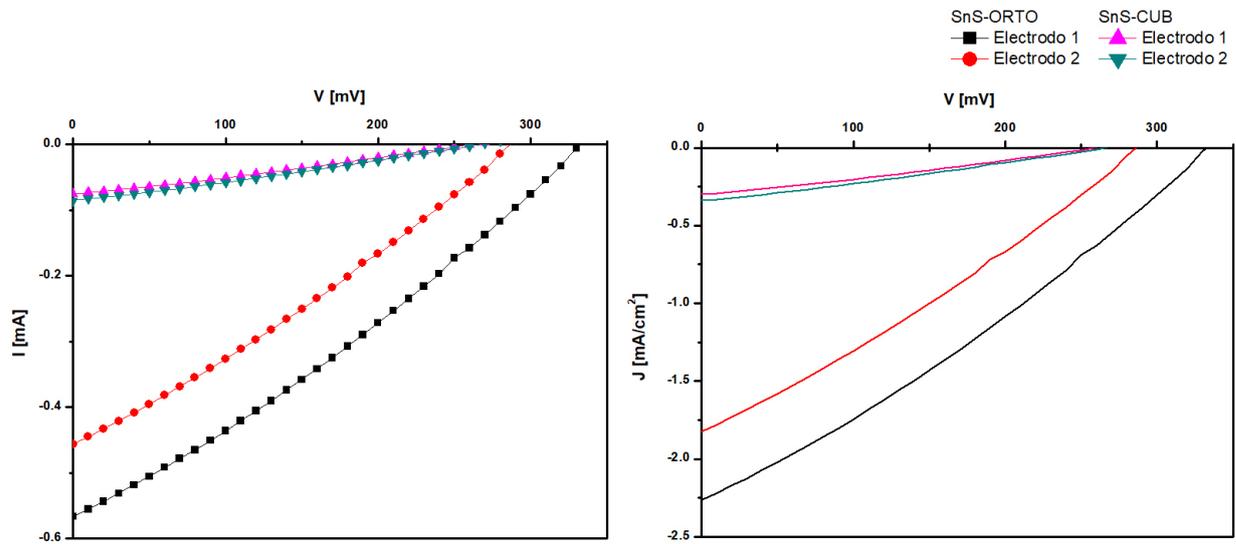


Figura 3.16: Curvas características de la estructura fotovoltaica TCO/Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S)/(SnS-CUB y SnS-ORTO): Curva I-V (izquierda) y Curva J-V (derecha) obtenidas bajo iluminación uniforme de $800 \frac{W}{m^2}$.

Los resultados correspondientes a esta serie de experimentos se muestran en la tabla [3.11](#).

Tabla 3.11: Parámetros de la estructura TCO/Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S)/(SnS-CUB y SnS-ORTO) obtenidos a partir de la curva I-V medida bajo iluminación.

Electrodo	Área [cm ²]	V _m [mV]	I _m [mA]	P _{max} [mW]	V _{oc} [mV]	I _{sc} [mA]	FF	J _{sc} $\frac{mA}{cm^2}$	η [%]
SnS-ORTO (E. 1)	0.25	180	0.30	0.55	331	0.56	0.29	2.24	0.26
SnS-ORTO (E. 2)	0.25	150	0.25	0.37	286	0.45	0.29	1.8	0.18
SnS-CUB (E. 1)	0.25	140	0.038	0.06	263	0.07	0.28	0.28	0.02
SnS-CUB (E. 2)	0.25	130	0.048	0.05	261	0.08	0.29	0.32	0.03

- Curva P-V.

Por otro lado, las curvas P-V presentadas en la fig. [3.17](#) mostraron que la generación de potencia máxima entre los electrodos correspondientes al SnS-CUB fue muy similar entre sí mientras que el desempeño de la celda que contuvo el SnS-ORTO fue distinto en cada electrodo. Lo anterior puede deberse principalmente a la variación con respecto a la concentración de defectos en distintas zonas o una mala recristalización por parte del tratamiento térmico.

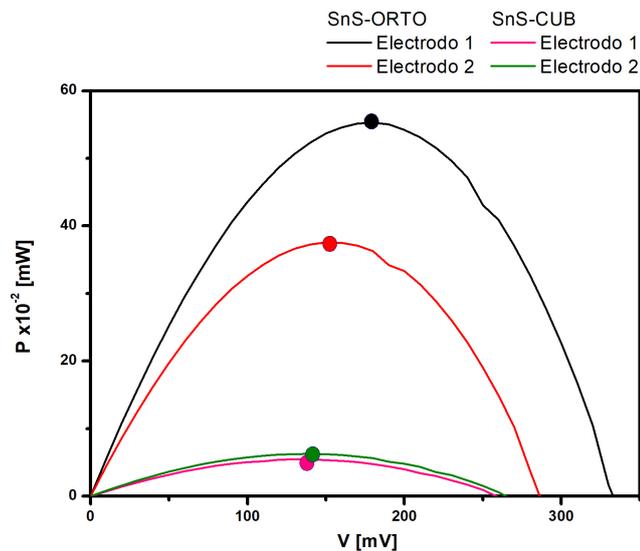


Figura 3.17: Curva P-V de la estructura fotovoltaica TCO/Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S)/(SnS-CUB y SnS-ORTO).

3.4. Conclusiones

En este trabajo se desarrollaron celdas solares de SnS-CUB con la incorporación de otros materiales semiconductores. Los recubrimientos de SnSe-CUB y SnS-ORTO de la capa absorbadora principal mostraron un incremento prometedor en la eficiencia de conversión, mientras que la incorporación de Zn(O,S) en la capa buffer favoreció el FF de la celda solar. Los resultados anteriores fueron predecidos gracias a la simulación realizada en SCAPS, en donde se observó que los óxidos de zinc pueden ser empleados como alternativa para mejorar la heterounión capa buffer-SnS.

La celda solar de SnS/SnSe en configuración superestrato con estructura TCO/CdS/SnS/SnSe mostró un mayor desempeño cuando fue sometida a una temperatura de 350 °C en comparación con el resto, la eficiencia obtenida fue de 0.27 %. No obstante, el FF fue relativamente bajo (0.31). Sin embargo, lo anterior representa una oportunidad vital de investigación para el mejoramiento de la celda solar. Así mismo, el incremento del espesor de la capa de SnS en la misma estructura no mostró una ventaja ya que redujo los valores característicos de la celda.

Con respecto a los resultados presentados anteriormente se observó que las celdas con la capa buffer que contenía una estructura multicapa de Zn(O,S)/CdS/Zn(O,S) tuvieron una mejora notable en el FF a través de la incorporación de un recubrimiento de SnS-CUB, mientras que los resultados correspondiente al recubrimiento del SnSe-ORTO mostraron una mayor corriente fotogenerada. La máxima eficiencia alcanzada en cada caso fue de 0.08 % y de 0.26 % respectivamente. Pese a que tales valores son bajos, la incorporación del Zn(O,S) en la estructura fotovoltaica es la principal innovación en el desarrollo de celdas solares de este trabajo.

La optimización del espesor de las películas involucradas, así como también del procesamiento térmico son necesarios para un mayor desempeño del dispositivo fotovoltaico. Se requiere de la investigación de celdas solares basadas en películas multicapas compuestas por SnS-CUB/SnSe-CUB sometidas a tratamientos térmicos que involucren temperaturas mayores a 350 °C, ya que dicho sistema resulta prometedor como película absorbadora. Además de la optimización de películas delgadas de Zn(O,S) como capa buffer.

Capítulo 4

Conclusiones generales

Los resultados presentados en esta tesis demuestran que las estructuras de películas multicapas de SnS-CUB/a-Se y SnS-CUB/SnSe-CUB pueden recrystalizar en soluciones sólidas de la forma $\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$, siempre y cuando sean sometidas en tratamientos térmicos con temperaturas mayores a 400 °C en una atmósfera controlada de N_2 . La solución sólida obtenida recrystaliza en estructura ortorrómbica, con una brecha de energía de $E_g = 1.15$ eV adecuada para su incorporación en una celda solar.

El postratamiento con SnCl_2 evaporado sobre la superficie de las multicapas de SnS-CUB/SnSe-A, también favoreció una posible formación de solución sólida cuando las muestras son sometidas en tratamientos térmicos con rampas de calentamiento rápido a altas temperaturas (≥ 400 °C) y en un flujo constante de N_2 . Sin embargo, aún se requiere mayor investigación en esta experimentación, así como también una caracterización completa de las muestras obtenidas.

El modelado de la celda unitaria del material, contribuyó a la comprensión del proceso de sustitución de los átomos de S por los átomos de Se. Considerando que en condiciones reales la sustitución no es ordenada y equitativa, la comparación entre los patrones de difracción (teórico y experimental) tuvo variaciones con respecto a la intensidad de las señales asociadas a cada pico. Como primer acercamiento al refinamiento Rietveld, el proceso presentado anteriormente destacó la importancia de conocer la posición de los átomos, así como los parámetros de red de la celda unitaria.

El desempeño teórico de las celdas solares simuladas en SCAPS-1D demostró también que la estructura absorbidora multicapa SnS-CUB/SnSe-A en conjunto con óxidos de zinc como capa buffer (Zn(O,S) y ZnMgO) tienen efecto fotovoltaico en estructura superestrato y sustrato. También se demostró que tanto el espesor, el material empleado como contacto trasero y el orden de los materiales involucrados en la multicapa buffer son elementos indispensables en la eficiencia. Con lo anterior se dedujo que el mayor desempeño fotovoltaico correspondía a las estructuras multicapa buffer de Zn(O,S) y CdS.

El desarrollo de celdas solares en configuración superestrato con incorporación de Zn(O,S) , demostró un nicho de oportunidad para el desarrollo de capas buffer con materiales novedosos. En particular el dispositivo solar con estructura TCO/ Zn(O,S) 10%/CdS/ Zn(O,S) 10%/SnS/SnSe demostró un buen FF en comparación con el resto de las celdas presentadas. El empleo del óxido de zinc como lo es el material Zn(O,S) provee una alternativa para reducir el espesor de la capa de CdS y con ello favorecer el acople mecánico de heterounión con el material absorbedor.

Considerando lo anterior, se concluye que los resultados presentados en esta tesis son innovadores para el desarrollo de celdas solares de película delgada. En particular, los calcógenos de estaño resultan ser materiales abundantes, no tóxicos que requieren una amplia investigación multidisciplinaria para su desempeño dentro de la industria fotovoltaica comercial.

Apéndices

Apéndice A

Aspectos relevantes de ciencias de materiales en soluciones sólidas

Las celdas solares son dispositivos que capturan energía electromagnética (proveniente del sol) para convertirla en energía eléctrica a través del efecto fotovoltaico. Pueden clasificarse en tres generaciones distintas. La primera hace referencia a la tecnología que se encuentra de forma comercial, su estructura se basa en una unión de dos semiconductores con cargas distintas (tipo-n y tipo-p). Entre las celdas solares más comunes dentro de esta categoría se encuentran la del Si monocristalino (16%), Si policristalino (14%) y el silicio amorfo (8%). La segunda categoría se basa en un método de producción de semiconductores epitaxial, que involucra una menor cantidad de material empleado por lo que se denomina tecnología de película delgada. Entre los materiales más empleados se encuentran el CIGS y el CdTe. Por último, la tercera generación emplea nuevas tecnologías que favorecen las propiedades de los materiales. Como por ejemplo, la tecnología de película delgada.

Los semiconductores de película delgada involucran distintos tipos de materiales que pueden contener una o más fases. Para mejorar el desempeño que tales materiales tienen en una celda solar, es necesario modificar las propiedades optoelectrónicas asociadas por lo que es común que se desarrolle investigación basada en ciencia e ingeniería de materiales destinada al desarrollo de materiales semiconductores. Una estrategia para ajustar dichas propiedades resulta a partir de la combinación intermedia de dos semiconductores con propiedades ópticas conocidas, de esta manera se crea un nuevo material capaz de incrementar el rendimiento de la celda solar. La metodología anterior se basa en los principios de desarrollo de una solución sólida la cual se define como una fase homogénea cristalina que contiene dos o más especies químicas. A continuación, se presentan algunos aspectos relevantes para la interpretación de los resultados mostrados en modelado de celda unitaria.

A.1. Características de una solución sólida

En esencia la formación de una solución sólida ocurre al mezclar un elemento ajeno (**impureza o soluto denotado por “B”**) al elemento cristalino (**huésped o solvente denotado por “A”**). En dicha mezcla los átomos de B serán colocados dentro de la estructura cristalina de A. En la mayoría de los casos, las soluciones sólidas requieren de energía térmica para su formación, lo cual involucra un cambio en el volumen molar del elemento inicial. La preparación de una solución sólida puede resumirse en lo siguiente: los elementos A y B se mezclan en proporciones definidas y luego son expuestos a energía térmica (calor) para recristalizar su red atómica. Es importante mencionar que la solución sólida así preparada adquiere cierta estructura cris-

talina dependiendo de la concentración de la impureza, por lo que es necesario cuantificar la proporción de los elementos químicos presentes en la mezcla.

Las soluciones sólidas pueden ser clasificadas en función de características físicas que son determinadas a partir de la presencia de elementos químicos y estructuras cristalinas [87]. Entre las cuales destacan:

- **Estructura:** La estructura cristalina de la solución sólida puede ser la misma que la del elemento huésped, en este caso la solución sólida se denomina "solución sólida primaria". En otro caso, si la solución sólida formada adquiere una estructura cristalina distinta a la de los elementos iniciales (A y B), entonces se obtiene una "solución sólida intermedia".
- **Concentración:** Cuando la concentración de los átomos de la impureza B es baja se obtiene una "solución sólida diluida". Otro tipo de solución sólida en particular llamada "solución sólida ideal", se obtiene cuando el límite de concentración añadida es muy bajo y el volumen molar permanece sin cambios. Por el contrario, si la concentración de los átomos de impureza es suficientemente grande, se obtiene una "solución sólida concentrada". Con un aumento en la concentración de las impurezas añadidas, pueden aparecer cambios estructurales, es decir que puede ocurrir un cambio de fase en una solución sólida.
- **Solubilidad:** Cuando los componentes de una solución sólida son solubles en varias concentraciones, se considera que la solución sólida es completamente soluble. Por ejemplo, el Ni se disuelve en Cu en todas las concentraciones sin un cambio en la estructura, dando lugar a una solubilidad completa y continua de soluciones sólidas, una condición para que esto se cumpla es que los átomos de los componentes sean iguales o con una variación menos del 15% del radio atómico. Por el contrario, cuando los átomos se disuelven en concentraciones restringidas se obtiene una "solución sólida restringida".
- **Orden atómico:** La distribución de los átomos a través de los sitios de red de los elementos iniciales puede clasificar las soluciones sólidas. Cuando una solución sólida contiene la misma cantidad de elementos A y B, es posible considerar dos casos: en el primero la distribución atómica es aleatoria en la red cristalina "Solución sólida aleatoria", en el segundo la distribución de los átomos es parcial o completamente ordenada en los sitios intersticiales de la red ("solución sólida ordenada"). En la última situación, los átomos A y B tienen una estructura periódica entre sí, formando una super red cristalina cuyos defectos intersticiales y de dislocación no son considerados.

Una solución sólida también se puede nombrar por la naturaleza de la impureza.

Defectos cristalinos

Los defectos cristalinos en un material se refieren a las imperfecciones en la disposición geométrica regular de los átomos en un sólido cristalino, su presencia en sólidos afecta a las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas del material. Estas imperfecciones son el resultado de la deformación del sólido, el enfriamiento rápido a altas temperaturas o la radiación de alta energía (rayos X o neutrones) que golpean el sólido. Los defectos cristalinos pueden clasificarse principalmente en tres tipos: defectos puntuales, defectos lineales y defectos tridimensionales (o superficiales). A continuación, se presenta una explicación breve de cada uno.

- **Defectos puntuales:** Este tipo de defectos se refiere al proceso de creación inducida de vacancias, impurezas y defectos intersticiales. Su importancia es relevante en procesos de difusión en estados sólidos, conductividad eléctrica, densidad, soluciones sólidas y el color del producto como sucede en algunos minerales. A altas temperaturas en donde la movilidad de los átomos es mayor, las vacancias pueden trasladarse cambiando su posición con los átomos vecinos. Por otro lado, los defectos intersticiales se refieren a la inserción de un átomo en una posición usualmente no ocupada dentro de la red cristalina, cuando este

átomo sustituye una posición usualmente ocupada y además corresponde a un elemento químico ajeno a los elementos componentes del material, entonces se denomina impureza. Depende del tipo de impureza introducida en la red cristalina, su concentración y la temperatura aplicada se formará una solución sólida.

- **Defectos lineales:** En esta clasificación se consideran aquellos defectos que se perciben en un eje unidimensional a largo alcance. Los principales defectos lineales son las dislocaciones, cuya presencia en los materiales permite explicar la deformación plástica en los cristales. Las dislocaciones se refieren a desplazamientos atómicos y suelen ocurrir con frecuencia en materiales cerámicos. Existen tres tipos de dislocaciones: las de cuña, las helicoidales y la combinación de ambas que se denomina dislocación mezcla. El primer caso se crea por inserción de un semiplano adicional de átomos en la red, entonces los átomos de cada lado del semiplano insertado se encuentran distorcionados. En el segundo caso se forma una dislocación al aplicar un esfuerzo puntual en un extremo de la superficie de un cristal, lo que propicia una separación de ordenamiento atómico por un plano cortante. En el tercero los cristales presentan una combinación de los defectos anteriores.
- **Defectos superficiales.** Este tipo de defectos se dividen en dos: bidimensionales y tridimensionales. Los primeros hacen referencia a caras de cristal, bordes de grano y politipismo (imperfección cristalina frecuente en los cristales que tienen una estructura en capas que consiste en que algunas capas se disponen giradas respecto a otras conservando el paralelismo entre ellas) y los segundos a las inclusiones de impurezas (dopaje). Las caras de cristal crean una zona de alteración en el número de coordinación y enlace atómico del material. Los bordes de grano (porción de material que contiene átomos con una disposición atómica idéntica), son superficies que separan los distintos granos de un material policristalino. Finalmente, un defecto tridimensional puede ser considerado a partir de la inclusión de una masa cristalina antes, durante o después del desarrollo de un material.

Una solución sólida se origina como consecuencia a una variación de los elementos químicos presentes en un material, cuya presencia es creada a partir de la formación de defectos puntuales. Los distintos mecanismos desarrollados como defectos cristalinos en una solución sólida son considerados defectos puntuales, los cuales pueden ser producidos por distintos mecanismos explicados brevemente a continuación.

- **Sustitución:** Consiste en la sustitución de un ión por otro en la misma posición atómica de la estructura cristalina. Para lo anterior la valencia de los elementos involucrados debe ser igual o similar. Esta sustitución puede ser completa (cuando la sustitución puede ser en cualquier posición) o incompleta (cuando la sustitución no puede ser en cualquier proporción). Una serie de soluciones sólidas por sustitución ocurren en los minerales de silicato donde el Al^{3+} sustituye a Si^{4+} en sitios tetraédricos ($\text{CN} = 4$). Un ejemplo común de solución sólida por sustitución completa es la plagioclasia $\text{Na}^{1+}\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+}$.
- **Omisión:** Se desarrolla por la creación de una vacancia ocasionada por la ausencia de un ion en la estructura. Ocurre cuando un ion de carga más alta sustituye a un ion de carga más baja. Para mantener el equilibrio de carga, se reemplazarán dos de los iones de menor carga, pero el ion de mayor carga ocupará solo un sitio, por lo que el otro sitio quedará una vacancia. Un ejemplo de este tipo de solución sólida se encuentra en la variedad azul de microclina (KAlSi_3O_8), en la que un ion Pb^{2+} reemplaza a 2 iones K^{1+} . Uno de los sitios K es reemplazado por el Pb^{2+} y el otro sitio queda como vacancia [88].
- **Intersticial:** Ocurre cuando un ion ocupa un espacio libre. En este caso la solución sólida presenta un estado de desorden atómico que depende de la temperatura. La concentración de cada elemento contribuirá con las propiedades finales del material obtenido. Un ejemplo

de lo anterior resulta el sistema de solución sólida de Cu-C a través de una concentración diluida del elemento soluto en el elemento huésped, cuyo porcentaje atómico puede controlarse mediante la difusión térmica de los átomos de carbón en la estructura interatómica [89].

- **Isomorfismo:** Este fenómeno ocurre a partir de la presencia de distintos minerales con misma estructura cristalina y distinta composición química. Algunos ejemplos de compuestos que presentan este fenómeno cristalino son la forsterita Mg_2SiO_4 , la fayalita Fe_2SiO_4 y algunos otros compuestos olivinos $(Mg, Fe)_2SiO_4$ [90]. Este último grupo de materiales pertenece a la serie de las soluciones sólidas forsterita-fayalita con sistema cristalino ortorrómbico.

Termodinámica de formación

Una solución sólida también puede entenderse como una mezcla de fases presentes en un material cuando se encuentra en equilibrio termodinámico. Para que lo anterior ocurra se requiere disminuir la energía libre de Gibbs (ΔG) que se relaciona con la energía útil que posee un sistema para realizar un trabajo y determina si una reacción es espontánea en un sentido o en el sentido inverso. Resulta importante entender el proceso de formación de un material, ya que a través de ahí se entenderá la naturaleza de la fase cristalina. En general, todo proceso de formación de un material conlleva dos procesos termodinámicos: la entalpía y la entropía. A continuación, se explica brevemente cada una de ellas en relación al desarrollo de una solución sólida.

Entropía de formación

La entropía es una magnitud termodinámica que indica el grado de desorden molecular de un sistema, este desorden es alto cuando existe una mezcla mecánica (tipo de mezcla de dos o más materiales diferentes mezclados entre sí pero aparentemente visibles). En un modelo teórico de mezcla, que se compone de dos elementos (A y B) su entropía final S_A y S_B se relacionará con el trastorno estructural causado por las vibraciones térmicas de los átomos a temperatura finita. Lo anterior, causara que la entropía de la solución sólida sea mayor que la entropía de la mezcla mecánica (S), la cual viene dada como:

$$S = x_A S_A + x_B S_B \quad (A.1)$$

las soluciones tienen composiciones próximas a la relación atómica simple A-B, se puede dar otro tipo de orden atómico de largo alcance. El valor de la entropía de mezcla en estas estructuras es bajo, al aumentar la temperatura en la mezcla el grado de orden disminuye de forma que, por encima de cierta temperatura crítica, desaparece todo orden. Esta temperatura es mínima cuando la composición coincide con la ideal requerida para la formación de la super-red (máximo alcance de orden atómico en una fase cristalina).

En la figura A.1, se observa el comportamiento de las fracciones molares de los elementos presentes en la muestra con respecto a la entropía. El exceso de entropía (o entropía de mezclado ΔS_{mezcla}) se encuentra asociada con el número de formas equivalentes de átomos que pueden organizarse en una red. Es decir, que el desorden molecular dependerá de las configuraciones posibles existentes en el material lo cual se conoce como entropía configuracional.

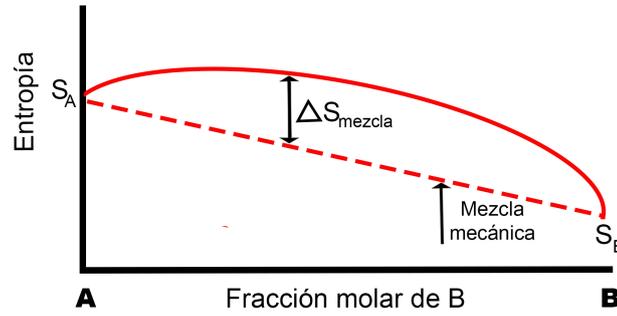


Figura A.1: Diagrama de entropía de una solución sólida compuesta por dos elementos

Esta entropía configuracional puede definirse a través de la ecuación [A.2](#)

$$S = S_{mezcla} = k_b \ln W \quad (\text{A.2})$$

en donde k_b es la constante de Boltzman ($1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$) y W es el número de configuraciones posibles.

Entalpía de formación

La entalpía de formación es la variación de entalpía de la reacción de formación de dicho compuesto (en condiciones de presión y temperatura controladas) a partir de las especies elementales que lo componen, en su forma más abundante. La variación de entalpía representa la cantidad de energía ganada o cedida por un sistema termodinámico. Es decir, es la proporción de energía que un sistema transfiere a su entorno. En una solución sólida la entalpía de los dos miembros finales del material (A y B), es igual a H_A y H_B respectivamente. Para una mezcla mecánica compuesta por estos dos miembros finales, la entalpía viene dada por la ecuación [A.3](#).

$$H = x_A H_A + x_B H_B \quad (\text{A.3})$$

Es importante mencionar que la temperatura en la cual el orden de largo alcance desaparece (temperatura crítica), aumenta siempre y cuando aumente la entalpía de mezcla. También es importante mencionar que un valor bajo de entalpía no representa necesariamente un desorden molecular a largo alcance, ya que también la entropía puede afectar la energía libre contenida en el material [\[91\]](#). Considerando que W es el número de configuraciones posibles, en una mezcla dicho valor se conoce como parámetro regular de interacción y su signo determina el signo de la entalpía de la mezcla. Se puede calcular a partir de la ecuación [A.4](#).

$$W = 2W_{AB} - W_{AA} - W_{BB} \quad (\text{A.4})$$

Un valor positivo de W indica que es energéticamente más favorable tener átomos vecinos AA y BB, en lugar de vecinos AB. Para maximizar la cantidad de átomos vecinos AA y BB, la solución sólida se mezcla en regiones ricas en A y ricas en B [\[92\]](#).

Un valor negativo de W indica que es energéticamente más favorable tener vecinos AB, en lugar de vecinos AA o BB. Para maximizar el número de vecinos AB, la solución sólida forma un compuesto ordenado.

El exceso de entalpía en relación con la mezcla mecánica se conoce como entalpía de mezcla (ΔH_{mezcla}), cuyo valor puede ser positivo, negativo, o cero ($\Delta H_{mezcla}=0$). Cuando lo último ocurre, entonces se dice que la solución es ideal. Por el contrario, cuando la entalpía de mezcla

adquiere un valor positivo o negativo ($\Delta H_{mezcla} \pm 0$) entonces la solución obtenida es no ideal. La figura detalla el comportamiento de un diagrama en relación con la fracción molar de los elementos presentes con la entalpía de la mezcla.

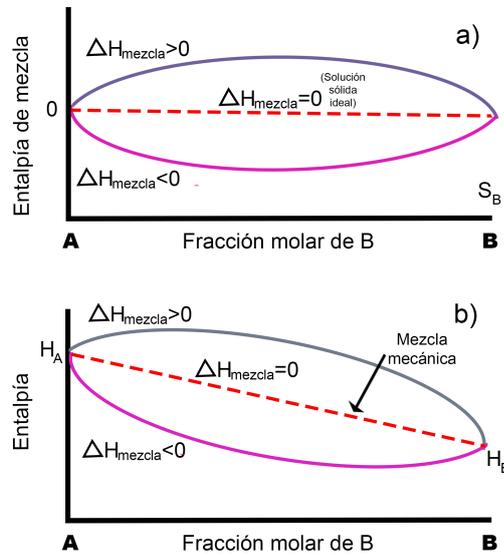


Figura A.2: Diagrama de entalpía de una solución sólida: a) en el caso ideal y b) en un caso no ideal.

Diagrama de fases

Las soluciones sólidas se componen de varios elementos con una composición determinada, en la que se considera una variación cuantitativa que sirve para determinar las propiedades finales del material y que es representado por un diagrama de fase. Lo anterior se refiere a un gráfico en cuyo eje vertical se mide la temperatura y en el eje horizontal se mide el porcentaje en peso de los elementos que forman la solución sólida. Dichas representaciones gráficas pueden realizarse con variación de temperaturas y presiones con la intención de analizar la composición química con respecto a las dos variables anteriores. Por otra parte, una fase es una porción homogénea de un sistema con características físicas y químicas uniformes, los límites de solubilidad es la concentración máxima de soluto en un anfitrión solución sólida en única fase. Una solución sólida contiene una única fase en condiciones estables de presión y temperatura.

Debido a que el desarrollo de las soluciones sólidas puede comprenderse de la formación a partir de dos elementos distintos (elemento A y elemento B), los diagramas de fases asociados son de tipo binario que a su vez se clasifican en dos: cuando la formación es completa y homogénea (**Solución total de fase sólida**) y cuando la formación es estratificada (**Solución parcial en fase sólida**). Cuando en un sistema no es posible cambiar la fase o las fases presentes a pesar de la variación de la temperatura, presión y/o composición, se asigna un número arbitrario que define los grados de libertad (L). La variable anterior se encuentra asociada con la cantidad de fases posibles en un sistema, dicha relación se conoce como regla de fases de Gibbs y se muestra en la ecuación [A.5](#).

$$F + L = C + 2 \tag{A.5}$$

en donde F es el número de fases, L los grados de libertad, C el número de componentes. El número 2 considera las variables que estimulan la variación de fases, en este caso la presión y la temperatura, si se considera a presión atmosférica entonces dicho término se reduce a 1.

En un diagrama de fases se pueden indentificar tres zonas principales: zonas bivariantes donde está presente una fase a presiones y temperaturas distintas, líneas univariantes en las que coexisten dos fases y para cada temperatura corresponde una presión determinada y los puntos invariantes en los que coexisten tres fases. La identificación de puntos invariantes puede ser de cuatro tipos principales: eutéctica, eutectoide, peritético y peritectoide. El diagrama de fases de soluciones sólidas puede contener puntos invariantes. Por lo anterior se realiza una breve descripción de cada uno de ellos a continuación.

-Punto eutéctico: En este punto el sólido no se obtiene por un proceso de nucleación y crecimiento, si no que el líquido se transforma en sólido, el cual se forma a una temperatura constante por lo que es llamado sólido eutéctico. La transformación de un líquido L con la composición eutéctica en dos fases sólidas (α y β) durante el enfriamiento es señalada a partir de la reacción señalada en [A.6](#).



-Punto eutectoide: Es el punto del diagrama de fases que se define por una temperatura y composición determinada, en el que una fase sólida puede descomponerse a su vez en dos subfases sólidas de composición diferente. La reacción que señala la transformación de un sólido γ con la composición eutectoide en dos fases sólidas durante el enfriamiento se muestra a continuación.



-Punto peritético: Este punto se define cuando la diferencia entre los puntos de fusión de las especies A y B que son susceptibles de formar un compuestos de adición entre sí, es muy grande. Lo anterior produce la aparición de punto peritético o fusión congruente. La transformación de un sólido β y un líquido en un sólido inicial α durante el enfriamiento se señala en la siguiente reacción.



En general, los diagramas de fase contribuyen a la predicción de la transformación resultante de un sistema que puede o no estar en equilibrio. Las soluciones sólidas requieren de la elaboración de un diagrama de fases correspondiente a su formación. Algunos de ellos se encuentran altamente desarrollados como son los casos de los sistemas cobre-plata y plomo-estaño los cuales corresponden a diagramas de fases eutécticos. Otro ejemplo corresponde al sistema cobre-zinc, cuyo diagrama de fases contiene punto invariantes y señala la presencia de seis diferentes soluciones sólidas: dos terminales y cuatro intermedias. El significado de cada clasificación se muestra a continuación.

A.2. Tipos de soluciones sólidas

Una solución sólida es considerada como una fase cristalina homogénea que contiene dos o más especies químicas. En esencia las soluciones sólidas pueden ser sustitucionales o intersticiales. Sin embargo, la posición atómica del elemento soluto indicará que tipo de solución sólida se formará. Ejemplos frecuentes de soluciones sólidas pueden incluir sales cristalizadas en una mezcla líquida, aleaciones metálicas y sólidos húmedos. En el caso de las aleaciones metálicas, se producen con frecuencia compuestos intermetálicos.

Es importante mencionar que un sistema de múltiples componentes puede considerarse como una solución en lugar de un compuesto, cuando la estructura cristalina del solvente permanece sin cambios mediante la adición de los solutos y cuando los componentes químicos

permanecen en una sola fase homogénea. A continuación se hace una breve descripción de cada uno de los tipos de soluciones sólidas.

Solución sólida terminal

Es una solución sólida que existe por encima del límite de composición indicado en un diagrama de fases binario. Suelen conformarse por dos elementos químicos que forman inicialmente aleaciones de alta pureza. Los datos de la literatura sobre la solubilidad terminal y su dependencia de la temperatura son controvertidos [93] ya que no existe un límite térmico fijado para su formación. Un ejemplo de lo anterior es expuesto a través de la formación de una solución sólida terminal de la forma $Ag_{1-\vartheta}Ge_{\vartheta}$, en la que el parámetro de red de una estructura cristalina en f. c. c. se expande con respecto a la concentración de Ag y a la aplicación de tratamientos térmicos cuya temperatura se posiciona entre 695–912 K [94]. Para determinación de la composición química de cada material, se utilizan diagramas de fases eutécticos, cuyo término hace referencia a mezcla de sustancias en proporciones tales que tienen un punto de fusión más bajo que el que poseen dichas sustancias por separado. Las soluciones sólidas terminales existen en tramos de composiciones próximas a las concentraciones extremas de diagrama de fases como ocurre en el sistema cobre-plata y plomo-estaño.

Solución sólida intermedia

Esta clasificación considera a una solución sólida o fase que tiene un intervalo de composición determinado y que no se extiende hasta que ninguno de sus componentes puros del sistema. Un ejemplo de ello son las soluciones sólidas creadas a partir de la pirita, pirota o magnetita, en el que las impurezas suelen ser oro (Ag) o cobre (Cu) como sucede en el caso de las soluciones intermedias creadas a partir del sistema Cu–Fe–S [95]. Sin embargo, su formación usualmente requiere altas temperaturas y presiones que son estimadas alrededor de $>700\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $>(50\text{ MPa})$ [96]. Es decir, que son probablemente metaestables a condiciones fisicoquímicas inusuales que involucran diversos parámetros y condiciones dependiendo de cada sistema. Las soluciones sólidas intermedias suelen emplearse como materiales en dispositivos electroquímicos.

Solución sólida intersticial

Solución sólida en la que átomos de soluto relativamente pequeños ocupan posiciones intersticiales entre los átomos disolventes de la red matriz. Los espacios vacíos de la estructura cristalina compuesta por los átomos solventes son ocupados por los átomos solutos. Por ejemplo, si se considera una estructura cúbica compacta la cual forma un vacío tetraédrico u octaédrico y un conjunto de átomos solvente que cristalizan en la misma fase, entonces puede ocupar tal vacío. La austenita es un ejemplo de solución sólida intersticial cuyo elemento soluto es el hierro y el elemento huésped es el carbón, el cual presenta una solubilidad máxima de alrededor del 2.08 % a 1148°C , que disminuye hasta el 0.8 % a 723°C . En este tipo de soluciones, si la interacción entre átomos intersticiales es negativa con respecto al coeficiente de solubilidad del elemento soluto se produce un orden de largo alcance en los sitios intersticiales a temperaturas inferiores a un cierto valor (dependiendo del elemento huésped) [97]. Por el contrario, la solubilidad disminuye debido a concentraciones más bajas. Tal es el comportamiento de las soluciones sólidas intersticiales de Au-Cu [98].

Solución sólida ordenada

Si los átomos del soluto ocupan ciertos sitios a largo alcance en la red del disolvente, se forma una solución sólida ordenada. Puede ocurrir solo a ciertas proporciones fijas de los átomos de soluto y solvente. A temperaturas elevadas en este tipo de soluciones sólidas los átomos

del soluto, son reemplazados en sus posiciones de equilibrio por algunos átomos del disolvente. Los cuales se encontrarán distribuidos prácticamente al azar y cada posición atómica será equivalente entre sí. La probabilidad de que una determinada posición en la red contenga un átomo A, será igual a la fracción x_A de átomos A en solución. Lo mismo para un átomo B, cuya fracción molar es x_B . La tendencia al ordenamiento atómico es una manifestación de un estado de equilibrio termodinámico en el sistema. Ejemplos de este tipo de soluciones sólidas son $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ [99], $KNb_xTa_{1-x}O_3$ [100], entre otros.

Solución sólida sustitucional

Una solución sólida sustitucional ocurre cuando los átomos de soluto reemplazan o sustituyen a los átomos de la red intersticial. La plata esterlina es uno de los muchos ejemplos de soluciones sólidas por sustitución. Es posible predecir si dos elementos formarán una solución sólida sustitucional a través de las reglas de Hume-Rothery [101], las cuales son las siguientes:

- **1.-Factor de tamaño** Los tamaños de los dos átomos deben ser similares (diferencia entre radios atómicos inferior al 15% . De lo contrario, un átomo no puede llenar fácilmente una posición destinada al otro átomo.
- **2.-Estructura cristalina:** Los dos átomos deben cristalizar en la misma fase. Si los dos átomos cristalizaran de diferentes maneras, la sustitución atómica de los elementos resulta complicada.
- **3.-Valencia:** Las valencias de los átomos deben de ser similares para evitar la pérdida de los electrones entre los elementos químicos participantes de tal forma que se propiciará la formación de compuestos y no de soluciones sólidas.
- **4.-Electronegatividad:** Las electronegatividades de los átomos del soluto y del solvente tienen que ser lo más parecidas posible. Mientras más parecidas sean, mayor es la probabilidad de formar la disolución sólida total. Si las electronegatividades difieren de manera significativa, se formará un compuesto intermetálico.

El sistema Cu-Ni constituyen un sistema de solución sólida que cumple con las reglas anteriores, ya que los radios atómicos para el cobre y el níquel son 0.128 y 0.125 nm respectivamente. Ambos tienen estructura cristalina FCC y sus electronegatividades son de 1.9 y 1.8. Además de que los estados de oxidación asociadas para cada uno son 1+ en el cobre y 2+ en el níquel.

A.3. Soluciones sólidas como materiales semiconductores

En los semiconductores la banda prohibida es relativamente pequeña en comparación con los materiales aislantes, por lo que un aumento de la temperatura es suficiente para llevar un cierto número de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Las soluciones sólidas toman una particular importancia en la ingeniería de materiales, ya que es posible ajustar las propiedades ópticas y eléctricas finales a partir de las proporciones relativas de los compuestos iniciales. Por ejemplo, el ajuste del E_g en la solución sólida obtenida a partir del Arsenuro de Indio (InAs) y Arsenuro de Galio (InAs) es estado intrínseco. Dentro de esta clasificación, el aprovechamiento de soluciones sólidas semiconductoras se destina en el empleo de dispositivos electrónicos y ópticos como lo son transistores, celdas solares, detectores de infrarrojos, diodos emisores de luz (LED) y láseres de semiconductores.

Las soluciones sólidas empleadas como materiales semiconductores en dispositivos fotovoltaicos comprenden distintas tecnologías que incluyen nanoestructuras, película delgada, recubrimientos, etc. En especial las soluciones sólidas nanoestructuradas utilizadas como materiales semiconductores puede ser clasificado en tres tipos: de orden binario, de orden terciario y de

orden cuaternario. En el primer grupo destaca el sistema $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ en donde la proporción de Si y Ge puede ajustarse selectivamente para modificar las propiedades optoelectrónicas [102]. En el segundo grupo las soluciones sólidas de orden ternario pueden desarrollarse a partir de un proceso de dopaje o a través de la combinación de dos compuestos binarios independientes. A su vez pueden subclasificarse en solución sólida II - VI (cationes del grupo IIB (Zn, Cd, Hg) y los aniones VIA (O, S, Se, Te)) y solución sólida III - V (elemento de la tabla periódica del grupo IIIA (Al, Ga, In) y elementos del grupo VA (N, P, As, Sb)). Las soluciones sólidas más representativas son $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$, $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. En el tercer grupo, las soluciones sólidas cuaternarias son desarrolladas a partir de dopaje o sustitución simultánea de cationes y aniones en el semiconductor binario inicial, los sistemas más comunes son los materiales nanoestructurados de ZnCdSSe , ZnCdSeTe , GaInAsSb , GaN-ZnO , GaP-ZnS , GaP-ZnSe y GaAs-ZnSe [103].

Las soluciones sólidas empleadas como materiales semiconductores desarrolladas a partir de tecnología de película delgada pueden ser elaboradas por varios mecanismos de deposición entre los que destacan el baño químico, el electrodeposito, la evaporación térmica, el método sucesivo de adsorción y reacción de capa iónica (SILAR), etc. Generalmente suelen ser calcogenuros de metales, debido a que resultan materiales prometedores para su rendimiento optoelectrónico.

Apéndice B

Manual de uso del equipo Rapid Thermal Annealing

Bajo fines demostrativos, se presenta el programa señalado en la figura **B.1** cuyo método de entrada del programa se describe en la presente sección a manera de ejemplo.

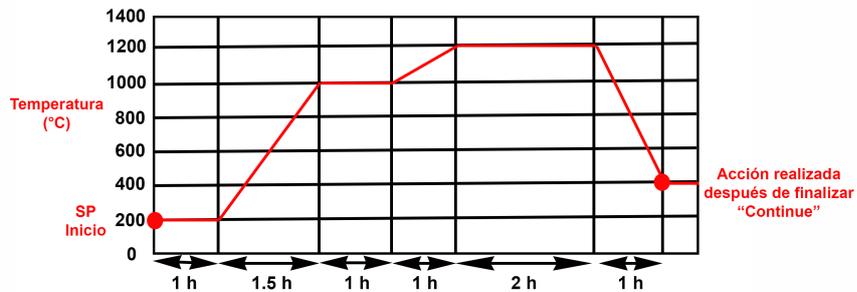


Figura B.1: Ejemplo de rampas de temperatura.

En la fig. **B.2** se muestra un diagrama de las partes que integran el controlador digital del equipo del Rapid Thermal Annealing.

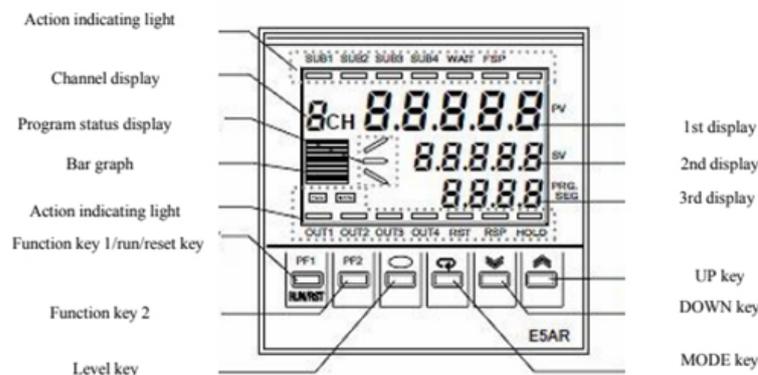


Figura B.2: Controlador digital utilizado para la programación de las rampas de temperatura del equipo Rapid Thermal Annealing.

Cómo ingresar el programa de temperatura:

Procedimiento de entrada del programa de temperatura.

- (1) Especifique un número de programa (PrGn en pantalla) con la tecla "PF2".
- (2) Cree un programa de temperatura.

Para ello siga los siguientes pasos:

1. Presione la tecla "Level Key" en la ventana inicial para transferir el control de "Operation Level" a "Program Setting Level". Especifique el número de programa "1" con "prgm: Edit program". (Se pueden crear hasta un máximo de 32 programas con un total de 256 pasos.)
2. Mantenga presionada la tecla "Mode Key" durante menos de un segundo y seleccione "s-no: number of segments". Presione la tecla "Up Key" y configure un número arbitrario de segmentos. El número de segmentos es "8" en el caso del ejemplo presente.
(Cabe mencionar que "Segment" es el número total de pasos del programa de temperatura.)
3. Presione la tecla "Mode Key", seleccione "s-no: number of segments" y presione la tecla "Up Key" para seleccionar "1" hasta llegar a "End".
4. Presione la tecla "Mode Key" y seleccione "sp:Segment target value". Presione la tecla "Up Key" para establecer el valor objetivo en "200.0". (Establezca la temperatura objetivo final real).
5. Presione la tecla "Mode Key" dos veces y seleccione "time: Segment time". Presione la tecla "Up Key" para establecer la hora en "1.00". (Ingrese el tiempo transcurrido objetivo real de cada paso). Presione la tecla "Mode Key" hasta mostrar la pantalla "Pr", pero no es necesario ingresar. La entrada será invalidada. El valor de entrada es 0.
(Cabe mencionar que la pantalla "Pr" puede variar al iniciar el aumento de temperatura. Por otro lado, si se establece el gradiente el valor de "Pr" será validado. En otro caso se considerará el tiempo establecido por defecto en el sistema.)
6. Presione la tecla "Mode Key" y seleccione "wait: Wait effective". hasta llegar a "Off".
7. Presione la tecla "Mode Key" 3 veces para regresar el control a "segn: Edit segment". El número de segmento automáticamente se convierte en "2".
(Repita este paso hasta el último el segmento 6 con el programa anterior)
8. Presione la tecla "Mode Key" y seleccione "sp: Segment target value". Presione la tecla "Up Key" para establecer el valor de temperatura objetivo en "800.0".
9. Presione la tecla "Mode Key" dos veces y seleccione "time: Segment time". Presione la tecla "Up Key" nuevamente para configurar la hora en "1.30".
10. Presione la tecla "Mode Key" y seleccione "wait: wait effective", hasta que aparezca en pantalla "Off"
11. Presione la tecla "Mode Key" tres veces para volver a "segn: Edit segment". El número de segmento se convierte automáticamente en "3". Cuando se completa la entrada de temperatura y el tiempo en el último segmento, la pantalla muestra "END", por lo que la entrada del programa de temperatura es terminado.

Bibliografía

- [1] R. D. Gould, S. Kasap, A. K. Ray, 28.3 Properties, Thin Films, Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, 2017.
- [2] P. K Nair, M. T. S. Nair, V. M. García O. L. Arenas Y Peña, A. Castillo, I. T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez and M. E. Rincón, Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 52, no. 3, pp. 313-344, April 1998.
- [3] J. Muth, A. Cai, A. Osinsky and H. O. Everitt, Optical properties of II-IV-N₂ semiconductors, *MRS Online Proceeding Library Archive* 831, January 2011.
- [4] Y. Wang, C. Zhou, M. Aline Elquist, A. Ghods, V. G. Saravade, N. Lu and I. Ferguson, A review of earth abundant ZnO-based materials for thermoelectric and photovoltaic applications, *Oxide-based Materials and Devices IX (Conference SPIE)*, vol. 10533, 2018.
- [5] La industria solar Fotovoltaica y Fototérmica en México, *Sistemas Fotovoltaicos*, Secretaría de Economía, Ciudad de México 2017.
- [6] A. Le Donne, V. Trifiletti and S. Binetti, New Earth-Abundant Thin Film Solar Cells Based on Chalcogenides, *Frontiers in Chemistry*, vol. 7, no. 297, April 2019.
- [7] V. Palekis, I. Khan, S. Collins, . An Hsu, S. Misra, M. A. Scarpulla, Y. Y. Zhang, D. L. Morel and C. Ferekides, Thin Film Solar Cells Based on n-type Polycrystalline CdTe Absorber, *IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC)*, 45th, June 2018.
- [8] J. Ramanujam, D. M. Bishop, T. K. Todorov, O. Gunawan, J. Rathc1 R. Nekoveid, E. Artegiandie and A. Romeo, Flexible CIGS, CdTe and a-Si:H based thin film solar cells: A review, *Progress in Materials Science*, vol. 110, May 2020.
- [9] D. Shi, Z. Guo and N. Bedford, 10.3.2.1.2 Amorphous Silicon Solar Cells, *Nanomaterials and Devices*, William Andrew Applied Science Publishers, pp. 276-277, 2015.
- [10] Arvind Shah, Chapter I-3-A Thin Film Silicon Solar Cells, *Fundamentals and Applications*, McEvoy's Handbook of Photovoltaics (Third Edition), Academic Press, pp. 235-307, 2018.
- [11] M. T. S. Nair and P. K. Nair, Simplified chemical deposition technique for good quality SnS thin films, *Semiconductor Science and Technology*, vol. 6, no. 2, pp. 132-134, 1991.
- [12] V. E. González-Flores, R. Neendoor-Mohan, R. Ballinas-Morales, M. T. S. Nair and P. K. Nair, Thin film solar cells of chemically deposited SnS of cubic and orthorhombic structures, *Thin Solid Films*, vol. 672, no. 28, pp. 62-65, February 2019.
- [13] K. Reddy, N. Devika and M. Gopal, Review on Tin (II) Sulfide (SnS) Material: Synthesis, Properties and Applications, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 40, no.6, pp. 359-398, August 2015.
- [14] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee and S. Das, Fabrication and optical properties of SnS thin films by SILAR method, *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 20, pp. 6436-6440, April 2008.

-
- [15] M. M. Kamel and M. M. Mohamed, Electrochemical deposition and characterization of SnS thin films, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, no. 4, pp. 683-688, April 2019.
- [16] E. Turan, M. Kul, A. S. Aybek and M. Zor, Structural and optical properties of SnS semiconductor films produced by chemical bath deposition, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 24, pp. 243-247, December 2009.
- [17] L. S. Price, I. P. Parkin, M. N. Field, A. M. E. Hardy, R. J. H. Clark, T. G. Hibbert and K. C. Molloy, Deposition of SnS Thin Films from Sn(II) Thioamidate Precursors, *J. Mater. Chem.* vol. 10, pp. 527–530, September 2010.
- [18] M. Ristov, G. Sinadinovski, M. Mitreski and M. Ristova, Photovoltaic cells based on chemically deposited p-type SnS, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 69, no. 1, pp. 17–2. August 2001.
- [19] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver and A. Ortiz, Fabrication of SnS₂/SnS Heterojunction Thin Film Diodes by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, *Thin Solid Films*, vol. 480, pp. 452–456, February 2015.
- [20] D. Avellaneda, G. Delgado, M. T. S. Nair, P. K. Nair, Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaics cells, *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 5771-5776, 2007.
- [21] P. Sinsersuksakul, L. Sun, S.W. Lee, H. H. Park, S. B. Kim, C. Yang and R. G. Gordon, Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells, *Advanced Energy Materials* vol. 15 no. 4, 2014.
- [22] V. E. González-Flores, M. T. S. Nair and P. K. Nair, Thermal stability of ‘metastable’ cubic tin sulfide and its relevance to applications, *Semiconductor Science and Technology*, vol. 33, no.7, July 2018.
- [23] E. Barrios-Salgado, L. A. Rodríguez-Guadarrama, A. R. Garcia-Angelmo J. Campos-Álvarez, M. T. S. Nair, P. K. Nair, Large cubic tin sulfide – tin selenide thin film stacks for energy conversion, vol. 16, July 2016.
- [24] P. Pramanik and S. Bhattacharya, A chemical method for the deposition of tin(II) selenide thin films, *Journal of Materials Science Letters*, vol. 7, pp. 1305-1306, December 1988.
- [25] Z. Zainal, N. Saravanan, K. Anuar, M.Z. Hussein and W. M. M. Yunus, Chemical bath deposition of tin selenide thin films, *Materials Science and Engineering*, vol. 107, pp. 181-185, March 2004.
- [26] H. Y. He, Optical and Electrical Properties of Undoped and Bi-Doped n-SnSe Films Deposited by Chemical Bath Deposition, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, vol. 10, no. 3, pp. 338-344, June 2015.
- [27] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja and M. Jayachandran, Materials properties of electrodeposited SnS_{0.5}Se_{0.5} films and characterization of photoelectrochemical solar cells, *Materials Research Bulletin*, vol. 38, pp. 899-908, January 2003.
- [28] K. R. Murali and J. Mater, Optical properties of pulse plated SnSe films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, pp. 2374-2378, March 2014.
- [29] V. Dhanasekaran, J. Jung, K. K. Lee, T. Mahalingam, Comparison studies on electrodeposited CdSe, SnSe and Cd_xSn_{1-x}Se thin films, *Ionics*, vol. 21, no. 4, pp. 1187-1192, September 2015.
- [30] N. D. Boscher, C. J. Carmalt, R. G. Palgrave and I. P. Parkin, Atmospheric pressure chemical vapour deposition of SnSe and SnSe₂ thin films on glass, *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 15, pp. 4750-4757, March 2006.
-

-
- [31] I. S. Chuprakov, K. H. Dahmen, J. J. Schneider and J. Hagen, CVD of binary metal chalcogenide films using the single source precursors $((\text{SiMe}_3)\text{CH})\text{SnE})_2$ ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$), *Chemistry of Materials*, vol. 10, pp. 3467-3470, October 1998.
- [32] R. Mariappan, M. Ragavendar and G. Gowrisankar, Growth and characterization of SnSe thin films prepared by spray pyrolysis technique, *Chalcogenide Letters*, vol. 7, no. 3, pp. 211-216, March 2010.
- [33] M. R. Fadavieslam and M. M. B. Mohagheghi, Spray pyrolysis of tin selenide thin-film semiconductors: the effect of selenium concentration on the properties of the thin films, *Journal of Semiconductors*, vol. 34, no. 8, pp. 082001, October 2013.
- [34] S. Anwar, S. Gowthamaraju, B. K. Mishra and S. K. Singh, Spray pyrolysis deposited tin selenide thin films for thermoelectric applications, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 153, pp. 236-242, March 2015.
- [35] J. P. Singh and R. K. Bedi, FTO/SnSe Heterojunction for Photovoltaic Conversion, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 29, no. 5, May 1990.
- [36] M. A. Franzman, C. W. Sclenker, M. E. Thompson and R. L. Brutchey, Solution-phase synthesis of SnSe nanocrystals for use in solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 12, pp. 4060, April 2010.
- [37] S. Liu, X. Guo, M. Li, W.H. Zhang, X. Liu and C. Li, Solution-phase synthesis and characterization of single-crystalline SnSe nanowires, *Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 50, no. 9, pp. 12050, October 2011.
- [38] N. R. Mathews, Electrodeposited tin selenide thin films for photovoltaic applications, *Solar Energy*, vol. 86, no. 4, pp. 1010-1016, April 2012.
- [39] D. V. Shinde, S. K. Min, M. M. Sung, N. K. Shrestha, R. S. Mane and S. H. Han, Photovoltaic Properties of Nanocrystalline SnSe-CdS, *Materials Letters*, vol. 115, no. 244, July 2014.
- [40] N. E. Makori, I. A. Amatalo, P. M. Karimi and W. K. Njoroge, Characterization of SnSe-CdO: Sn PN Junction for Solar Cell Applications, *International Journal of Energy Engineering*, vol. 5, no. 1, pp. 1-4, May 2015.
- [41] J. Y. Harbec and S. Jandl, Infrared spectra of $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ solid solutions, *Physical Review B*, vol. 25, no. 10, pp. 6126-6129, May 1982.
- [42] Q. Zhang, E. K. Chere, J. Sun, F. Cao, K. Dahal, S. Chen, G. Chen and Z. Ren, Studies on thermoelectric properties of n-type polycrystalline $\text{SnSe}_{1-x}\text{S}_x$ by iodine doping *Adv. Energy Mater.*, vol. 12, no. 5, April 2015.
- [43] Ju H., Kim M., Park D. and Kim J., A strategy for low thermal conductivity and enhanced thermoelectric performance in SnSe: porous $\text{SnSe}_{1-x}\text{S}_x$ nanosheets, *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 7, March 2017.
- [44] Z. L. Asfandiyar, F. H. Sun, H. Tang, J. F. v and J. F. Li, Enhanced thermoelectric properties of p-type $\text{SnS}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$ solid solution doped with Ag, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 745, no. 15, pp. 172-178, May 2018.
- [45] A. Ektarawong and B. Alling, Stability of $\text{SnSe}_{1-x}\text{S}_x$ solid solutions revealed by first-principles cluster expansion, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 30., no. 29, June 2018.
- [46] E. Barrios-Salgado, D. E. Lara-Llenderal, M. T. S. Nair and P. K. Nair, Thin film thermoelectric elements of p-n tin chalcogenides from chemically deposited SnS-SnSe stacks of cubic crystalline structure, *Semiconductor Science and Technology*, vol. 35, No. 4, March 2020.

-
- [47] T. D. Lee and A. U. Ebong, A review of thin film solar cell technologies and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 70, pp. 1286-1297, April 2017.
- [48] E. Barrios-Salgado, M. T. S. Nair and P. K. Nair., Chemically Deposited SnSe Thin Films: Thermal Stability and Solar Cell Application, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 8, no. 3, pp. 169-175, June 2014.
- [49] E. Barrios-Salgado, L. A. Rodríguez-Guadarrama, M. L. Ramón-García, L. Guerrero-Martínez, M. T. S. Nair and P. K. Nair, Thin film solar cells of cubic structured SnS-SnSe, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, vol. 214, pp. 1-7, July 2017.
- [50] K. Bindu, M. T. S. Nair and P. K. Nair, Chemically deposited Se thin films and their use as planar source of selenium for the formation of metal selenide layer, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 153, No. 7, pp. 526-534, May 2006.
- [51] M. Dongol, A. El-Denglawey, M. S. Abd-El-Sadek and I. S. Yahia, Thermal annealing effect on the structural and the optical properties of Nano CdTe films, *Optik*, vol. 126. No. 14, pp. 1352-1357, July 2015.
- [52] Y. Iguchi, K. Inoue, T. Sugiyama and H. Yanagi, Single-Crystal Growth of Cl-Doped n-Type SnS Using SnCl₂ Self-Flux, *Inorganic Chemistry*, vol. 12, no. 57, pp. 6769-6772, June 2018.
- [53] G. Jeonga, J. Kim, O. Gunawan, S. R. Paea, S. H. Kim, J. Y. Song and Y. S. Lee and B. Shin, Preparation of single-phase SnSe thin-films and modification of electrical properties via stoichiometry control for photovoltaic application, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 722. no. 25, pp. 474-481, October 2017.
- [54] P. K. Nair, A. K. Martínéz, A. R. García-Angelmo, E. Barrios-Salgado and M. T. S. Nair, Thermoelectric prospects of chemically deposited PbSe and SnSe thin films, *Semiconductor Science and Technology*, vol. 33, no. 3, March 2018.
- [55] A. R. García-Angelmo, M. T. S. Nair and P. K. Nair, Evolution of crystalline structure in SnS thin films prepared by chemical deposition, *Solid State Sciences*, vol. 30, no. 9, pp. 26—35, February 2014.
- [56] C. A. Meza Avendaño, M. Courel, J. Pantoja Enríquez, R. Castañeda Valderrama, A. Martínez Ayala, I. Montoya De Los Santos and J. A. Borrego Pérez, Formation of SnS-Se thin films by heat treatment of SnS thin films in S/Se atmosphere, *Materials Research Express*, vol. 6, no. 7, April 2019.
- [57] W. W. Coblenz, *Various Photo-electrical Investigations*, Government Printing Office, 1922 U. S.
- [58] M. A. Butler and D. S. Ginley, Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 125, no. 2. pp. 228-232 , 1978.
- [59] D. Avellaneda, M. T. S. Nair and P. K. Nair, Cu₂SnS₃ and Cu₄SnS₄ Thin Films Via Chemical Deposition for Photovoltaic Application, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, pp. 346-352, March 2010.
- [60] Ma. Luisa Ramón García, *Introducción al Método Rietveld Centro de Investigación en Energía (UNAM)*, Septiembre 2007.
- [61] M. Lusi, *Engineering Crystal Properties through Solid Solutions*, *Crystal Growth & Design*, vol. 18, no.6, pp. 3704-3712, April 2018.
- [62] Unión Internacional de Cristalografía (IUCr), *Tablas Internacionales de Cristalografía vol. A: Simetría de los grupos espaciales*, ISBN 0-7923-6590-9, April 2005.
-

-
- [63] A Reader's Guide to the Diagrams and Tables, Space Group Notation. Orthorhombic Structure. Recuperado: 15/05/2020. URL: <http://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/misc/guide.htm>
- [64] Arnold H., Transformations of the coordinate system (unit-cell transformations)". International Tables for Crystallography. vol. A. pp. 78–85, April 2006.
- [65] International Centre for Diffraction Data, The Hanawalt Awards. Recuperado: 8/05/2020. URL: <http://www.icdd.com/hanawalt/>.
- [66] I. P. Zibrov and V. P. Filonenko, Heavily Boron Doped Diamond Powder: Synthesis and Rietveld Refinement, Crystals Edit. MDPI, vol. 8, no. 8, pp. 43-49, July 2018.
- [67] A. Altomare, F. Capitelli, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni and R. Rizzi. The Rietveld Refinement in the EXPO Software: A Powerful Tool at the End of the Elaborate Crystal Structure Solution Pathway, Crystals, Vol. 8, No. 203, pp 12-23, May 2018.
- [68] S. Jayswal and R, S. Moirangthem, Construction of a solar spectrum active SnS/ZnO p–n heterojunction as a highly efficient photocatalyst: the effect of the sensitization process on its performance, New Journal of Chemistry, vol. 16, October 2018.
- [69] K. Ramanathan, J. Mann, S. Glynn, S. Christensen, J. Pankow, J. Li, and R. Noufi, A comparative study of Zn(O,S) buffer layers and CIGS solar cells, IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 38th June 2012.
- [70] A. D. Adewoyin, M. A. Olopade and M. A. C. Chendo, A comparative study of the effect of transparent conducting oxides on the performance of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell, Journal of Comput Electronics, vol. 17, no. 1, pp. 361-372, November 2017
- [71] T. Kambel, Y. Fukada, J. Kano, T. Nagata, H. Okazaki, T. Yokoya, S. Wakimoto, K. Kakurai and N. Ikeda, Magnetoelectric Effect Driven by Magnetic Domain Modification in LuFe₂O₄, Physical Review Letters, vol. 111, no. 110, February 2013.
- [72] B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis and D. P. Birnie, III, Evaluation of the Tauc Method for Optical Absorption Edge Determination: ZnO Thin Films as a Model System, Physica Status Solidi B, vol. 8, no. 252, pp. 1700-1710, March 2015.
- [73] S. Benabbas, Z. Rouabah, H. Heriche and N. Chelali, A numerical study of high efficiency ultra-thin CdS/CIGS solar cells, African Journal of Science, Technology, Innovation and Development, vol. 8, no. 4, pp. 340-346, October 2016.
- [74] A. Verma and P. Asthana, Modeling of Thin Film Solar Photovoltaic Based on ZnO/SnS Oxide-Absorber Substrate Configuration, International Journal of Engineering Research and Applications, vol. 6, no.4, pp. 12-18, June 2014.
- [75] J. Wang, S. Zhang, J. You, H. Yan, Z. Li, X. Jing and M. Zhang, ZnO nanostructured microspheres and grown structures by thermal treatment, Bulletin of Materials Science, vol 31, pp. 597-601, October 2008.
- [76] L. Alekksandrov (1984) Growth of Crystalline Semiconductor Materials on Crystal Surfaces. Edit. Thin Films Science and Technology. Chapter 4, pp. 178. Oxide Photovoltaic Devices (thesis), Source: Masters Abstracts International, Vol. 51-01.
- [77] B. Ofuonye, J. Lee, M. Yan, C. Sun, J.-M. Zuo and I. Adesida, Electrical and microstructural properties of thermally annealed Ni/Au and Ni/Pt/Au Schottky contacts on Al-GaN/GaN, Heterostructures, vol. 29, no. 10, July 2014.
- [78] M. Tao, D. Udeshi, S. Agarwal, E. Maldonado and W. P. Kirk, Negative Schottky barrier between titanium and n-type Si() for low-resistance ohmic contacts. Solid-State Electronics vol. 48, no. 12, pp. 2347–2349, December 2014.

-
- [79] A. M. Dos-Santos, D. Beliaev, L. M. R. Scolfaro and J. R. Leite, Quasi-Fermi Levels, Chemical and Electric Potential Profiles of a Semiconductor Under Illumination, *Brazilian Journal of Physics* vol. 29, no. 4, February 1999.
- [80] P. V. Education, 2019. Tasa de generación. Consultado: 21 de marzo 2020. URL: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junctions/generation-rate>.
- [81] Shafarman W., Alternative buffer layer development in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells, University of Delaware: Department of Materials Science and Engineering, 2017.
- [82] Efecto de la Resistencias Parasitarias. Recuperado de <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/4-operaci%C3%B3n-de-c%C3%A9lula-solar/efecto-de-la-resistencias-parasitarias> el día 18/07/2020
- [83] D. Shaw, Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Diffusion in Semiconductors, August 2017.
- [84] R. Hoenig, M. Duerrschabel, W. Mierloc, Z. Aabdin, J.g Bernhard, J. Biskupek, O. Eibl, U. Kaiser, J. Wilde, F. Clementa and D. Biroa, The Nature of Screen Printed Front Side Silver Contacts - Results of the Project MikroSol, vol. 2013, pp. 27-36, 2013.
- [85] P. J. Verlinden, Chapter ID-3 - High-Efficiency Back-Contact Silicon Solar Cells for One-Sun and Concentrator Applications, Practical Handbook of Photovoltaics (Second Edition), Academic Press, pp. 449-475, 2012.
- [86] V. E. González-Flores, R. Neendoor-Mohan, R. Ballinas-Morales, M. T. S. Nair and P. K. Nair, Thin film solar cells of chemically deposited SnS of cubic and orthorhombic structures, *Thin Solid Films*, vol. 672, pp. 62-65, February 2019.
- [87] Joginder Singh Galsin, Defects in Crystalline Solids, *Solid State Physics*, Chapter 23, pages 513-537.
- [88] S. K. Haldar, Josip Tišljarić, in *Introduction to Mineralogy and Petrology*, Basic Mineralogy, 2014.
- [89] D. E. Ellis, S. Dorfman, D. Fuks, R. Evenhaim and K. C. Mundimí, Embedded Cluster and Supercell Study of the Structure of the Interstitial Cu-C Solid Solutions, *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 70, No. 4, pp. 1085-1092, May 1998.
- [90] S. C. Tarantino, M. A. Carpenter and M. C. Domeneghetti, Strain and local heterogeneity in the forsterite–fayalite solid solution, *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 30, pp. 495-502, October 2003.
- [91] J. Gónzales-López, R. Grau-Crespo, S. Ruiz-Hernández, A. Jiménez, N. De Leeuw, A. Fernández-González, Determinación de las Propiedades Termodinámicas de la Solución Sólida (Ca,Co)CO₃ por DFT, *revista de la sociedad española de mineralogía*, no. 20, pp. 67-68, Julio 2015.
- [92] University of Cambridge. Thermodynamics of solid solution, Entropy and Enthalpy. Consultado el 30/10/2020. Disponible en: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/solid-solutions/thermodynamics.php>
- [93] E. A. Owen and V. W. Rowlands, Solubility of certain elements in copper and in silver, *Journal of the Institute of Metals*, vol. 66, pp. 361-378, 1940.
- [94] A. Filipponi, V. M. Giordano and M. Malvestuto, Lattice Expansion and Ge Solubility in the Ag_{1-g}Ge_g Terminal Solid Solution, *Physica Status Solidi (b)*, vol. 234, no. 2, pp. 496–505, 2002.
- [95] P. J. Jugo, P. A. Candela and P.M. Piccoli, Magmatic sulfides and Au:Cu ratios in porphyry deposits: an experimental study of copper and gold partitioning at 850 ° C, 100 MPa in a
-

-
- haplogranitic melt–pyrrhotite–intermediate solid solution–gold metal assemblage, at gas saturation, *Lithos*, vol. 46, no. 3, pp. 573-589, March 1999.
- [96] K. J. Fraley and M. R. Frank, Gold Solubilities in Bornite, Intermediate Solid Solution, and Pyrrhotite at 500 to 700 °C and 100 MPa, *Economic Geology*, vol. 109, no. 2, pp. 407-418, December 2013.
- [97] S. I. Masharov and G. S. Masharov, Solubility of Substitutional Impurities in Interstitial Solid Solutions, *Russian Physics Journal*, vol. 45, no. 10, pp. 942-946, October 2002.
- [98] L. A. Bol'shov, Interatomic interaction in solid solutions of gold in copper, *The Physics of Metals and Metallography*, vol. 102, no. 4, pp. 347-351, October 2006.
- [99] Q. Yuan, Q. Liu, W.-G. Song, W. Feng, W.-L. Pu, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang and C-H. Yan, Ordered Mesoporous $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ Solid Solutions with Crystalline Walls, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 4, pp. 53-63, May 2007.
- [100] V. S. Vikhnin, R. I. Eglitis, P. A. Markovin and G. Borstel, Self-Ordered Second-Component Nb Clusters in $KNb_xTa_{1-x}O_3$ Solid Solutions and Their Physical Properties, *Physica Status Solidi (b)*, vol. 212, no. 1, pp. 53-63, March 1999.
- [101] Askeland, D. R. *Ciencia e Ingenieria de los materiales*. En D. R. Askeland, *Ciencia e Ingenieria de los materiales* (pág. 230). México: International Thomson editores, 1998.
- [102] K. Toshikiyo, M. Tokunaga and S. Takeoka, Electron spin resonance study of defects in $Si_{1-x}Ge_x$ alloy nanocrystals embedded in SiO_2 matrices: Mechanism of luminescence quenching, *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no 9, February 2001.
- [103] B. Liu, J. Li, W. Yang, X. Zhang, X. Jiang and Yoshio Bando, Semiconductor Solid-Solution Nanostructures: Synthesis, Property Tailoring, and Applications, *Small*, vol. 45, no. 13, pp. 1-21, September 2017.
- electric Properties in Mn-Modified $(1-x)BiFeO_3-xBaTiO_3$ Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 25823, pp. 2957–2961, 2009.