



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

CELDA SOLARES DE PELÍCULAS DELGADAS DE SELENUROS DE METALES POR DEPÓSITO  
QUÍMICO

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

PRESENTA:  
ENUE BARRIOS SALGADO

TUTOR PRINCIPAL  
DRA.SANTHAMMA NAIR MAILEPPALLIL T., INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES-UNAM  
COMITÉ TUTOR  
DR. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHAN PANKAJAKSHY, INSTITUTO DE ENERGÍAS  
RENOVABLES-UNAM  
DR. AARÓN SÁNCHEZ JUÁREZ, INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES-UNAM  
DRA. MA. ELENA NICHÓ DÍAZ, CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS  
APLICADAS-UAEM  
DRA. MÉRIDA SOTELO LERMA, INGENIERÍA-INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES  
UNIVERSIDAD DE SONORA

TEMIXCO, MORELOS. MAYO 2014



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. AARÓN SÁNCHEZ JUÁREZ  
Secretario: DRA. SANTHAMMA NAIR MAILEPPALLIL THANKAMMA  
Vocal: DRA. MA. ELENA NICHÓ DÍAZ  
1er. Suplente: DR. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHAN PANKAJAKSHY  
2do. Suplente: DRA. MÉRIDA SOTELO LERMA

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: IER-UNAM, TEMIXCO, MORELOS

**TUTOR DE TESIS:**

DRA. SANTHAMMA NAIR MAILEPPALLIL THANKAMMA

-----  
**FIRMA**

# Dedicatorias

A mi princesa hermosa Giovanna Pérez Barrios, la luz de mi vida y a mi esposo Juan Pablo Pérez Orozco por todo su apoyo.

A mis padres, especialmente a mi mamá por todo su apoyo para cuidar con mucho amor a mi princesa.

Facunda Salgado Millán

Víctor Barrios Millán

Por su amor y la confianza que siempre me han brindado.

# Agradecimientos

Agradezco de una manera muy especial a mi asesora: **Dra. Santhamma Nair Maileppallil T.** por su infinito apoyo, confianza y la paciencia que me brindó durante la realización de esta Tesis, por todos sus consejos y enseñanzas que me han permitido crecer como persona. También agradezco enormemente al **Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan P.**, por sus enseñanzas académicas y sus valiosas sugerencias, por la paciencia y dedicación con que revisó mi trabajo. Así mismo, agradezco también a los demás miembros del jurado: **Dra. Ma. Elena Nicho Díaz, Dra. Mérida Sotelo Lerma y Dr. Aaron Sánchez Juárez**, por el tiempo dedicado durante la revisión de esta tesis, así como por sus valiosas sugerencias y comentarios permitiendo mejorar el trabajo presentado.

Agradezco al **Ing. Oscar Gómez-Daza** por el apoyo en el laboratorio químico y con el equipo de evaporación, al **M.C. José Campos Álvarez** y al **Ing. Rogelio Morán Elvira** por las mediciones de EDX y FESEM, a la **M. C. Ma. Luisa Ramón** y a la **Dra. Patricia Altuzar Coello** por las mediciones de rayos-X, a **Margarita María Anita Pedraza Vargas** por la asistencia en cómputo.

A mis compañeros y amigos: **Ana Rosa, Rogelio, Jesús, Giovanni, José, Román y David** por su apoyo en el laboratorio.

Al **Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM)**, por todas las facilidades brindadas en el uso de sus instalaciones en general, para la realización de este trabajo de tesis. Agradezco el apoyo y las facilidades recibidas por la **Coordinación de Posgrado en Ingeniería** de la UNAM y a la **Coordinación de Docencia** del IER-UNAM. A **Cristina Brito, Norma Becerril, Lourdes Araujo y a Miguel A. Chávez** por el apoyo en los trámites administrativos. Al **CONACyT** por la beca de doctorado, con número **212808** y **LIFYCS 123112**, al **PAPIIT-UNAM**, por los apoyos otorgados mediante los proyectos **IN117912, IT112511** y a la **UNAM** por el apoyo para la asistencia a un congreso.

Índice	Pág.
<b>Introducción</b> .....	xv
<b>Resumen</b> .....	xix
<b>Abstract</b> .....	xxii

## Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Introducción.....	1
1.2 Conversión fotovoltaica.....	2
1.3 Celdas solares y sus características principales.....	3
1.4 Estado del arte de celdas solares en película delgada.....	7
1.4.1 Celdas solares de Si.....	7
1.4.2 Celdas solares de CIGSe y CdTe.....	7
1.4.3 Celdas solares en película de CZTSS.....	8
1.5 Selenuros de metales como potencial absorbedores.....	10
1.5.1 PbSe como material absorbedor.....	10
1.5.2 SnSe como material absorbedor.....	12
1.5.3 CZTSe como material absorbedor.....	13
1.6 Celdas solares desarrolladas en el DMS IER-UNAM.....	14

## Capítulo 2. Desarrollo y Caracterización de Películas Delgadas de Selenuros de PbSe y SnSe

2.1 Introducción.....	18
2.2 Materiales empleados en el depósito químico de las películas delgadas de PbSe y SnSe.....	19
2.3 Procedimientos del depósito y caracterización de las películas delgadas.....	22
2.3.1 Depósito de Películas delgadas de PbSe .....	22
2.3.2 Depósito de Películas delgadas de SnSe .....	24
2.3.3 Tratamiento térmico.....	26
2.3.4 Espesor.....	26
2.3.5 Caracterización.....	27
2.4 Resultados y Discusiones .....	28
2.4.1 Películas delgadas de PbSe .....	28

2.4.2 Películas delgadas de SnSe por depósito químico .....	41
2.4.3 Películas delgadas de SnSe por evaporación térmica.....	59

### **Capítulo 3. Películas Delgadas de CZTSe**

3.1 Introducción.....	64
3.2 Detalles experimentales.....	64
3.2.1 Materiales empleados.....	64
3.2.2 Desarrollo de películas delgadas de CZTSe .....	65
3.2.3 Caracterización.....	67
3.3 Resultados y discusión .....	68
3.4 Conclusiones.....	78

### **Capítulo 4. Celdas Solares con Películas Delgadas de PbSe**

4.1 Materiales empleados .....	80
4.2 Depósito químico de películas delgadas de CdS .....	81
4.3 Celdas solares con películas delgadas de PbSe como capa p+ en estructuras de TEC-15/CdS/Sb <sub>2</sub> (S,Se) <sub>3</sub> .....	81
4.3.1 Caracterización.....	85
4.3.2 Efecto de la incorporación de las películas delgadas de PbSe (SU) en función del espesor sobre las estructuras fotovoltaicas TCO/CdS/Sb <sub>2</sub> (S,Se) <sub>3</sub> .....	86
4.3.3 Efecto de la incorporación de las películas delgadas de PbSe(SS) y PbSe(SU) en celdas solares del tipo: TEC-15/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /PbSe-C-Ag.....	92
4.3.4 Conclusiones .....	109

### **Capítulo 5. Celdas Solares con Películas Delgadas de Selenuros de Estaño.**

5.1 Introducción .....	111
5.2 Desarrollo de celdas solares .....	112
5.2.1 Materiales empleados .....	112

5.2.2 Depósito de las celdas solares .....	113
5.2.3 Caracterización.....	114
5.3 Resultados y discusión .....	115
5.3.1 Celdas solares con películas delgadas de SnSe .....	115
5.3.2 Celdas solares con películas delgadas de CZTSe.....	121
5.4 Conclusiones .....	122
<b>Conclusiones generales y trabajo futuro.....</b>	<b>124</b>
<b>Publicaciones y congresos.....</b>	<b>128</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>129</b>
<b>Anexo A. Semiconductores y ecuaciones básicas.....</b>	<b>144</b>
<b>Anexo B. Tabla de referencias CZTSS.....</b>	<b>149</b>



## Índice de figuras

Fig.		Pág.
1.1	Diagrama de bandas de energía de una heterounión p-n formada por dos semiconductores con distinta " $E_g$ " antes de la unión.	3
1.2	Curva característica y circuito equivalente de una celda solar bajo iluminación [6]	5
1.3	Evolución de la eficiencia récord para las celdas solares basadas en CZTSS. Ver anexo 2 la Tabla para las referencias.	9
2.1	Duración de depósito (min) vs Temperatura de depósito ( $^{\circ}\text{C}$ ) para las películas delgadas de PbSe(SU) de 250 y 350 nm de espesor.	30
2.2	DRX ( $2.5^{\circ}$ ) de las películas delgadas de PbSe(SU) con diferentes espesores depositadas a $30^{\circ}\text{C}$ . Insertada es una tabla con tamaño promedio del cristal y TC para el plano (111).	32
2.3	DRX ( $\delta=2.5^{\circ}$ ) de las películas delgadas de PbSe (SU) con diferentes espesores depositadas a $40, 50$ y $60^{\circ}\text{C}$ . Insertada es una tabla con tamaño promedio del cristal y coeficiente de textura para el plano (111).	33
2.4	DRX ( $\delta=1.5^{\circ}$ ) de las películas delgadas de PbSe (150 nm) depositadas vía SS y SU sobre una película delegada de ZnS	34
2.5	Figura 2.5 a) Transmitancia (T) y reflectancia (R) de las películas delgadas de PbSe con espesores de 250 y 350 nm depositadas a $30^{\circ}\text{C}$ . b) Coeficiente de absorción óptico de las películas delgadas de PbSe de diferentes espesores depositadas a $30^{\circ}\text{C}$ , e insertada curvas de $E_g$ vs $(\alpha h\nu)^{2/3}$ .	35

2.6	Coefficiente de absorción óptico de las películas delgadas de PbSe(SU) con espesores de 250 y 350 nm depositadas a 40, 50 y 60 °C.	37
2.7	Espectros ópticos de transmitancia (T) y reflectancia (R) para las películas delgadas de PbSe con espesor de 150 nm depositadas vía SS y SU	38
2.8	Coefficiente de absorción óptico ( $\alpha$ ) de las películas delgadas de PbSe (SU, SS), con espesor de 150 nm. Insertada es el análisis de $E_g$ para estas películas	38
2.9	a) Conductividad eléctrica de las películas delgadas de PbSe (SU) con espesores de 250 y 350 nm depositadas a 30 °C y b) Conductividad de las películas delgadas de PbSe con espesores de 250 y 350 nm depositadas de 30 a 60 °C	39
2.10	Conductividad es oscuridad e iluminación de las películas delgadas de PbSe (SU,SS) de 150 nm de espesor	40
2.11	DRX de los sustratos tratados en una solución de Na <sub>2</sub> S 0.03 M a temperatura ambiente durante 18 h	42
2.12	Espesor de la película (nm) contra duración de depósito (min) de las películas delgadas de SnSe depositadas a 10, 20 y 26 °C	44
2.13	FESEM de las películas delgadas de SnSe depositadas sobre sustratos sin tratamiento en Na <sub>2</sub> S: a) 100 nm, b) 125 nm. Sobre sustratos pre-tratados con Na <sub>2</sub> S: c) 100 nm, e) 180 nm y g) 310 nm sin tratamiento térmico y d), 100 nm, f) 180 nm, y h) 310 nm con tratamiento térmico a 350 °C en N <sub>2</sub> por 30 min	46
2.14	a) EDX de las películas delgadas de SnSe con 100, 180 y 310 nm de espesor sin TT. b) para mayor energía de Se-K $\alpha$ y c), el pico de S-K $\alpha$	47
2.15	a) EDX de las películas de SnSe de 310 nm de espesor sin TT y horneada a 300 y 400 °C; b) correspondientes a Se-K $\alpha$ y c) S-K $\alpha$	48
2.16	DRX (GI $\delta=1.5^\circ$ ) de las películas delgadas de SnSe depositadas sobre: sustrato de vidrio a) 125 nm; sustratos de vidrio tratados con Na <sub>2</sub> S - b) 100 nm, c) 180 nm, y d) 310 nm, sin TT	50

2.17	DRX ( $\delta= 0.5$ y $1.5^\circ$ ) de la película delgada de SnSe (100 nm) con TT en N <sub>2</sub> por 30 min: 350 °C y $\delta=0.5^\circ$ , 350 °C y $\delta=1.5^\circ$ y 400 °C y $\delta=1.5^\circ$ .	51
2.18	a) DRX de las películas de SnSe(180nm) con TT a 350 y 400 °C, el recuadro muestra el cambio en la intensidad de (111) y (400) los picos de difracción exhibidas en estas películas. b) DRX de la película de SnSe (310nm) con TT a 300, 350 y 400 °C, el recuadro se observa cambio en las intensidades de (111) y (400) picos de difracción presentados por las películas con TT a 350 y 400°C	53
2.19	Espectros de T y R y $\alpha$ de las películas de SnSe sobre sustratos pre-tratados con Na <sub>2</sub> S: a) 180 nm y b) 100 nm. c) $\alpha$ vs $h\nu$ , insertada son las curvas para la estimación de $E_g$ ; d) y e) corresponden T y R de las películas de SnSe de 100 y 125 nm sobre el sustrato sin Na <sub>2</sub> S, f) $\alpha$ vs $h\nu$ , insertadas son las curvas para la estimación de $E_g$	55
2.20	Espectros de T y R para las películas delgadas de SnSe de 310 nm: a) películas horneadas a 350 °C durante 30 min en N <sub>2</sub> y b) películas de SnSe sin TT. c) Coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) de las películas de 310 nm de espesor con y sin TT, insertada la curva para la estimación de $E_g$	56
2.21	Fotoconductividad de la películas delgadas de SnSe (100, 180 y 310 nm) obtenidas por depósito químico, sin TT y horneadas a 300, 350 y 400 °C en N <sub>2</sub> ; insertadas, la fotoconductividad que muestran las películas	58
2.22	DRX de las películas delgadas de SnSe de 50 y 200 nm de espesor, depositadas sobre vidrio Corning por evaporación térmica, sin TT y horneadas a 300 °C durante 30 min en N <sub>2</sub>	60
2.23	FESEM de las películas delgadas de SnSe(ET) con espesor de 50 y 200 nm: a) y c) sin TT, b) y d) posterior al TT a 300 °C durante 30 min en N <sub>2</sub> a 10 Torr	61
2.24	Coeficiente de absorción óptico ( $\alpha$ ) vs energía. Tabla insertada con valores de $E_g$ correspondientes.	62
2.25	Fotoconductividad de las películas delgadas de SnSe de 50 y 200 nm de espesor depositadas por ET sin y con TT a 300 °C, N <sub>2</sub> (10 Torr, 30 min)	63

3.1	Figura 3.1 DRX ( $\delta = 0.5, 1.0$ y $1.5^\circ$ ) de la película de CZTSe, obtenida por el tratamiento post-depósito a $400^\circ\text{C}$ durante 2 h en presencia de 20 mg de Se de la multicapa de las películas delgadas de SnSe, ZnSe y $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ depositadas secuencialmente a partir de baños químicos	69
3.2	Figura 3.2 FESEM de las películas delgadas de CZTSe, obtenidas por el tratamiento post-depósito durante 2 h en presencia de 20 mg de Se de la multicapa de las películas delgadas de SnSe, ZnSe y $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ depositadas secuencialmente a partir de baños químicos.	72
3.3	a) Transmitancia (T) y reflectancia (R) de las películas delgadas de CZTSe, obtenidas por el tratamiento post-depósito a $400^\circ\text{C}$ durante 2 h en presencia de 20 mg de Se de la multicapa de películas delgadas de SnSe, ZnSe y $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ depositadas secuencialmente a partir de baños químicos. b) Coeficiente de absorción óptico, insertada la curva para $E_g$	76
3.4	Conductividad eléctrica de las películas delgadas de CZTSe de 200 nm obtenidas por el tratamiento post-depósito a $350$ y $400^\circ\text{C}$ durante 2 h en presencia de 20 mg de Se de la multicapa SnSe-ZnSe- $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ depositada secuencialmente a partir de baños químicos.	77
4.1	Proceso para la preparación de las celdas solares con películas delgadas de PbSe(SU) de diferentes espesores sobre TEC-15/CdS/Sb <sub>2</sub> (S,Se) <sub>3</sub>	86
4.2	Figura 4.2 Patrones de DRX de las estructuras fotovoltaicas del tipo (i) TCO/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /PbSe,(AS) y (ii) TCO/CdS/Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> /PbSe, (NSe), con PbSe depositada a $30^\circ\text{C}$ de 350 nm de espesor.	87
4.3	Curva J-V de las celdas solares del tipo: TCO/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , TEC/CdS/Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> y Sb <sub>2</sub> S <sub>x</sub> Se <sub>3-x</sub> , y sus parámetros.	88
4.4	Curva J-V de las celdas solares tipo: a) TEC-15/CdS/Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> /PbSe( $30^\circ\text{C}$ , 350 nm) y b) TEC-15/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>x</sub> Se <sub>3-x</sub> /PbSe( $30^\circ\text{C}$ , 350 nm).	89
4.5	Curva J-V de las celdas solares del tipo: a) TCO-15/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /PbSe(250 nm, $60^\circ\text{C}$ y 350 nm, $50^\circ\text{C}$ ), y b) TCO-15/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /PbSe(600 nm).	90

4.6	Diagrama de niveles de energía para los materiales que forman las celdas solares.	91
4.7	Esquema para la producción de las celdas solares, TEC-15/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /PbSe por depósito químico, describiendo la nomenclatura de las celdas desarrolladas.	92
4.8	DRX ( $\delta=1.5^\circ$ ) de las películas que constituyen la estructura de la celda, (a) SnO <sub>2</sub> :F (500 nm, TEC- 15), (b) CdS (80 nm), (c) Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (250 nm) horneada en aire a 280 °C o N <sub>2</sub> a 290 °C y (d) PbSe (SU o SS)(150 nm).	95
4.9	DRX (2.5°) de las celdas solares: TEC-15/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> con TT en aire (ASB) o nitrógeno (NSB) y TEC-15/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /PbSe (SS o SU) con Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> con TT en aire (A) o nitrógeno (N).	97
4.10	Transmitancia óptica (T) y reflectancia (R) con incidencia del lado del vidrio-TCO sobre las estructuras de las celdas, indicando con líneas discontinuas las posiciones de la longitud de onda la absorción óptica de los materiales semiconductores.	99
4.11	Diagramas de niveles de energía de los materiales individuales que constituyen las estructuras de las celdas	101
4.12	Características de IV en la oscuridad y bajo la luz del sol de la celda solar, TEC-15/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /C-Ag (TT en aire).	101
4.13	Curva I-V en oscuridad y bajo iluminación de la celda solar: TEC-15/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (A: con TT en aire y N: con TT en nitrógeno/PbSe (SU y SS).	102
4.14	Curva I-V en oscuridad e iluminación de la celda: TEC-15/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (horneada en aire)/PbSe (SS y SU), en área de la celda de 4.2 cm <sup>2</sup> , celdas sin y con TT en aire a 180°C durante 30 min (ASS250 H y ASU150H).	103
4.15	a) Absorbancia óptica (A) de los componentes semiconductores de las celdas, (b) EQE de las celdas medidas usando un monocromador y c) con filtros de interferencia.	106
5.1	Esquema de la metodología para la fabricación de las celdas solares con películas delgadas de SnSe por DQ y ET.	114

5.2	Esquema de niveles de energía de la heterounión CdS/SnSe	115
5.3	Curvas J-V en oscuridad e iluminación de la celda TEC-15/CdS(100 nm)/SnSe (180 nm)-C	116
5.4	DRX (3°, incidencia) de la celda: TEC-15/CdS/Sb <sub>2</sub> (S,Se) <sub>3</sub> /SnSe/C-Ag. Con TT durante 30 min a 300 °C, N <sub>2</sub> (10 Torr)	118
5.5	Curvas J-V de las celdas solares con películas delgadas de SnSe depositadas por evaporación térmica. Celdas con dos TT: A) 50 nm y C) 200 nm. Celdas con un TT: B) 50 nm y D) 200 nm. Todas con TT a 300 °C durante 30 min en N <sub>2</sub>	119
5.6	DRX (2.5°, incidencia) de la celda: TEC-15/CdS/CZTSS/C.	120
5.7	Curva J-V bajo iluminación de las celdas solares con películas delgadas de CZTSS (TEC-15/CdS/CdO/CZTSS/C) bajo iluminación de 850 W/m <sup>2</sup>	121

# Índice de tablas

<b>Tabla No.</b>		<b>Pág.</b>
2.1	Composición química del baño para depositar películas delgadas de PbSe (SU).....	23
2.2	Composición química para depositar películas delgadas de PbSe (SS).....	24
3.1	Posición $2\theta$ y planos difractados correspondientes a las películas de CZTSe obtenidas a 350 y 400 °C, y PDF 00-052-0868.....	70
3.2	Parámetros de red para el CZTSe de estructura tetragonal.....	71
3.3	Composición química de las películas de CZTSe.....	74
4.1	Valores de SD para las películas que forman la estructura de las celdas solares a $\delta$ de 0.5, 1.5 y 2.5° .....	93
4.2	Resumen de los parámetros de las celdas solares de TCO/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /PbSe-C-Ag .....	105

# Introducción

Desde que llegó al mercado el primer panel solar fotovoltaico en la década de 1960, la tecnología fotovoltaica ha seguido siendo investigada y desarrollada en todo el mundo. El constante desarrollo de esta tecnología ha dado lugar a mejor eficiencia y mayor accesibilidad de los paneles fotovoltaicos. Hoy en día se continúan buscando nuevas formas de hacer la tecnología fotovoltaica una opción viable para cualquier persona. Si bien las celdas solares en películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado ( $a\text{-Si:H}$ ), telurio de cadmio ( $\text{CdTe}$ ), selenuro de cobre indio galio ( $\text{CuInGaSe}_2$ ) están disponibles comercialmente, todavía sigue la búsqueda de materiales semiconductores que puedan complementar o sustituir éstos a largo plazo, considerando la limitación de disponibilidad de Te y In. Además, se buscan técnicas de depósito que sean factibles de producir en áreas grandes; con infraestructura a bajo costo, para que ofrezcan la posibilidad de producción masiva de celdas solares para aplicaciones terrestres.

Las celdas solares de películas delgadas son estructuras de multi-capas que consisten en componentes de ventana, absorbidora, y contactos. En este trabajo de desarrollo de celdas solares, las investigaciones enfocaron en las capas absorbedoras alternativas a  $\text{CdTe}$  y  $\text{CuInGaSe}_2$ . Los semiconductores de selenuro de metales con brechas de energía ( $E_g$ )  $< 1.7$  eV en general poseen movilidad de electrones así como coeficientes de absorción óptico ( $\alpha$ ) superiores



comparados con los sulfuros de metales correspondientes. Considerando lo anterior, es que se han planteado los siguientes objetivos en el presente trabajo de tesis:

- (i) Depositar por baño químico y caracterizar películas delgadas de PbSe y SnSe
- (ii) Obtener películas delgadas de CZTSe a partir de depósitos químicos secuenciales de compuestos binarios de selenuros de metales y tratamientos post-depósito. Y realizar su caracterización estructural, óptica y eléctrica.
- (iii) Desarrollar y caracterizar las celdas solares formadas con las películas delgadas de selenuros de metales obtenidas.

Con la finalidad de conseguir celdas estables en el presente trabajo se usó como capa intermedia una película delgada de un calcogenuro de antimonio. Los materiales aquí desarrollados servirán como capa  $p^+$  en celdas solares de  $CdS/Sb_2(S,Se)_3/p^+$  en las cuales el  $p^+$  es un semiconductor con conductividad tipo-p relativamente alta comparada con la del  $Sb_2(S,Se)_3$ . Se presentan los casos de PbSe y SnSe como capa  $p^+$  y CZTSe como capa p y la comparación de las características de las celdas desarrolladas.

Los resultados de las investigaciones sobre la formación de las películas delgadas de selenuros de metales de composiciones binarias y cuaternarias así como el desarrollo de celdas solares utilizando

estos materiales absorbedores, están discutidos en los diferentes capítulos de la tesis.

En el Capítulo 1, Antecedentes, se presenta un resumen del estado actual de la tecnología fotovoltaica en película delgada. Se introduce la necesidad de investigar materiales semiconductores con características adecuadas para su uso como capa absorbedora en celdas solares en base a las limitaciones que presenta la tecnología fotovoltaica comercialmente disponible. Se presentan ecuaciones que describen el comportamiento de las celdas solares, así como el alcance de la presente tesis y los trabajos derivados de la misma.

En los Capítulos 2 y 3, Desarrollo y Caracterización de Películas Delgadas de Selenuros de PbSe y SnSe y Películas Delgadas de CZTSe, respectivamente, se presentan la metodología de depósito para la formación de las películas delgadas y los resultados obtenidos.

En los Capítulos 4 y 5, Celdas Solares con Películas Delgadas de PbSe y Celdas Solares con Películas Delgadas de Selenuros de Estaño, respectivamente, contienen el efecto de varias características de las películas delgadas en los parámetros de las celdas solares. Se analiza la participación de la capa  $p^+$  en la generación de portadores de carga en las celdas TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>/PbSe. Se presenta también el uso de las películas delgadas de SnSe y CZTSe como capas absorbedoras en celdas solares.

Al final, se presentan las conclusiones generales del trabajo y algunas perspectivas para un trabajo futuro.

Las aportaciones principales del presente trabajo se consideran el resultado de la formación de las películas delgadas de

SnSe por depósito químico sobre sustratos pre-tratados con una solución de Na<sub>2</sub>S. Estas películas se aplican en celdas solares y como precursor en la formación de las películas delgadas de CZTSe. La obtención del compuesto cuaternario es sin duda una de las aportaciones más relevantes en este trabajo. Aquí se propone una metodología relativamente sencilla sin precedentes; por primera vez se presenta su obtención vía depósitos químicos secuenciales con tratamientos post-deposito. La formación de películas delgadas de PbSe a partir de dos composiciones químicas distintas permitió obtener películas con buenas propiedades para su uso como capa p<sup>+</sup> en las celdas solares desarrolladas.

# Resumen

Se presentan los resultados de las investigaciones sobre el depósito de películas delgadas de selenuro de metal y su incorporación en estructuras de celdas solares. Los selenuros de metal muestran una amplia gama de brecha de energía y propiedades eléctricas adecuadas para su uso como componentes ventana o absorbedor en las celdas solares de películas delgadas que utilizan semiconductores compuestos. El presente trabajo se centró principalmente en selenuros formados con Pb, Sb, Sn, Zn, y Cu y así nos unimos en la búsqueda mundial de nuevos materiales absorbedores compuestos por metales que son de mayor abundancia relativa en la corteza terrestre y se enfrentan a una menor competencia en otras industrias electrónicas. Depósito por baño químico y seguido por tratamientos térmicos postdepósito son utilizados para depositar el calcogenuro de metal componentes ventana y absorbedor de las celdas solares aquí investigadas. Las películas delgadas fotoconductoras de CdS se han utilizado como el material ventana en estas celdas solares.

La amplia brecha de energía ( $E_g$ ) en nanopartículas y películas delgadas de PbSe nanoestructuradas, y por lo tanto su uso como absorbedor tipo-p en las celdas solares han motivado las investigaciones en el depósito químico de estas películas mediante el uso de N, N-dimetilselenourea (SU),  $(CH_3)_2NCSenH_2$ , y selenosulfato de sodio (SS),  $Na_2SeSO_3$ , como la fuente de iones de selenuro. Las películas delgadas formadas PbSe(SU) y PbSe(SS) son policristalinas con estructura cúbica, y mostraron  $E_g$  directa de 0.8 eV y 0.7 eV, respectivamente, y conductividad eléctrica tipo-p,  $\sigma$ , de aprox.  $0.5 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . No hubo rendimiento fotovoltaico estable en estructuras de CdS/PbSe depositada sobre el sustrato de vidrio recubierto con óxido conductor transparente (TCO) de  $SnO_2:F$ , disponible comercialmente como TEC-15, con la

pintura de C o pintura de C con pintura de Ag como electrodos para contacto trasero. Por lo tanto con el fin de obtener características estables de corriente-voltaje, se incorporó entre las películas de CdS y PbSe otra película absorbidora de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , o  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ . Las estructuras resultantes no sólo mostraron un rendimiento estable, sino además ilustran que las películas delgadas de PbSe han funcionado como un absorbedor adicional. Las densidades de corriente de corto circuito,  $J_{sc}$ , y las eficiencias de conversión fotovoltaica,  $\eta$ , en estas celdas son más altos que los de las celdas sin PbSe: por ejemplo  $J_{sc}$  de  $8.9 \text{ mA/cm}^2$  y  $\eta$  de  $0.99\%$  en la celda, TEC-15/CdS/ $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ /PbSe-C-Ag comparado con la  $J_{sc}$  de  $0.29 \text{ mA/cm}^2$  y  $\eta$  de  $0.04\%$  en la celda sin PbSe.

En el caso de películas delgadas de SnSe, la adhesión de las películas delgadas al sustrato de vidrio fue un problema difícil de superar. Películas delgadas de SnSe especularmente reflectivas fueron obtenidas a partir de un baño químico que contiene complejos solubles de Sn(II) y  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  y muestran estructura cristalina ortorrómbica,  $E_g$  de  $0.9 - 1 \text{ eV}$  y conductividad ( $\sigma$ ) tipo-p de  $0.1-8 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . Las películas son térmicamente estables hasta  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . En las celdas solares, TEC-15/CdS/SnSe, aun cuando se mostró un  $V_{oc}$ , de  $275 \text{ mV}$ , la  $J_{sc}$  fue muy baja. Como en el caso de PbSe, las películas de SnSe también se investigaron como un absorbedor adicional. Tal estructura de la celda solar no pudo ser completada con el depósito químico de las películas delgadas de SnSe, debido a que las películas delgadas de calcogenuros de antimonio se desprenden del sustrato en el baño químico con pH elevado usado para el depósito de la película delgada de SnSe. Sin embargo, la estructura se completó mediante el depósito de la película por evaporación térmica del polvo SnSe formado en el baño químico. La estructura de la celda solar, TEC-15/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ /SnSe-C, obtenida de este modo, mostró  $V_{oc}$  de  $275 \text{ mV}$  y  $J_{sc}$  de  $10.25 \text{ mA/cm}^2$  con  $\eta$  de  $0.9\%$ .

Con el éxito en el depósito de películas delgadas de SnSe adherentes con propiedades reproducibles, fue posible obtener películas apiladas de SnSe-ZnSe-Cu<sub>2</sub>-xSe por depósitos secuenciales de baño químico que contienen los reactivos apropiados. Mediante el calentamiento de tales multicapas en presencia de polvo de Se a 350 y 400 °C a 10 Torr de presión proporcionado por N<sub>2</sub> resultó la formación de Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (CZTSe). Este es un material emergente importante como absorbedor fotovoltaico libre de Te y In. Estas películas mostraron E<sub>g</sub> de aprox. 1 eV y conductividad de tipo-p de 0.06 y 0.2 (Ω cm)<sup>-1</sup> con movilidades de hueco de 60 cm<sup>2</sup>/Vs y concentración de portadores de 2.75x10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>. Usando la película delgada de CZTSe en celdas solares se obtuvo V<sub>oc</sub> de 225 mV y J<sub>sc</sub> de 0.19 mA/cm<sup>2</sup> con η del 0.002%.

Todas las estructuras de las celdas solares desarrolladas en el presente trabajo mostraron un V<sub>oc</sub> menor al esperado de los diagramas de banda de energía evaluados en este trabajo. Se utilizaron datos sobre la afinidad electrónica de los materiales estimados ya sea por los métodos disponibles en la literatura o directamente tomadas de la literature. Se utilizan los valores de E<sub>g</sub> y σ de las diferentes películas delgadas utilizadas y determinados experimentalmente. La tesis concluye con sugerencias para el trabajo futuro.

# Abstract

Results of investigations on the deposition of metal selenide thin films and their incorporation in solar cell structures are presented. Metal selenides show a wide range of optical band gaps and electrical properties suitable for their use as window or absorber components in single junction thin film solar cells using compound semiconductors. The present work focused mainly on selenides formed with Pb, Sb, Sn, Zn, and Cu and thus joins the world-wide search on new absorber materials composed of metals that are of higher relative abundance on the earth's crust and face less competition from other electronic industries. Chemical bath deposition and that followed by post deposition thermal treatments are used here to deposit the metal chalcogenide window and absorber components of the solar cells. Thin films of the known photoconductor CdS have been used as the window material in these solar cells.

Bandgap ( $E_g$ ) widening in nanoparticles and nanostructured thin films of PbSe, and hence their use as p-type absorbers in solar cells motivated the investigations in chemical deposition of these films by using N,N-dimethylselenourea (SU),  $(\text{CH}_3)_2\text{NCSeNH}_2$ , and sodium selenosulfate (SS),  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ , as the source of selenide ions. The polycrystalline cubic structured thin films formed, PbSe(SU) and PbSe(SS), showed direct band gaps of 0.8 eV and of 0.7 eV, respectively, and p-type electrical conductivity,  $\sigma$ , of approx.  $0.5 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . There was no stable photovoltaic performance in CdS/PbSe structures deposited on glass substrate coated with the transparent conducting oxide (TCO)  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , commercially available as TEC-15, with C paint or C paint with Ag paint as electrodes for back contact. Thus in order to get stable current-voltage characteristics, another absorber film of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , or  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  was incorporated between CdS and PbSe films. The resultant structures not only showed

stable performance, but also illustrated that the PbSe thin films have functioned as an additional absorber. The short circuit current densities,  $J_{sc}$ , and the photovoltaic conversion efficiencies,  $\eta$ , in these cells were higher than those in the cells without PbSe: for example  $J_{sc}$  of 8.9 mA/cm<sup>2</sup> and  $\eta$  of 0.99% in the cell, TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/PbSe-C-Ag compared to the  $J_{sc}$  of 0.29 mA/cm<sup>2</sup> and  $\eta$  of 0.04% in the cell without PbSe.

In the case of chemical deposition of SnSe thin films, the adhesion of thin films to glass substrates was a challenging problem to overcome. The specularly reflective thin films obtained from a chemical bath containing soluble Sn(II) complexes and Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> show orthorhombic crystal structure,  $E_g$  of 0.9 – 1 eV and p-type conductivity ( $\sigma$ ) of 0.1-8 ( $\Omega$  cm)<sup>-1</sup>. The films are thermally stable upto 400 °C. In solar cells, TEC-15/CdS/SnSe, an open circuit voltage,  $V_{oc}$ , of 275 mV is observed, but the  $J_{sc}$  was very low. As in the case of PbSe, the SnSe films were also investigated as an additional absorber. Such a solar cell structure could not be completed with the chemical deposition of SnSe thin films, as the antimony chalcogenide thin films peeled from the substrate in the chemical bath of high pH used for the deposition of SnSe thin films. However, the structure was completed by depositing the film by thermal evaporation of the SnSe powder formed in the chemical bath. The solar cell structure, TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/SnSe-C, thus obtained, showed  $V_{oc}$  of 275 mV and  $J_{sc}$  of 10.25 mA/cm<sup>2</sup> with  $\eta$  of 0.9%.

With the success in depositing strongly adherent SnSe thin films with reproducible properties, it was possible to get thin film stacks of SnSe-ZnSe-Cu<sub>2-x</sub>Se by sequential depositions from chemical bath containing the appropriate reagents. By heating such multilayers in presence of Se powder at 350 and 400 °C at 10 Torr pressure provided by N<sub>2</sub> resulted in the formation of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (CZTSe), which is emerging as an important absorber material free of Te and In. In solar cells with absorber component of CZTSSe thin films, photovoltaic conversion efficiency of above



10 % has been reported from elsewhere laboratories. These films showed  $E_g$  of approx. 1 eV and p-type conductivities of 0.06 y 0.2 ( $\Omega \text{ cm}$ )<sup>-1</sup> with hole mobilities of 60 cm<sup>2</sup>/Vs and carrier concentration of  $2.75 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Using these films as absorber resulted in CdS/CZTSe thin film solar cells,  $V_{oc}$  of 225 mV and  $J_{sc}$  of 190  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  with  $\eta$  of 0.002% are obtained.

All the solar cell structures developed in the present work showed a lower  $V_{oc}$  than that is expected from the band energy diagrams proposed in the present work. Data on electron affinity either estimated by methods available in the literature or directly taken from the literature and on experimentally determined  $E_g$  and  $\sigma$  values of the different thin films are used for the purpose. The thesis concludes with suggestions for further work.

# Capítulo 1. Antecedentes

## 1.1 Introducción

El mayor porcentaje de la energía generada para sustentar la sociedad humana actual es la proveniente de los combustibles fósiles, tales como, el carbón, el petróleo y el gas natural. Esta situación lleva consigo un problema medioambiental cada vez más grave. Considerando el ritmo de la contaminación ambiental, la disminución de los recursos no renovables de nuestro planeta, el aumento en costos de sus productos, así como el incremento en la demanda energética derivado de los avances tecnológicos e industriales, surge el interés por la investigación en energías alternas renovables. En la actualidad, la sensibilización por la generación eléctrica por medio de fuentes renovables sustituyendo a las fuentes de generación convencionales es cada día mayor. Las ventajas de utilizar fuentes renovables son numerosas, ya que no contaminan, no generan efectos sobre la atmósfera, son inagotables y sus avances tecnológicos y económicos las hacen cada día más competitivas en precio con respecto a otras tecnologías de generación convencional. Entre las energías renovables, la energía solar es la más prometedora; es ampliamente distribuida en el mundo, gratuita, limpia e inagotable. México tiene un enorme potencial en lo que respecta a energía solar. Un 70% de su territorio presenta una irradiación superior a 4.5 kWh/m<sup>2</sup>/día, lo que convierte éste en un país muy soleado.

### 1.2 Conversión fotovoltaica

La energía solar fotovoltaica es la conversión directa de la energía de la radiación solar a energía eléctrica. Esta conversión ocurre en dispositivos fotovoltaicos denominados “celdas solares”. Cuando fotones de suficiente energía incide sobre la celda solar, el proceso de absorción óptica produce portadores de carga eléctrica, electrones y huecos. Algunos de estos portadores se difunden en el sólido y llegan a la zona de la unión en donde son separados por el campo eléctrico antes de que se recombinen. Los portadores separados son colectados por electrodos de metales para estar en posición de generar un voltaje externo. Si se conecta una resistencia eléctrica en las terminales de la celda, se producirá una corriente eléctrica. El contacto frontal se hace de manera que la luz penetre en la estructura y al mismo tiempo ofrece baja resistencia eléctrica.

En las celdas solares se puede hacer una clasificación en función del tipo de unión entre el absorbente y la capa contigua con la que forma el campo eléctrico para separación de electrones y huecos: homouniones, si ambos materiales son químicamente iguales (silicio tipo-p y silicio tipo-n); y heterouniones, si los materiales son distintos (por ejemplo CuInSe<sub>2</sub> y CdS). En el presente trabajo de tesis se han desarrollado celdas solares del tipo heterounión. Una heterounión por lo general, es la unión entre dos semiconductores que tendrán diferentes brechas de energía ( $E_g$ ), afinidades electrónicas ( $\chi$ ) y funciones trabajo ( $\Phi$ ), etc. En la Figura 1.1 se muestra el diagrama de bandas de energía de una heterounión p-n de un semiconductor tipo-n con brecha de energía  $E_{g1}$  sobre un semiconductor tipo-p con  $E_{g2}$ , en donde  $E_{g1} > E_{g2}$ , en equilibrio térmico. La luz que incide sobre la unión con energía menor que  $E_{g1}$  pero mayor que  $E_{g2}$  pasará a través del semiconductor tipo-n, el cual actúa como ventana, y será absorbida por el segundo semiconductor tipo-p, que actúa como absorbedor. Utilizando el método descrito en el anexo A, se calculan los parámetros necesarios para construir el diagrama de bandas planas mostrado en la Figura 1.1, en el cual se indican los parámetros correspondientes según el material n o p. Para construir este diagrama se toma como referencia el nivel de vacío. Con estos podemos determinar el voltaje interno de la unión ( $V_{bi}$ ),

conociendo la diferencia en las funciones de trabajo del material tipo-n y tipo-p. El voltaje interno de la unión  $V_{bi}$ , es el valor máximo que puede generar como el voltaje de circuito abierto  $V_{oc}$  de la celda solar.

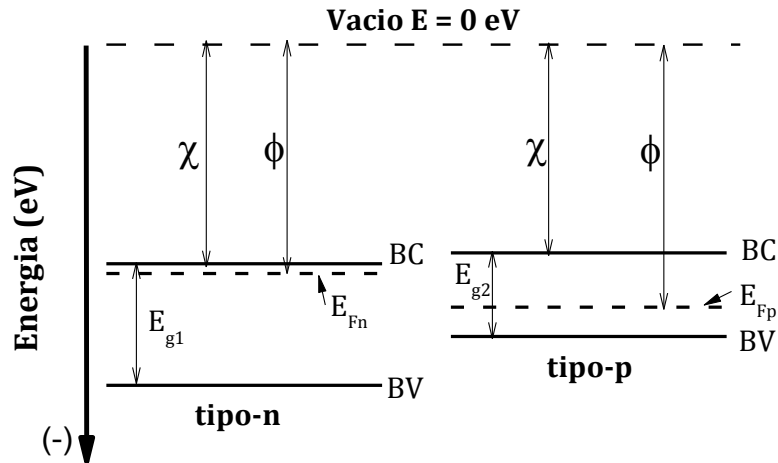


Figura 1.1 Diagrama de bandas de energía de una heterounión p-n formada por dos semiconductores con distinta “ $E_g$ ” antes de la unión.

### 1.3 Celdas solares y sus características principales

El efecto fotovoltaico fue observado por primera vez en 1839 por E. Becquerel utilizando un dispositivo electrolítico, como se cita en [1]. En 1877 G. Adams y R.E. Day reportaron la primera celda solar en estado sólido [2]. Sin embargo, el inicio del desarrollo de dispositivos fotovoltaicos modernos se dio en 1954 en los Laboratorios Bell Telephone cuando Daryl Chapin, Gerald Pearson y Calvin Fuller, descubrieron de manera accidental que los semiconductores de silicio dopado con ciertas impurezas eran sensibles a la luz, como se resume en [3]. En el mismo año fue observado por primera vez el efecto fotovoltaico en dispositivos de CdS en película delgada por D.C. Reynolds. La eficiencia de esta celda fue considerablemente más baja que la del silicio cristalino, pero la fabricación fue mucho más sencilla y a bajo costo, mencionado en [4]. En 1975, se inició masivamente el desarrollo de celdas solares basada con tecnología de película delgada. Sin embargo, los esfuerzos fueron enfocados sólo en CdTe, CuInSe<sub>2</sub> (CIS) y el silicio amorfo (a-Si) como candidatos potencialmente

importantes para la fabricación de celdas solares a bajo costo y alta eficiencia, de uso terrestre. En 1976, Kazmerski y colaboradores anunciaron la primera celda solar basada en CIS [5]. La primera celda de a-Si fue reportada por C.R. Wronski y D.E. Carlson en el mismo año citado en [4]. La tecnología actual de elaboración de celdas solares está basada principalmente en materiales semiconductores cristalinos, policristalinos y amorfos.

Una celda solar en oscuridad se comporta como un diodo y bajo iluminación genera un fotovoltaje y corriente. La característica corriente-voltaje es representada por la ecuación:

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{Ak_B T}\right) - 1 \right] - I_L \quad (1.1)$$

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

En la Figura 1.2a se muestra el circuito equivalente de una celda solar bajo iluminación. En la Figura 1.2b se muestra una típica curva de corriente en función del voltaje aplicado para una unión p-n iluminada en donde la resistencia en serie  $R_s$  es cero y la resistencia en paralelo  $R_p$  tiende al infinito. Cuando no es así resultan las características 1.2 c) y d).

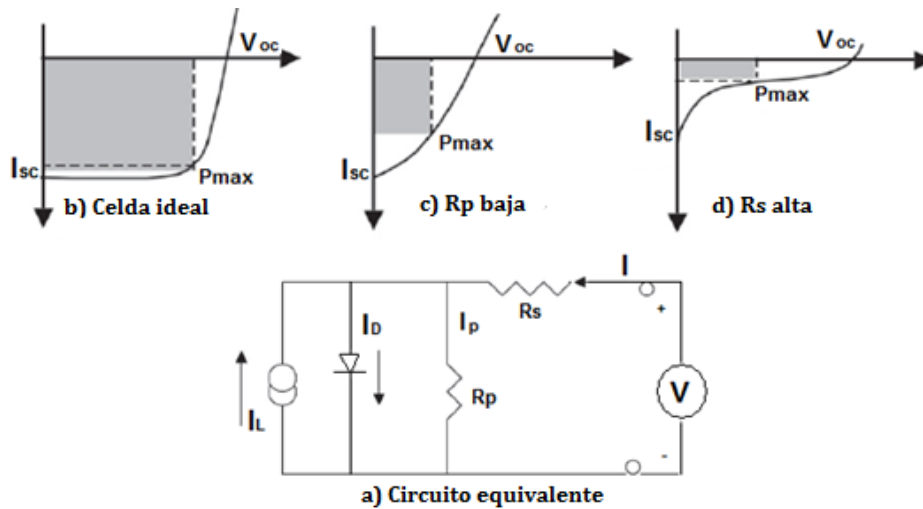


Figura 1.2 Curva característica y circuito equivalente de una celda solar bajo iluminación [6]

A continuación se enlistan los parámetros de una celda solar que se obtienen a partir de la curva  $I$  vs  $V$  mostrada en la Figura 1.2.

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

parámetro geométrico que en el caso de una celda ideal, su valor tiende a la unidad.

$$FF = \left( \frac{I_m \times V_m}{I_{sc} \times V_{oc}} \right) \quad (1.2)$$

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

$$\eta_{(\%) } = \frac{P_m}{P_i} = \frac{I_m \times V_m}{area_{celda} \times P_i} \times 100\% \quad (1.3)$$

En la práctica sin embargo, una celda solar real no puede ser descrita por la ec. (1.1). La razón de ello es que una verdadera celda tiene resistencias en serie y paralelo, indicadas en la Figura 1.2. Las  $R_s$  son las relacionadas a las resistencias de contacto de las capas y de los electrodos. La  $R_p$  está asociada al proceso de fabricación de la celda, es decir si la película presenta grietas o perforaciones se reduce  $R_p$ . Estas resistencias inducen a pérdidas en el desempeño de la celda. Por la tanto, la ecuación anterior queda expresada de la siguiente manera:

$$I = I_0 \left[ \exp \left( \frac{q(V - R_s I)}{A k_B T} \right) - 1 \right] + \left[ \frac{V - R_s I}{R_p} \right] - I_L \quad (1.4)$$

Al analizar la curva I vs V de una celda solar en iluminación, se pueden distinguir tres puntos básicos que definen su comportamiento eléctrico, esta característica es la más importante para la caracterización de una celda solar. En gran medida la forma de la curva I-V depende de las resistencias en paralelo ( $R_p$ ) y en serie ( $R_s$ ) en el dispositivo, tal como se observa en las Figuras 1.2 c y d. Es común que las corrientes de corto circuito,  $I_{sc}$ , de saturación,  $I_0$ , y fotogenerada,  $I_L$ , se expresen por unidad de área ( $mA/cm^2$ ), y en estos casos se conocen como densidades de corriente, y se denotan como:  $J_{sc}$ ,  $J_0$ ,  $J_L$ , respectivamente.

### 1.4 Estado del arte de celdas solares en película delgada

#### 1.4.1 Celdas solares de Si

Hoy, después de más de 70 años de progreso continuo en la tecnología de silicio, alrededor del 85% de la energía fotovoltaica (PV) acumulada instalada es basada en módulos de silicio cristalino (c-Si). La tecnología fotovoltaica actual consiste principalmente en celdas solares de silicio cristalino, policristalino y amorfo. La energía fotovoltaica ha crecido un 40% por año en la última década y este incremento se debe principalmente a la tecnología de silicio [7]. Las mejores eficiencias de conversión fotovoltaica ( $\eta$ ) en celdas y módulos son respectivamente del 25 % y 22.9% en las de silicio cristalino; 20.4% (664 mV, 38 mA/cm<sup>2</sup>, FF: 0.81) y 18.5% en las de silicio policristalino, y 20.1% y 8.2% en las de película delgada de silicio policristalino. Para los casos de silicio amorfo y nanocristales se han reportado  $\eta$  10 % aprox. [8].

#### 1.4.2 Celdas solares de CIGSe y CdTe

En la tecnología de celdas solares de películas delgadas es común emplear uniones entre dos o más semiconductores diferentes con distintas características ópticas y eléctricas: la capa de un material con brecha de energía ( $E_g$ ) > 2.5 eV llamada “ventana” permite la radiación solar a otra capa con brecha de energía con valores entre  $1 \text{ eV} < E_g < 1.8 \text{ eV}$  para la absorción, llamado “absorbedor”. El límite teórico de eficiencia de conversión en celdas solares de unión p-n de semiconductores con absorbedores de brechas de energía de entre 1.1 a 1.5 eV es de 33% [9]. Las películas delgadas policristalinas de CuInGaSe<sub>2</sub> (CIGS), tienen una  $E_g$  de 1.1 eV y el telurio de cadmio (CdTe), tiene  $E_g$  de 1.45 eV. Por su excelente acoplamiento de su red cristalina con estos materiales absorbedores, la disponibilidad de CdS como material ventana ha fortalecido hasta ahora el dominio de celdas solares en películas policristalinas de CdS/CuIn(Ga)Se<sub>2</sub> y CdS/CdTe [10]. En los últimos años se ha logrado un mejoramiento en las celdas solares de película delgada, alcanzando eficiencias de conversión fotovoltaica de 20.8 % para CIGSe [11], 19.6 % para CdTe [12], y 28.8 % para GaAs [13].



Se ha reportado que para producir módulos fotovoltaicos de 1 GW de potencia eléctrica se requiere de 30 Tons de In, para celdas solares de película delgada de CIS [14, 15], y así en un futuro cercano la producción masiva de este tipo de celdas será un problema. Los análisis de disponibilidad de materiales en la corteza terrestre para cubrir un nivel de producción de módulos con potencia en TW sugieren la necesidad de investigar nuevos materiales semiconductores y desarrollar celdas solares libres de In o Te y de otros elementos escasos para complementar las tecnologías fotovoltaicas actuales [16,17]. Para dar solución a esta preocupación, en los últimos 10 años se ha venido investigando nuevos materiales cuya característica es que son de bajo costo, no tóxicos y abundantes en la naturaleza. Entre los materiales que cumplen estas exigencias se encuentra la familia de compuestos que cristalizan con estructura tetragonal tipo kesterita. Los materiales de esta familia más investigados son el  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS),  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) y  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S/Se})_4$  (CZTSS).

### 1.4.3 Celdas solares de CZTSS

En 1988 Ito et al [18] reportaron por primera vez el efecto fotovoltaico en una celda solar compuesta por una película delgada de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  depositada por sputtering, con estructura CZTS/CdS/ZnO produciendo un voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de 165 mV bajo una iluminación de AM 1.5. En 1996 Katagiri et al [19] reportó una celda solar del tipo: vidrio/Mo/CZTS/CdS/ZnO:Al con eficiencia de 0.66 %. En el caso de CZTSe en una estructura de grafito/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe)/CdS/ZnO se ha mostrado un  $V_{oc}$  de 400 mV, densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) de 12 mA/cm<sup>2</sup>, factor de forma (FF) de 0.38-0.44 y  $\eta$  de 1.8 – 2.16%, [20,21]. Recientemente G. Zoppi et al [22] presentaron una celda solar con eficiencia del 3.2 % del tipo ITO/ZnO/CdS/CZTSe/Mo. La película delgada de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  fue obtenida por selenización de precursores de metales de Cu (Zn,Sn) depositados por sputtering. La capa de CdS es depositada por la técnica de depósito por baño químico (DQ). En el 2008 el grupo de Katagiri reportó una  $\eta$  de 6.77 % (área activa de 0.15 cm<sup>2</sup>), en donde obtuvo la película de CZTS por co-

sputtering, usando blancos de Cu, SnS y ZnS seguido por un horneado en (N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S) a 580 °C [23].

En general, la comunidad científica comenzó a trabajar fuertemente en la investigación sobre películas delgadas de CZTS, a partir del registro de una celda basada en CZTS con  $\eta$  del 6.7 % [23]. Se ha observado en la actualidad un rápido aumento de la eficiencia, tal como se puede apreciar en la Figura 1.3.

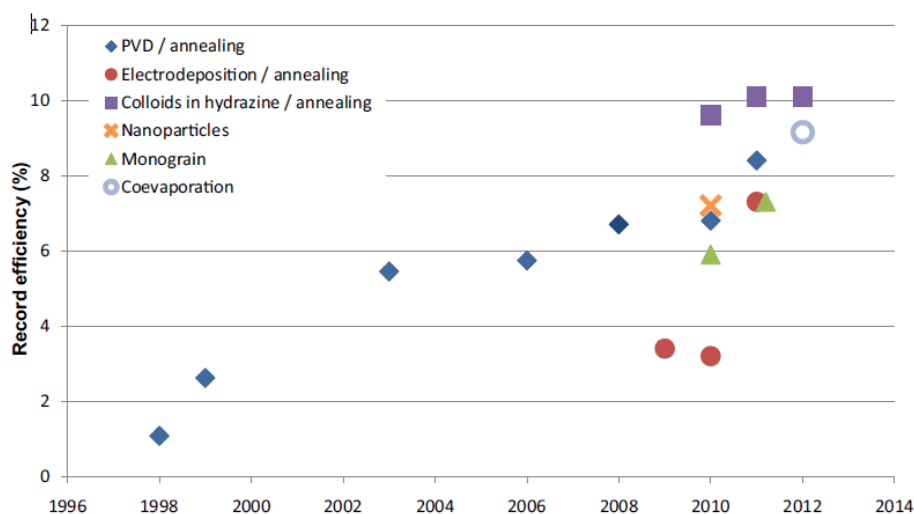


Figura 1.3 Evolución de la eficiencia récord para las celdas solares basadas en CZTSS. Ver anexo B la Tabla para las referencias.

Con la incorporación de selenio en el CZTS, se han alcanzado  $\eta \sim 10$  [24,25]. Todorov et al [26] actualmente tienen la celda record en área activa de 0.42 cm<sup>2</sup> con  $\eta$  del 11.1%. La celda consta de la siguiente estructura: glass/Mo/CZTSS/CdS/ZnO/ITO/Ni-Al en donde se obtiene un  $V_{oc}$  de 459.8 mV y una  $J_{sc}$  de 34.5 mA/cm<sup>2</sup> con FF de 0.69. La capa absorbidora de CZTSS fue preparada a partir de una solución constituida por una combinación de calcogenuros disueltos en hidracina y partículas sólidas. Usando una tinta compuesta por un híbrido de Cu<sub>2</sub>S y SnS(Se) disuelto en hidracina y una suspensión de zinc elemental en polvo, se induce una reacción entre el zinc y la solución de calcogenuro de metales que da lugar a la formación in situ de partículas de ZnS(Se)N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> dispersas en la solución de Cu-Sn-S-Se. Películas delgadas de esta tinta depositadas por spin coating, seguido de un

tratamiento a 540 °C, da lugar a la formación de una sola fase de CZTSS. El inconveniente de esta celda se tiene en el proceso de fabricación del CZTSS ya que emplean hidracina la cual es altamente tóxica y reactiva.

Hace poco salieron un par de publicaciones sobre la formación de películas de CZTS a partir de depósitos sucesivos de capas por adsorción iónica y un método de reacción (SILAR) [27,28]. Este método parece ser un método relativamente sencillo y barato para la formación de películas delgadas en gran escala. Sin embargo, la eficiencia de las celdas solares presentadas hasta ahora es de apenas el 1.85 %.

### **1.5 Selenuros de metales como potencial absorbedores**

Como el  $\text{CuInGaSe}_2$ , existen varios otros selenuros de metales con más abundancia en la corteza terrestre con propiedades adecuadas para ser componentes absorbedores en las estructuras de celdas solares de películas delgadas.  $\text{PbSe}$ ,  $\text{SnSe}$ , y  $\text{CZTSe}$  son algunos de estos compuestos. En las siguientes secciones se da una breve discusión sobre sus características junto con una revisión de literatura sobre el uso de estas películas como absorbedores en celdas solares. Por otra parte, en los años anteriores, en el IER-UNAM se han desarrollado películas delgadas de selenuros:  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ( $\text{Cu}_x\text{Se}$ ) [29],  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  [30-32],  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CdSe}$  y  $\text{ZnSe}$  [33], etc., por depósito químico, y  $\text{SnSe}$  por reacciones en estado sólido de  $\text{Sn}$  y  $\text{Se}$  [34]. Algunas de estas películas delgadas se han incorporado en las estructuras de celdas solares en donde se han alcanzado valores de  $V_{oc}$  de 350 a 650 mV y una  $J_{sc}$  de 1-10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , tal como se menciona en las secciones subsecuentes de este capítulo.

#### **1.5.1 PbSe como material absorbedor**

El selenuro de plomo ( $\text{PbSe}$ ) es un mineral natural, clausthalite (Clausthal-Zellerfeld, Alemania), conocido desde 1832. Es un recurso disponible en muchas regiones geográficas del mundo para la producción de plomo, el cual ascendió a aproximadamente 3,770,000 toneladas en el año 2007 [35]. El  $\text{PbSe}$  presenta estructura cristalina cúbica, similar a la del rock salt ( $\text{NaCl}$ ), y brechas de energía

( $E_g$ ) de transiciones directas de 0.25 eV. En películas delgadas y nanocristales se ha reportado  $E_g$  de transiciones directas de 1.4 eV correspondiente a tamaños de grano de  $\sim 26$  nm y de 0.5 eV para tamaños de grano de  $\sim 110$  nm [36], conductividad tipo-p y coeficiente de absorción es  $>10^4$   $\text{cm}^{-1}$  en la región visible. Mientras que la abundancia del Pb disponible en la corteza terrestre es cerca de 10 ppm, el selenio es un elemento relativamente escaso. Sin embargo, como un material fotovoltaico de película delgada, para lo cual se requieren espesores de 500 nm o menos en la celda solar, el PbSe ofrece buenas perspectivas.

Para obtener películas delgadas de PbSe se han utilizado los métodos de evaporación al vacío [37], depósito por láser pulsado [38], electroquímico [39] y depósito químico. El depósito químico de selenuro de plomo, PbSe, utilizando soluciones con citrato complejo de plomo y N, N-dimetil-selenourea fue reportado por Zingaro y Skovlin en 1964 [40]. Recientemente se han reportado películas nanocristalinas depositadas por el método de depósito químico utilizando baños que contienen selenosulfato de sodio como fuente de selenuro e hidróxido complejo de plomo [36]. Los problemas de toxicidad asociados con las películas delgadas de calcogenuros de plomo obtenidos por depósito químico han sido discutidos y se concluyó que cuando se evita la producción de la fase vapor, los riesgos para la salud son reducidos [41].

El interés sobre películas de PbSe para su aplicación en celdas solares basadas en nanocristales ha incrementado. En el 2008 [42] Luther et al. reportaron una barrera Schottky del tipo óxido de indio dopado con estaño (ITO)/PbSe nanocristal (4 nm,  $E_g = 0.9$  eV)/Ca-Al, en la cual alcanzo valores de densidad de corriente ( $J_{sc}$ ) de 21.4  $\text{mA}/\text{cm}^2$  y voltaje de circuito abierto de ( $V_{oc}$ ) de 239 mV con una eficiencia de conversión ( $\eta$ ) de 2.1%. En el 2009 [43] Choi et al. reportaron una celda del tipo ITO/polímero conductor /PbSe (1.8 nm)/ZnO-Al, con  $\eta$  de 3.4% y en el mismo año Leschkies et al. [44] reportaron otra celda del tipo PbSe (aprox. 2.3 nm)/ZnO con valores de  $V_{oc}$  de 450 mV,  $J_{sc}$  de 12-15  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , y una  $\eta$  de 1.6%. Recientemente en nuestro grupo de trabajo se ha logrado optimizar la eficiencia de conversión fotovoltaica en las celdas solares con películas delgadas de

calcogenuros de antimonio con la incorporación de una película delgada de PbSe, cuya estructura es:  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{Se}/\text{S})_3/\text{PbSe}/\text{C-Ag}$ , en la cual alcanzaron valores de  $V_{oc}$  de 454 mV,  $J_{sc}$  de 12.5 mA/cm<sup>2</sup>, FF de 0.44 y  $\eta$  de 2.5% [45].

### 1.5.2 SnSe como material absorbedor

El selenuro de estaño (SnSe) cristaliza en estructura ortorrómbica del sistema cristalino [46]. Se ha reportado que la estructura ortorrómbica se puede convertir a estructura tetragonal o cúbica a temperaturas menores a las de su punto de fusión de 860 °C [47-49]. El cristal en bulto presenta dos brechas de energía ( $E_g$ ) de transición indirecta de 0.9 eV y directa de 1.30 eV [50], pero se han reportado valores de  $E_g$  mayores a 1.9 eV para películas delgadas y nanocristales de SnSe [51-55]. Con un coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) de aprox.  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  en la región visible, una película de SnSe de 300 nm de espesor, podría absorber la mayor parte de la energía solar en la región visible. Las películas de SnSe muestran conductividad tipo-p. Por lo tanto, el SnSe es un excelente candidato como un absorbedor para la tecnología solar fotovoltaica. La abundancia en la corteza terrestre del Sn (2-3 ppm) junto con su baja toxicidad se suma a estas perspectivas.

Para la formación de películas delgadas de SnSe se han empleado varias técnicas físicas y químicas. Estas incluyen evaporación térmica [47,55], la evaporación *flash* [56], el depósito de vapor químico a presión atmosférica [48], spray pirolisis [57,58], baño químico [52,59-61], electro-deposito [62-64], *brush plating* [65], y crecimiento epitaxial [66]. Las películas delgadas de SnSe crecidas por depósito químico a partir de soluciones que contienen complejos solubles de Sn (II) con  $\text{OH}^-$  [49,59], trietanolamina [60], o EDTA [61] y  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  muestran estructura ortorrómbica, con  $E_g$  de 0.95 a 1.74 eV, y de conductividad eléctrica tipo-p. En el caso de reacción en estado sólido de películas delgadas de Sn depositadas por evaporación con Se proveniente de una película delgada depositada por baño químico, se ha observado la formación de SnSe<sub>2</sub> a una temperatura de horneado de 200 °C, y la de una mezcla de fases de SnSe-SnSe<sub>2</sub> a 400 °C [34].

Recientemente obtuvieron por electro-depósito películas delgadas de nanocristales de SnSe y mostraron su uso como absorbedor en una celda solar del tipo: ITO/CdS(100 nm)/SnSe (800 nm)/Au(100 nm), mostrando un  $V_{oc}$  de 370 mV y  $J_{sc}$  de 5.37 mA/cm<sup>2</sup>, con FF de 0.3 y eficiencia de 0.8 % [67]. La película delgada de CdS en esta estructura fue depositada por baño químico sobre ITO (óxido de indio dopado con estaño). En una celda solar híbrida que consiste en películas delgadas de nanocristales de SnSe (15 nm, 1.73 eV y poli-vinil-pirrolidona (PVP), poli [2-metoxi-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-fenilenvinileno], mostró una  $J_{sc}$  de 0.39 mA/cm<sup>2</sup>, un  $V_{oc}$  de 455 mV, y una eficiencia de conversión ( $\eta$ ) de 0.06 % con factor de llenado (FF) de 0.36 [68]. Se ha reportado también una estructura de celda solar utilizando una película delgada de SnSe depositada por electrodeposición: CdS(80 nm)/SnSe(300 nm), alcanzando una  $J_{sc}$  de 0.7 mA/cm<sup>2</sup>, un  $V_{oc}$  de 140 mV, y un  $\eta$  de 0.03 % [69]. También existe un reporte sobre una celda foto-electroquímica utilizando la película delgada SnSe sobre vidrio recubierto con óxido de estaño con polisulfuro como electrolito redox y grafito como contra electrodo mostrando una  $J_{sc}$  de 5 mA/cm<sup>2</sup> y un  $V_{oc}$  de 550 mV [70].

### 1.5.3 CZTSe como material absorbedor

El compuesto cuaternario selenuro de cobre zinc estaño (CZTSe) es un material de estructura tetragonal. En películas delgadas se ha reportado que estas presentan conductividad tipo-p y brecha de energía ( $E_g$ ) de 0.8-1.5 eV, con coeficiente de absorción óptico  $>10^4$  cm<sup>-1</sup> en la región visible del espectro electromagnético [71-74]. Diversas técnicas de depósito se han empleado para la formación de películas delgadas de CZTSe, tales como: *sputtering* [75-78] en donde forman capas múltiples de Cu-Zn-Sn seguido del proceso de selenización a temperaturas de 350 a 600 °C. Según las condiciones del proceso de selenización forman películas de CZTSe generalmente ricas en Zn y pobres en Cu, con brechas de energía ( $E_g$ ) de 0.9 eV, conductividad eléctrica de 0.12 ( $\Omega$  cm)<sup>-1</sup> y concentración de portadores del orden de 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>. A través del método de láser pulsado [79,80] obtienen películas de CZTSe a 450 °C con parámetros de red  $a=5.7$  Å y  $c=11.27$  Å y

$E_g$  de 1.43 eV. Cuando se preparan las películas por co-evaporación de Cu, Zn, Sn y Se, se ha observado que a temperaturas del sustrato mayor a 500 °C se tienen fases secundarias de  $Cu_xSe$  y ZnSe debido a la pérdida de Sn durante el proceso de fabricación [81-85]. Por evaporación térmica a partir de depósitos secuenciales de metales y compuestos binarios con diferentes secuencias de depósito, por ejemplo: Cu-ZnSe-Sn-Se o CuSe-ZnSe-SnSe han producido películas de CZTSe con parámetros de red de  $a = 5.69$  nm y  $c = 11.39$  Å [86], con  $E_g$  de 1.0 a 1.4eV y de conductividad tipo-p [86, 87]. Por rocío pirolítico [88] forman primero películas delgadas de CZTS y posteriormente realizan un tratamiento a 530 °C en presencia de vapor de selenio para formar finalmente películas de CZTSe con composición química Cu:Zn:Sn:Se:S = 1.79:0.95:1:3.91:0.22, aquí el contenido de azufre se considera despreciable. Por electro-depósito [89-91] fabrican películas delgadas de CZTSe de tipo kesterita a partir de electrolitos formados por  $CuSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $SnCl_4$  y  $H_2SeO_3$  o  $Na_2SeO_3$  y tratamiento post-depósito a temperaturas de 450 a 550 °C. El uso de estas películas delgadas (CZTSe) como capa absorbidora en celdas solares ha sido demostrado como se ha mencionado en la sección 1.4.3 de este capítulo. Además, se han propuesto otras estructuras de celdas solares tales como: ITO(330 nm)/i-ZnO(100 nm)/ $In_2S_3$ (150 nm)/CZTSe(2  $\mu m$ )/Mo(0.8  $\mu m$ )/vidrio. Teniendo un  $V_{oc}$  de 360 mV,  $J_{sc}$  de 16.91 mA/cm<sup>2</sup>, y  $\eta$  de 2.39% [88]. Las mejores eficiencias corresponden a las celdas con películas delgadas de CZTSe con un ligero contenido de S, exceso de Zn y deficiencia de Cu. Ante estos resultados aún no existe explicación y acuerdo sobre el efecto del exceso de Zn en la película de CZTSe así como en el desempeño de la celda. En estudios de co-evaporación de CZTSe realizados por NREL, han sugerido que la condición rica en Zn sobre la superficie del absorbedor mejora en la celda el  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , y FF [84].

### 1.6 Celdas solares desarrolladas en el DMS IER-UNAM

Uno de los principales objetivos de nuestro grupo en el IER-UNAM es desarrollar nuevos materiales semiconductores para su aplicación en celdas solares usando películas delgadas de calcogenuros. Centrados en la identificación

de tecnologías de depósito para obtener películas delgadas semiconductoras con composiciones uniformes y reproducibilidad en área grande, se han reportado películas delgadas de varios sulfuros y selenuros semiconductores utilizando métodos químicos para aplicaciones en celdas solares [92-94]. El depósito químico es una técnica con la cual se puede producir películas delgadas uniformes sobre partes sólidas insolubles en agua en áreas grandes en cualquier forma o geometría. Es un proceso en el cual películas delgadas sólidas son depositadas sobre sustratos en contacto con soluciones acuosas que contengan reactivos adecuados para los iones de metales y calcogenos [92,95,96]. La aplicación de esta técnica para desarrollar películas delgadas dio inicio en 1835 y las primeras películas obtenidas fueron de PbSe y PbS [96]. La formación de la película delgada sobre un sustrato es un caso especial de precipitación de un sólido en una solución. Los principios involucrados y las características de varias películas delgadas de sulfuros y selenuros de metales de composiciones binarias depositadas por el método de DQ son reportados en [92, 95,96].

Generalmente para la formación de películas delgadas de calcogenuros de metales por DQ se tienen seis pasos secuenciales: 1) los iones llegan a la superficie del sustrato y son adsorbidos por éste; 2) posteriormente se difunden a pequeñas distancias atómicas de la superficie del sustrato; 3) interacción de las especies iónicas adsorbidas entre sí mismas o con el sustrato para formar enlaces; 4) la fase de nucleación que propicia el inicio del crecimiento de la película; 5) desarrollo de la estructura cristalográfica y morfológica de la película; y 6) modificación de la estructura, composición morfológica e interacción con el sustrato durante el avance del proceso de crecimiento [97].

Para la formación de películas delgadas de varios selenuros de metales por DQ se han utilizado soluciones que contienen N,N-dimetilselenourea [29, 40, 92, 96], selenourea [96,98], o selenosulfato de sodio [29,33,36,60,61,92,96,98-100] como fuente de iones selenuro y complejos solubles de metales formados con tartrato [99,60,29,92], citrato [29,40,92,98], trietanolamina [92, 96, 29, 33],  $\text{NH}_3(\text{ac})$



[92, 96, 98], hidróxido [96,36,100] iones o ácido etilen-diamina-tetra acético [61,99].

Por lo general, es necesario realizar tratamientos térmicos post-depósitos de las películas para aumentar los tamaños de los cristales, así como su conductividad eléctrica. Así mismo se ha encontrado que el aumento del tamaño del cristal en las películas permite una reducción en la brecha de energía,  $E_g$ . Los valores de  $E_g$ , en las películas delgadas horneadas a diferentes temperaturas son 2.86 eV para ZnSe [33], 1.7-1.74 eV para CdSe [33], 0.7 [32]- 1 eV [33] para Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 2.15 eV (transiciones directas) y 1.66 eV (transiciones indirectas) para CuSe, 2.1-2.3 eV (transiciones directas prohibidas) y 1.2-1.4eV (transiciones indirectas prohibidas) para Cu<sub>2-x</sub>Se [29]. La brecha de energía es de 1-1.2 eV para Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [93,31,32]; 0.52 eV y 1.39 eV [36] para PbSe; y 1.10 eV (indirecta) y 1.74 eV (directa) para SnS. Las películas delgadas de ZnSe, CdSe, y Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> son reportadas como de conductividad tipo n, lo cual en las dos primeras pueden aumentarse al hornearse con una capa de In depositada sobre las películas por evaporación al vacío [33]. Las películas delgadas de selenuro de antimonio o plomo son absorbedoras de conductividad tipo-p.

A partir de reacciones en estado sólido de las películas delgadas de calcogenuros binarios I-VI (CuS, Ag<sub>2</sub>Se) con las de IV-VI (SnS [92,101]), y V-VI (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) depositadas por DQ secuenciales reportados en 1998 [92] se han desarrollado películas delgadas absorbedoras de conductividad tipo-p de composición ternaria: Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> [101], Cu<sub>2</sub>SnS<sub>4</sub> [102], CuSbS<sub>2</sub> [103], Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> [92], y AgSbSe<sub>2</sub> [104]. Con coeficiente de absorción,  $\alpha$ , mayor a 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> en la región visible, brechas de energía entre 1 y 1.5 eV y conductividades eléctricas entre 10<sup>-3</sup> a 10<sup>3</sup> ( $\Omega$  cm)<sup>-1</sup>, éstas películas tienen buenas cualidades para usarse como capas absorbedoras en celdas solares. Esto fue demostrado en el caso de una celda solar basada en AgSbSe<sub>2</sub>, con estructura de SnO<sub>2</sub>:F/(n)CdS:In/(i)Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-(p) AgSbSe<sub>2</sub>, mostrando  $V_{oc}$  de 550 mV y  $J_{sc}$  de 2.3 mA/cm<sup>2</sup> [104], bajo 1000 W/m<sup>2</sup> de iluminación.

En celdas con estructura: TCO/CdS(hex-100nm)/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(100nm)/PbS(200 nm) se obtuvo un  $V_{oc}$  de 640 mV y  $J_{sc}$  de 3.73 mA/cm<sup>2</sup>, FF de 0.29 y  $\eta$  de 0.7 % bajo radiación solar con intensidad de 1000 W/m<sup>2</sup> [105]. La máxima eficiencia de conversión fotovoltaica obtenida en nuestro grupo es del 2.5%, en una celda del tipo: SnO<sub>2</sub>:F/CdS/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>/PbSe/C-Ag [45].

Las características presentadas por las celdas desarrolladas por baño químico en el IER-UNAM son resultados prometedores. Para mejorar las características de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  de estas estructuras fotovoltaicas, se requiere mayor investigación en la optimización de los espesores de los componentes, tratamientos post-depósitos para mejorar las conductividades eléctricas de las diferentes capas, propiedades de los sustratos, y buscar alternativas para las capas absorbedoras, y los electrodos adecuados.

# Capítulo 2. Desarrollo y Caracterización de Películas Delgadas de Selenuros de PbSe y SnSe

## 2.1 Introducción

Según la definición en [106], las películas delgadas son materiales delgados, formadas por la condensación de átomo por átomo, molécula por molécula, ion por ion, o cúmulo por cúmulo del material de interés. Los métodos y condiciones de formación de estas partículas afectan las micro-estructuras y, a su vez, las propiedades fisicoquímicas de las películas formadas. En el caso de depósito químico de selenuros de metales, la inestabilidad de los compuestos orgánicos e inorgánicos de los cuales pueden proveer los selenuros con respecto a la oxidación a Se en soluciones acuosas limita la disponibilidad de la fuente de selenuro. El uso de N,N-dimetilselenourea ( $C_3H_8N_2Se$ ) con la presencia del sulfito de sodio ( $Na_2SO_3$ ) como antioxidante fue demostrado por Zingaro y Skovlin en 1964 [40] como una excelente fuente de selenuro en el depósito químico de películas delgadas de PbSe. En años recientes, el compuesto fue utilizado para obtener películas delgadas de buena calidad de CdSe, ZnSe, CuSe, y  $Bi_2Se_3$  por depósito químico. Sin embargo, no se tuvo éxito en el depósito químico de películas delgadas de  $Sb_2Se_3$  con esta fuente de selenuro [32,93,107]. El selenosulfato de sodio ( $Na_2SeSO_3$ ) es el reactivo más común reportado como fuente de selenuro para obtener la mayoría de las películas delgadas de selenuro de metales [98-100]. En este trabajo, se utilizaron baños químicos de soluciones que contienen complejos solubles de trietanolamina, o de citrato de metales correspondientes y selenosulfato de sodio o N,N-dimetilselenourea para obtener películas delgadas de selenuro de plomo o estaño. Los detalles de los métodos

experimentales en el depósito, tratamientos post-depósitos, y caracterización de las películas delgadas y los resultados se presentan en este capítulo.

## **2.2 Materiales empleados en el depósito químico de las películas delgadas de PbSe y SnSe**

### *a) Reactivos químicos*

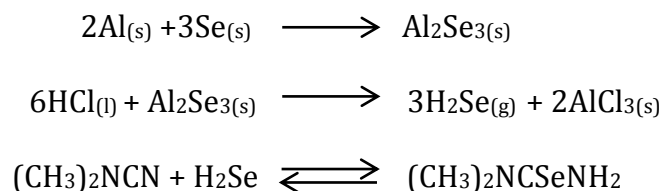
En la preparación de los baños químicos se utilizaron los reactivos citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de plomo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ), amoníaco ( $\text{NH}_3$ )<sub>ac</sub> 30%, sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_2$ ), acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), trietanolamina (TEA- $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}$ ), hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) y polivinilpirrolidona (PVP) ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ )<sub>n</sub>, de calidad Reactivo Baker, y como fuente de  $\text{Se}^{2-}$  se utilizaron el selenosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ) y N,N-dimetilselenourea ( $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{Se})\text{NH}_2$ ), ambos preparados en el laboratorio de fotovoltaicos del IER, como se menciona a continuación:

### *i) Selenosulfato de sodio 0.2 M ( $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ), SS*

Se agregaron 2 g de selenio (Se) (ASARCO, 99.9%) a una solución de 12.5 g de sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) disuelto en 100 ml de agua destilada en un matraz Erlenmeyer. La mezcla se sometió a reflujo bajo agitación continua a una temperatura entre 90 y 100 °C durante 3 h. Para esta se colocó sobre el matraz un condensador de reflujo con la finalidad de evitar la formación de selenio elemental previendo la evaporación durante el reflujo y consecuentemente la variación de la concentración de la solución. Finalmente se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente. Las partículas de selenio que no se disolvieron fueron separadas por filtración. La concentración de la solución de SS ( $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ) fue de aproximadamente 0.2 M.

*ii) N,N-dimetilselenourea ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(Se)NH<sub>2</sub>), SU*

Para preparar el N,N-dimetilselenourea (SU) en este laboratorio se siguió el método de reacción de H<sub>2</sub>Se con N,N-dimetilcianamida ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCN) (Aldrich) reportado por Zingaro y Bennett en 1953 [108]: La preparación de este reactivo se llevó a cabo en una campana de extracción. El gas H<sub>2</sub>Se requerido para la reacción con la mezcla de dimetilcianamida-amoniaco (acuoso) se genera a través de la reacción de Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> con HCl. El Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> se produce a partir de una mezcla estequiometria de Al (Merck) y Se (ASARCO), y la reacción exotérmica se inicia a partir de la ignición de una cinta de Mg.



*b) Sustratos*

Para el depósito de las películas delgadas se utilizaron como sustratos de vidrio portaobjetos (marca Corning), con dimensiones de 25 mm x 75 mm x 1 mm. Los sustratos fueron sometidos a un proceso rígido de limpieza, utilizando gasa humedecida con una solución de detergente y después enjuagando con agua corriente y agua destilada. Finalmente se secaron con aire caliente y se dejaron enfriar a temperatura ambiente.

*i) Tratamiento de sustratos*

Con la finalidad de obtener películas homogéneas con buena adherencia al sustrato dependiendo del baño químico empleado en el presente trabajo para el depósito de PbSe o SnSe, se utilizó uno u otro de los siguientes pre-tratamiento de los sustratos.

Capa de ZnS: Con el objetivo de crear centros de nucleación sobre los sustratos, se depositó una película delgada de sulfuro de zinc (ZnS) de aproximadamente 40 nm de espesor. La metodología de depósito de estas películas ha sido previamente reportada por el grupo [109]. Los sustratos de vidrio fueron colocados verticalmente en un vaso de precipitados de 100 ml, en una solución que contenía 5 ml de sulfato de zinc 1 M, 5.4 ml de trietanolamina de 3.7 M, 4.4 ml de solución de pH 10 ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ), 2 ml de tioacetamida 1 M y finalmente 83.2 ml de agua destilada. Se mantuvo el proceso de depósito a temperatura ambiente durante 15 h. Transcurrido el tiempo, los sustratos fueron retirados de este baño, lavados con agua destilada y secados. Esta película es transparente a la luz visible, pero su presencia sobre el sustrato de vidrio hace que parezca ligeramente plateado por reflexión en la luz del día. Esta película sirve de base como una capa catalítica, y por lo tanto, la formación de una capa de nucleación ya no se requiere para iniciar el depósito de la película delgada de PbSe.

En solución de  $\text{Na}_2\text{S}$ : Los sustratos de vidrio limpios fueron tratados con una solución de  $\text{Na}_2\text{S}$  de 0.03 M (pH 12) durante 19 h a temperatura ambiente. La duración de la inmersión de los sustratos de vidrio puede ser reducida a 2 h si la temperatura de la solución de  $\text{Na}_2\text{S}$  es de 60 °C o bien a 30 min si la temperatura se incrementa a 80 °C. Transcurrido el tiempo de inmersión, los sustratos en la solución son retirados y se enjuagan perfectamente con un algodón y abundante agua corriente enseguida con agua destilada y se secan con aire de una pistola. La modificación de la superficie del vidrio es imperceptible a luz visible. Esta modificación de la superficie del vidrio genera una capa de centros de nucleación propiciando así la formación de la película delgada de SnSe.

ii) Arreglo de sustratos

Los sustratos pre-tratados se colocaron verticalmente en un vaso de precipitados de 100 ml el cual contiene la solución del baño de depósito correspondiente para cada película. Al final de la duración deseada de los depósitos,

los sustratos se sacan del baño, se enjuagan con agua destilada y se secan. El método de depósito por inmersión en la solución, comúnmente empleado en el baño químico, produce películas sobre ambas caras del sustrato. El depósito en la cara cercana de la pared del vaso de precipitado es, generalmente, más uniforme y presenta reflexiones características de la película delgada. Para realizar la medición de espectros ópticos se removió la película que crece de lado opuesto a la pared del vaso con un cotonete humedecido con HCl diluido.

### **2.3 Procedimientos del depósito y caracterización de las películas delgadas**

#### **2.3.1 Depósito de Películas delgadas de PbSe**

Para la formación de las películas delgadas de PbSe se requiere de la existencia en el baño químico de iones  $Pb^{2+}$  y  $Se^{2-}$ , los cuales propician el crecimiento ion por ion de la película delgada en toda la superficie que está en contacto con la solución. En el presente trabajo para el depósito químico de las películas delgadas de PbSe elegimos dos métodos distintitos, usando selenosulfato (SS) de sodio o N,N-dimetilselenourea (SU) como fuentes de  $Se^{2-}$  y nitrato de plomo como fuente de iones  $Pb^{2+}$ . En la literatura el reactivo más común para formación de estas películas es el SS. Las películas de PbSe(SS) y PbSe(SU) aquí desarrolladas se usan como capa absorbidora adicional en estructuras de celdas solares presentadas en el capítulo 4.

##### *a) Depósito químico de películas delgadas de PbSe vía (SU)*

Para el depósito de las películas delgadas de PbSe(SU), se preparó un baño químico mezclando con agitación continua los reactivos indicados en la Tabla 2.1 en un vaso de precipitado de 100 ml. El depósito de estas películas se realizó sobre los sustratos pre-tratados con una película delgada de ZnS (40 nm). Los sustratos fueron colocados en el baño de forma vertical apoyados en las paredes del vaso de precipitados. Con el fin de analizar el efecto de la temperatura de depósito sobre las

características estructurales, ópticas y eléctricas de estas películas, la temperatura de depósito fue variada de 26 a 60 °C. Para mantener la temperatura deseada, los baños químicos con los sustratos permanecieron en un baño de recirculación (*PolyScience Digital Temperature Controller*) conservando la temperatura requerida. La duración de los depósitos para obtener películas con espesores de 100 a 360 nm varía de 30 min a ~3½ h, dependiendo de la temperatura de depósito. Transcurrido el tiempo de depósito, los sustratos fueron retirados del baño, se lavaron con agua corriente y enseguida con agua destilada y finalmente se secaron con aire caliente. Para obtener películas delgadas de PbSe(SU) con espesores de 640 y 700 nm se realizaron depósitos secuenciales con soluciones frescas.

Tabla 2.1 Composición química del baño para depositar películas delgadas de PbSe (SU)

Reactivo	Concentración	Volumen
Citrato de sodio: (Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	0.4 M	7 ml
Nitrato de plomo: (Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	0.1 M	10 ml
Hidróxido de amonio: (NH <sub>3</sub> )ac	4 M	1.6 ml
*N,N-dimetilselenourea, SU: (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Se)	0.3 g	-
Sulfito de sodio: (Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	0.01 M	40 ml
Agua (H <sub>2</sub> O)	-	42.2 ml
Total		100 ml

\*El DMSU se disuelve perfectamente con la solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

*b) Depósito químico de películas delgadas de PbSe vía (SS)*

El baño químico para la formación de las películas delgadas de PbSe (SS) se preparó mezclando con agitación continua los reactivos indicados en la Tabla 2.2 en un vaso de precipitado de 100 ml. El depósito de estas películas se realizó sobre los sustratos pre-tratados con una película delgada de ZnS (40 nm). El pre-tratamiento de los sustratos permitió obtener películas de mejor calidad, especularmente reflectivas y homogéneas. Los sustratos fueron colocados en el baño de forma vertical apoyados



en las paredes del vaso de precipitados y trasladados a un baño de recirculación (*PolyScience Digital Temperature Controller*) para mantener la temperatura a 60 °C. Las duraciones de los depósitos fueron de 1 y 2 h, obteniendo espesores de 150 y 250 nm, respectivamente. Transcurrido éste tiempo, los sustratos fueron retirados del baño, se lavaron con agua corriente, enseguida con agua destilada y finalmente se secaron con aire caliente.

Tabla 2.2 Composición química para depositar películas delgadas de PbSe (SS)

Reactivo	Concentración	Volumen
Nitrato de plomo: (Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	1 M	5 ml
Hidróxido de sodio: (NaOH)	1 M	20 ml
Trietanolamina: (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> N	1 M	10 ml
Selenosulfato de sodio, SS: (Na <sub>2</sub> SeSO <sub>3</sub> )	0.01 M	25 ml
Agua: (H <sub>2</sub> O)	-	40 ml
Total		100 ml

### 2.3.2 Depósito de Películas delgadas de SnSe

#### a) Películas delgadas de SnSe por depósito químico

Para el depósito de las películas de selenuro de estaño por depósito químico, SnSe(DQ) se partió de la composición química reportada por Pramanik [60]. Aquí se hicieron ligeras modificaciones en el baño químico. En un vaso de precipitados de 100 ml se disolvieron 700 mg de cloruro de estaño (SnCl<sub>2</sub>) en 5 ml de acetona (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>). Enseguida a esta solución se añadieron 35 ml de 3.5 M de trietanolamina (TEA-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>N) y se agitó vigorosamente. Posteriormente, se agregaron con agitación continua 18 ml de hidróxido de sodio (NaOH) de 2.0 M y 0.25 ml de polivinilpirrolidona (PVP) 0.5% w/w, 4.0 ml de 0.2 M de selenosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>), y 16 ml de agua. El pH de esta solución es de 14. Pramanik et al. [60] explican que el PVP en el baño químico permite mejorar la adhesión y un crecimiento

homogéneo de la película delgada de SnSe sobre el sustrato de vidrio. Sin embargo, en el presente estudio, se observó que los depósitos obtenidos en sustratos vidrio de este baño eran polvosos y no homogéneos. Este problema se resolvió con un pre-tratamiento de sustratos en la solución de Na<sub>2</sub>S como se ha mencionado anteriormente en la sección 2.2b. Los sustratos pre-tratados con la solución de Na<sub>2</sub>S se mantienen verticalmente en el baño de depósito descrito. Los depósitos se realizaron a temperaturas de 10, 20 y 26 °C con duraciones que van desde 20 min hasta 5 h, alcanzando un espesor máximo de 180 nm a 26 °C durante 3 h. Al final de la duración deseada de los depósitos, los sustratos se retiran del baño, se enjuagan con agua destilada y se secan. Para obtener películas delgadas de SnSe con espesores de 260 y 300 nm se realizaron 2 depósitos secuenciales con soluciones frescas a 26°C.

*b) Películas delgadas de SnSe por evaporación térmica*

Considerando el potencial de SnSe como capa absorbidora en celdas solares, se procedió a usar el precipitado depositado en el baño químico mencionado arriba como fuente de SnSe para obtener películas delgadas por evaporación térmica (ET). El uso en celdas solares de estas películas se realizó en colaboración con integrantes del grupo (José Escorcía, Geovanni Vázquez y David Becerra) y se muestran en el capítulo 5 de esta tesis.

Para el depósito de las películas delgadas de SnSe(ET) se prepararon pastas con 80 y 250 mg de polvo de SnSe con pequeñas cantidades de propilenglicol y se colocaron por separado en crisoles de tungsteno y se dejó secar durante 30 min a 80 °C. Posteriormente el crisol y los sustratos de vidrio Corning previamente lavados y secados se colocaron en la evaporadora a 13 cm de separación. El depósito se realizó a una presión de 10<sup>-6</sup> Torr durante 2 h con la temperatura del crisol aprox. 650 °C. Con estas condiciones de depósito se obtienen espesores de películas delgadas de 50 y 200 nm con 80 y 250 mg de polvo de SnSe, respectivamente.

### 2.3.3 Tratamiento térmico

Con el objetivo de mejorar y observar cualquier cambio en la composición química o estructura cristalina de las películas delgadas de SnSe y por lo tanto evaluar la estabilidad térmica de éstas, se realizaron tratamientos térmicos a temperaturas de 300, 350 y 400 °C durante 30 min en nitrógeno, N<sub>2</sub> (a 10 Torr) en un horno de vacío (*High Vacuum Equipment Riverton*). Para mitigar la pérdida de material durante el calentamiento las películas se prepararon en forma de sándwich separadas con pequeños pedazos de vidrio Corning, se envolvieron con papel de aluminio y se colocaron en una caja-Petri que también fue envuelta en papel aluminio. Posteriormente estas muestras se introdujeron en el horno, y se lleva la cámara a una presión de 100 mTorr; posteriormente se hace pasar nitrógeno y se mantiene la cámara a una presión de 10 Torr. Una vez alcanzada y estabilizada la presión, se comienza a calentar el horno a la temperatura deseada. En promedio el tiempo requerido para alcanzar las temperaturas de 300, 350 o 400 °C es de 30 min. Una vez alcanzada la temperatura deseada se inició a contabilizar los 30 min requeridos para el horneado en este caso. Al finalizar el tiempo de horneado se dejó enfriar hasta 70 °C para posteriormente abrir la cámara de vacío y sacar las muestras horneadas.

### 2.3.4 Espesor

Para estas mediciones se realizó un pequeño escalón vidrio-película, removiendo en forma de una línea una pequeña parte de la película con la punta de un palillo humedecido ligeramente con HCl diluido. Para la medición de los espesores de las películas delgadas de PbSe se empleó un perfilómetro Alpha-step 100 (Tencor, CA) cuyo error de medición es del 10% para espesores mayores de 0.1 µm e incrementado éste a espesores menores. La distancia recorrida por la aguja es de 3 mm a una velocidad de 0.1 mm/s.

### 2.3.5 Caracterización

La técnica de difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD) se usa fundamentalmente para caracterizar la estructura cristalina de los materiales depositados o crecidos sobre sustratos tanto amorfos como monocristalinos, pudiendo realizar identificación de fases, cambios de fase, cálculo de tamaño de cristal, etc. En el presente trabajo, para obtener los difractogramas de las películas delgadas, se utilizó un difractómetro Rigaku modelo DMAX-2000 o ULTIMA IV con radiación  $K\alpha$  del cobre ( $\lambda_{Cu} = 1.5405 \text{ \AA}$ ) en ángulos de incidencia rasante ( $\delta$ ) de 0.5, 1.0 y 1.5° con el plano de la muestra. La identificación de fases cristalinas se realiza por comparación con los espectros de patrones disponibles en un banco de datos como JCPDS (*Joint Commission on Powder Diffraction Standards*) o ASTM (*American Society for Testing and Materials*). Los datos fueron analizados para evaluar los tamaños del cristal, coeficiente de textura (TC), y orientación preferencial de los planos de cristalinos en las películas delgadas.

Para el estudio de la superficie de las películas se utilizó un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (Hitachi-FESEM S-5500). La energía de los electrones, utilizado fue de 25 keV consiguiendo imágenes de entre 100 y 2,000,000 aumentos. Para llevar a cabo las microfotografías de la superficie de las películas se prepararon muestras de 3 por 5 mm. Para el análisis de la composición química de las películas se usó un microscopio electrónico de barrido (Hitachi-SEM SU1510), acoplado un sistema EDX (*Energy Dispersive X-ray*) capaz de detectar la radiación X emitida por los distintos elementos químicos de la muestra cuando se hace incidir el haz de electrones sobre ella. Así se logró determinar la composición química de las películas. Los análisis realizados son análisis puntuales en distintas zonas de la película, y nos proporciona el porcentaje atómico de cada uno de los elementos presentes en esa zona. Esto nos ha permitido estudiar la uniformidad de la composición en diferentes regiones superficiales dentro de una misma muestra.

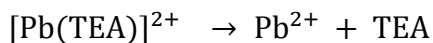
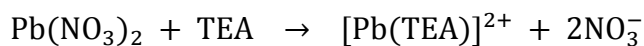
Los espectros de transmitancia (T) y reflectancia (R) fueron obtenidos en un espectrofotómetro Shimadzu UV-3101PC UV-VIS-NIR, en el intervalo entre los 250 y 2500 nm. Para la T se utilizó aire como referencia y para la R un espejo aluminizado. Para las mediciones eléctricas, se pintaron sobre la superficie de las muestras electrodos de carbón, usando pintura de grafito coloidal (SPI-Chem). El tamaño del electrodo es de 5 mm de largo por 5 mm de separación aproximadamente. La corriente en oscuridad y bajo iluminación se midió en un sistema computarizado usando un electrómetro Keithley 619 y una fuente de voltaje programable Keithley 230. Todas las mediciones se realizaron manteniendo la muestra durante 20 segundos en oscuridad, seguidamente 20 segundos bajo iluminación y finalmente 20 segundos más en iluminación. Las mediciones de fotocorriente fueron realizadas a temperatura ambiente y presión atmosférica utilizando una lámpara de halógeno-tungsteno, que proporciona una intensidad de luz de 800 W/m<sup>2</sup> sobre la superficie de las muestras. La conductividad eléctrica se obtiene a partir de los valores medidos de corriente y voltaje. Para determinar el tipo de conductividad de las películas se usó la técnica de la punta caliente. La punta caliente adopta potencial positivo sobre el material tipo-n y negativo sobre el material tipo-p, cuando la conductividad eléctrica es típicamente >10<sup>-4</sup> (Ω cm)<sup>-1</sup>. Para materiales menos conductivos la determinación tiene incertidumbre.

## 2.4 Resultados y Discusiones

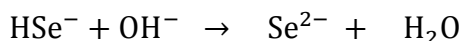
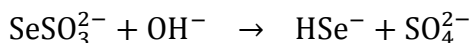
### 2.4.1 Películas delgadas de PbSe

#### *a) Crecimiento de las películas delgadas de PbSe*

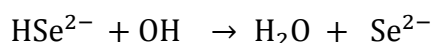
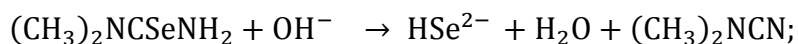
Las reacciones para la formación de PbSe pueden proponerse de la siguiente forma. Los iones de Pb<sup>2+</sup> son liberados de los iones complejos con la TEA,



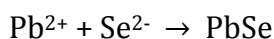
y el proceso de liberación de los iones  $\text{Se}^{2-}$  a partir del  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  puede ocurrir a través de las reacciones de disociación,



y la disociación del  $(\text{CH}_3)_2\text{NCSeNH}_2$  propuesta en [33] para obtener iones selenuro, puede ocurrir de la siguiente manera,



La presencia de los iones  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Se}^{2-}$  liberados en el baño químico permite la formación de



En la Figura 2.1 se muestra la duración de depósito requerido para obtener películas delgadas de PbSe de 250 o 350 nm de espesor a diferentes temperaturas. El espesor de la película de ZnS se resta al valor del espesor medido para las películas de PbSe(SU). En estas curvas de crecimiento podemos ver que a mayores temperaturas y menor duración de depósito se obtienen películas de mayor espesor. Esto se puede explicar por la teoría de colisiones, la frecuencia de colisiones depende de la temperatura la cual es un factor que afecta la velocidad de reacción; por lo general las reacciones se aceleran cuando la temperatura se eleva. Para un espesor de 350 nm a 60 °C se requieren 40 min de depósito, mientras que a 30 °C se necesitan más de 3 h. Como veremos más adelante, la temperatura de depósito de las películas delgadas también tiene influencia respecto a las características ópticas y eléctricas lo cual se podrá apreciar en su uso como capa  $p^+$  en celdas solares, mencionadas en el capítulo 4.

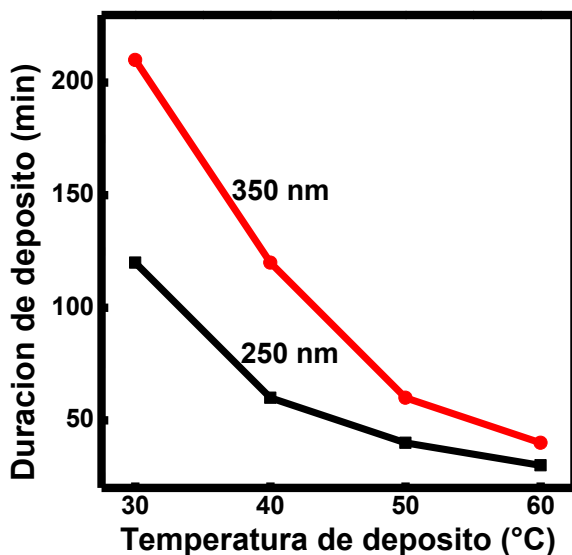


Figura 2.1 Duración de depósito (min) vs Temperatura de depósito (°C) para las películas delgadas de PbSe(SU) de 250 y 350 nm de espesor.

#### *b) Caracterización estructural por DRX*

En la Figura 2.2 se presentan los patrones de difracción de rayos X con incidencia rasante DRX ( $\delta=2.5^\circ$ ) de las películas delgadas de PbSe(SU) con diferentes espesores (250-640 nm), depositadas a 30 °C con duraciones de 2 a 3½ h (depósitos sencillos, películas con espesores de 250-360 nm), y 6 h (dos depósitos secuenciales de 3 h, para películas de 640 nm) sobre sustrato de vidrio con una película delgada de ZnS previamente depositada. Todos los patrones coinciden en valores de  $2\theta$  de los picos con el patrón estándar PDF 06-0354 reportado para la estructura cubica del mineral Clausthalite PbSe. Sin embargo, las intensidades de los picos del patrón estándar PDF 06-0354 correspondiente al mineral Clausthalite PbSe, para los diferentes planos son: (111), 30%; (200), 100%, (220), 70%; (311), 18%; (222), 20%, etc. En todos los patrones de la Figura 2.2 se observa un dominio del plano (111) correspondiente al PbSe cubico. Por lo tanto, existe para cada caso un alto grado de orientación preferencial para el plano cristalino (111). Para determinar el crecimiento

preferencial se obtuvo el coeficiente de textura (TC) evaluado para el plano cristalino (111) a partir de la siguiente ecuación [110]:

$$TC_{hkl} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{o(hkl)}}}{\left(\frac{1}{N}\right) \sum N \left(\frac{I_{hkl}}{I_{o(hkl)}}\right)} \quad (2.1)$$

donde TC es el coeficiente de textura cristalográfica para el plano (*hkl*),  $I_{hkl}$  es la intensidad de la muestra para los planos de difracción con índices de Miller (*hkl*);  $I_{o(hkl)}$  es la intensidad del patrón estándar para los planos (*hkl*); N es el número de picos de difracción considerados para el análisis. Cuando TC es mayor a uno, existe orientación preferencial de los planos (*hkl*) paralelo a la superficie del sustrato.

En este caso de PbSe, se consideraron siete reflexiones en el rango 2θ de 10-70°. Los valores de TC calculados son superiores a 3, como se indica en la tabla insertada de la Figura 2.2. En general se tiene un TC en función del espesor; es decir, cuando mayor es el espesor y/o temperatura de depósito, mayor es el TC.

El diámetro promedio de granos cristalinos en las películas está en el intervalo de 29-36 nm, evaluado con la fórmula de Scherrer [111]:  $D = \frac{(0.9\lambda)}{\beta \cos\theta}$ , donde *D* es diámetro promedio del cristal, λ es longitud de onda de los rayos-X, (0.15406 nm), β es el ancho del pico en radianes, a la mitad de la altura máxima del pico y θ es ángulo de Bragg. Los diámetros calculados de la Figura 2.2 presentados en la tabla insertada indica que el diámetro aumenta con el incremento en el espesor de la película y además éste efecto es acompañado de un incremento en el TC. Un incremento en el diámetro del cristal con el espesor para espesores pequeños de la película es una tendencia general en el depósito químico [112].



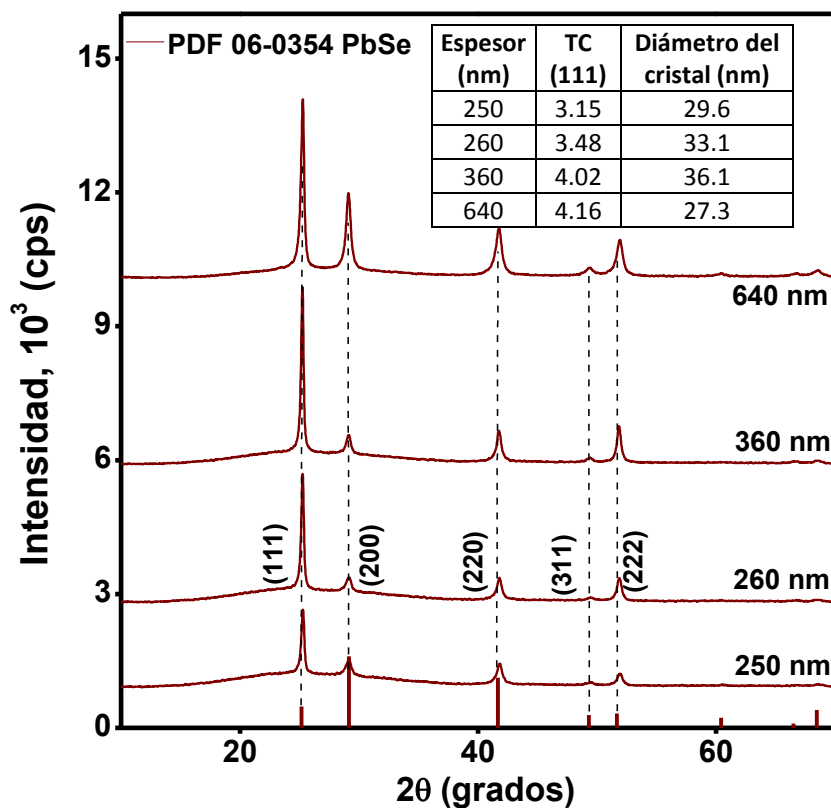


Figura 2.2 DRX ( $2.5^\circ$ ) de las películas delgadas de PbSe(SU) con diferentes espesores depositadas a  $30^\circ\text{C}$ . Insertada es una tabla con tamaño promedio del cristal y TC para el plano (111).

En la Figura 2.3 se muestran los patrones de DRX ( $\delta$ ,  $2.5^\circ$ ) de las películas delgadas de PbSe(SU) depositadas a  $40$ ,  $50$  y  $60^\circ\text{C}$ . Los resultados observados son comparables con los mencionados en la Figura 2.2: persiste un crecimiento preferencial de los planos cristalinos (111) paralelo a la superficie del sustrato para todos los casos. El diámetro promedio del cristal para estas películas es de  $28$ - $33$  nm, como se indica en la tabla insertada en la Figura 2.3.

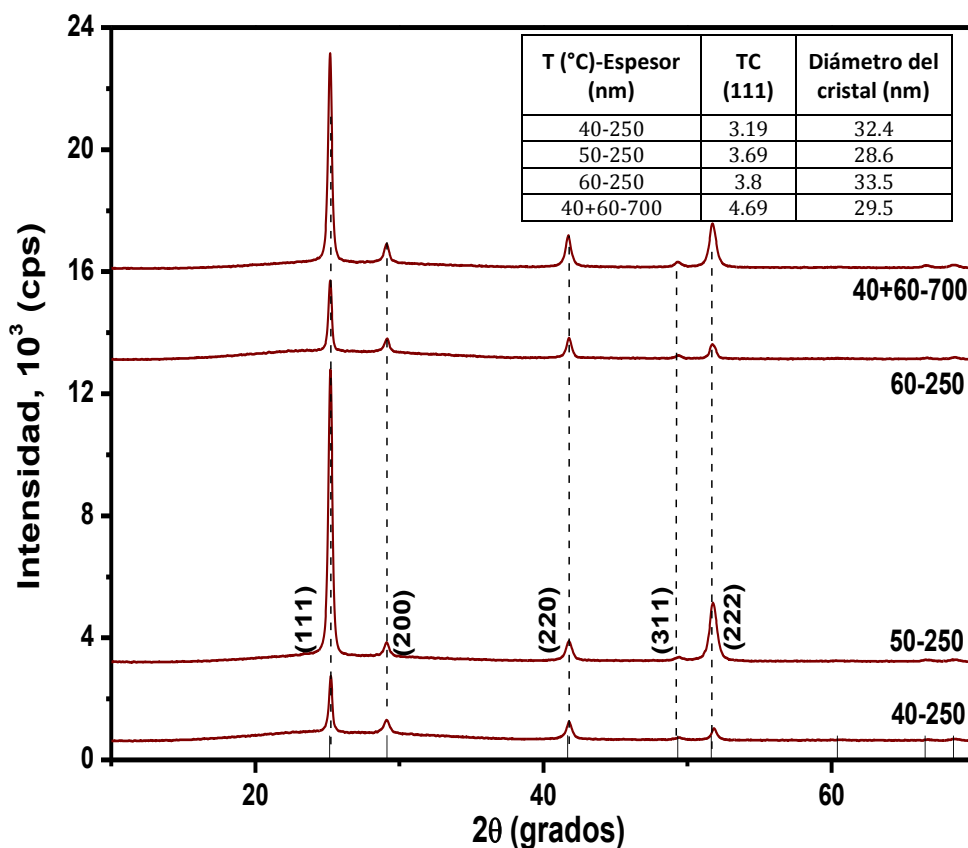


Figura 2.3 DRX ( $\delta=2.5^\circ$ ) de las películas delgadas de PbSe (SU) con diferentes espesores depositadas a 40, 50 y 60 °C. Insertada es una tabla con tamaño promedio del cristal y TC para el plano (111).

Para el análisis de DRX de las películas delgadas de PbSe se determinó la profundidad de muestro (*sampling depth, SD*) para radiación  $K_\alpha$  del Cu haciendo ángulo de incidencia  $\delta$  con la superficie de la muestra. El coeficiente de absorción lineal  $\mu_l$  para el PbSe es de  $1598.56 \text{ cm}^{-1}$ , calculado como  $\mu_l = \rho\mu_m$ , donde  $\mu_m$ , es el coeficiente de absorción másico ( $193.18 \text{ cm}^2/\text{g}$  (Tabla 3.2.2A [113]) y  $\rho$  es la densidad de masa ( $8.275 \text{ g/cm}^3$  [114]) de PbSe. La profundidad de muestreo [115] a diferentes ángulos con radiación  $\text{CuK}_\alpha$  es evaluado como;  $SD = \left(\frac{1}{\mu_l}\right) \text{sen}(\delta)$ , para cada uno de ángulos de incidencia de haz rasante ( $\delta$ ) utilizado es de aprox. 54 nm para  $0.5^\circ$ , aprox.

160 nm para  $1.5^\circ$  y aprox. 272 nm para  $2.5^\circ$ . Con este análisis determinamos el ángulo de medición más adecuado para las películas de PbSe desarrolladas según su espesor. Con un  $\delta$  de  $1.5^\circ$  se midieron las películas delgadas con espesor de 150 nm, con lo cual se asegura el análisis en todo el espesor de la película.

En la Figura 2.4 se muestran los difractogramas de rayos X (DRX) con incidencia rasante a  $1.5^\circ$  de las películas delgadas de PbSe con espesores de 150 nm depositadas a 30 y 60 °C, vía DMSU y SS, respectivamente como fuentes de Se. Ambas películas muestran la misma cristalinidad; la altura e intensidades relativas de los patrones son comparables; y coinciden con los planos cristalinos del patrón estándar reportado para el mineral Clausthalite (PDF 06-0354) de estructura cubica ( $a = 0.6147$  nm). El tamaño promedio de cristal para estas películas es evaluado de la fórmula de Scherrer como 14 nm para la película de PbSe(SS) y 16 nm para la película de PbSe(SU).

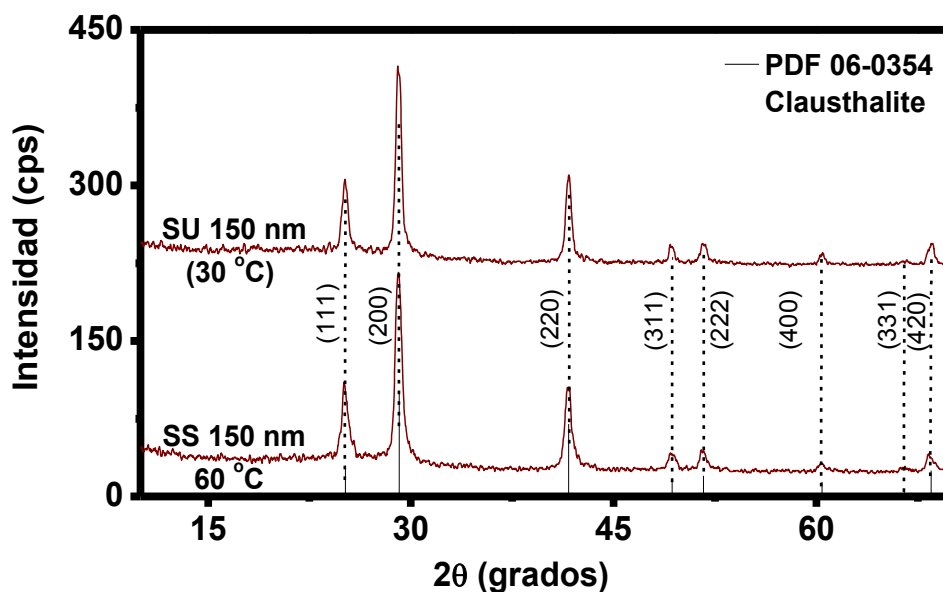


Figura 2.4 DRX ( $\delta=1.5^\circ$ ) de las películas delgadas de PbSe (150 nm) depositadas vía SS y SU sobre una película delgada de ZnS

c) Caracterización óptica

En la Figura 2.5 a) se presentan los espectros de transmitancia óptica (T %) y reflectancia especular (R %) de las películas delgadas de PbSe con espesores de 250 y 350 nm, depositadas a 30 °C. El coeficiente de absorción óptico ( $\alpha$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) de las películas como una función de longitud de onda ( $\lambda$ , nm) o energía del fotón ( $h\nu$ , eV) es evaluado a partir de los valores de T y R, utilizando la ecuación de múltiples reflexiones en películas delgadas [116]:

$$\alpha = \frac{(1-R)^4 + \sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2}}{2T}, \quad (2.2)$$

donde T es la transmitancia, R es la reflectancia, y d es el espesor de la película.

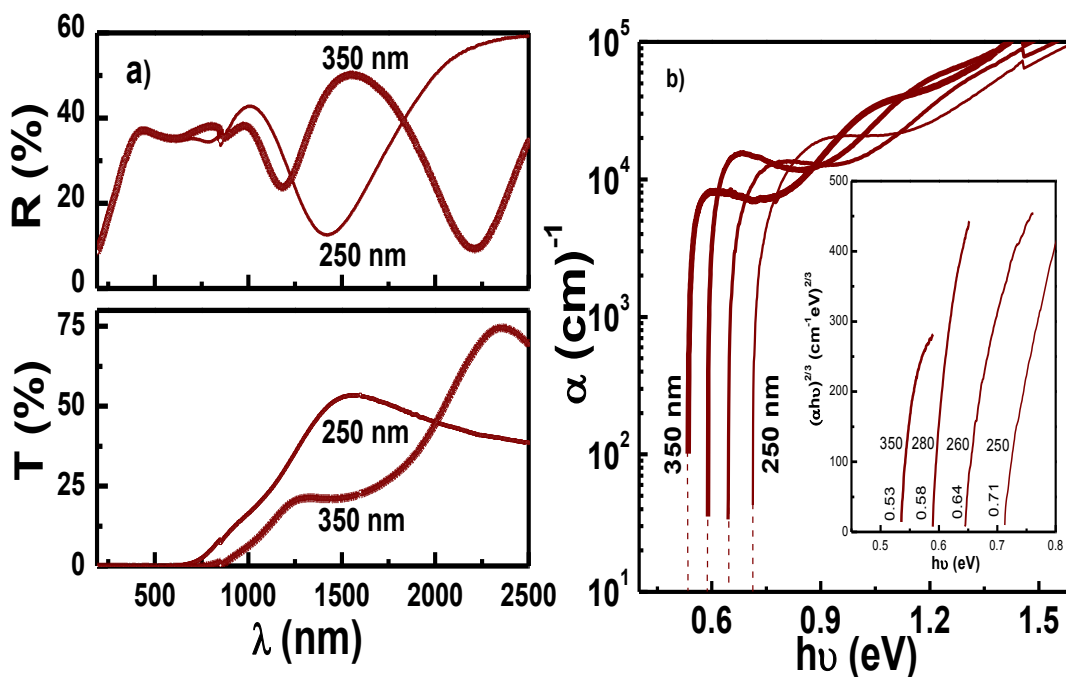


Figura 2.5 a) Transmitancia (T) y reflectancia (R) de las películas delgadas de PbSe(SU) con espesores de 250 y 350 nm depositadas a 30 °C. b) Coeficiente de absorción óptica de las películas delgadas de PbSe de diferentes espesores depositadas a 30 °C; e insertada curvas de  $E_g$  vs  $(\alpha h\nu)^{2/3}$ .

El comportamiento de  $\alpha$  en función de la energía ( $h\nu$ ), mostrado en la Figura 2.5 b), nos proporciona información del tipo de transiciones ópticas que presentan las películas. En este caso, los valores de  $\alpha$  disminuyen drásticamente conforme la energía decae, sugiriendo entonces que las películas delgadas de PbSe presentan transiciones directas. Para determinar el tipo de brecha de energía en películas delgadas, se utiliza la ecuación,  $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$ , que relaciona  $\alpha$  y la energía del fotón  $h\nu$ ;  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia de la radiación y  $A$  es una constante [117]. Para brechas de energía con transiciones directas permitidas y prohibidas  $n = \frac{1}{2}$  y  $\frac{2}{3}$ , respectivamente, y para brechas de energía con transiciones indirectas permitidas y prohibidas  $n = 2$  y  $3$ , respectivamente.

Graficando  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  contra  $(h\nu)$  (figura insertada en 2.5b), se determina que las películas delgadas de PbSe con espesores entre 250 y 350 nm tienen una  $E_g$  entre 0.71 y 0.53 eV, con transiciones electrónicas directas prohibidas. El factor de correlación de la regresión lineal es  $\geq 0.999$  para un intervalo de  $h\nu$  mayor de 0.5 eV, por lo que las estimaciones para  $E_g$  son confiables. En la Figura 2.5 b se observa que el valor de  $E_g$  decrece con el incremento en el espesor de las películas. Esto es debido a que las películas de mayor espesor muestran mayor tamaño de cristal, como se ha mostrado en los DRX. Esta tendencia concuerda con lo reportado para películas delgadas de PbSe obtenidas a partir de  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  como fuente de los iones de selenio [112].

Las curvas de  $\alpha$  contra  $h\nu$  mostradas en la Figura 2.6 corresponden a las películas delgadas de PbSe(SU) con espesores de 250 y 350 nm depositadas a temperaturas de 40, 50 y 60 °C. Estas películas presentaron valores de  $E_g$  menores en las películas de mayor espesor, lo cual es un resultado esperado por el incremento en el diámetro promedio del cristal.

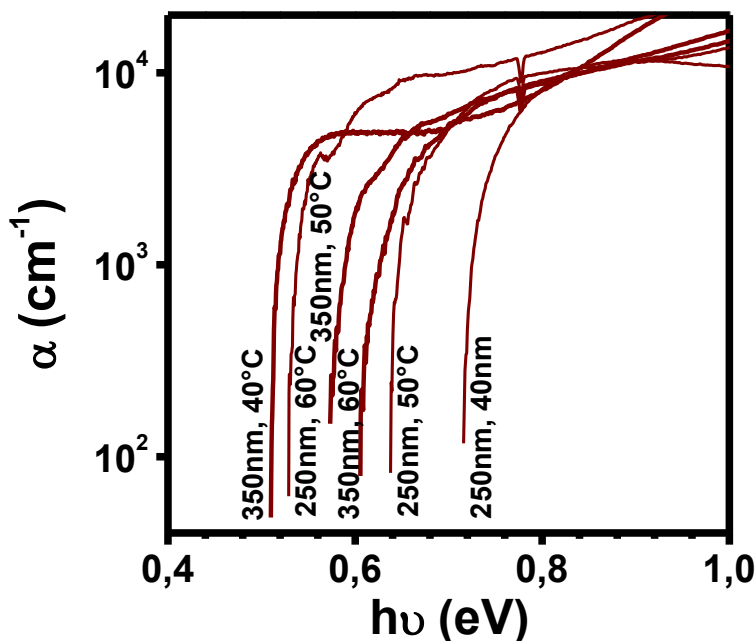


Figura 2.6 Coeficiente de absorción óptico de las películas delgadas de PbSe(SU) con espesores de 250 y 350 nm depositadas a 40, 50 y 60 °C.

Las curvas de transmitancia (T) y reflectancia (R) para las películas de PbSe(SU) y PbSe(SS) se muestran en la Figura 2.7, y las curvas de  $\alpha$  contra energía del fotón ( $h\nu$ ) se muestran en la Figura 2.8. Estas películas son de 150 nm de espesor. El  $\alpha$  se estimó considerando la ecuación (2.2). El valor de  $h\nu$  para el cual  $\alpha$  tiende a cero nos indica el valor de la brecha de energía ( $E_g$ ) para cada una de las películas de PbSe depositadas vía SS y SU. Las Figuras insertadas en la Figura 2.8 muestran el análisis de  $E_g$  para las películas de PbSe(SU) y PbSe(SS) para  $n = \frac{2}{3}$ . De estas curvas, la brecha de energía directa está evaluada de 0.69 eV para la película de PbSe(SU) y 0.85 eV para las películas de PbSe(SS). Las transiciones ópticas de estos materiales son predominantemente de tipo prohibida. Los valores de  $E_g$  que aquí se observan son mayores a los que se han reportado para películas de PbSe cristalinas con tamaño promedio de cristal de 16 nm (SS) y 18 nm (SU).

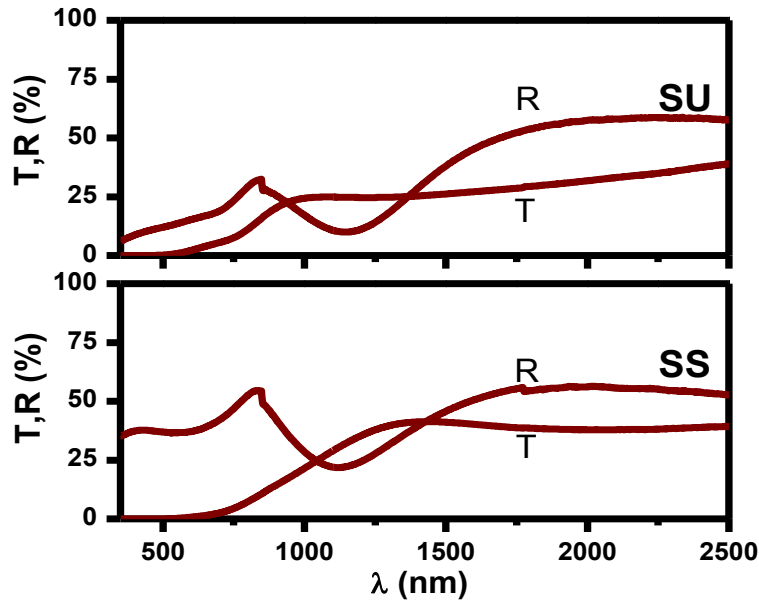


Figura 2.7 Espectros ópticos de transmitancia (T) y reflectancia (R) para las películas delgadas de PbSe con espesor de 150 nm depositadas vía SS y SU

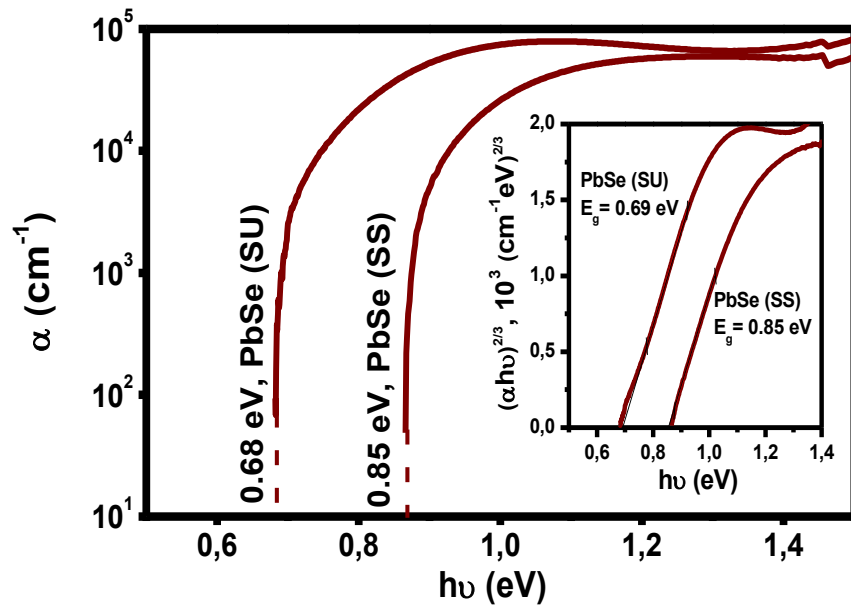


Figura 2.8 Coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) de las películas delgadas de PbSe(SU, SS), con espesor de 150 nm. Insertada es el análisis de  $E_g$  para estas películas

d) Caracterización eléctrica

Para la caracterización eléctrica se pintaron electrodos de pintura de carbón sobre las películas delgadas de PbSe para medir su fotorrespuesta. Para esta medición se aplicó 1 V. En la Figura 2.9 a) se muestra la respuesta de fotoconductividad para las películas delgadas de PbSe(SU) con espesores de 250 y 350 nm depositadas a 30 °C. La conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) en la oscuridad y bajo iluminación es muy parecida, diferenciando alrededor del 1 %. En la Figura 2.9 b) se muestra que los valores de  $\sigma$  para las películas de PbSe(SU) con espesores de 250 y 350 nm depositadas a temperaturas de 30 a 60 °C son en el intervalo de 0.1 - 8 ( $\Omega \text{ cm}$ )<sup>-1</sup>. Las conductividades se calcularon a partir de los datos de la corriente (I) y voltaje (V). Por la técnica de la punta caliente se estableció que la conductividad de las películas es tipo-p. En la figura 2.10, se muestran las curvas de la fotorrespuesta de las películas de PbSe(SU) y PbSe(SS) de 150 nm de espesor. Los valores de conductividad para ambas películas son aprox. 0.5 ( $\Omega \text{ cm}$ )<sup>-1</sup>.

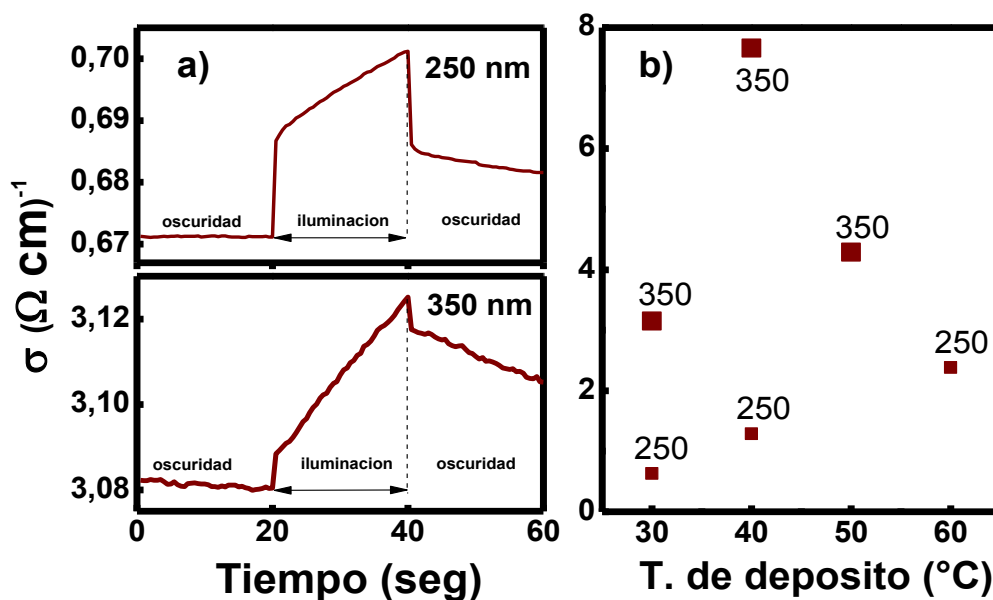


Figura 2.9 a) Conductividad eléctrica de las películas delgadas de PbSe(SU) con espesores de 250 y 350 nm depositadas a 30 °C y b) Conductividad de las películas delgadas de PbSe con espesores de 250 y 350 nm depositadas de 30 a 60 °C



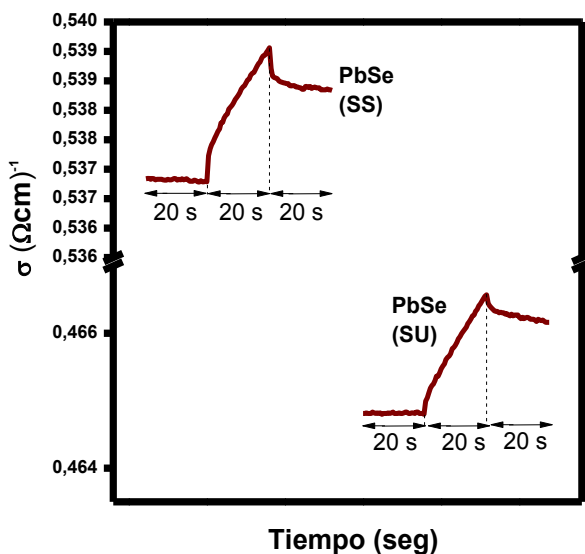


Figura 2.10 Conductividad en oscuridad e iluminación de las películas delgadas de PbSe(SU,SS) de 150 nm de espesor

#### e) Conclusiones

Por depósito químico se obtuvieron películas delgadas de PbSe con buena adherencia empleando dos diferentes rutas: SU y SS. Las películas delgadas de PbSe(SU) con espesores de 250 a 700 nm obtenidas a temperaturas de 30 a 60 °C son de estructura cristalina semejante a la del mineral Clausthalite. Estas películas mostraron un tamaño promedio de cristal de 27 a 33 nm con crecimiento preferencial con plano cristalino (111) paralelo a la superficie del sustrato. Las películas mostraron brecha de energía directa de transiciones prohibida de 0.53 a 0.71 eV y conductividades de tipo-p de 0.1 a 0.8 (Ω cm)<sup>-1</sup>. Las películas delgadas de PbSe con espesores de 150 nm obtenidas a partir de SS y SU, mostraron también estructura cristalina semejante a la del mineral Clausthalite, con tamaño promedio de cristal de 14-16 nm, sin orientación preferencial para ningún plano cristalino. La brecha de energía para las películas de PbSe(SU) es de 0.85 eV y para las de PbSe(SS) es de 0.68 eV. Estas películas mostraron conductividad eléctrica tipo-p de 0.5 (Ω cm)<sup>-1</sup> aprox.

Estas propiedades sugieren su uso como capa absorbadora de conductividad tipo-p en celdas solares.

#### **2.4.2 Películas delgadas de SnSe por depósito químico**

##### *a) Crecimiento de las películas delgadas de SnSe(DQ)*

Nuestras pruebas iniciales mostraron que el crecimiento de las películas delgadas de SnSe con buena adherencia y buena calidad sobre vidrios Corning limpios (25 mm x 75 mm, 1 mm de espesor) sumergidos en el baño de solución de SnSe preparada como se ha mencionado no era posible ya que se obtenían depósitos de una capa de partículas SnSe. Identificamos esta situación debido a una falta de centros de nucleación sobre los sustratos de vidrio para la formación de película delgada de SnSe. Entre las alternativas que buscamos, encontramos que la inmersión de los sustratos de vidrio limpios en una solución 0.03 M de Na<sub>2</sub>S (pH 12) durante 19 h (normalmente transcurridas durante la noche) a temperatura ambiente modifica la superficie del vidrio. La modificación de la superficie del vidrio es imperceptible a luz visible. Sin embargo, en los difractogramas de DRX de estos vidrios pre-tratados se observó la presencia de algunos picos correspondientes al azufre con estructura cristalina ortorrómbica con parámetros de red  $a=10.45$ ,  $b=12.84$  y  $c= 24.46 \text{ \AA}$ .

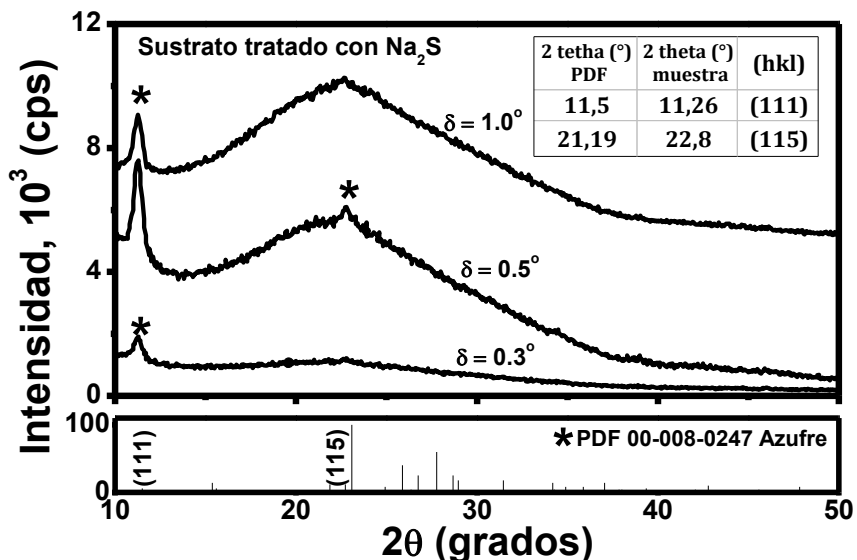
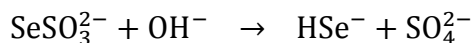


Figura 2.11 DRX de los sustratos tratados en una solución de Na<sub>2</sub>S 0.03 M a temperatura ambiente durante 18 h

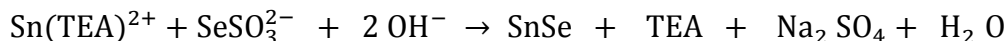
Por otra parte, en una solución acuosa de sulfuro de sodio, debido a la hidrólisis del sulfuro ( $K_h S^{2-} = 0.083 \text{ mol/dm}^3$ ), la mayor parte del sulfuro estará presente como iones SH<sup>-</sup>. Estos podrían adherirse a la superficie del vidrio, probablemente sustituyendo los iones OH<sup>-</sup> en este. Tal como se ha discutido en un artículo previo [118], la superficie del vidrio con grupos SH en contacto con un baño acuoso es más hidrofóbico que el vidrio limpio, y esto favorece la formación de una película de SnSe uniforme y compacta. En su ausencia, la formación de la película delgada de SnSe es porosa. Esta diferencia entre los dos tipos de películas es notable en micrografías FESEM y espectros ópticos, pero no así en los patrones de difracción de rayos X o propiedades eléctricas.

Para la formación del SnSe se requiere de la existencia en el baño químico de iones Sn<sup>2+</sup> y Se<sup>2-</sup>, los cuales propician el crecimiento ion por ion de la película delgada en toda la superficie que está en contacto con la solución. En la composición química para la obtención de las películas de SnSe, se utilizan el cloruro de estaño como fuente

de iones  $\text{Sn}^{2+}$  y el selenosulfato como fuente de iones  $\text{Se}^{2-}$ . La disociación de  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  libera iones  $\text{Se}^{2-}$ ,



En general, la formación de SnSe en el baño puede ser representada como [60]:



En la Figura 2.12 se muestran las curvas de crecimiento para las películas delgadas de SnSe depositadas a temperaturas de 10, 20 y 26 °C. El depósito químico de películas delgadas es el resultado de varios parámetros relacionados entre sí: la concentración y composición del baño del depósito, la temperatura de depósito, la separación del sustrato, la velocidad de depósito, la disponibilidad de sitios de nucleación, y la adherencia al sustrato, el espesor máximo y el rendimiento de depósito [119]. Se ha reportado que para tener espesores específicos con el mayor rendimiento de depósito, se requieren de ciertos parámetros particulares. Por ejemplo, para el uso del CdS como capa ventana en celdas solares el espesor de la película requerido es de 50 a 100 nm, con una separación del sustrato de 0.1 mm el rendimiento de depósito de la película delgada es cerca del 100% con un espaciamiento del sustrato de 0,1 mm [120]. En el presente estudio, la separación del sustrato es de aproximadamente 5 mm. Independientemente de la temperatura elegida entre 10-26 °C para el depósito, las películas crecidas durante los primeros 60 min alcanzan un espesor de  $100 \pm 20$  nm. Para el caso de los depósitos a 10 °C, el espesor máximo de las películas es de 80 nm, y con duraciones mayores a 60 min la calidad de la película se pierde. A temperaturas de 20 °C, el depósito de la película es lento, alcanzando un máximo espesor de 100 nm en 3 h; con una duración mayor a 3 h la película se desprende al enjuagarla con agua. Con las condiciones de depósito actuales la temperatura de depósito óptima es de 26 °C, alcanzando un espesor máximo de 180 nm en 3 h. Esto podría implicar que se tiene un rendimiento de

depósito para la película delgada de SnSe del 17% con respecto al contenido de Se en la solución del baño químico, evaluada según la referencia [119,120]. Con duraciones de depósito mayores a 3 h, el espesor de la película se reduce. Esto es debido a la disolución del agente complejante en exceso que produce la disociación de los complejos de metal y la posterior eliminación de iones de metal libres a través de la formación de la película delgada de calcogenuro de metal y el precipitado en el baño.

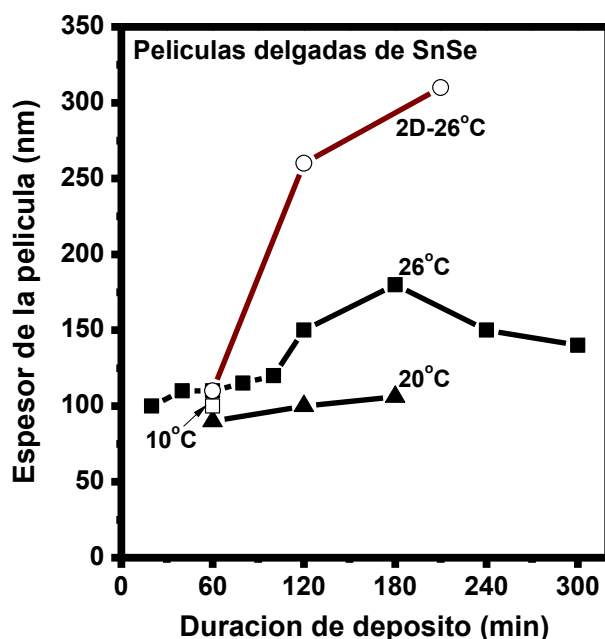


Figura 2.12 Espesor de la película (nm) contra duración de depósito (min) de las películas delgadas de SnSe depositadas a 10, 20 y 26 °C

### b) Caracterización morfológica por FESEM

Para mostrar el beneficio del tratamiento de los sustratos con la solución de  $\text{Na}_2\text{S}$ , se presentan las siguientes imágenes. Las Figuras 2.13 a) y b) corresponden a las películas delgadas de SnSe con espesores de 100 y 125 nm depositadas sobre vidrio Corning sin pre-tratamiento a 26 °C durante aprox. 1 h. En ambas imágenes es evidente que el crecimiento de la película no se observa en toda la superficie del

sustrato. Esto se debe a la falta de centros de nucleación en los sustratos de vidrio para el depósito de ion por ion que daría lugar a la formación de películas delgadas especularmente reflectivas y compactas. Por otro lado cuando los depósitos se realizan sobre sustratos pre-tratados el crecimiento de las películas es sobre toda la superficie. En las Figuras 2.13 c), e) y g) se muestran las imágenes de las películas de SnSe con espesores de 100, 180 y 310 nm con duraciones de depósito de 60, 180 y 240 min depositadas a 26 °C. Las imágenes en las Figuras 2.13 d), f) y h) muestran las películas de SnSe con espesores de 100, 180 y 310 nm horneadas en N<sub>2</sub> a 350 °C y 10 Torr durante 30 min, en donde podemos observar cambios no significativos en la morfología de las películas. La superficie de las películas previas y posteriores al TT consiste en aglomerados de 100 a 200 nm de diámetro formados de partículas empaquetadas libremente con tamaños de cristal de aprox. 16 nm de diámetro. También en estas imágenes vemos que al incrementar el espesor de la película delgada los aglomerados formados son ligeramente de mayor tamaño y en promedio más regulares.

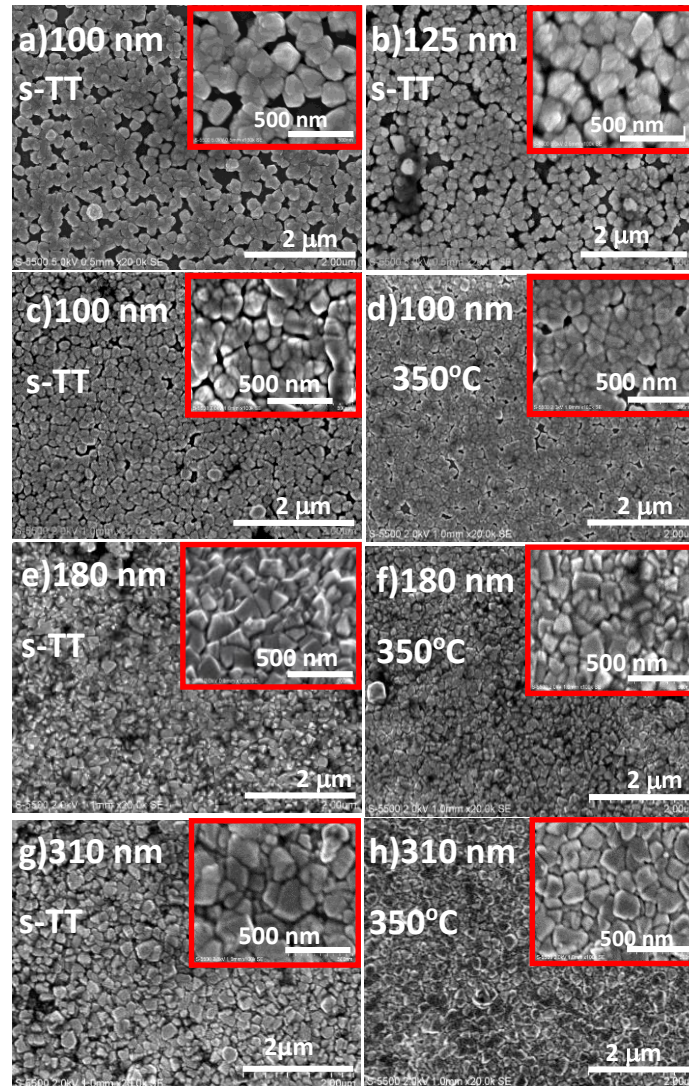


Figura 2.13 FESEM de las películas delgadas de SnSe depositadas sobre sustratos sin tratamiento en Na<sub>2</sub>S: a) 100 nm, b) 125 nm. Sobre sustratos pre-tratados con Na<sub>2</sub>S: c) 100 nm, e) 180 nm y g) 310 nm sin tratamiento térmico y d), 100 nm, f) 180 nm, y h) 310 nm con tratamiento térmico a 350 °C en N<sub>2</sub> por 30 min

c) Composición química por EDX

En las películas delgadas de SnSe, la composición puede variar, debido a que pueden formarse compuestos con Sn(IV), SnSe<sub>2</sub>, o Sn(II), SnSe. Es posible una combinación de estos estados de oxidación, tal como el Sn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, o una transición de una sustancia a otra a medida que avanza el depósito o como un resultado del tratamiento térmico. En el análisis de EDX, se estudia la emisión de rayos X para determinar la abundancia relativa de los elementos, que permite establecer uniformidad de composición elemental a lo largo de la profundidad a la que el haz de electrones penetra efectivamente en la película.

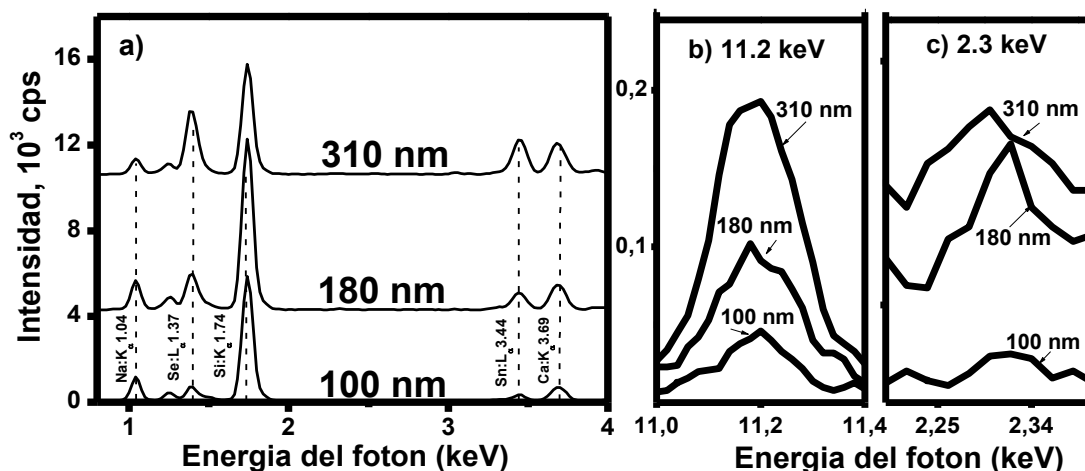


Figura 2.14 a) EDX de las películas delgadas de SnSe con 100, 180 y 310 nm de espesor sin TT. b) para mayor energía de Se-K<sub>α</sub> y c), el pico de S-K<sub>α</sub>

La Figura 2.14 a) muestra el estudio de EDX para las películas con espesores de 100, 180 y 310 nm. Los picos característicos del Sn-L<sub>α</sub> a 3.443 keV, y del Se-L<sub>α</sub> a 1.379 keV de los elementos de la película se identifican en estos espectros. Se indican también algunos elementos que corresponden al sustrato tales como, Na-K<sub>α</sub> en 1.04 keV, Si-K<sub>α</sub> en 1.74 keV, Ca-K<sub>α</sub> a 3.681 keV. En las figuras b) y c) se muestran los EDX correspondientes al Se-K<sub>α</sub> en 11.22 keV y para el S-K<sub>α</sub> a 2.307 keV, respectivamente, presentes en todas las películas. La presencia de azufre se origina del tratamiento de



la superficie, así como su incorporación durante el crecimiento de la película, debido a reactivos que contienen azufre. Con el incremento de espesor de película de 100 a 310 nm, la altura de los picos característicos de Sn y de Se aumentan, y las del sustrato disminuyen, esto es debido a que el haz de electrones provocando la emisión de rayos X desde sustrato se disipa sobre la película delgada. El análisis elemental mostró un porcentaje de composición química de Se:S:Sn = 58:2:40 para las películas de SnSe, independientemente del espesor. Se han reportado resultados de composición química similares para películas de SnSe obtenidas por electrodeposito [121].

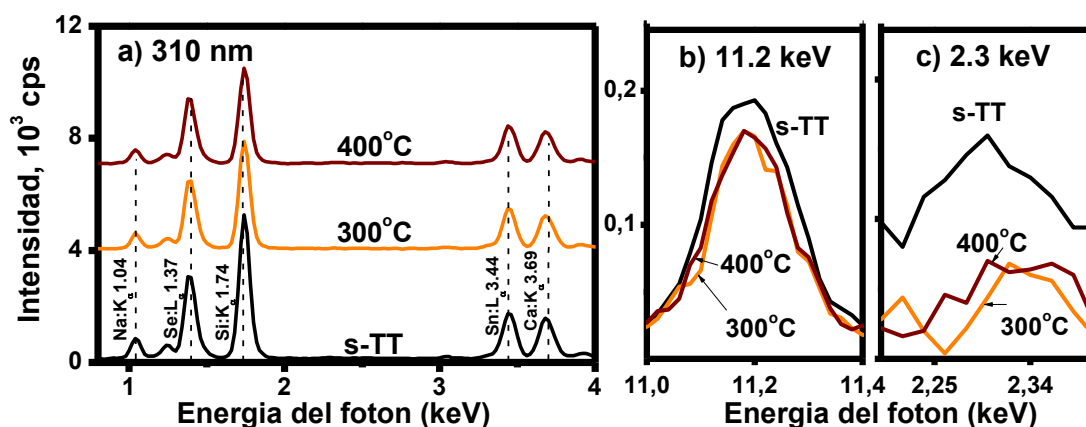


Figura 2.15 a) EDX de las películas de SnSe de 310 nm de espesor sin TT y horneada a 300 y 400 °C; b) correspondientes a Se-K<sub>α</sub> y c) S-K<sub>α</sub>

La Figura 2.15 a) muestra el EDX para una película de SnSe de 310 nm de espesor sin tratamiento térmico (s-TT) y con tratamiento térmico a 300 y 400 °C. La altura relativa en las intensidades de cada elemento que compone la película delgada se conserva aún posterior al TT, sugiriendo que no hay ningún cambio en la composición química. En las Figuras b) y c) muestran los picos correspondientes al Se-K<sub>α</sub> y S-K<sub>α</sub>.

*c) Caracterización estructural por DRX*

De los grupos IV-VI es posible formar películas delgadas semiconductoras con estructuras cristalinas de rocksalt, zinc blenda y ortorrómbica [101,122]. En el caso de las películas delgadas de selenuro de estaño es importante estudiar si existen tales variaciones. En la Figura 2.16 se muestran los DRX en haz rasante de  $1.5^\circ$  para las películas de SnSe sin tratamiento térmico y el patrón estándar PDF 32-1382 (Fig. 2.16 a) correspondiente al SnSe de estructura cristalina ortorrómbica. El DRX de la película de SnSe (125 nm de espesor) depositada sobre el sustrato de vidrio sin tratamiento previo se da en la Figura 2.16 b). Gran número de picos difractados coinciden con el patrón estándar en 16 a), tanto en intensidad como en posiciones  $2\theta$ , con la excepción del pico a  $2\theta$  de  $25.84^\circ$ . En este último se encuentran los picos de difracción de planos (201) y (210) de este estándar. Es posible identificar este pico con el pico de difracción del plano (111) de la fase cúbica del SnSe (PDF 01-075-6132), con parámetro de red:  $a = 0.5990$  nm, con posición en  $2\theta$  de  $25.74^\circ$  [122]. Los DRX mostrados en las Figuras c), d) y e) que corresponden a las películas de 100, 180 y 310 nm de espesor depositadas sobre los sustratos de vidrio tratados con  $\text{Na}_2\text{S}$ , también son de la misma estructura cristalina, como la de la película de 125 nm sobre sustratos de vidrio sin tratamiento. Con o sin tratamiento al sustrato, se logra formar el SnSe, no obstante ya se observó por FESEM que la película es más compacta cuando crece sobre los vidrios tratados. Generalmente, los patrones de DRX en b), c), d) y e) pueden ser asignados a la fase cristalina ortorrómbica SnSe (PDF 32-1382) con parámetros de red:  $a = 1.142$ ,  $b = 0.419$  y  $c = 0.446$  nm.

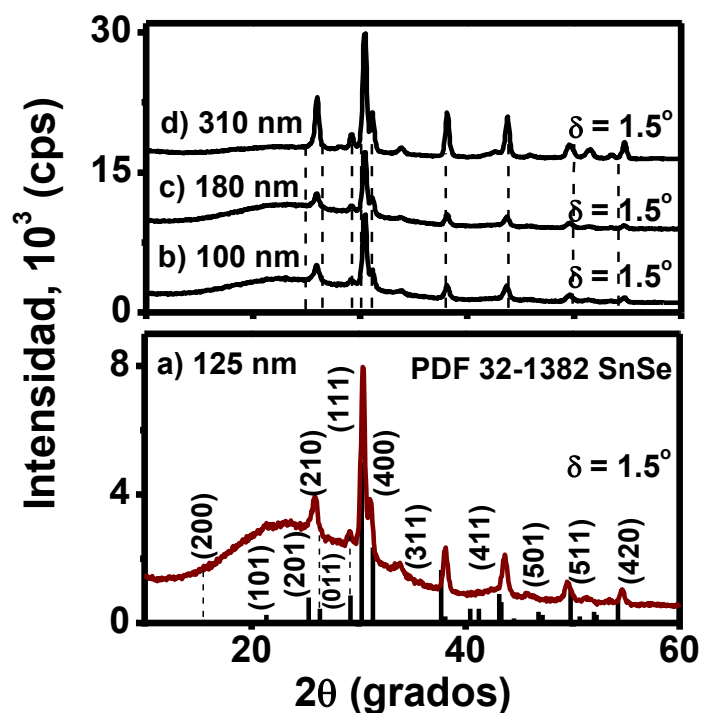


Figura 2.16 DRX ( $\delta=1.5^\circ$ ) de las películas delgadas de SnSe depositadas sobre: sustrato de vidrio a) 125 nm; sustratos de vidrio tratados con  $\text{Na}_2\text{S}$  - b) 100 nm, c) 180 nm, y d) 310 nm, sin TT

En la Figura 2.17 se muestran los DRX de las películas con espesor de 100 nm sometidas a tratamiento térmico a  $350^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$  a presión de 10 Torr durante 30 min en  $\text{N}_2$ . Esto conduce a la formación de una mezcla de fases de SnSe-SnSe<sub>2</sub>, lo cual está indicado con la presencia de los picos correspondientes a los planos (001) y (102) de la fase hexagonal SnSe<sub>2</sub> (PDF 23-0602, SnSe<sub>2</sub>) en posiciones  $2\theta$  de  $14.4^\circ$  y  $40.04^\circ$  y los correspondientes a planos de la fase ortorrómbica, como se observa en las Figuras 2.17 a) y b). El plano cristalino (111) de la fase ortorrómbica y (101) de la fase hexagonal se traslapan debido a que ambos se ubican cerca de  $30^\circ$  en  $2\theta$ . Si consideramos que el pico de difracción corresponde a la fase hexagonal, entonces podemos decir que en la parte de SnSe<sub>2</sub> producida como resultado de hornear una película de SnSe de 100 nm de espesor a  $350^\circ\text{C}$  muestra un crecimiento preferencial

en el plano (001), para el patrón estándar PDF 23-0602 la intensidad del plano (001) es del 20% y del 100 % para el plano (101). Respecto a las intensidades relativas, estas son muy similares cuando la incidencia en haz rasante es de 0.5 y 1.5°, lo cual sugiere que la fase del SnSe<sub>2</sub> está presente en todo el espesor de la película. Esto implica que la conversión de SnSe a SnSe<sub>2</sub> se lleva a cabo de manera uniforme en todo el espesor de la película. Sin embargo cuando la temperatura de horneado se incrementa a 400 °C, la fase de SnSe<sub>2</sub> se reduce en la película. La intensidad del pico corresponde al plano (001) característico de SnSe<sub>2</sub> se hace más pequeño, mientras que los picos para SnSe son ligeramente más definidos (Fig. 2.17 c), y la orientación preferencial en el plano (001) observada en a) y b) se pierde. La medición a  $\delta$  1.5° garantiza el análisis en todo el espesor de la película de SnSe. Considerando para SnSe una densidad de masa de 5.91 g/cm<sup>3</sup> y un coeficiente de absorción lineal de 1123.84 cm<sup>-1</sup>, se determinó la profundidad de muestreo, para  $\delta$  1.5° de 230 nm aprox. Una formación inicial de SnSe<sub>2</sub> cerca de 300-350 °C y la posterior transformación de SnSe<sub>2</sub> a SnSe a 400 °C ya se ha reportado anteriormente [34], obteniendo esta mezcla de fases a partir de películas de Sn depositadas por evaporación y horneadas en presencia de vapor de Se producido por una película delgada depositada químicamente.

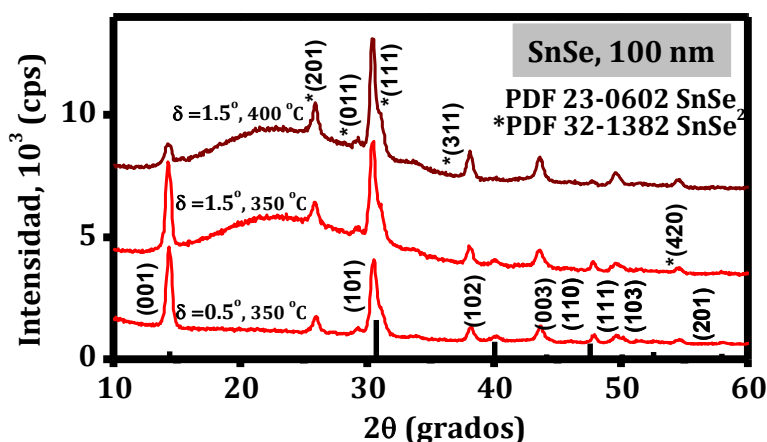


Figura 2.17 DRX ( $\delta = 0.5$  y  $1.5^\circ$ ) de la película delgada de SnSe (100 nm) con TT en N<sub>2</sub> por 30 min: 350 °C y  $\delta = 0.5^\circ$ , 350 °C y  $\delta = 1.5^\circ$  y 400 °C y  $\delta = 1.5^\circ$ .

Las mediciones de DRX de las películas de SnSe mostrados en la Figura 2.18 se realizaron con incidencia en haz rasante de  $1.5^\circ$ . La Figura 2.18 a) corresponde al DRX de una película de SnSe de 180 nm de espesor horneada a 350 y 400 °C durante 30 min en  $N_2$ . Cuando la película es tratada a 350 °C sólo una parte muy pequeña de SnSe se convierte a SnSe<sub>2</sub>, identificando el plano (001) de la fase hexagonal. Al incrementar la temperatura a 400 °C se reinvierte totalmente el SnSe<sub>2</sub> a SnSe. La película delgada de SnSe de 180 nm después del tratamiento térmico a 400 °C muestra un crecimiento preferencial de los planos (400), y la reducción de la orientación de los planos (201), (011), (410), (510), teniendo presente ahora los planos (200) y (402) (Fig. 2.18 a). En la Figura 2.18 b) se muestran los DRX de la película de 310 nm espesor sin y con tratamiento térmico a 300, 350 y 400°C. Las películas sin hornear son ortorrómbicas. Con este espesor de la película, la conversión de SnSe-SnSe<sub>2</sub> no ocurre cuando la película se calienta a 300 o 350 °C e incluso a 400 °C. La película se mantiene químicamente estable como SnSe. La alteración de las intensidades relativas, se da en las películas horneadas a 350 y 400 °C mostrando crecimiento preferencial de los planos cristalinos (400), reduciendo entonces la del plano (111) que es de mayor intensidad según el patrón estándar PDF 32-1382. Resultados similares de orientación preferencial en plano (400) se han reportado para películas delgadas de SnSe preparadas por CVD a presión atmosférica [48] y evaporación [47, 56, 123]. A partir de la ecuación de Scherrer se determinó un tamaño promedio de cristal de 16 nm para las películas de 180 y 310 nm en espesor. El tratamiento térmico no tiene mucho efecto en el tamaño del cristal, manteniendo valores bastante similares.

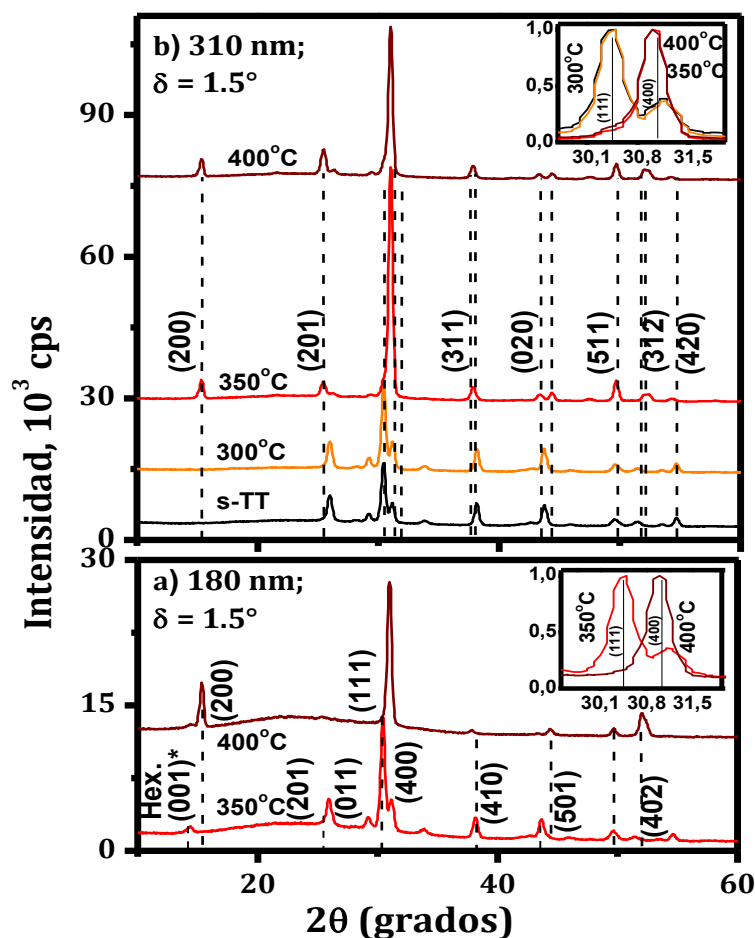


Figura 2.18 a) DRX de las películas de SnSe(180nm) con TT a 350 y 400 °C. El recuadro muestra el cambio en la intensidad de (111) y (400) los picos de difracción exhibidas en estas películas. b) DRX de la película de SnSe (310nm) con TT a 300, 350 y 400 °C, en el recuadro se observa cambio en las intensidades de (111) y (400) picos de difracción presentados por las películas con TT a 350 y 400°C

#### d) Caracterización óptica

En la Figura 2.19 a-f se muestran las curvas de T y R, y variación del  $\alpha$  con la energía del fotón ( $h\nu$ ) para evaluar  $E_g$  de películas delgadas de SnSe depositadas sobre sustratos de vidrio con (2.19 curvas a, b, y c) y sin tratamiento (2.19 curvas d, e, y f) en solución de sulfuro de sodio. La suma de T + R se mantiene constante en un valor cercano a 100 % en el intervalo de la longitud de onda de 2500 a 1300 nm en los

espectros 2.19 a y b de las películas delgadas de SnSe con 180 nm y 100 nm espesores, respectivamente, depositadas sobre sustratos de vidrio pre-tratados en la solución de Na<sub>2</sub>S. La absorción óptica se inicia por debajo de esta longitud de onda. Por lo tanto, la pérdida debido a la dispersión de la luz es casi cero en estas películas depositadas sobre sustratos pre-tratados. A partir de las gráficas de  $\alpha$ , se estima  $E_g$  de 1.18 eV para la película de 100 nm de espesor y 0.95 eV para la película de 180 nm de espesor. La  $E_g$  es directa con transición óptica prohibida ya que la variación de  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  contra  $h\nu$  fue la curva que dio el mejor ajuste lineal para determinar  $E_g$ . En las Figuras 2.19 d), e) y f) se muestran los espectros de T y R y el  $\alpha$  contra  $h\nu$  para las películas delgadas de SnSe de 100 y 125 nm de espesor depositadas directamente sobre sustratos de vidrio. En estos espectros, la suma de T+R decrece de 95% en  $\lambda = 2500$  nm a casi 80% en  $\lambda = 1500$  nm, antes de que haya un cambio abrupto a longitudes de onda menores a 1250 nm, indicando ahí el inicio de la absorción óptica. El decaimiento de los valores de T+R para longitudes de onda alejado del valor de  $E_g$  de la película semiconductor se produce debido a la pérdida por dispersión óptica de la superficie de la película, el cual aumenta inversamente proporcional a la potencia de la longitud de onda de la radiación. Esto se debe a la rugosidad que se evidencia en las micrografías FESEM en la Fig. 2.13 a) y e) de estas películas. Los coeficientes de absorción óptica en la Figura 2.19 f) indican  $E_g$  de 1.03 y 1.06 eV para estas películas. La parte lineal de la curva de  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  contra  $h\nu$  se muestra en la figura insertada en f), indicando una  $E_g$  directa con transición prohibida.

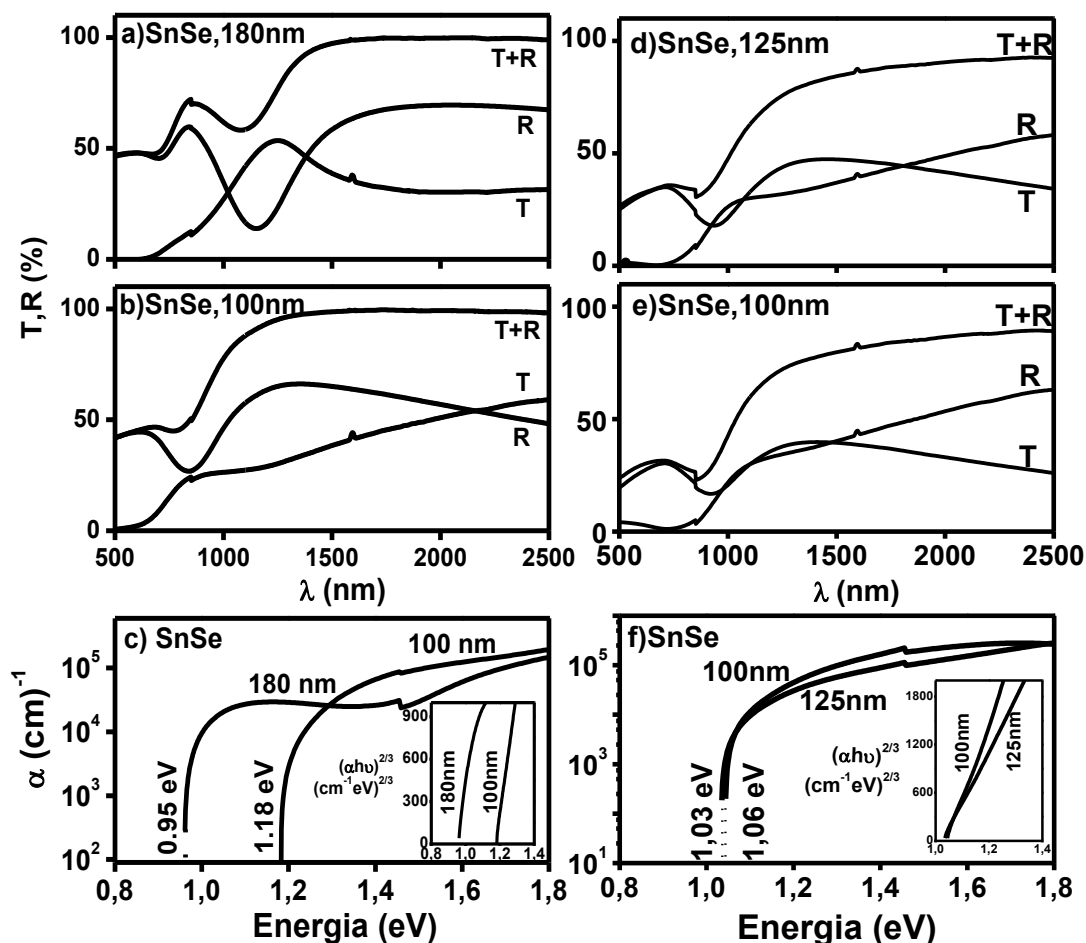


Figura 2.19 Espectros de T y R y  $\alpha$  de las películas de SnSe sobre sustratos pre-tratados con  $\text{Na}_2\text{S}$ : a) 180 nm y b) 100 nm. c)  $\alpha$  vs  $h\nu$ , insertada son las curvas para la estimación de  $E_g$ ; d) y e) corresponden T y R de las películas de SnSe de 100 y 125 nm sobre el sustrato sin  $\text{Na}_2\text{S}$ , f)  $\alpha$  vs  $h\nu$ , insertadas son las curvas para la estimación de  $E_g$

Los espectros ópticos de una película delgada de SnSe de 310 nm de espesor posterior (Fig 2.20 a) y previo (2.20 b) al TT a 350 °C muestran una variación del  $\alpha$  con energía  $h\nu$  presentado en la Figura 2.20 c). Las curvas T+R indican modificación de interferencia no compensada cerca de la  $\lambda$  de 2000 nm, con un valor promedio de 90%, que es constante hasta que la longitud de onda se reduce cerca de 1300 nm. Cerca de este valor se localiza la  $E_g$ . Para la película con TT a 400 °C, las características



ópticas son relativamente iguales a las de la película con TT a 350 °C. El análisis de la curva  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  contra  $h\nu$  arroja valores de  $E_g$  de 0.98 y 1.15 eV, para las películas sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 350 °C, respectivamente.

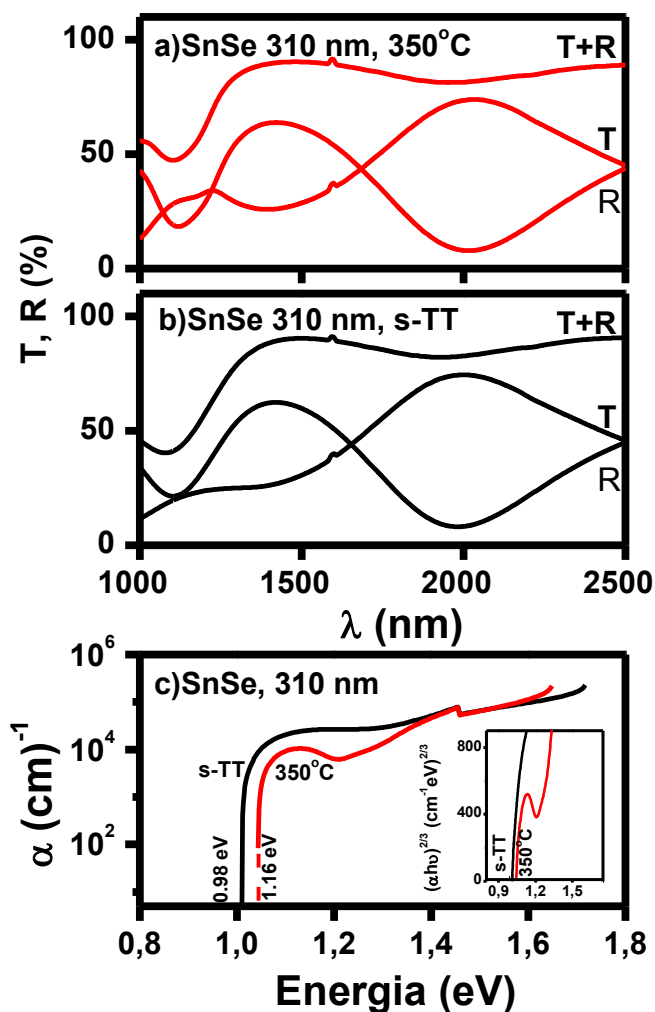


Figura 2.20 Espectros de T y R para las películas delgadas de SnSe de 310 nm: a) películas horneadas a 350 °C durante 30 min en N<sub>2</sub> y b) películas de SnSe sin TT. c) Coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) de las películas de 310 nm de espesor con y sin TT; insertada la curva para la estimación de  $E_g$

*e) Caracterización eléctrica*

En la Figura 2.21 se muestra la fotoconductividad de las películas delgadas de SnSe y SnSe+SnSe<sub>2</sub>. Todas las películas muestran conductividad tipo-p determinada a partir de la punta caliente (en la que la punta caliente adquiere potencial negativo). En este caso independientemente de la presencia del componente SnSe<sub>2</sub> en las películas de 100 y 180 nm de espesor horneadas a 300 y 350 °C la conductividad es tipo-p. La conductividad eléctrica en oscuridad y bajo iluminación de las películas de SnSe de 180 y 310 nm de espesor y sin tratamiento térmico es de  $1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  aprox., incrementando a  $5 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  cuando la película es tratada térmicamente a 400 °C. Para materiales policristalinos inorgánicos con diámetro cristalinos de 15 nm, la movilidad de huecos ( $\mu_p$ ) típica es de  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y la concentración de huecos ( $p_p = \sigma_p / (q\mu_p)$ ) es del orden de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . En los DRX se ha observado que las películas delgadas de SnSe presentan estructura cristalina ortorrómbica. Las figuras insertadas en la Figura 2.21 muestran un aumento en la conductividad eléctrica bajo iluminación (fotoconductividad). En el caso de la película con 310 nm de espesor, este aumento es  $0.04 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . El aumento paulatino de la conductividad es debido al aumento de la movilidad de portadores de carga. La conductividad eléctrica y la concentración de portadores mencionados aquí son relativamente altas para el uso de estas películas de SnSe como un material absorbedor. Cuando se utiliza junto con una ventana de CdS de conductividad eléctrica  $0.001\text{-}0.01 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , la región de agotamiento [124] en la capa absorbidora de SnSe será cerca de 10 nm, que es una centésima parte de la película delgada de CdS, cuando debería ser lo contrario. Por lo que, la absorción óptica y de ahí la densidad de corriente generada bajo iluminación ( $J_L$ ) serían notablemente baja. En una capa activa de 10 nm espesor para CuInSe<sub>2</sub> con  $\alpha$  y  $E_g$  comparables,  $J_L$ , el cual es el límite superior para la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) es cerca de  $12 \text{ mA/cm}^2$  comparado con  $40 \text{ mA/cm}^2$  para un espesor de 180 nm, cuando la recombinación y pérdidas por reflexión no son consideradas [125]. Por lo cual se

sugiere que para una mejor absorción óptica en la región de agotamiento en una unión de celda solar, la conductividad eléctrica debe ser menor por 2-4 órdenes de magnitud.

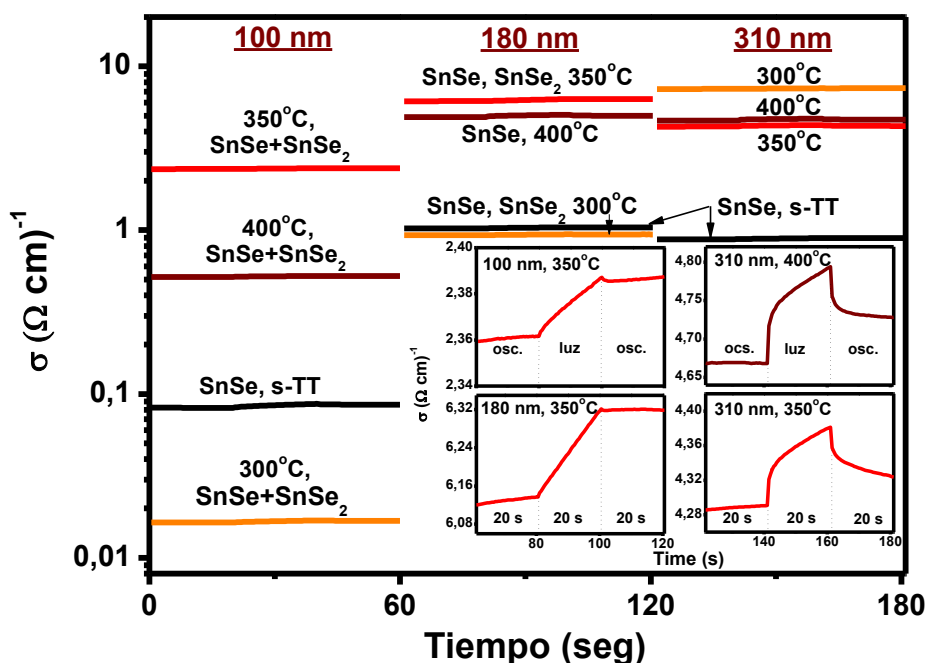


Figura 2.21 Fotoconductividad de la películas delgadas de SnSe (100, 180 y 310 nm) obtenidas por depósito químico, sin TT y horneadas a 300, 350 y 400 °C en N<sub>2</sub>; insertadas, la fotoconductividad que muestran las películas

### f) Conclusiones

Sobre sustratos de vidrio pre-tratados en una solución de Na<sub>2</sub>S, obtuvimos por depósito químico películas delgadas de SnSe de espesores de 100-310 nm con buena adherencia y especularmente reflectivas. Las películas tienen estructura cristalina ortorrómbica,  $E_g$  en promedio de 1 eV y conductividad eléctrica tipo-p de 1 ( $\Omega \text{ cm}^{-1}$ ). En las películas de menor espesor, el tratamiento térmico a 350 °C conduce a una conversión parcial de SnSe a SnSe<sub>2</sub>. Las películas de mayor espesor no muestran tal conversión aun después del horneado a 400 °C; la estructura cristalina y composición

permanece como SnSe ortorrómbico. Sin embargo, el horneado genera una fuerte orientación preferencial para el plano cristalino (400) paralelo a la superficie del sustrato. Esta característica se ha observado en películas delgadas de SnSe depositadas por electrodeposición y evaporación.

### **2.4.3 Películas delgadas de SnSe por evaporación térmica**

#### *a) Caracterización estructural*

En la Figura 2.22, se muestran los DRX correspondientes a las películas delgadas de SnSe depositadas por evaporación térmica (ET), con espesores de 50 y 200 nm con y sin TT en N<sub>2</sub> a 300 °C durante 30 min. Las películas delgadas de SnSe de 50 nm de espesor sin TT son prácticamente amorfas. La cristalinidad se mejora con el tratamiento térmico de las películas delgadas. Se observa de forma más definida el pico de reflexión del plano cristalino (111) ubicado en la posición  $2\theta = 30.46^\circ$ , así mismo aparecen los picos corresponden a los planos (200), (311) y (511), en las posiciones  $2\theta = 15.4, 37.78$  y  $49.71$ , respectivamente. Estos picos son semejantes a los del patrón estándar PDF 48-1224 para SnSe de fase ortorrómbica con parámetros de red:  $a = 11.4976$ ,  $b = 4.1533$  y  $c = 4.44$  Å. Cuando se aumenta el espesor de la película a 200 nm, mejora la cristalinidad. El difractograma de la película aun sin TT se tiene presentes picos correspondientes a los planos cristalinos (200), (201), (111), (311), (411) y (511). Al someter esta película de 200 nm a TT, resulta una mezcla de fases de SnSe y SnSe<sub>2</sub>, lo cual está indicado en su patrón de DRX con un pico en la posición de  $2\theta = 14.41^\circ$  correspondiente al plano cristalino (001) de la fase hexagonal según el PDF 23-0602 SnSe<sub>2</sub>. A partir de la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño promedio de cristal de 14 a 18 nm para esta fase. La conversión parcial del SnSe a SnSe<sub>2</sub> también fue observada en las películas de SnSe con espesores de 180 nm depositadas por baño químico posterior al TT. Recientemente se han reportado

películas de SnSe obtenidas por rocío pirolítico, en donde se observa según la tasa de depósito una mezcla de las fases SnSe y SnSe<sub>2</sub> [58].

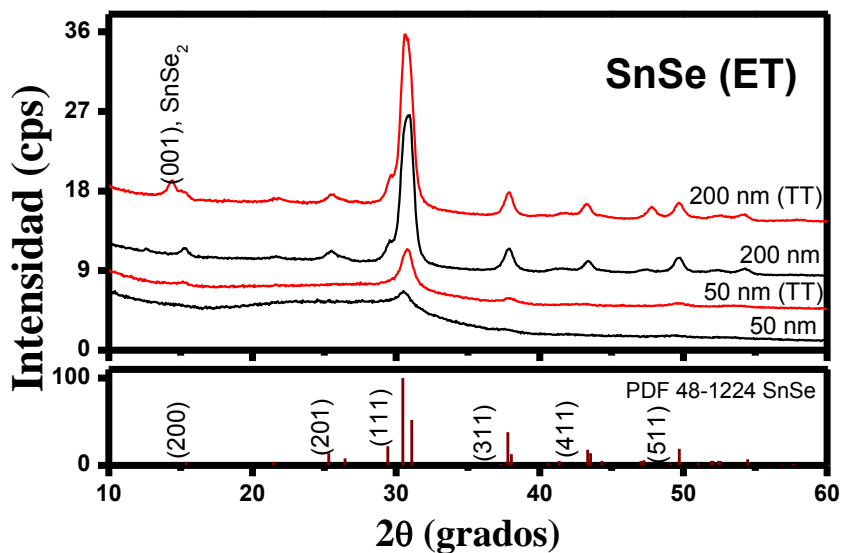


Figura 2.22 DRX de las películas delgadas de SnSe de 50 y 200 nm de espesor, depositadas sobre vidrio Corning por evaporación térmica, sin TT y horneadas a 300°C durante 30 min en N<sub>2</sub>

### b) Caracterización morfológica

En las Figuras 2.23 a) y b) se muestran las imágenes de las películas delgadas de SnSe de 50 nm sin TT horneada a 300 °C. En las películas sin TT podemos observar pequeñas partículas de aprox. 20 nm y clúster de aprox. 100 nm de diámetro. La formación de los clúster incrementa posterior al TT de la película delgada. Cuando el espesor de las películas incrementa a 200 nm la morfología es totalmente diferente a la que se presentan la película de 50 nm. En la figura 2.23 c) y d) se observa que estas películas tienen forma de hojuelas distribuidas uniformemente en toda la superficie, y con el TT de la película, la superficie hace mucho más compacta y las hojuelas alcanzan mayor longitud y espesor. Por EDX se determinó el promedio del porcentaje

atómico para Sn:Se de 44.75:53.68 con 1.57% de azufre, mostrando que la película es ligeramente rica en Se.

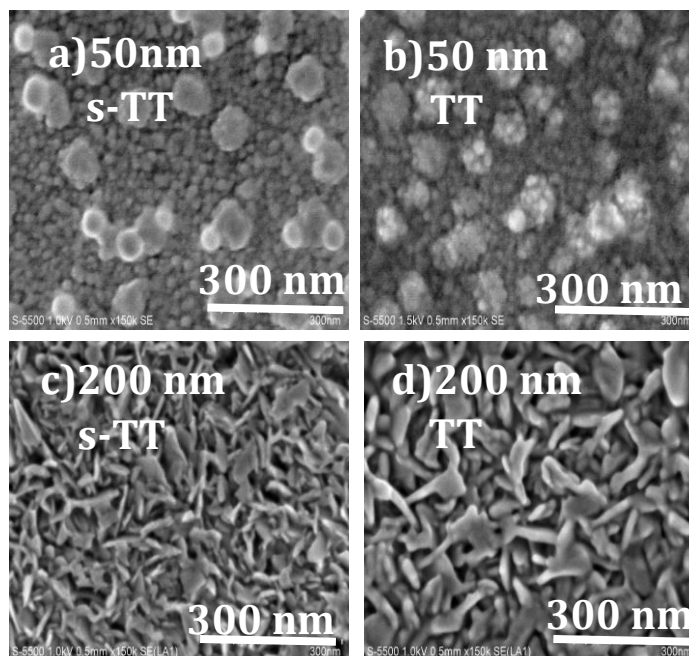


Figura 2.23 FESEM de las películas delgadas de SnSe(ET) con espesor de 50 y 200 nm: a) y c) sin TT, b) y d) posterior al TT a 300 °C durante 30 min en N<sub>2</sub> a 10 Torr

### c) Caracterización óptica

La figura 2.24 muestra los coeficientes de absorción óptica ( $\alpha$ ) para las películas delgadas de SnSe(ET) contra energía ( $h\nu$ ), evaluados a partir de los espectros de reflectancia y transmitancia. En la tabla insertada se muestran los valores de  $E_g$  de las películas correspondientes, valor calculado a partir de la ecuación (2.2) de múltiples reflexiones para película delgada. En el análisis se determinó en todos los casos transiciones directas prohibidas. Estas películas presentan  $E_g$  de 1.34 eV a 1.69 eV. Estos valores están acorde a valores reportados para películas de SnSe depositadas por evaporación térmica y rocío pirolítico [55,58].

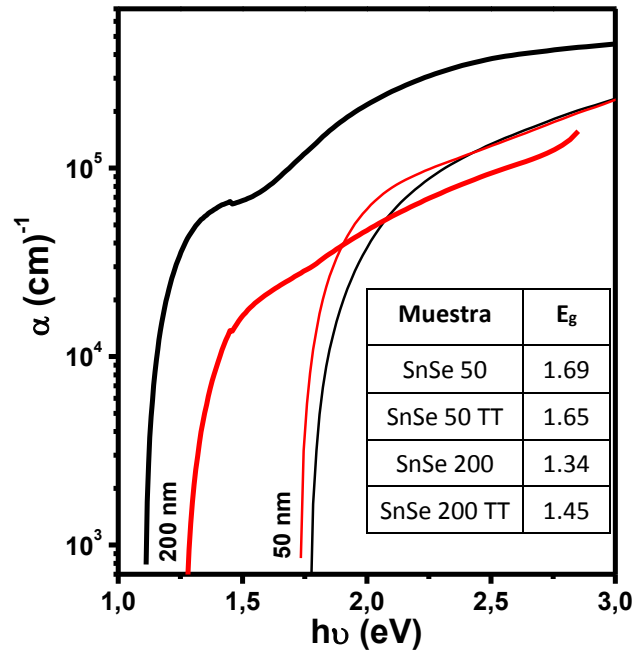


Figura 2.24 Coeficiente de absorción óptico ( $\alpha$ ) vs energía. Tabla insertada con valores de  $E_g$  correspondientes.

*d) Caracterización eléctrica*

En la Figura 2.25 se muestran las curvas de fotoconductividad de las películas delgadas de SnSe (ET) con y sin TT. Para las mediciones de la fotorrespuesta sobre las muestras se colocaron electrodos de carbón y se aplicó un voltaje de 1 V. Se midió durante 20 segundos en oscuridad y 20 segundos en iluminación y finalmente 20 segundos más en oscuridad. La conductividad eléctrica varía según el espesor y el TT de las películas de  $10^{-5}$  a  $10^{-2}$   $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ . En la tabla insertada se indican las conductividades para cada película desarrollada. Mediante la punta caliente se determinó la conductividad tipo-p para todas las películas; aun cuando se tiene una mezcla de fases de SnSe-SnSe<sub>2</sub> la conductividad prevaleció tipo-p. Los valores de conductividad determinados están del orden reportado para estas películas depositadas por evaporación térmica y satisfacen el requerimiento para su aplicación

en celdas solares, lo cual se podrá apreciar en su uso como capa p<sup>+</sup> en celdas solares, mencionadas en el capítulo 5.

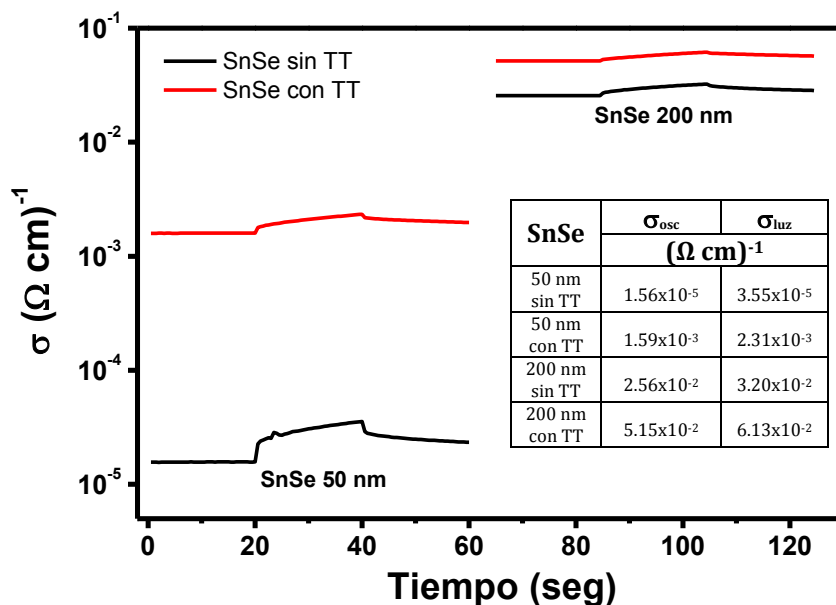


Figura 2.25 Fotoconductividad de las películas delgadas de SnSe(ET) de 50 y 200 nm de espesor sin y con TT a 300 °C, N<sub>2</sub> (10 Torr, 30 min)

e) Conclusiones

Por evaporación térmica se obtuvieron películas delgadas de SnSe poco cristalinas, y al someterlas a un tratamiento térmico a 300 °C se logró mejorar dicha cristalinidad. Sin embargo, este tratamiento térmico promovió la formación de una mezcla de fases de SnSe y SnSe<sub>2</sub> predominando la fase ortorrómbica, SnSe. Estas películas son ligeramente ricas en selenio con brechas de energía de 1.34 y 1.69 eV con transiciones prohibidas. La variación de E<sub>g</sub> se debe a la diferencia en los espesores de las películas y al tamaño promedio de los cristales. Estas películas presentaron conductividad eléctrica tipo-p del orden de 10<sup>-2</sup> a 10<sup>-5</sup> (Ω cm)<sup>-1</sup>.



# Capítulo 3. Películas Delgadas de CZTSe

## 3.1 Introducción

Impulsados por los resultados mostrados en las investigaciones sobre el desarrollo de películas delgadas de CZTSe, y con la experiencia en la formación de compuestos binarios por DQ y de compuestos ternarios a través de reacciones en estado sólido de películas de composiciones binarias a temperaturas elevadas que ha desarrollado nuestro grupo. En el presente trabajo se realizó una investigación para encontrar una metodología para la formación de las películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  a partir de DQ de precursores binarios, tales como, SnSe, ZnSe y  $\text{Cu}_2\text{-xSe}$  y tratamientos post-deposito. La secuencia del depósito de las películas componentes y las condiciones de tratamiento térmico fueron establecidas después de varios estudios realizados. Las películas delgadas de CZTSe obtenidas presentan estructura cristalina tetragonal y conductividad tipo-p, con brecha de energía de 1.0 eV aproximadamente. Estas características hacen posible el uso de este material como capa absorbadora en celdas solares. En este capítulo se describen los detalles experimentales para la formación de las películas delgadas de CZTSe, y se discuten los resultados obtenidos. En el capítulo 5 se mostrará su uso como capa absorbadora en una celda solar.

## 3.2 Detalles experimentales

### 3.2.1 Materiales empleados

*Reactivos químicos.* Los reactivos empleados en este estudio fueron cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_2$ ), acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), trietanolamina ( $\text{TEA}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}$ ), hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) y polivinilpirrolidona (PVP) ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ )<sub>n</sub>, cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ), citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), amoníaco ( $\text{NH}_3$ )<sub>ac</sub> 30%, sulfito de sodio

( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), sulfato de cobre hidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), todos de calidad Reactivo Baker. El N,N-dimetilselenourea ( $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{Se})\text{NH}_2$ ) fue preparado en nuestro laboratorio, como se ha detallado en el capítulo 2.

*Sustratos.* Los depósitos se realizaron sobre vidrio Corning (25 mm x 75 mm, 1 mm de espesor) tratados previamente en una solución 0.03 M de  $\text{Na}_2\text{S}$  (pH 12) durante 19 h (normalmente transcurridas durante la noche) a temperatura ambiente. La metodología ha sido detallada en el capítulo 2 de la presente tesis.

#### 3.2.2 Desarrollo de películas delgadas de CZTSe

Para la formación del compuesto CZTSe se partió de depósitos químicos secuenciales de SnSe, ZnSe y  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  y tratamientos post-depósito en presencia de polvo de selenio. La secuencia y método de depósito de dichas películas delgadas de las multicapas y sus tratamientos subsecuentes para obtener las películas delgadas de CZTSe se describen a continuación.

##### *a) Depósito químico de las multicapas de SnSe-ZnSe- $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$*

Las multicapas fueron depositadas iniciando con películas delgadas de SnSe sobre sustratos pre-tratados con  $\text{Na}_2\text{S}$ . Previamente observamos que éste tratamiento al sustrato mejoraba la adherencia y la homogeneidad de las películas de SnSe depositadas por baño químico usado en el presente estudio.

Para el depósito de las películas delgadas de SnSe sobre sustratos pre-tratados se utilizó el baño químico preparado con soluciones de  $\text{SnCl}_2$  en acetona, TEA, NaOH, y  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ , PVP, como se ha descrito en el capítulo 2 en la sección (2.3.2). Los sustratos previamente tratados con  $\text{Na}_2\text{S}$  fueron colocados en posición vertical en la solución durante 1 h 30 min a 28 °C. Transcurrido este tiempo los sustratos se retiran del baño y se enjuagan con abundante agua y se secan con aire de una pistola, se obtiene una película delgada de ~110 nm de espesor de buena adherencia. Posteriormente sobre las películas de SnSe obtenidas se depositaron las películas delgadas de ZnSe siguiendo el procedimiento reportado en [33] y que a continuación se menciona.

Un baño químico fue preparado en un vaso de 100 ml adicionando secuencialmente 36 ml de  $\text{ZnCl}_2$  de 0.1 M, 16 ml de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de 1 M, 2.5 ml de  $\text{NH}_3(\text{ac})$  30%, y finalmente se adiciona una solución preparada con 400 mg de  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{Se})\text{NH}_2$  disuelta en 46 ml de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  de 0.01 M. Los sustratos con las películas de SnSe se colocaron verticalmente en este baño, el cual se mantuvo a 55 °C durante 1 h 30 min a temperatura controlada en un baño de recirculación (PolyScience, Digital Temperature Controller). Al término del depósito, los sustratos con las películas formadas se retiran y se enjuagan muy bien, y se secan antes de trasladarlos al siguiente baño para depositar las películas delgadas de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  sobre éstas.

Finalmente sobre SnSe-ZnSe se realizó el depósito de las películas delgadas de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . El baño químico fue preparado en un vaso de 100 ml adicionando secuencialmente 10 ml de  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  de 0.5 M, 1 ml de TEA de 1 M, 12 ml de  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  de 0.4 M y 76 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  [33]. Los sustratos con las bicapas de SnSe-ZnSe se colocaron verticalmente en este baño durante 20 min a 28 °C. Al término de depósito, los sustratos con las películas obtenidas se retiran del baño, se enjuagan y se secan con aire de una pistola. Las capas apiladas obtenidas presentan buena adherencia en ambos lados del vidrio Corning, por lo tanto, fue necesario eliminar totalmente una cara de las películas con un cotonete humedecido con HCl concentrado.

#### *b) Tratamientos térmicos (TT)*

Para lograr la formación de las películas delgadas de CZTSe a partir de los depósitos secuenciales de las bicapas de selenuros de metales, se realizaron TT en presencia de 20 mg de polvo de selenio. Estos TT se realizan a temperaturas de 350 y 400 °C en  $\text{N}_2$  a 10 Torr por 2 h en el horno de vacío (*High Vacuum Equipment Riverton*). En las discusiones posteriores haremos referencia a las películas obtenidas a 350 y 400 °C como CZTSe350 y CZTSe400, respectivamente.

### 3.2.3 Caracterización

Para la medición de los espesores de las películas delgadas se empleó un perfilómetro Alpha-step 100 (Tencor, CA). Para esta medición se realiza primero una ligera raya con un vidrio Corning sobre el sustrato/CZTSe cuidando no rayar el sustrato, para eliminar totalmente la película sobre el sustrato se usa un palillo humedecido ligeramente con HCl diluido, con esto se logra la formación de un escalón vidrio-película bien definido.

Para la caracterización estructural, los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las películas delgadas se obtuvieron de un equipo Rigaku ULTIMA IV, en un intervalo de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $100^\circ$ , utilizando la radiación  $K_\alpha$  del cobre ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) haciendo incidencia rasante ( $\delta$ ) de  $0.5$ ,  $1.0$  y  $1.5^\circ$ . Para la identificación de fases cristalinas se hizo una búsqueda de las tarjetas de patrones estándares conocidos en bases de datos como JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Con los DRX y utilizando la fórmula de Debye Scherrer [111] se obtuvieron también los valores de tamaño promedio del cristal de las películas. Para el estudio de la superficie de las películas de CZTSe se utilizó un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (Hitachi-FESEM S-5500). Para el análisis de la composición química de las películas se usó un microscopio electrónico de barrido (Hitachi-SEM SU1510), el cual tiene acoplado un sistema EDX (*Energy Dispersive X-ray*) capaz de detectar la radiación X emitida por los distintos elementos químicos de la muestra cuando se hace incidir el haz de electrones sobre ella. Así se logró determinar la composición química de las películas.

Los espectros de transmitancia (T) y reflectancia (R) fueron obtenidos en un espectrofotómetro Shimadzu UV-3101PC UV-VIS-NIR, en el intervalo entre los 250 y 2500 nm. Para la T se utilizó aire como referencia y para la R un espejo aluminizado. El coeficiente de absorción óptico ( $\alpha$ ) se calcula directamente a partir de los valores medidos de R y T considerando la ecuación (2.2) descrita en el capítulo 2 de este trabajo. Para las mediciones eléctricas, se pintaron sobre la superficie de las muestras electrodos de carbón (dos líneas paralelas de 5 mm de largo por 5 mm de separación), usando pintura (SPI-Chem). La corriente en

oscuridad y bajo iluminación se midió en un sistema computarizado usando un electrómetro Keithley 619 y una fuente de voltaje programable Keithley 230. Todas las mediciones se realizaron manteniendo la muestra durante 20 s en oscuridad, seguidamente 20 s bajo iluminación y finalmente 20 s más en oscuridad. Se utilizó una lámpara de halógeno-tungsteno de 850 W/m<sup>2</sup> de intensidad de iluminación sobre la superficie de las muestras. La conductividad eléctrica se obtiene a partir de los valores medidos de corriente y voltaje aplicado para la película.

### 3.3 Resultados y discusión

#### *a) Caracterización estructural por DRX*

En celdas solares tipo heterounión el mecanismo que limita más fuertemente su transporte eléctrico es la recombinación de portadores en estados interfaciales, los cuales se forman como consecuencia de las tensiones mecánicas que se producen debido a la diferencia entre las constantes de red del material tipo-p y del tipo-n. Por esta razón es importante caracterizar estructuralmente estos materiales para poder determinar la estructura cristalina y parámetros de red. La forma más usada de realizar la caracterización estructural de materiales, es a través de medidas de difracción de rayos-x (DRX). En la Figura 3.1 se muestran los patrones de DRX de las películas de CZTSe de espesor 200 nm obtenidas a partir de precursores binarios (SnSe/ZnSe y Cu<sub>2-x</sub>Se) tratadas térmicamente a 400 y 350 °C en N<sub>2</sub> en presencia de selenio elemental (20 mg de polvo de Se). En el análisis de estos patrones, se complica por la posible presencia de las fases secundarias como ZnSe, y Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>, por tener la misma estructura cristalina basada en tetragonal. Sus picos de DRX de mayor intensidad se encuentran en ángulos muy cercanos, si no son idénticos [76]. En la Figura 3.1 a) y b) se presentan los DRX adquiridos con incidencia rasante de 0.5, 1.0 y 1.5° de las películas delgadas de CZTSe400 y CZTSe350, respectivamente. En ambos datos de DRX se observa que las películas presentan picos de reflexiones de rayos X que corresponden a la fase Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (PDF 00-052-0868) de estructura cristalina

tetragonal. Se ha reportado que las películas de CZTSe pueden exhibir estructura tetragonal tipo kesterita (grupo espacial I-4) o estannita (grupo espacial I-42m). En la estructura estannita, el parámetro de red  $c < 2a$  y los picos (220) y (204) así como (312) y (116) no están bien definidos [86]. En el presente caso, los principales picos de difracción que aparecen en las posiciones  $2\theta = 27.16, 45.13$  y  $53.45^\circ$ , puede atribuirse a la difracción de los planos (112), (220)/(204) y (116)/(312), respectivamente, de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (PDF 00-052-0868). También están presentes en el patrón de DRX varios picos débiles, tales como (101), (400/008), (316), (424) y (512). El pequeño desplazamiento de  $2\theta$  hacia la izquierda en la película CZTSe400 se puede atribuir al contenido de azufre ( $S/(S+Se)=0.07$ ) presente en la muestra, resultado similar al que ha presentado Tsega [127]. En la Tabla 3.1 se presentan las posiciones  $2\theta$  con los planos cristalinos respectivos de las películas aquí desarrolladas así como las del patrón estándar PDF 00-052-0868. Aquí, el doblete de los picos (220)/(204) y (312)/(116) son bien definidos en ambas películas. Con estos resultados se podría aseverar que estas películas presentan estructura cristalina tetragonal tipo estannita, sin embargo resulta difícil descartar la presencia de fases secundarias. Estos resultados están acorde a lo observado por diversos autores. Jung [81] recientemente ha reportado películas delgadas de CZTSe por co-evaporación, en donde se muestra que a bajas temperaturas (473 K) obtiene películas de CZTSe con fase secundaria de ZnSe y a mayores temperaturas 593 y 643 K obtiene únicamente la fase del CZTSe tipo estannita. En el caso de los resultados de DRX mostró el doblete bien definido de los planos (220)/(204) y (116)/(312) en las posiciones  $2\theta = 45.1$  y  $53.4^\circ$ , respectivamente. También descartó por análisis de espectros Raman la fase de ZnSe. Salomé [76] sugiere que no es posible definir únicamente a partir de los DRX la fase del compuesto cuaternario, y con los Raman concluye que a temperaturas de 200 a 300 °C se tienen fases secundarias de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y ZnSe mientras que a temperaturas de 350 y 400 °C descarta totalmente las fases secundarias mismas que no son observadas por DRX. Sin embargo, películas delgadas de CZTSe reportadas como tipo kesterita se identifican los planos cristalinos (112),

(220)/(204) y (312)/(116) en las posiciones  $2\theta = 27, 45$  y  $53^\circ$  [78, 91]. Es evidente la discrepancia existente actualmente respecto al tipo de estructura asignada para el CZTSe. Si nosotros consideramos los picos que difractan los DRX y los parámetros de red obtenidos, podemos decir que formamos películas tipo kesterita y estannita a  $400^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$ , respectivamente. Uday [86] menciona que a partir de un estudio por difracción de neutrones, puede existir la kesterita parcialmente desordenada. Chen [128] y Persson [129] a partir de estudios teóricos determinaron que el tipo kesterita es más estable que la estannita y pueden co-existir en muestras sintetizadas.

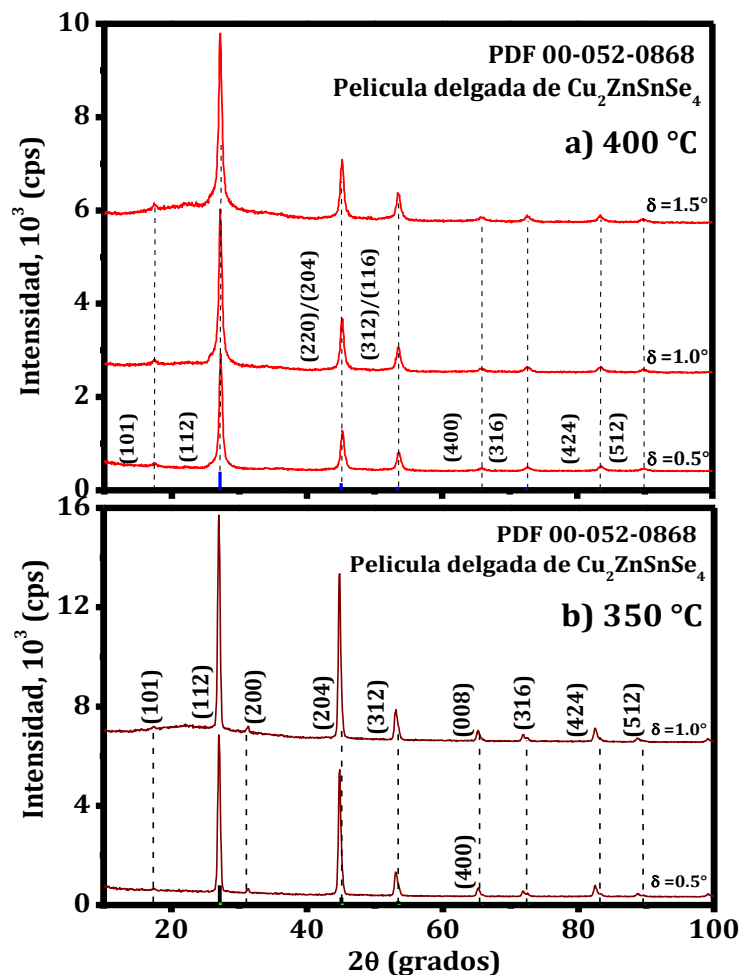


Figura 3.1 DRX ( $\delta = 0.5, 1.0$  y  $1.5^\circ$ ) de la película de CZTSe, obtenida por el tratamiento post-depósito a  $400^\circ\text{C}$  durante 2 h en presencia de 20 mg de Se de la multicapa de las películas delgadas de SnSe, ZnSe y  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  depositadas secuencialmente a partir de baños químicos

Tabla 3.1 Posición  $2\theta$  y planos difractados correspondientes a las películas de CZTSe obtenidas a 350 y 400 °C, y PDF 00-052-0868.

400 °C			350 °C		(hkl)	PDF 00-052-0868 Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub>	I %
2 $\theta$ (°)							
0.5°	1.0°	1.5°	0.5°	1.0°			
17.4	17.4	17.4	-	-	(101)	17.40	2
27.23	27.16	27.15	27.15	27.12	(112)	27.14	100
45.20	45.13	45.14	45.10	44.99	(220)/ (204)	45.07	38
53.50	53.45	53.45	53.40	53.42	(116)/ (312)	53.41	20
65.74	65.62	65.70	64.76	65.74	(400)	65.55	3
72.56	72.56	72.41	72.54	72.39	(316)	72.48	11
83.30	83.26	83.42	83.15	83.18	(424)	83.13	7
89.66	89.76	89.75	89.58	89.66	(512)	89.41	6

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 3.1 y empleando la ecuación (3.1) se determinaron los parámetros de red de las películas delgadas de CZTSe350 y CZTSe400 de estructura tetragonal. Los parámetros de red  $a$  y  $c$  para la película CZTSe350 son 5.71 y 11.35 Å, respectivamente y para la película CZTSe400 son 5.68 y 11.92 Å, respectivamente. Esta discrepancia en los parámetros de red se debe principalmente a la composición química de las películas. Aquí tenemos que  $c > 2a$  en CZTSe400 lo cual sugiere que la película es tipo kesterita, mientras que en la muestra de CZTSe350  $c < 2a$  indicando que ésta es tipo estannita. Los valores aquí determinados coinciden en gran medida a lo que se ha reportado para este compuesto, tanto teóricamente [130] como experimentales [22,86,127]. En la Tabla 3.2, se hace un comparativo de los parámetros de red obtenidos en el presente trabajo con los que se han reportado para CZTSe. Aquí observamos que la razón  $c/a$  es prácticamente igual en todos los casos.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1)$$



Tabla 3.2 Parámetros de red para el CZTSe de estructura tetragonal

T (°C)	a (Å)	c (Å)	c/a	Referencia
-	5.69	11.33	1.99	PDF 00-052-0868
400	5.68	11.92	2.09	<b>En este trabajo</b>
350	5.71	11.35	1.98	
400	5.69	11.39	2.00	P. Uday et al. [86]
-	5.77	11.53	1.99	Xiancong He, y Honglie Shen (2012) [130]
550	5.63	11.05	1.96	Moges Tsega, Dong-Hau Kuo [127]
500	5.68	11.35	1.99	G. Zoppi, et al. [22]

*b) Caracterización morfológica por FESEM*

En las Figuras 3.2 se muestran las imágenes de FESEM de las películas delgadas CZTSe350 y CZTSe400. En las Figuras 3.2 a) y d) los cuales corresponden a la película CZTSe350 en éstas se observan tamaños de granos irregulares pequeños en promedio de 10 nm y grandes en promedio de 250 nm, lo cual nos indica falta de re-cristalización en la película. De las morfologías de las películas CZTSe400, presentadas en las Figuras 3.2 b), c) y e), la superficie se observa más o menos homogénea con aglomerados de aprox. 150 nm formados por granos de 15 nm. En los DRX mostrados en las Figuras 3.1 a) y b) se observó en el caso de la película CZTSe350 mayores intensidades, alrededor del 13 y 22 %, para los planos (112) y (204), respectivamente, lo cual nos indica un mayor tamaño de grano tal como lo podemos observar en las imágenes de FESEM correspondientes. En el caso de las películas delgadas de CZTSe depositadas por evaporación térmica a 400 - 510 °C también se ha observado una morfología similar, tal como han reportado independientemente por Uday [86] y Fella [131].

En la Figura 3.2 f) se presenta una imagen de la sección transversal de la película CZTSe400 en la cual se observa su espesor es aprox. de 205 nm. Los espesores de las películas delgadas de 110 nm de SnSe y 100 nm de ZnSe suman 210 nm. Con la composición química del baño que se utilizó para depositar la película delgada de Cu<sub>2-x</sub>Se, se ha reportado un espesor mínimo de 70 nm alcanzado en 4 h a 30 °C [33]. Debido a que la bicapa de SnSe/ZnSe se mantiene en la solución del baño mostrada en la sección 3.2.2 a) durante 20 min existe la

posibilidad de la disolución de la bicapa de SnSe/ZnSe durante el proceso del depósito de la película delgada de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . En la formación de películas delgadas de CZTS por DQ se ha reportado que la bicapa de SnS/ZnS se disuelve en la solución de cobre(II) [132]. En base a esto podríamos sugerir que durante el proceso de horneado se tiene una ligera pérdida de material. En películas obtenidas por sputtering se ha observado que al incrementar la temperatura de 350 a 400 °C durante el proceso de selenización hay una reducción del estaño inicial cerca del 30 %. Esto es muy común que suceda debido a la descomposición de CZTSe a temperaturas altas, y la alta volatilidad del estaño y SnSe haciendo difícil el reverso del equilibrio.

Estos efectos pueden favorecer en la formación de fases secundarias [76]. En películas de CZTSe depositada por co-evaporación se observó que si el Sn es bien depositado sobre el sustrato no hay pérdida de Sn aun a altas temperaturas de selenización [81]. Dado a que las películas de SnSe presentan buena adherencia, no esperamos ninguna pérdida de Sn. Se considera que este es el caso ya que no observamos ninguna reducción en el % de Sn en las películas horneadas a 350 y 400 °C.

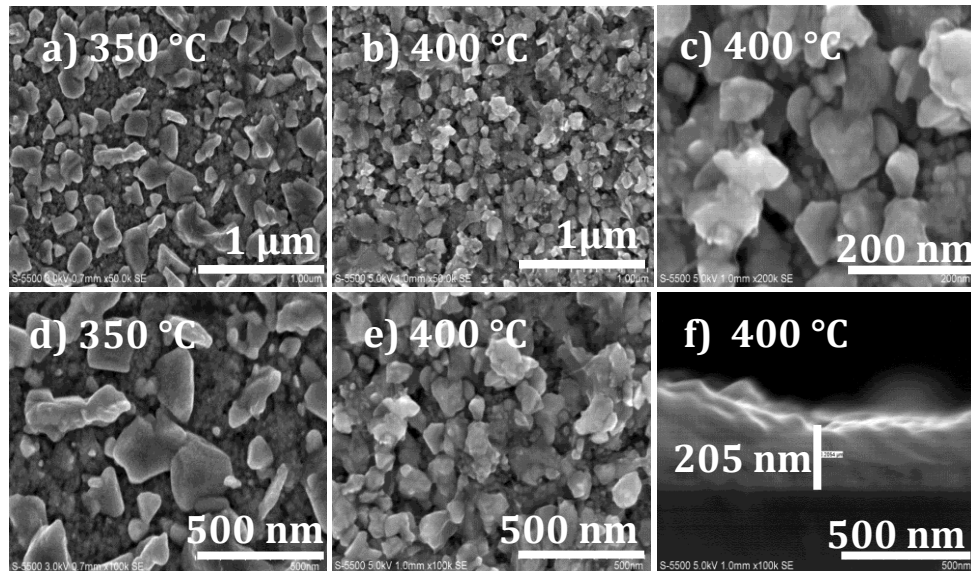


Figura 3.2 FESEM de las películas delgadas de CZTSe, obtenidas por el tratamiento post-depósito durante 2 h en presencia de 20 mg de Se de la multicapa de las películas delgadas de SnSe, ZnSe y  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  depositadas secuencialmente a partir de baños químicos.

#### *c) Composición química por EDX*

La composición química de las películas de CZTSe influye fuertemente en sus propiedades eléctricas. El CZTSe se conoce como semiconductor tipo-p. En la Tabla 3.3 se muestra la razón atómica elemental y la razón atómica de Cu/(Zn+Sn) y Zn/Sn obtenida a partir del análisis por EDX de las películas delgadas CZTSe350 y CZTSe400. En este análisis detectamos en ambas muestras presencia de azufre. Esto se atribuye al contenido de azufre en la película de SnSe, lo cual se ha discutido en el capítulo 2 del presente trabajo. La película CZTSe obtenida a 350 °C (CZTSe350), presentó deficiencia de Cu con una razón de  $Cu/(Cu+Zn+Sn) = 0.4$  y un exceso de Zn con una razón de  $Zn/(Zn+Sn) = 0.74$ . Cuando se tienen ambas condiciones, deficiencia de Cu y exceso de Zn, permite un incremento en la concentración de huecos debido a la formación de vacancias de Cu ( $V_{Cu}^{1-}$ ) y anti sitios de Zn ( $Zn_{Sn}^{2-}$ ) [133]. En este caso el contenido de Zn fue mucho más que el requerido Zn/Sn razón de 1 y ahí se tienen vacancias de Cu. Por lo que, el catión  $Zn^{2+}$  [ $r(Zn^{2+})=0.74 \text{ \AA}$ ] con una concentración rica y un correspondiente potencial químico alto puede difundir para ocupar sitios de  $Cu^+$  [ $r(Cu^+)=0.77 \text{ \AA}$ ] [80]. Cada  $Zn_{Cu}^{1+}$  donador puede contribuir a un electrón. El número de huecos generados por las vacancias de Cu sugiere un incremento de la concentración de huecos ( $p_p$ ). Sin embargo, la disminución de  $p_p$  está relacionada con las mejoras en los defectos de los anti-sitios  $Zn_{Cu}^{1+}$  como donadores debido a la deficiencia de Cu y a una mayor razón  $Zn/Sn > 1$ . En general, la concentración rica en Cu preferentemente muestra mayor concentración de huecos debido a los defectos aceptores  $V_{Cu}^{1-}$  y  $Cu_{Zn}^{1-}$  en CZTSe. La deficiencia de Cu en CZTSe muestra fácilmente una menor concentración de huecos debido a la formación de defectos por los anti-sitios  $Zn_{Cu}^{1+}$ , por lo cual se hace importante las condiciones de exceso de Zn y deficiencia en Cu para facilitar la formación de  $Zn_{Cu}^{1+}$  [133].

Ambas películas mostraron la condición pobre en estaño y rica en zinc. Lo cual se ha sugerido que con estas condiciones se tiene una mayor conductividad tipo-p. El contenido suficiente de selenio es importante para prevenir la formación de vacancias de Se que promueven la formación de portadores de electrones

[133]. En nuestro caso el contenido de Se en las películas desarrolladas indican deficiencia de selenio lo cual no es mayor problema ya que ambas mostraron conductividad tipo-p. En la mayoría de los estudios hasta la fecha han encontrado celdas solares más eficientes con composiciones químicas alrededor de  $Cu/(Zn+Sn)= 0.9$  y  $Zn/Sn= 1.25$  [84,128,129,134]. Aquí obtuvimos en la película CZTSe350 valores cercanos a estos. En general los resultados presentados están acorde a lo que se ha reportado por otros autores. En la Tabla 3.3 se presenta un resumen sobre las composiciones químicas que se han reportado para las películas delgadas de CZTSe obtenidas por diversas técnicas de depósito a temperaturas en el proceso de selenización de 350 hasta 510 °C.

Tabla 3.3 Composición química de las películas de CZTSe

Técnica de depósito	% atómico					Cu/ (Zn+Sn)	Zn/Sn	Referencia
	Cu	Zn	Sn	Se	S			
DBQ (350°C)	21.1	23.5	7.9	45.8	1.6	1.01	1.66	En este trabajo
DBQ (400°C)	27.2	16.8	10.1	42.2	3.6	0.67	2.97	
ET (420°C)	32.0	13.0	11.0	44.0	-	1.33	1.18	C.M. Fella [131]
ET (510 °C)	20.0	28.0	7.0	45.0	-	0.57	4.0	
ET (400°C)	24.2	9.9	13.1	52.8	-	1.05	0.76	P. Uday [86]
ET (450°C)	19.6	13.1	11.7	55.7	-	0.79	1.17	
SP (350°C)	32.0	18.0	12.0	38.0	-	1.43	2.22	P.M.P. Salomé[76]
SP (400°C)	31.0	14.0	9.0	45.0	-	0.61	0.82	
ED40'(470°C)	21.3	11.5	15.4	51.7	-	0.79	0.74	J. Iljina [90]
ED60'(470°C)	22.4	12.7	12.6	52.4	-	0.88	1.01	

*d) Caracterización óptica*

Los espectros de transmitancia óptica (T %) y reflectancia especular (R %) de las películas delgadas CZTSe350 y CZTSe400 con espesores de aprox. 200 nm se muestran en las Figuras 3.3 a) y b), respectivamente. Generalmente se ha observado que cuando una película es homogénea el valor máximo de la T y el valor mínimo de la R se presentan a la misma longitud de onda. Tal es el caso de la película obtenida a 400 °C en donde la morfología es casi homogénea como se mostró en las Figuras 3.2 b), c) y e); mientras que en la película obtenida a 350 °C los valores de T máxima y R mínima no corresponden a la misma longitud de onda.

Esto puede deberse a que su morfología presenta mayor irregularidad en los tamaños de granos como se mostró en las Figuras 3.2 a) y b). El desfasamiento en la longitud de onda del máximo y mínimo de la T y R ha sido observado en películas delgadas de CZTSe obtenidas por evaporación térmica [86].

El coeficiente de absorción óptico ( $\alpha$ ) de estas películas como una función de energía del fotón ( $h\nu$ ) es evaluado a partir de los datos de T y R y usando la ecuación (2.2). En la Figura 3.3 c) se observa que el  $\alpha$  de las películas es del orden de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  en la región visible indicando una alta absorción de luz. El tipo de transición óptica se determinó como prohibida directa ya que la variación de  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  contra  $h\nu$  fue la curva que dio el mejor ajuste lineal para determinar la brecha de energía. Aquí la  $E_g$  fue determinada de la gráfica de  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  contra  $h\nu$  (figuras 3.3 d) y e)), mostrando valores para  $E_g$  de 1.02 y 0.9 eV, en CZTSe400 y CZTSe350, respectivamente. La diferencia en el valor de la  $E_g$  se puede atribuir al contenido de selenio en la película CZTSe350 ( $S/(S+Se)=0.03$ ). Estos resultados son similares al valor teórico reportado de aprox. 1.0 eV [25,135], así como a los valores experimentales [86,87]. Uday [86] y Jicheng [136] sugieren que cuando se reportan valores de  $E_g$  mayores a 1.4 eV o bien menores a 0.85 eV generalmente se tiene una mezcla de fases tales como, CZTSe/ZnSe o CZTSe/ $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , ya que el ZnSe tiene  $E_g$  de 2.7 eV y  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  de 0.84 eV. Con los resultados presentados podríamos aseverar la formación de películas de CZTSe de una sola fase.

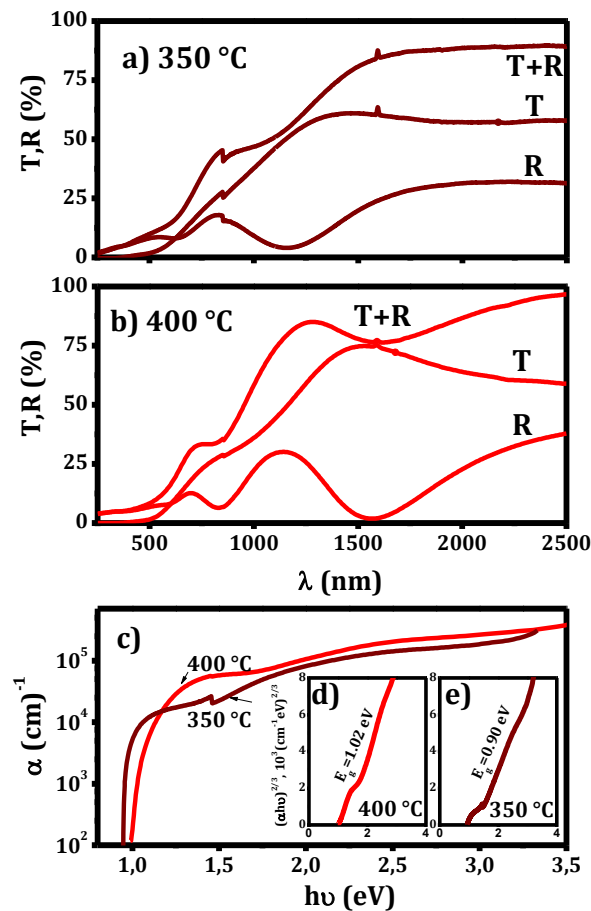


Figura 3.3 a) Transmitancia (T) y reflectancia (R) de las películas delgadas de CZTSe, obtenidas por el tratamiento post-depósito a 400 °C durante 2 h en presencia de 20 mg de Se de la multicapa de películas delgadas de SnSe, ZnSe y  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  depositadas secuencialmente a partir de baños químicos. b) Coeficiente de absorción óptica, insertada la curva para  $E_g$

#### e) Caracterización eléctrica

En la Figura 3.4 se muestra la respuesta de fotoconductividad para las películas CZTSe350 y CZTSe400 con espesores de aprox. 200 nm. La conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) en la oscuridad y bajo iluminación es muy parecida en la película CZTSe350, diferenciando alrededor del 3 %. Mientras, en la película CZTSe400 la diferencia en las conductividades en oscuridad y bajo iluminación varía en un 10 %. Las diferencias de las conductividades eléctricas de las películas son por un factor de 3, 0.208 y 0.060  $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ , para CZTSe400 y CZTSe350, respectivamente. Esto se debe principalmente a la composición química del material; la película CZTSe400 presentó mayor contenido de azufre. Conductividades eléctricas

similares han sido reportadas para películas de CZTSe obtenidas por *sputtering* [78,133]. Mediante la punta caliente se determinó que estas películas muestran conductividad tipo-p. Por efecto Hall se determinó la movilidad de  $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  y concentración de huecos de  $2.75 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  para la película CZTSe400. En películas de CZTSe con exceso de Zn y deficiencia de Sn obtenidas por *sputtering* se han reportado movilidades de  $0.84$  a  $15.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  con concentración de huecos del orden de  $10^{16}$  a  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [78].

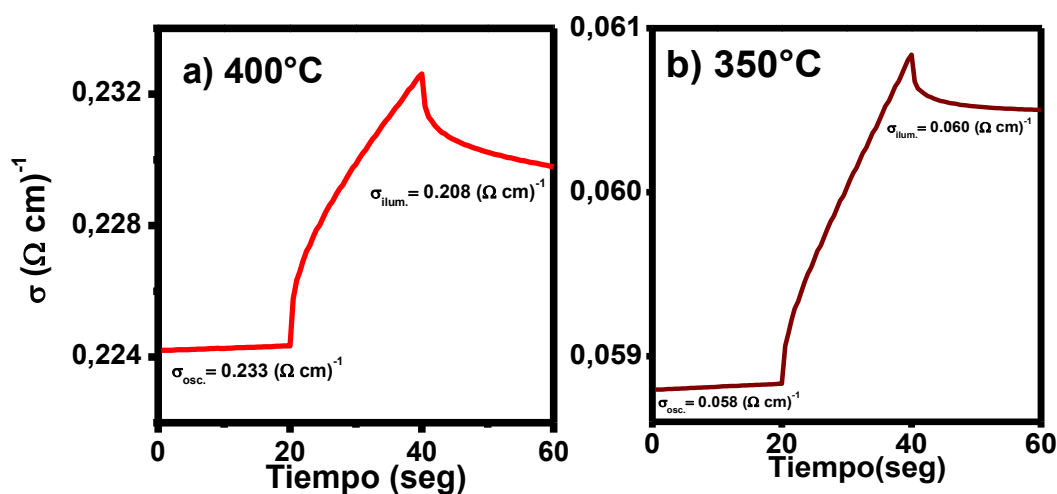


Figura 3.4 Conductividad eléctrica de las películas delgadas de CZTSe de 200 nm obtenidas por el tratamiento post-depósito a 350 y 400 °C durante 2 h en presencia de 20 mg de Se de la multicapa SnSe-ZnSe-Cu<sub>2-x</sub>Se depositada secuencialmente a partir de baños químicos.

### 3.4 Conclusiones

Utilizando un método novedoso se obtuvieron condiciones para el depósito de películas delgadas de una sola fase con estructura tetragonal tipo kesterita y/o estannita ( $\text{Cu}_2\text{SnZnSe}_4$ ), con parámetros de red:  $a=5.68$  y  $5.71 \text{ \AA}$ , y  $c=11.92$  y  $11.35 \text{ \AA}$ . Este método consiste en depósitos secuenciales por baño químico de las películas delgadas de SnSe, ZnSe y  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  con tratamiento post-depósito a 350 y 400 °C durante 2 h a 10 Torr en presencia de 20 mg de polvo de Se. Las películas mostraron con conductividad eléctrica tipo-p de  $0.06$  y  $0.2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  y  $E_g$  alrededor de 1 eV. Tales características hacen de este material adecuado para su uso en celdas solares como capa absorbadora.

## Capítulo 4. Celdas Solares con Películas Delgadas de PbSe

Celdas solares de películas delgadas se pueden diseñar en dos posibles configuraciones. En la configuración, estructura sustrato, se crece una estructura de p-i-n en un sustrato opaco dotado de una capa metálica que sirve tanto de contacto como reflector posterior y termina con electrodos colocados en la capa n. Es la configuración más conocida de celdas solares CIGS y CZTSe. Estructura superestrato, se crece una celda n-i-p sobre un sustrato transparente recubierto con conductor transparente generalmente un óxido transparente (*Transparent Conducting Oxide, TCO*), termina con la colocación de electrodos para coleccionar los portadores de carga en el circuito exterior. Es la configuración de celdas solares comerciales de CdTe.

En trabajos previos en el Grupo IER se han desarrollado celdas solares en configuración superestrato utilizando películas delgadas obtenidas por depósito químico: por ejemplo, TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/PbS (100-200nm) [137], y TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/PbS (100-200 nm) [138], y TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>/PbSe (100 nm). Con estos antecedentes se establece que el depósito químico secuencial de películas delgadas de semiconductores CdS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, PbS y PbSe ofrece grandes posibilidades en el desarrollo de celdas solares con  $V_{oc}$  de 400-690 mV,  $J_{sc}$  cerca de 12.0 mA/cm<sup>2</sup> y  $\eta$  de 0.5 a 2.5% [45].

En el presente trabajo de tesis, hemos realizado celdas solares de configuración tipo *superestrato*. En todas las estructuras utilizamos como sustratos vidrio con recubrimiento de SnO<sub>2</sub>:F como TCO de Resistencia de cuadro,  $R_{\square}=15-20 \Omega$ ) disponible comercialmente como TEC-15 (*Transparent Electric Conductor*) de NSG-Pilkington,



Toledo EUA sobre este se deposita una película delgada de CdS con un espesor de 80 nm por DQ como material ventana. Como capas absorbedoras complementarias a las películas delgadas absorbedoras de calcogenuros de antimonio se utilizaron películas delgadas de selenuros de plomo desarrolladas por DQ en este trabajo. Los resultados sobre las celdas solares desarrolladas con películas delgadas de PbSe como capa p<sup>+</sup> están presentados en este capítulo.

### 4.1 Materiales empleados

*i) Reactivos.* Hidróxido de amonio, (NH<sub>3(ac)</sub> (30%); trietanolamina (TEA), (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>), (98% de pureza), citrato de sodio, (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O), nitrato de cadmio, (CdNO<sub>3</sub>), nitrato de plomo, (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), sulfito de sodio, (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), tiosulfato de sodio, (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), hidróxido de sodio, (NaOH), y acetona, ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), todos de calidad Reactivo Baker. Tiourea (TU), (NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>) y tricloruro de antimonio, (SbCl<sub>3</sub>), reactivo Aldrich. Tartrato de antimonio y potasio, (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>K<sub>2</sub>O<sub>12</sub>Sb<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) y tioacetamida (TA), (CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>) (99.5% de pureza), de reactivos Monterrey. Selenosulfato de sodio (SS), (Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>), y N,N-dimetilselenoruea (DMSU), preparados en el laboratorio, como se ha detallado en el capítulo 2.

*ii) Sustratos.* Los sustratos de vidrio comercial TEC-15, de 2.5 mm x 7.5 mm, que tiene un recubrimiento de óxido conductor transparente, SnO<sub>2</sub>:F (TCO), con una resistencia de cuadro de 15 Ω (proveedor Pilkington, Toledo) fueron lavados con agua y detergente y se secaron con aire de una pistola, antes de utilizarlos para el depósito de las celdas solares.

*iii) Electrodos.* Los electrodos utilizados en las celdas solares, fueron de carbón (C) en suspensión y plata. El electrodo de carbón permite inhibir la reacción entre la pintura de plata y la película de PbSe, y con la plata se mejora la generación de corriente eléctrica. Sobre el PbSe se pintaron electrodos de carbón (grafito coloidal, SPI Chem.) y se mantuvo a 60 °C durante 20 min. Posteriormente se colocaron los

electrodos de pintura de plata coloidal DuPont-PV428 y secaron nuevamente a 60 °C durante 30 min, antes de realizar las mediciones eléctricas. El área de los electrodos en las celdas puede variar de 0.25 a 0.49 cm<sup>2</sup> para áreas pequeñas y de 4.2 cm<sup>2</sup> para mayor área.

### 4.2 Depósito químico de películas delgadas de CdS

Para el depósito químico se siguió la metodología reportada en [139]. La solución de depósito se preparó en un vaso de precipitados de 100 ml, mezclando 25 ml de nitrato de cadmio 0.1 M, 15 ml de citrato de sodio 1 M, 2 ml de NH<sub>3(ac)</sub> (30%) ~15 M, 5 ml de tiourea (TU) 1 M, y con agua destilada se completó un volumen total de 100 ml. En esta solución se colocan verticalmente los sustratos de vidrio de TEC-15 previamente lavados. A 1 h de depósito en un baño de circulación a 80 °C, se obtiene una película delgada de aprox. 80 nm en espesor, con fase predominantemente hexagonal. Se ha reportado que tales películas en celdas solares generan un V<sub>oc</sub> ligeramente mayor comparado con películas de CdS con fase predominantemente cubica, que pueden ser depositadas a partir de complejos Cd-trietanolamina [44]. El CdS depositado por baño químico presenta una mezcla de fases cubica y hexagonal, con brecha de energía aprox. 2.48 eV, con una transmitancia óptica superior al 80 % y conductividad eléctrica en oscuridad del orden de 10<sup>-8</sup> (Ω cm)<sup>-1</sup> y fotoconductividad 10<sup>-2</sup> (Ω cm)<sup>-1</sup>.

### 4.3 Celdas solares con películas delgadas de PbSe como capa p<sup>+</sup> en estructuras de TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>

Anteriormente se estudió la estructura CdS/PbS en donde se encontró que esta unión presenta una limitación de inestabilidad además de obtener bajos valores de V<sub>oc</sub> y J<sub>sc</sub>. Se determinó que para proporcionar estabilidad en la unión CdS/PbS, era necesario introducir una película intermedia (X) en la celda, CdS/X/PbS, donde X fue

PbSe,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ó  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Con la incorporación de la película delgada de PbSe obtuvieron valores de  $V_{oc}$  de 440 – 500 mV y  $J_{sc}$  de 0.05 – 0.16 mA/cm<sup>2</sup>. Mientras que, con la incorporación de la película delgada de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se alcanzaron valores de  $V_{oc}$  de 565 – 570 mV y  $J_{sc}$  de 1.56–2 mA/cm<sup>2</sup> [140]. Posteriormente en estructuras de celdas solares estableciendo el uso de calcogenuros de antimonio como capa intrínseca e incorporando una capa adicional como p<sup>+</sup> de PbS, formando celdas del tipo: TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ /PbS, con  $V_{oc}$  de 580 mV y una  $J_{sc}$  de 3 mA/cm<sup>2</sup>. En TCO/CdS/Se/ $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ : $\text{Sb}_2\text{O}_3$ / $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /PbS/C-Ag se alcanzó un  $V_{oc}$  de 520 mV y una  $J_{sc}$  de 4.2 mA/cm<sup>2</sup>. Los mejores resultados se han observado en una celda de tipo: TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /PbS teniendo un  $V_{oc}$  de 630 mV y una  $J_{sc}$  de 6 mA/cm<sup>2</sup> con eficiencia de conversión fotovoltaica de 1.1% [141]. Ante tales precedentes, en el presente trabajo nos propusimos optimizar las celdas solares usando calcogenuros de antimonio mediante la incorporación de películas delgadas de PbSe como capa p<sup>+</sup> en la estructura TCO/CdS/ $\text{Sb}_2(\text{Se}/\text{S})_3$ . Las películas delgadas de PbSe aquí desarrolladas son de conductividad eléctrica mayor a la que presentan los calcogenuros de antimonio y de menor brecha de energía. Tales características hacen que estas películas participen en la absorción de la luz e incrementen la fotogeneración de corriente en este tipo de estructuras de celdas solares. Para el depósito de las películas delgadas de PbSe se utilizaron dos composiciones, con diferentes fuentes de selenio cada una, tal como se ha detallado en el capítulo 2 del presente trabajo. Para las celdas solares aquí presentadas se plantearon los siguientes casos de estudio:

- i) Efecto de la incorporación de las películas delgadas de PbSe (SU) en función del espesor sobre las estructuras fotovoltaicas TCO/CdS/ $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$*
- ii) Efecto de la incorporación de las películas delgadas de PbSe (SS) y PbSe (SU), en celdas solares del tipo: TEC-15/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /PbSe-C-Ag*

El procedimiento para depositar las películas delgadas de los calcogenuros de antimonio fue como a continuación se indica.

*Películas delgadas de  $Sb_2S_3$*  Sobre los sustratos con TCO/CdS se depositaron películas delgadas de  $Sb_2S_3$  de 280 nm de espesor utilizando el método de baño químico reportado en [142]. Este baño se realiza a 8 °C, por lo cual es necesario conservar las soluciones empleadas a dicha temperatura previo al depósito. En un vaso de precipitados de 100 ml se colocaron 650 mg de  $SbCl_3$  que se disolvieron en 2.5 ml de acetona. Posteriormente se añaden, 25 ml de 1 M de tiosulfato de sodio y con agua destilada fría se completa un volumen de 100 ml. Los sustratos se conservan durante 20 min a 8 °C antes de ser colocados verticalmente en el vaso de precipitados con la solución. Después de 4 h a 8 °C se retiran los sustratos y se enjuagan con agua fría y se dejan secar. Las películas de  $Sb_2S_3$  obtenidas son amorfas. Para convertirlas a cristalinas se realizó tratamientos térmicos en aire a 280 °C en una mufla (Sola Basic, Lindberg) o en  $N_2$  a 290 °C (300 mTorr) durante 30 min en un horno de vacío (T-M High Vacuum Products). La temperatura de 280 °C y la duración de 30 min para el TT en aire se eligieron para reducir la formación de  $Sb_2O_3$ . Al convertir el  $Sb_2S_3$  de amorfo a cristalino la apariencia de las películas cambia de color amarillo-anaranjado a marrón oscuro en la reflexión y naranja-rojo en la transmisión.

*Películas delgadas de  $Sb_2Se_3$*  Sobre los sustratos con recubrimiento de TCO/CdS, se depositaron películas delgadas de  $Sb_2Se_3$  a partir de un baño preparado en un vaso de precipitados de 100 ml con 15 ml de tartrato de antimonio y potasio 0.1 M, 2.5 ml de TEA 3.7 M, 15 ml de  $NH_3$  (30%), y 6.5 ml de selenosulfato de sodio 0.4 M, y con agua destilada se completa un volumen de 100 ml, tal como se reporta en [30]. Después de 4 h a 30 °C se retiran los sustratos y se enjuagan con agua fría y se dejan secar. El espesor de la película a estas condiciones es de 200 nm. Las películas de  $Sb_2Se_3$  obtenidas son amorfas. Para convertirlas a cristalinas y mejorar sus propiedades eléctricas fue necesario realizar un tratamiento térmico (TT), el cual se

llevó a cabo en  $N_2$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (10 Torr) durante 30 min en un horno de vacío como se ha mencionado arriba.

*Películas delgadas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$*  Para la formación de las celdas con la solución sólida  $Sb_2S_xSe_{3-x}$ . Sobre sustratos con recubrimiento de TCO/CdS/ $Sb_2Se_3$  se depositó una película de  $Sb_2S_3$ . Para las películas de  $Sb_2Se_3$  y  $Sb_2S_3$  se utilizó los métodos descritos en los dos párrafos anteriores. Posteriormente para lograr la formación de la solución sólida se realizó un tratamiento térmico a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y 10 Torr en  $N_2$  durante 30 min en presencia de vapor de Se producido a partir de una película delgada de Se depositada por baño químico.

Se depositaron películas delgadas de PbSe como una capa  $p^+$  sobre las estructuras resultado de los procesos arriba mencionados.

*Películas delgadas de PbSe* Sobre las estructuras producidas de TCO/CdS/ $Sb_2S_3$ , TCO/CdS/ $Sb_2Se_3$  y TCO/CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$  se depositaron películas delgadas de PbSe. Los sustratos se colocaron verticalmente en el vaso de precipitados con las soluciones químicas preparadas. Así se obtiene celdas solares de estructura TCO/CdS/ $Sb_2S_3$ /PbSe, TCO/CdS/ $Sb_2Se_3$ /PbSe y TCO/CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$ /PbSe como se describe a continuación.

*a) Celdas solares de estructura TCO/CdS/ $Sb_2S_3$ /PbSe*

*i)* Sobre TCO/CdS/ $Sb_2S_3$  (TT, aire  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 min y 300 mTorr), se depositaron películas delgadas de PbSe(SU) a diferentes temperaturas de diversos espesores: a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  para películas de PbSe de 250 nm de espesor y a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  para películas de 350 nm de espesor. Para espesores de 600 nm se realizaron dos depósitos secuenciales (2D) de PbSe(SU) sobre TCO/CdS/ $Sb_2S_3$  en una celda 2D a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y en una celda 2D a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

*ii)* Sobre TCO/CdS/ $Sb_2S_3$  (TT, aire  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 min y 300 mTorr), se depositaron películas delgadas de PbSe(SU) a  $26\text{ }^\circ\text{C}$  durante  $1\frac{1}{2}$  y 3 h, de 100 y 150 nm de espesor, respectivamente. Estas celdas se identifican en este trabajo como ASU100 y ASU150,

que corresponde a una celda que fue horneada en aire, y con películas de PbSe(SU) con 100 y 150 nm.

*iii)* Sobre la estructura TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (TT, N<sub>2</sub> 290 °C, 30 min y 300 mTorr), se depositó una película delgada de PbSe(SU) a 26 °C durante 1½ y 3 h, de 100 y 150 nm de espesor, respectivamente. Estas celdas se identifican como NSU100 y NSU150, que corresponde a una celda que fue horneada en N<sub>2</sub> y con películas de PbSe(SU) con 100 y 150 nm de espesor.

*iv)* Sobre la estructura TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (TT, aire 280 °C, 30 min y 300 mTorr), se depositó una película delgada de PbSe(SS) a 60 °C durante 1 y 2 h, de 150 y 250 nm de espesor, respectivamente. Estas celdas se identifican en este trabajo como ASS150 y ASS250, que corresponde a una celda que fue horneada en aire y con películas de PbSe(SS) con 150 y 250 nm de espesor.

*b)* Sobre las estructuras TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> y TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>, se depositó una película delgada de PbSe(SU) de 250 nm a 60°C, de 350 y 600 nm a 50 °C y 30 °C, para cada espesor.

### 4.3.1 Caracterización

Los espectros de transmitancia y reflectancia de las estructuras de las celdas solares fueron obtenidos en un espectrofotómetro Shimadzu UV-3101PC UV-VIS-NIR, en el intervalo entre los 250 y 2500 nm. Para la medición de espectros ópticos fue necesario remover la película que crece de lado opuesto al SnO<sub>2</sub>:F con un cotonete humedecido con HCl diluido. Las mediciones se hicieron con incidencia del lado del vidrio para representar el funcionamiento de la celda solar bajo el sol.

La característica de corriente-voltaje (I-V) de las celdas solares, fue medida en el laboratorio utilizando una fuente de voltaje programable Keithley 230, aplicando un barrido de voltaje a las celdas solares, de -400 mV a 600 mV. Con un electrómetro marca Keithley 619, se midió la corriente para cada voltaje aplicado. Las mediciones

se realizaron en oscuridad y bajo iluminación de una lámpara de tungsteno-halógeno, de  $1 \text{ kW/m}^2$  de intensidad. En las primeras mediciones de las curvas I-V se observó que al delimitar el área del electrodo, la  $J_{sc}$  para la celda compuesta con una película de PbSe de 300 nm de espesor se reduce de un 3-6% y cuando el espesor de la película de PbSe es de 600 nm la reducción de  $J_{sc}$  es del 8-10%. Por lo tanto, todas las mediciones de las curvas I-V en el presente trabajo de tesis, se realizaron bajo el criterio de delimitar el área del electrodo, para evitar la contribución del área alrededor de los electrodos. Para delimitar el área del electrodo con un vidrio Corning se hace ligeramente un rayado, posteriormente con un palillo humedecido con HCl diluido se eliminan por completo las capas ventana y absorbadora, cuidando que no se produzcan vapores que puedan dañar la celda. Con esta metodología para las mediciones I-V no se sobre evalúan los parámetros correspondientes, reportando de esta manera resultados reales y confiables. Si el electrodo no se aísla totalmente y quedan residuos de las películas se tiene una reducción cerca del 25 % en el valor de  $V_{oc}$ . En algunos casos fue difícil la eliminación total de las películas, por lo que se evitó este procedimiento para tales casos se tiene un valor de  $V_{oc}$  exacto mientras que el valor de  $J_{sc}$  está sobre evaluado en un 3-10%. Esta sobre evaluación en  $J_{sc}$  se debe a la contribución de los portadores de carga generados por el PbSe en las zonas cercanas al electrodo. Esto es debido a la alta conductividad del PbSe. Las curvas J-V de las celdas solares, se normalizaron utilizando mediciones directas al aire libre a medio día con radiación AM 1.5 de  $1000 \pm 50 \text{ W/m}^2$ . Así logramos obtener las curvas J-V, con condiciones cercanas a las estándar para este tipo de mediciones (AM 1.5, 25 °C, 100  $\text{mW/cm}^2$ ).

### **4.3.2 Efecto de la incorporación de las películas delgadas de PbSe (SU) en función del espesor sobre las estructuras fotovoltaicas TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>(S/Se)<sub>3</sub>**

En la Figura 4.1 se muestra de manera esquemática y resumida el proceso de fabricación para las celdas solares desarrolladas con películas delgadas de PbSe vía

N,N-dimetil-selenourea, PbSe(SU), depositadas a 30 °C (350 y 600 nm), 50 °C (350 y 600 nm) y 60 °C (250 nm).

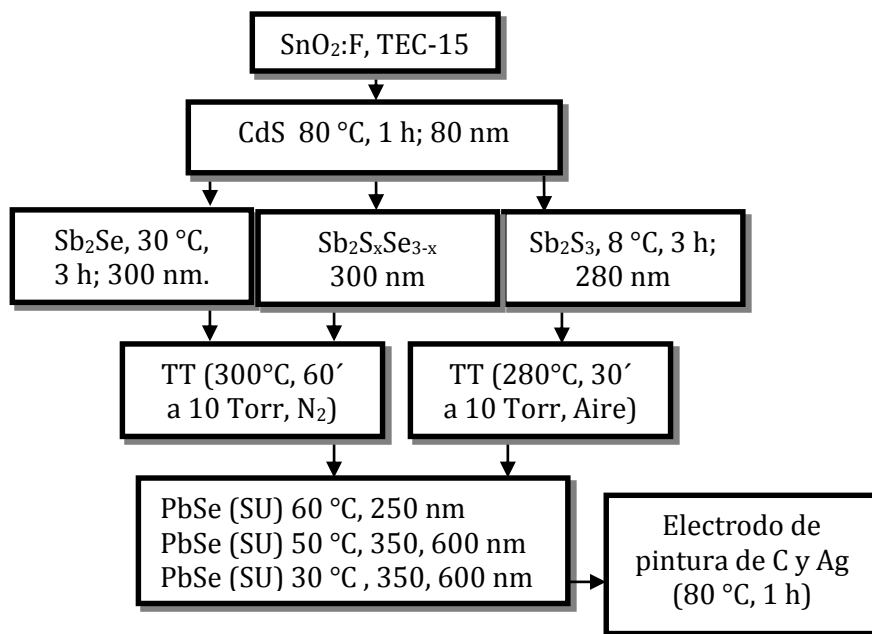


Figura 4.1 Proceso para la preparación de las celdas solares con películas delgadas de PbSe(SU) de diferentes espesores sobre TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>

*a) Caracterización estructural*

En la Figura 4.2 se muestran los patrones de DRX para las celdas solares del tipo: (i) TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/PbSe y (ii) TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/PbSe. Aquí la película delgada de PbSe se obtuvo vía N,N,dimetilselenourea de 350 nm de espesor depositada a 30 °C. Previo al depósito de la película delgada de PbSe, la estructura TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fue sometida a un tratamiento térmico en aire a 280 °C durante 30 min, (AS), y la estructura TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> se horneó en N<sub>2</sub> a 300 °C y 10 Torr durante 1 h, (NSe). El tratamiento térmico permite cristalizar estas películas y mejorar su funcionamiento en las celdas solares. Los picos de DRX son atribuidos a las distintas películas delgadas que componen celda solar. Una característica notable es que la película delgada de PbSe depositada sobre la película de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, tiene un coeficiente de textura (TC)



calculado para el plano cristalino (111) ligeramente mayor a 1. Sin embargo cuando ésta crece sobre  $Sb_2S_3$  el TC calculado para ese plano es mayor de 3. Esto podría deberse a las diferencias en los estructura y parámetros de red. El PbSe es de estructura cubica con parámetro de red  $a=0.6124$  nm. El  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$  presentan estructura ortorrómbica. Los parámetros de red son (PDF 42-1393)  $a=1.1239$  nm,  $b=1.1313$  y  $c=0.3841$  nm, para  $Sb_2S_3$  y (PDF 15 0861)  $a=1.1633$  nm,  $b=1.178$  nm y  $c=0.3985$  nm, para  $Sb_2Se_3$ .

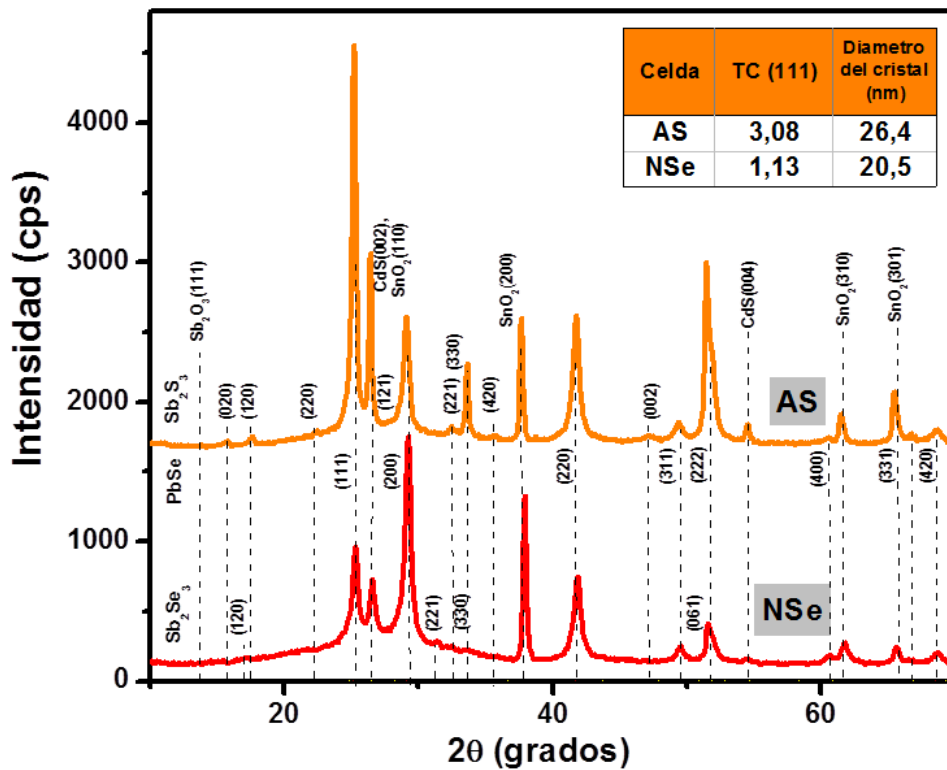


Figura 4.2 Patrones de DRX de las estructuras fotovoltaicas del tipo (i) TCO/CdS/ $Sb_2S_3$ /PbSe, (AS) y (ii) TCO/CdS/ $Sb_2Se_3$ /PbSe (NSe), con PbSe depositada a 30 ° C de 350 nm de espesor.

b) Caracterización eléctrica

En la Figura 4.3 se muestran las curvas J-V de las celdas solares del tipo: TCO/CdS/(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> o Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>), medidas bajo una radiación de 1000 W/m<sup>2</sup>. En estas se obtuvieron valores de voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de 705 mV usando el Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> como capa absorbedora. Cuando la capa absorbedora es Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> o Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>, el  $V_{oc}$  se reduce en un ~50%. Sin embargo la generación de  $J_{sc}$  es demasiado baja empleando cualquiera de estas tres capas absorbedoras, como se puede ver en los datos insertados en esta figura.

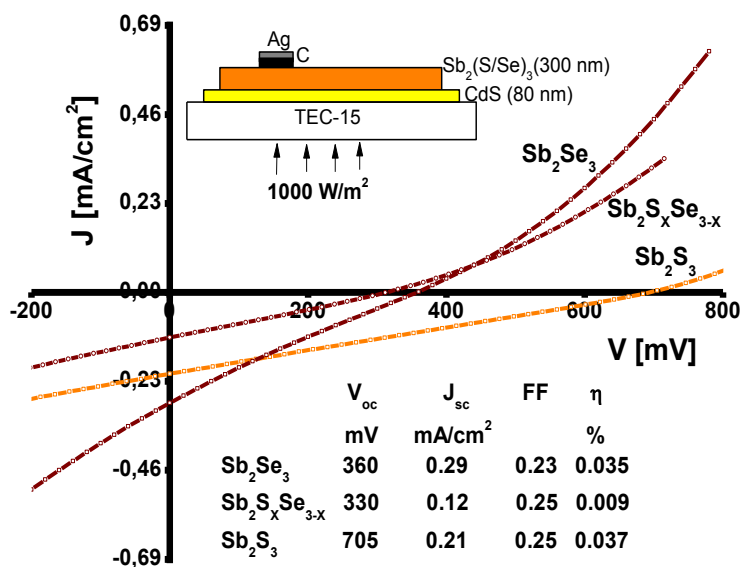


Figura 4.3 Curva J-V de las celdas solares del tipo: TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, TEC/CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> y Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>, y sus parámetros.

En la Figura 4.4 a) se muestran las curvas J-V (en iluminación) de las celdas solares TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/PbSe (300 nm), y en la Figura 4 b) se muestra la curva en oscuridad e iluminación de la celda TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/PbSe (300nm). En ambas celdas la incorporación de la película delgada de PbSe permite mejorar los parámetros principales, obteniendo valores de  $\eta$  de 0.99 % y 0.5 % con  $V_{oc}$  de 340 y

480 mV, respectivamente. El incremento en la densidad de corriente debido a la adición de la película delgada de PbSe es notable en ambos casos.

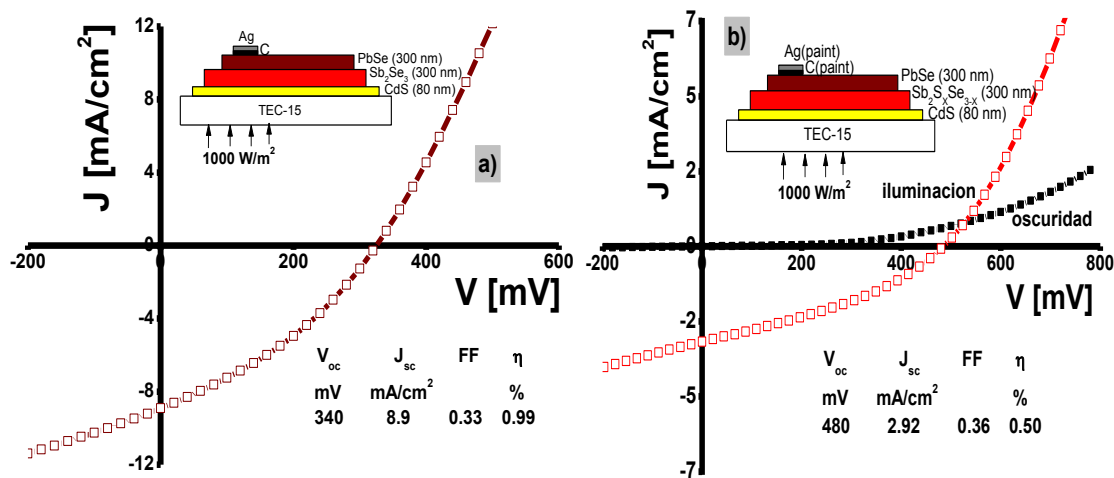


Figura 4.4 Curva J-V de las celdas solares tipo: a) TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/PbSe(30°C, 350 nm) y b) TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/PbSe(30 °C, 350 nm).

Para las celdas que se muestran la Figura 4.5 a), una película delgada de PbSe de 250 o 350 nm, depositada a 60 °C o 50 °C, respectivamente se adiciona como un absorbedor complementario para el Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Esto produce celdas solares con  $\eta$  de 0.38% y 0.87%, con un  $V_{oc}$  de 679 mV y 600 mV, respectivamente. Para la celda solar de la Figura 4.4b), las películas delgadas de PbSe son más gruesas (600 nm) y se depositan a 30 o 50 °C en dos depósitos consecutivos sobre la estructura TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Aquí, los valores de  $J_{sc}$  son ligeramente más altos comparando con los valores obtenidos con las celdas usando película delgada de PbSe de 250 nm de espesor (Fig. 4.5a). Por lo tanto, la incorporación de la capa p<sup>+</sup> de PbSe permite aumentar la  $J_{sc}$  de 4.33 a 5.91 mA/cm<sup>2</sup> en la celdas usando películas de PbSe de mayor espesor.

Un problema común con todas las celdas reportadas aquí es una alta resistencia en serie,  $R_s > 20 \Omega \text{ cm}^2$  y una baja resistencia en paralelo,  $500 \Omega \text{ cm}^2$ , lo que

mantiene el factor de forma (FF) menor a 0.36. Consideramos que en gran medida que el tamaño de grano de las películas delgadas componentes de las celdas, así como los electrodos de pintura de carbón aplicada a la película de PbSe son factores que contribuyen a los altos valores de  $R_s$ .

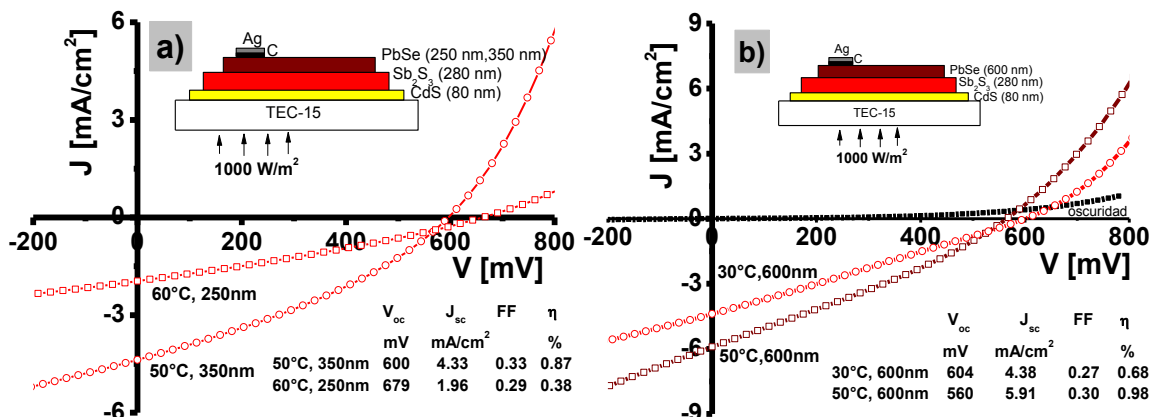


Figura 4.5 Curva J-V de las celdas solares del tipo: a) TCO-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/PbSe(250 nm, 60°C y 350 nm, 50 °C), y b) TCO-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/PbSe(600 nm).

### c) Diagrama de bandas planas

Se realizó una representación del diagrama de niveles de energía para las celdas desarrolladas. Estos se obtuvieron a partir de los cálculos de las afinidades electrónicas ( $\chi$ ) de los compuestos involucrados en las celdas. Los datos de las electronegatividades de cada elemento se obtuvieron de [143], y se consideró una  $E_g$  de 2.48 eV para el CdS, de 1.13 eV para el Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, de 1.4 eV para la solución sólida y de 1.70 eV para el Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Para el PbSe se considera una  $E_g$  de 0.53 eV. Este es un valor promedio para las películas delgadas de PbSe de 350 nm depositadas por baño químico a 30,40 y 50 °C. En la Figura 4.6 se indican los valores de  $E_g$ ,  $E_F$ ,  $\chi$  y  $\phi$  correspondientes a cada semiconductor, resaltando en **negrita** la función de trabajo ( $\phi$ ) de los materiales. El voltaje interno de la unión ( $V_{bi}$ ), es definido por la diferencia entre las funciones de trabajo de la unión, este valor es relacionado al valor máximo

de  $V_{oc}$  de la heterounion. En el presente trabajo de tesis experimentalmente se han encontrado valores de  $V_{oc}$  de 350-700 mV para las uniones de CdS/Sb<sub>2</sub>(S o Se)<sub>3</sub>. Sin embargo, a partir de la estimación teórica para el  $V_{bi}$  de estas heterouniones se podrían obtener valores de  $V_{oc}$  de aprox. 1 V, como se observa en la Figura 4.6 (valor absoluto,  $qV_{bi} = \phi_n - \phi_p$ ). Para la unión Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>/PbSe hemos logrado alcanzar experimentalmente de  $V_{oc}$  de 680 mV. Teóricamente el límite de voltaje es aprox. 850 mV. Para mejorar los valores de voltaje obtenidos experimentalmente se requiere optimizar la cristalinidad de los materiales.

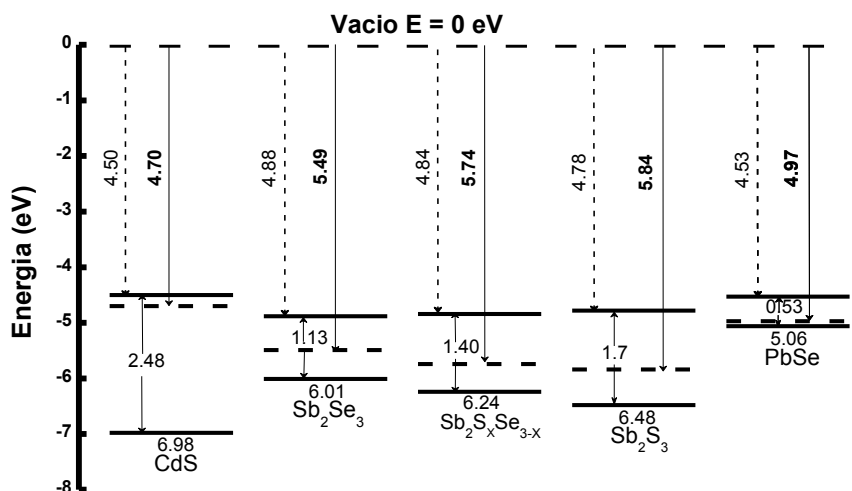


Figura 4.6 Diagrama de niveles de energía para los materiales que forman las celdas solares.

#### 4.3.3 Efecto de la incorporación de las películas delgadas de PbSe(SS) y PbSe(SU) en celdas solares del tipo: TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/PbSe-C-Ag

Este estudio consiste básicamente en mostrar el efecto en las características eléctricas de las celdas solares desarrolladas con películas delgadas de PbSe depositadas por dos baños químicos diferentes. Para establecer la capacidad de estas celdas depositadas químicamente en mayor área, mostramos las características de las celdas ASS250 que corresponde a una celda horneada en aire (A) con película de PbSe vía selenosulfato de sodio (SS) de 250 nm de espesor y ASU150 que corresponde a la

celda horneada en aire (A) con película de PbSe vía N,N-dimetilselenourea (SU) de 150 nm de espesor en área de 4.2 cm<sup>2</sup>. En este caso, para registrar las características y evaluar la estabilidad térmica de las celdas fabricadas se sometieron a TT a 120, 150 y 180 °C durante 30 min para cada temperatura. También, con la finalidad de comparar y mostrar el efecto de las películas delgadas de PbSe, las celdas de TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (horneadas en aire) se caracterizan sin la película delgada de PbSe. El esquema general para el desarrollo de las celdas solares se resume en la Figura 4.7.

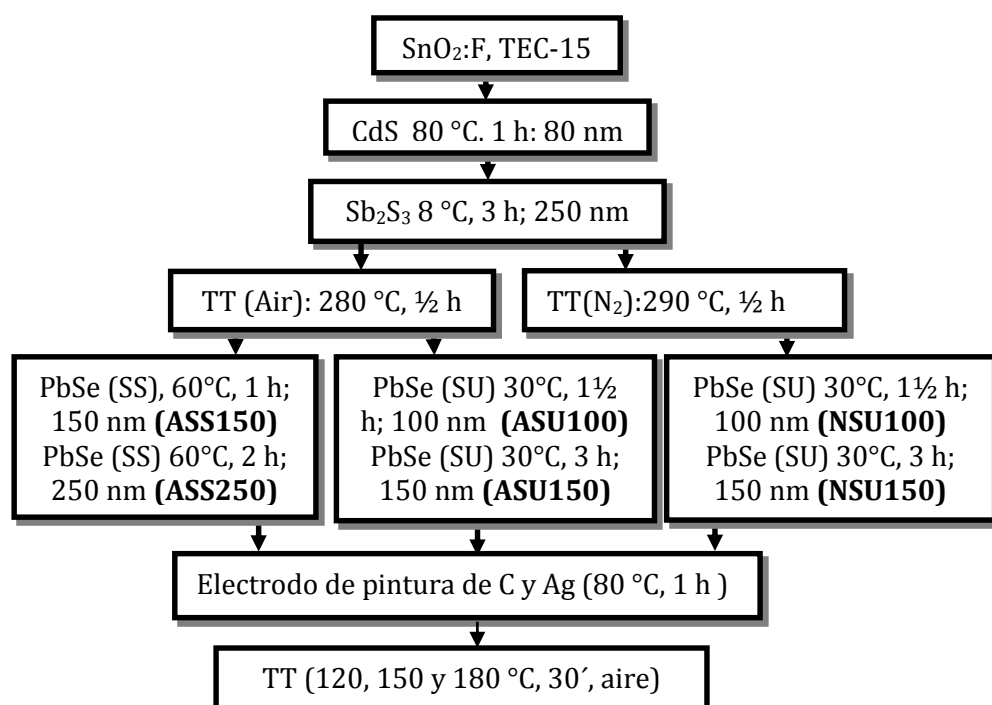


Figura 4.7 Esquema para la producción de las celdas solares, TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/PbSe por depósito químico, describiendo la nomenclatura de las celdas desarrolladas.

*a) Caracterización estructural*

Se hace un análisis por DRX de las películas delgadas que forman las celdas solares. La incidencia de rayos X se puede hacer a un ángulo fijo pequeño, para el total de la reflexión. Esto disminuye la profundidad de penetración de los rayos X, lo que permite estudiar las películas delgadas con menor influencia del sustrato [115]. A

partir de la ecuación  $SD = \left(\frac{1}{\mu_l}\right) \text{sen}(\delta)$ , en función del coeficiente de absorción lineal determinamos la profundidad de muestreo (sampling depth, SD) para los materiales componentes de las celdas solares aquí presentadas, evaluados para Cu-K $\alpha$  para ángulos de incidencia ( $\delta=0.5, 1.5$  y  $2.5^\circ$ ) [115,144]. Estos datos presentados en la Tabla 4.1, muestra que la profundidad de muestreo para PbSe con  $\delta=1.5^\circ$  es 174 nm, lo cual significa que los rayos X harían un análisis efectivo a un espesor de película de 174 nm de PbSe. En CdS, la profundidad de muestreo con  $\delta=1.5^\circ$  es de 235 a 272 nm. Como el espesor de la película de CdS es de 80-100 nm, a este ángulo de incidencia el material del sustrato se tendrá presente, en el DRX.

Tabla 4.1 Valores de SD para las películas que forman la estructura de las celdas solares a  $\delta$  de 0.5, 1.5 y  $2.5^\circ$ .

Material	( $\mu$ ) [cm <sup>-1</sup> ]	1/ $\mu$ [ $\mu$ m]	Índice de refracción	SD [nm] $\delta = 0.5^\circ$	SD [nm] $\delta = 1.5^\circ$	SD [nm] $\delta = 2.5^\circ$
SnO <sub>2</sub>	1432.5	6.98	0.999982	61	183	304
CdS(cub)	1113.46	8.98	0.999989	78	235	392
CdS(hex)	961.85	10.39	0.999986	91	272	453
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (cub)	1032.54	9.68	0.999986	84	253	422
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1448.69	6.90	0.999984	60	181	301
PbSe	1506.84	6.63	0.999977	58	174	289

En la Figura 4.8 se muestran los DRX de las películas delgadas empleadas como componentes de las estructuras fotovoltaicas TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/PbSe.

1. Difractograma a: DRX de la película de SnO<sub>2</sub> dopado con F en TCO, muestran picos que corresponden a la estructura cristalina tetragonal semejante a los reportados para el mineral casiterita en PDF 41-1445 ( $a = 0.473$  nm y  $c = 0.318$  nm). La orientación preferencial del plano (200) es una característica de las películas delgadas del TCO. Con  $\delta=1.5^\circ$ , la profundidad de muestreo para SnO<sub>2</sub> es de 183 nm. El espesor típico del TCO es de 500 nm, por lo tanto en los DRX no se observa la parte amorfa correspondiente al vidrio.

2. Difractograma b: La profundidad de muestreo en incidencia rasante de  $1.5^\circ$  para CdS de estructura hexagonal es de 272 nm. Por lo tanto, en el patrón de DRX de la película delgada de 100 nm sobre un sustrato de vidrio se observa contribución de la parte amorfa correspondiente al vidrio. Los picos que coinciden con las reflexiones de los planos (100), (002), y (101) de la estructura cristalina hexagonal del mineral greenockite (PDF 41-1049) ( $a=0.414$  nm y  $c=0.671$  nm) establece la estructura cristalina de la película como predominante hexagonal. La presencia de CdS cúbico no se descarta porque las reflexiones que corresponden a los planos (111) y (220) de la fase cúbica se traslapan con los planos (002) y (110) de difracción de la fase hexagonal.

3. Difractograma c: El TT de la película delgada de  $Sb_2S_3$  en  $N_2$  permite mejorar su cristalinidad, lo cual se puede observar en los DRX en donde la intensidad de los picos es mayor para esta película, en comparación con la película horneada en aire. En ambos casos, los DRX concuerdan con el patrón estándar del mineral estibina (PDF 42-1393) de estructura ortorrómbica de  $Sb_2S_3$  ( $a = 1.1239$  nm,  $b = 1.1313$  nm y  $c = 0.38411$  nm). No se detecta la presencia de ningún componente de  $Sb_2O_3$  en la superficie de la película de  $Sb_2S_3$  horneada en aire, es la razón por la cual elegimos las condiciones del TT a  $280^\circ C$  durante 30 min. La presencia del óxido ( $Sb_2O_3$ , senarmontite, cúbico, PDF 05-0534) podría observarse en  $2\theta = 13.74^\circ$  correspondiente al plano (111). La profundidad de muestreo de  $Sb_2S_3$  a  $\delta = 1.5^\circ$  es 253 nm. Por lo tanto, para una película de 250 nm de espesor, la parte amorfa del vidrio no se observa en los DRX.

4. Difractograma d: Se observan los DRX de las películas delgadas de PbSe con espesor de 150 nm, depositadas vía SS y SU. Ambas muestran cristalinidad y en general las intensidades de los picos difractados son comparables y concuerdan con el PDF 06-0354 del mineral clausthalite de estructura cúbica. En este caso, la profundidad de muestreo con  $\delta=1.5^\circ$  es de 174 nm aproximadamente. El tamaño



promedio de cristal se evaluó usando la fórmula de Scherrer y se determinó de 14 nm para PbSe(SS) y de 16 nm para el PbSe(SU).

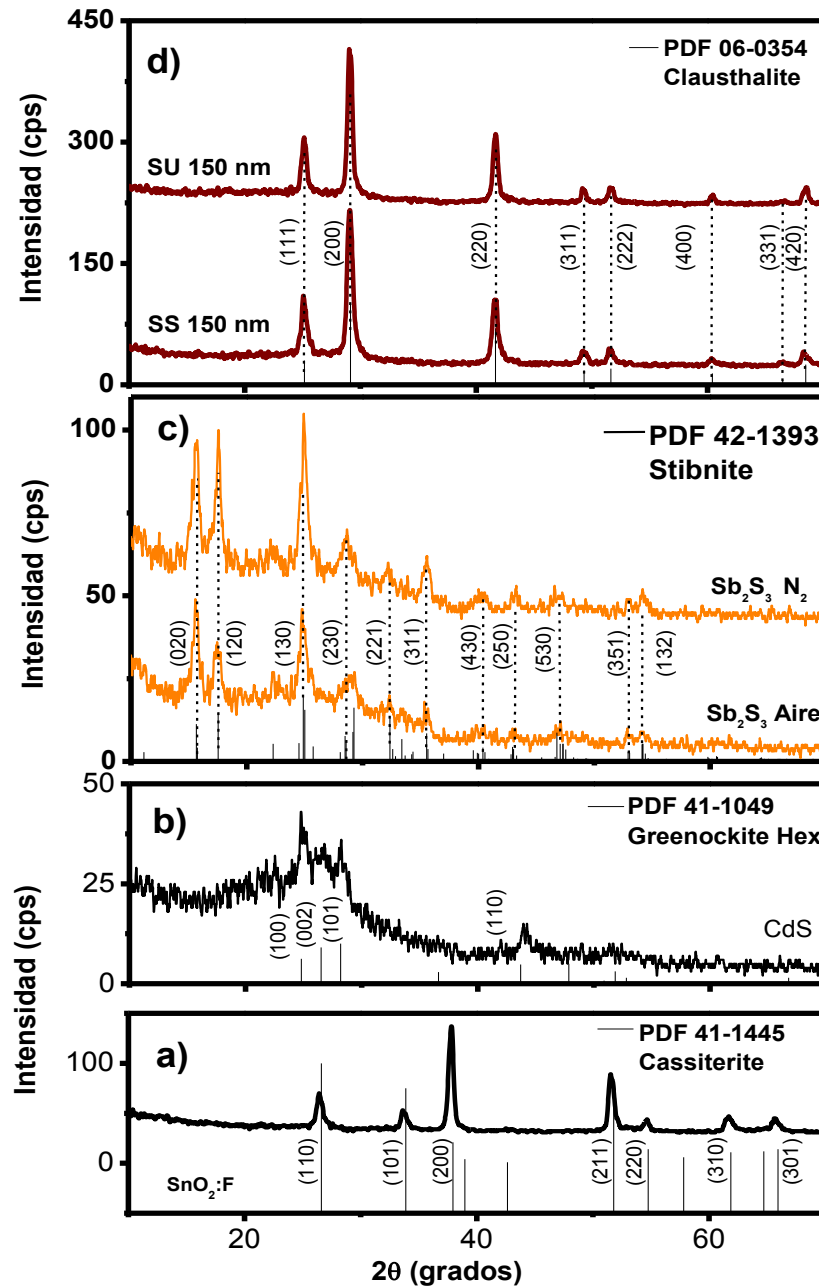


Figura 4.8 DRX ( $\delta=1.5^\circ$ ) de las películas que constituyen la estructura de la celda, (a) SnO<sub>2</sub>:F (500 nm, TEC- 15), (b) CdS (80 nm), (c) Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (250 nm) horneada en aire a 280 °C o N<sub>2</sub> a 290 °C y (d) PbSe (SU o SS)(150 nm).

La Figura 4.9 muestra los DRX de las celdas medidas a  $\delta=2.5^\circ$ . La profundidad de muestreo en dicha incidencia para todas las películas involucradas en la celda es menor de 500 nm, como se indica en la Tabla 4.1. Por lo tanto, combinando espesores de las películas mayores a 500 nm en la celda, no se tiene presente la parte amorfa del vidrio en cualquiera de los patrones. De la Figura 4.9 se observó y concluyó lo siguiente:

1. Difractograma a y b: Se muestran los DRX de las celdas TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> horneadas en aire (ASB) y en N<sub>2</sub> (NSB). En ASB se observan picos correspondientes al Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cuando la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se deposita sobre el sustrato de vidrio y se hornea a las mismas condiciones se inhibe la formación del Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fig. 4.8c. Debido a que el espesor de la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es menor a 250 nm y la película de CdS es de aprox. 100 nm, el haz de rayos X podría detectar la fase de SnO<sub>2</sub> del TCO. Por lo tanto, los picos correspondientes a los planos cristalinos (110), (200), (310) y (301) aparecen en las posiciones  $2\theta$ : 26.57, 37.76, 61.74, y 65.74°, respectivamente, se deben al SnO<sub>2</sub>. El DRX de TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> horneada en N<sub>2</sub> no se muestran picos característicos al Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2. Difractograma c-h: Los picos de difracción debido al PbSe, que corresponde a la capa superior de la celda, dominan en todos estos patrones. A mayor espesor de la película delgada de PbSe se origina una mayor intensidad de los picos de DRX en el caso de la película de PbSe(SS) sobre películas delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> horneada en aire (ASS 150 y 250) curvas (c) y (d), y en el caso de películas delgadas de PbSe (SU) (ASU 100 y 150) curvas (e) y (f). Los patrones de DRX de las películas delgadas de PbSe depositadas en el baño que contiene SU, con espesores de 100 y 150 nm y horneadas en N<sub>2</sub> (NSU 100 y 150) curvas (g) y (h), muestran relativamente mayor intensidad comparando con los de las películas obtenidas vía SS y horneadas en N<sub>2</sub> a las mismas condiciones (ASU 100 y 150) curvas (e) y (f). Picos característicos debido a la difracción de los planos (020) y (120) correspondiente a película delgada de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

aparecen en las posiciones  $2\theta=15.9$  y  $17.5^\circ$ , respectivamente, en los patrones (c) – (h). Sin embargo, la difracción del plano (111) del  $Sb_2O_3$  observado a  $2\theta=13.74^\circ$  en la curva (a) está ausente en las estructuras ASS y ASU. Esto podría deberse a la disolución de  $Sb_2O_3$ , formado en la superficie de la capa durante el TT en aire, en el baño químico para el depósito de las películas delgadas de PbSe en medio alcalino.

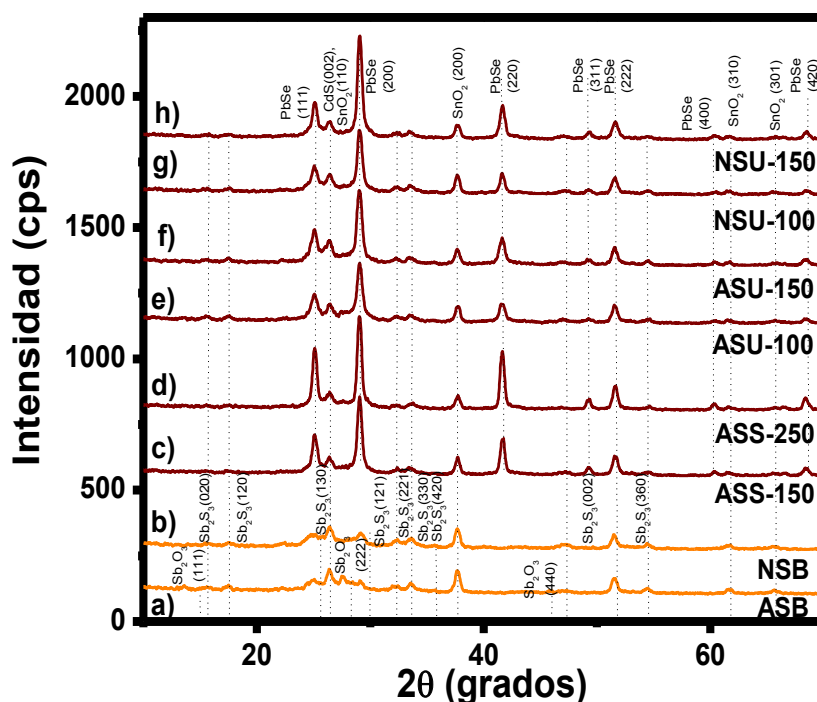


Figura 4.9 DRX ( $2.5^\circ$ ) de las celdas solares: TEC-15/CdS/ $Sb_2S_3$  con TT en aire (ASB) o nitrógeno (NSB) y TEC-15/CdS/ $Sb_2S_3$ /PbSe (SS o SU) con  $Sb_2S_3$  con TT en aire (A) o nitrógeno (N).

### b) Caracterización óptica y eléctrica

El valor de la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) se normalizó utilizando las mediciones realizadas directamente bajo radiación solar con una intensidad de  $1020 \pm 50$  W/m<sup>2</sup>. Por lo tanto, en esta medición el  $V_{oc}$  y la  $J_{sc}$  a temperatura ambiente 23-26 °C se considera que representa el rendimiento de las celdas bajo condiciones estándar de prueba. Para medir la intensidad de la radiación

solar global se usó un piranómetro Kipp-Zonen calibrado. La  $I_{sc}$  en cualquier medida bajo el sol se normalizó para  $1000 \text{ W/m}^2$ . El  $V_{oc}$  no se modifica, ya que su dependencia con la intensidad de la iluminación es logarítmica. Elegimos esta metodología porque se considera que se tendrán resultados fiables sobre las celdas. Esto es para evaluar la contribución de las películas delgadas de PbSe en la región del infrarrojo cercano del espectro solar real (no simulado). Los valores relativos de la eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas se determinaron en la región visible (400-700 nm) a partir de mediciones realizadas en el exterior bajo radiación solar AM 1.5 con un conjunto de filtros de interferencia (Oriel 54280-54460). El flujo de fotones a través de cada filtro (de aprox.  $1.7$  a  $3.4 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) se obtuvo mediante la integración del producto de la distribución espectral de flujo de fotones de la radiación solar global AM 1.5 (ASTM G173.03 terrestre global  $37^\circ$  de inclinación orientada al sur) y la transmitancia óptica del filtro. Un multímetro registró la  $I_{sc}$  de las celdas. También se utilizó un monocromador con configuración de rejilla para la evaluación de EQE. Para esta medición se utilizó una fuente luz de halógeno de tungsteno (temperatura de 3400 K, Ushio EHJ JC24V-250W) calibrado con un fotodiodo de Si (Newport-70318) y como fuente un picoamperímetro/voltaje Keithley 6487. La diferencia en las dos técnicas de medición de EQE fue la intensidad relativamente mayor de la radiación en la medición hecha con el conjunto de filtros.

En la Figura 4.10 se muestran los espectros ópticos de transmitancia y reflectancia para las celdas ASU150 y ASS250. Aquí se indica el inicio de la absorción óptica de las diferentes películas componentes de las celdas. En la longitud de onda de 650-700 nm en la que la densidad de flujo de fotones es máxima ( $4.5 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} (\mu\text{m})^{-1}$ ) para la radiación solar global AM 1.5). La energía óptica absorbida en la celda ASU150 es casi el 90%. Sin embargo, a longitudes de onda más altas,  $> 1300 \text{ nm}$ , la alta reflectancia del sustrato TEC-15  $> 30\%$  implica una reducción de la absorción óptica dentro de la celda. Por lo tanto, no se beneficia totalmente de la absorción del

PbSe(SS) (iniciando en 1450 nm) y PbSe(SU) (iniciando en 1800 nm) funcionando como una capa absorbidora en las celdas solares.

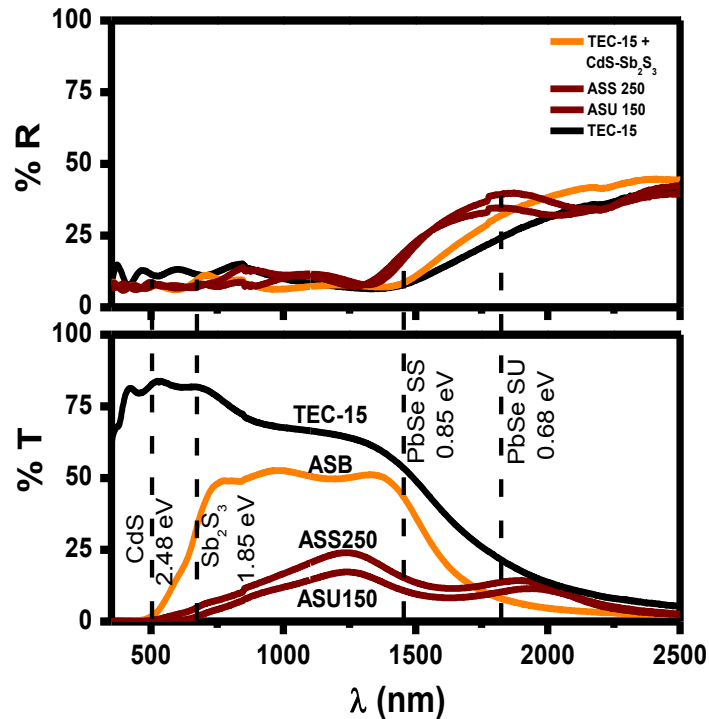


Figura 4.10 Transmitancia óptica (T) y reflectancia (R) con incidencia del lado del vidrio-TCO sobre las estructuras de las celdas, indicando con líneas discontinuas las posiciones de la longitud de onda la absorción óptica de los materiales semiconductores.

*c) Diagrama de bandas planas*

Se realizó una estimación del diagrama de bandas planas para las estructuras desarrolladas con CdS ( $E_g=2.48$  eV) como capa ventana. Esto nos permite evaluar el voltaje máximo que una celda puede entregar, el cual está limitado por el voltaje interno de la unión.

La conductividad eléctrica en iluminación para las películas delgadas de CdS es de aprox.  $0.01 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . Esto colocaría el cuasi-nivel de Fermi ( $E_F$ ) de CdS aprox. 0.2 eV por debajo de su banda de conducción, lo cual es su ubicación común cuando se utiliza

en celdas solares de CdS/Cu<sub>2</sub>S y CdS/CuInSe<sub>2</sub> [145,146]. La conductividad eléctrica para las películas delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (con TT en aire) y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (con TT en N<sub>2</sub>) es de  $5.8 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . Con  $E_g$  de 1.85 eV para estos materiales (de conductividad tipo-p en este caso),  $E_F$  se coloca aproximadamente a 0.38 eV arriba de la banda de valencia. Considerando una  $E_g$  de 0.85 eV para el PbSe(SS) y 0.68 eV para el PbSe(SU),  $E_F$  se localiza a 0.05 y 0.1 eV arriba de sus respectivas bandas de valencia. La afinidad electrónica ( $\chi$ ) para CdS es de 4.5 eV, el cual ha sido determinada experimentalmente [145,146]. Para el Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, se estima a partir de su electronegatividad (EN) y,  $E_g$ , tal como se detalla en [147]  $\chi = EN - \frac{1}{2}E_g$ . Un valor para EN (5.63 eV) de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> es evaluado a partir de EN [148] y energías de ionización [149] del Sb y S. Con una  $E_g$  de 1.85 eV, cuyo valor es aproximado al  $E_g$  del material en bulto, 1.88 eV [150], una estimación para  $\chi$  es 4.7 eV. Para el PbSe, EN es 4.79 eV; por lo tanto, para PbSe (SU) y PbSe (SS) con valores para  $E_g$  de 0.68 y 0.84 eV, respectivamente,  $\chi$  es 4.45 y 4.37 eV. Los valores de  $\chi$  reportados para nanocristales de PbSe varían dependiendo de la  $E_g$ , por ejemplo  $\chi$  varía de 4.0 eV ( $E_g$  de 1.2 eV) [44] a 4.2 eV ( $E_g$  de 0.82 eV) o 4.5 eV ( $E_g$  de 0.3 eV) [151]. Esto, junto con la  $E_g$  y el  $E_F$  de los materiales puede ser utilizado para representar su diagrama de nivel de energía, como se ilustra en la Figura 4.11. La interfaz Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/PbSe puede llevar una capa de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la celda horneada en aire, la cual no se ha representado aquí. La posición del  $E_F$  con respecto al nivel de vacío de cada material se da en negrita. El potencial de la unión para dos materiales es la diferencia en los valores numéricos de  $E_F$  expresada en volts.

En la unión CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> la diferencia en los niveles de Fermi es 1.47 eV, como se observa en la Figura 4.11. Por lo tanto, el potencial interno de la unión ( $V_{bi}$ ) es de 1.47 V, lo que permite establecer el límite superior para el  $V_{oc}$ . La característica I-V en la oscuridad y bajo iluminación de 1000 W/m<sup>2</sup> de esta unión se muestra en la Figura 4.12. En esta unión se tiene un  $V_{oc}$  de 595 mV, pero el valor  $J_{sc}$  es del orden de  $10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup> y un FF muy malo debido a la alta resistencia en serie. En estructura de la

celda, la absorción óptica de la película delgada de  $Sb_2S_3$  es insuficiente para proporcionar una densidad de corriente significativa. La adición del PbS como un segundo absorbedor se ha reportado [44] o de PbSe como se menciona en este trabajo es necesario.

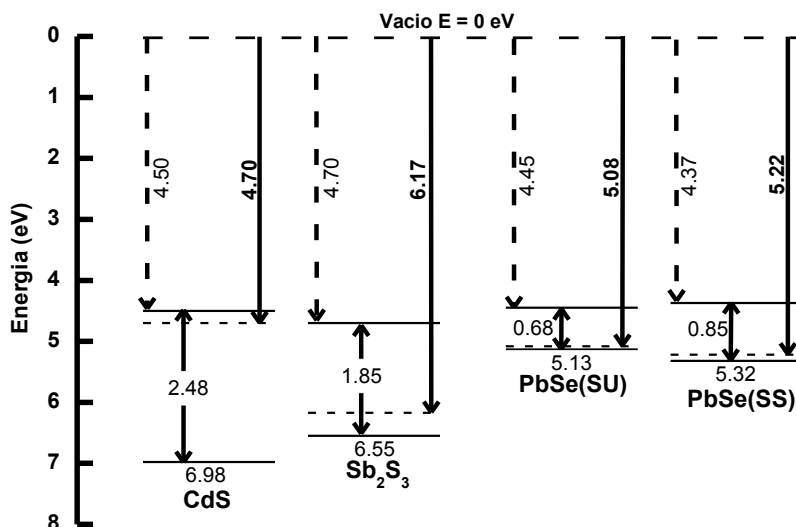


Figura 4.11 Diagramas de niveles de energía de los materiales individuales que constituyen las estructuras de las celdas

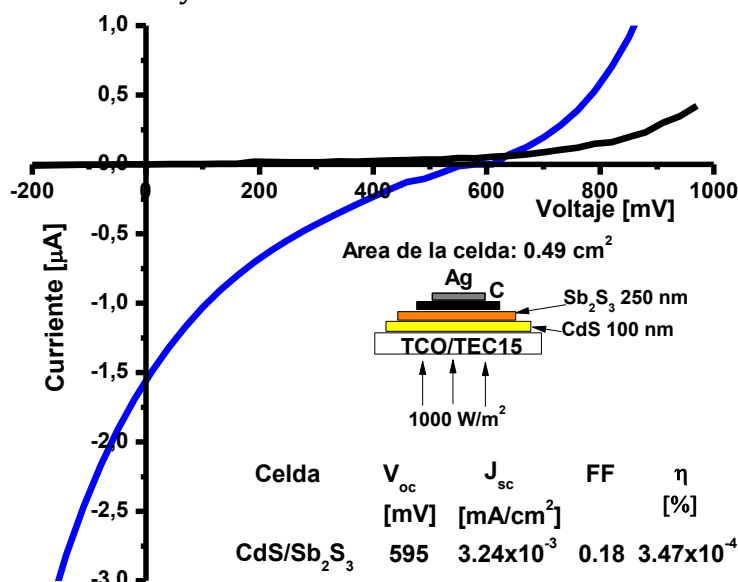


Figura 4.12 Características de IV en la oscuridad y bajo la luz del sol de la celda solar, TEC-15/CdS/ $Sb_2S_3$ /C-Ag (TT en aire).

Un proceso de tratamiento térmico a temperaturas de 250-350 °C es esencial para la cristalización de las películas delgadas depositadas químicamente para hacer éstas fotoconductoras [142,152]. En la Figura 4.9 a) se mostró el DRX de una película delgada de  $Sb_2S_3$  con TT en aire a 280 °C, en la cual se observa la fase de  $Sb_2O_3$ , que podría estar presente como una capa muy delgada en la estructura de la celda, aun cuando no se detectó por DRX en la celda (Fig. 4.9c y d). Esta es la principal diferencia entre las celdas producidas por el TT de la película  $Sb_2S_3$  en nitrógeno o aire. En los resultados presentados en la Tabla 4.2 y en la Figura 4.13, se observa que el  $V_{oc}$  es consistentemente más alto en las celdas producidas a partir de la película de  $Sb_2S_3$  horneada en aire. Por ejemplo, en la celda PbSe(SU150) se tienen 690 mV en comparación con 598 mV para la celda producida con la película con TT en nitrógeno. No se nota un mejoramiento en el FF o  $J_{sc}$ . En general, no se observa un beneficio específico al hornear la película de  $Sb_2S_3$  en nitrógeno.

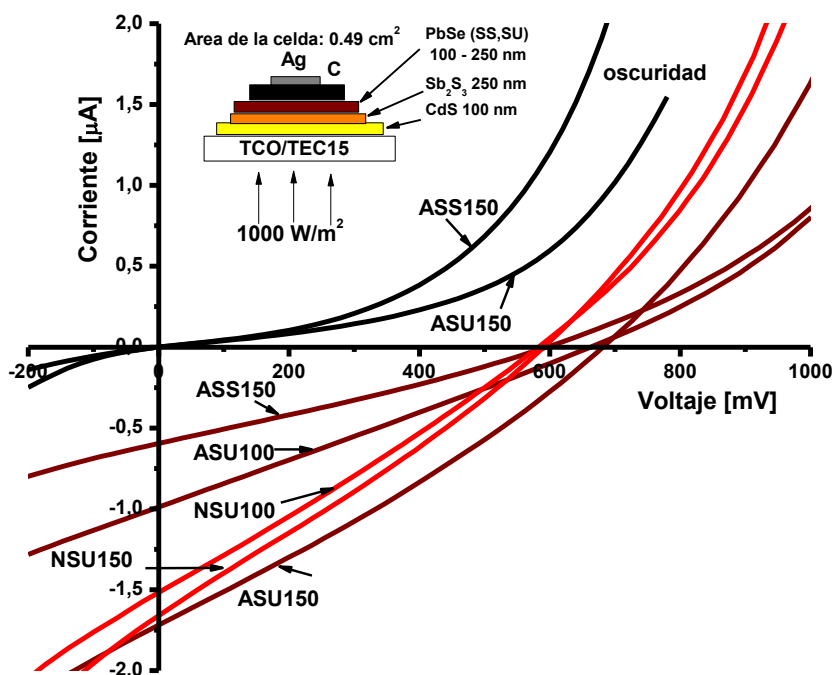


Figura 4.13 Curva I-V en oscuridad y bajo iluminación de la celda solar: TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (A: con TT en aire y N: con TT en nitrógeno/PbSe (SU y SS)).



En celdas solares de película delgada experimentales es común que se reporten características en áreas pequeñas alrededor de 0.1 cm<sup>2</sup>. Esto se debe principalmente a la falta de uniformidad de la película. En la técnica de depósito químico se tiene la ventaja de obtener películas delgadas en área grande. En la Tabla 4.2 aquí mostramos, un resumen de los resultados, correspondientes a las celdas mostradas en la Figura 4.13 en área de 0.49 cm<sup>2</sup>. También se incluyen datos correspondientes a las celdas mostradas en la Figura 4.14 en donde se muestran las curvas I-V de las celdas solares con PbSe (SS y SU) en área de 4.2 cm<sup>2</sup>. Estas celdas se obtuvieron con películas delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> horneadas en aire (ASU150 y ASS250). Los valores de I<sub>sc</sub>, V<sub>oc</sub>, FF, y η registrados para celdas en área grande son inferiores a los registrados para las celdas de menor área.

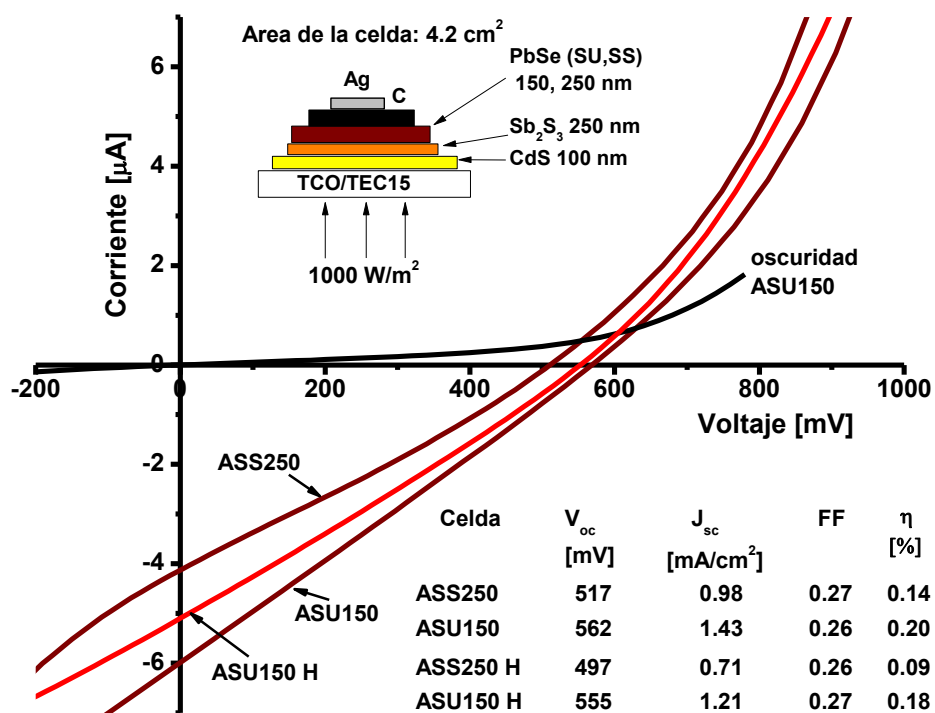


Figura 4.14 Curva I-V en oscuridad e iluminación de la celda: TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (horneada en aire)/PbSe (SS y SU), en área de la celda de 4.2 cm<sup>2</sup>, celdas sin y con TT en aire a 180°C durante 30 min (ASS250 H y ASU150H).

Los electrodos de carbón en suspensión y pintura de plata aplicados en las celdas se secaron a 60-80 °C durante la noche. Para poder evaluar la estabilidad térmica de estas celdas, se sometieron a procesos térmicos en aire a temperaturas de 120, 150, y 180 °C durante 30 min. En las celdas horneadas a 150 y 180 °C, se observa una reducción en los valores de  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ . En la Figura 4.15 se muestra la curva característica I-V de la celda ASU150 después del TT (ASU150 H). En general se presenta una reducción en todos los parámetros de la celda, pero esta reducción no es tan significativa. Por lo tanto, se considera que las celdas obtenidas son estables, bajo condiciones típicas de operación de los módulos fotovoltaicos a la temperatura de 45-70 °C.

Se muestra en Tabla 4.2 que el tratamiento térmico de las películas delgadas de  $Sb_2S_3$  en aire o  $N_2$ ,  $J_{sc}$  es mayor cuando el espesor de la película de PbSe (SS o SU) es mayor en todas las estructuras de las celdas solares. Por ejemplo,  $J_{sc}$  aumenta de 1.21 a 2.00 mA/cm<sup>2</sup> en las celdas ASS cuando el espesor de PbSe (SS) aumenta de 150 a 250 nm o de 2.02 a 3.50 mA/cm<sup>2</sup> en las celdas (ASU) cuando el espesor de PbSe (SU) aumenta de 100 a 150 nm. La Figura 4.14 muestra las curvas I-V para las celdas ASS150, ASU100, y ASU150 así como para las celdas NSU100 y NSU150. En general, la  $I_{sc}$  tiende a aumentar notablemente con el espesor de la película de PbSe en todos los casos. Esto significaría que una parte o todo el espesor de la película de PbSe caen dentro de la región de agotamiento o dentro de la longitud de difusión de electrones de esta, por lo que contribuye eficazmente en la generación de la fotocorriente. Por lo tanto, la película de PbSe como una capa p<sup>+</sup> en la estructura, contribuye en la generación de corriente de celda.

En la Tabla 4.2 se presenta un resumen de los resultados obtenidos para las diferentes estructuras de celdas solares usando películas delgadas de PbSe (SS) o PbSe (SU) de diferentes espesores. Los datos presentados en esta tabla fueron obtenidos de las mediciones realizadas en un periodo de 1 mes y medio. Estos registros nos

muestran la estabilidad razonable de las celdas. El factor de forma (FF) y la eficiencia de conversión ( $\eta$ ) de las celdas se normalizaron para la radiación solar global utilizando las curvas I-V medidas en el laboratorio con una fuente de halógeno-tungsteno de intensidad de 1000 W/m<sup>2</sup>.

Tabla 4.2 Resumen de los parámetros de las celdas solares de TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/PbSe/C-Ag

Celda	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)	Comentarios
<b>Mediciones el 05 de Nov. de 2009</b>					
ASS150	603	1.21	0.28	0.20	$V_{oc}$ y $I_{sc}$ de las celdas medidas bajo el sol, 1042±4 W/m <sup>2</sup> durante el mediodía y $J_{sc}$ obtenida para una área de 0.49 cm <sup>2</sup> y normalizada para una intensidad de, 1000 W/cm <sup>2</sup>
ASS250	618	2.00	0.19	0.20	
ASU100	655	2.02	0.26	0.34	
ASU150	690	3.50	0.28	0.69	
NSU100	586	3.10	0.27	0.49	
NSU150	598	3.39	0.27	0.55	
ASS250	517	0.98	0.27	0.14	Medida como la anterior; área de la celda de 4.2 cm <sup>2</sup>
ASU150	562	1.43	0.26	0.20	
<b>Mediciones el 10 Dic. de 2009</b>					
ASS150	608	0.75	0.23	0.10	Medida bajo el aire libre con radiación solar de 1029±5 W/m <sup>2</sup> , y normalizadas como las anteriores, después de hacer mediciones constantes durante más de un mes.
ASS250	590	1.81	0.26	0.28	
ASU100	562	2.24	0.30	0.38	
ASU150	656	3.93	0.28	0.72	
NSU100	530	3.21	0.27	0.46	
NSU150	574	3.47	0.25	0.50	
ASS250	508	0.76	0.27	0.10	Medida como la anterior; área de la celda de 4.2 cm <sup>2</sup>
ASU150	546	1.45	0.26	0.21	
ASS250	640	1.85	0.26	0.31	Mediciones realizadas el 10 de diciembre, como las anteriores, pero con electrodos de C-Ag nuevos.
ASU150	633	3.85	0.28	0.68	
NSU150	600	3.82	0.25	0.57	

En la Figura 4.15 a) se muestra una estimación de la absorción óptica (A) en el semiconductor componente de las celdas ASU150 y ASS250. La absorción máxima de los semiconductores se produce en el intervalo espectral de 400-750 nm en el que las películas delgadas de PbSe y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> poseen un alto  $\alpha$  de aprox. 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>. En una

longitud de onda de 500 nm, el 95% de la absorción óptica se produce en estas películas con espesores de 300 nm ( $3/\alpha$ ). Por lo tanto, en todos los casos es cerca de esta longitud de onda en la que se observó la EQE máxima, medida usando el monocromador (Fig. 4.15 b) o con los filtros de interferencia, dada en la Figura 4.15 c. No hay una contribución significativa en  $J_{sc}$  en la incorporación del PbSe a longitudes de onda superiores a 700 nm. Esto se puede atribuir a la alta resistencia en serie producida por la capa ventana CdS y la película de  $Sb_2S_3$  cuando se ilumina con tal radiación.

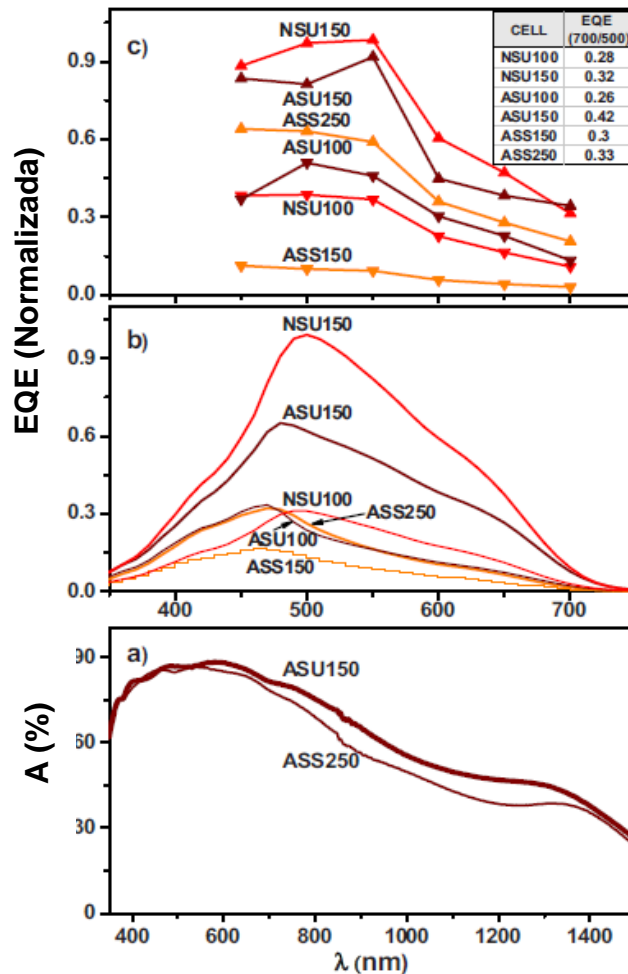


Figura 4.15 a) Absorbancia óptica (A) de los componentes semiconductores de las celdas, (b) EQE de las celdas medidas usando un monocromador y c) con filtros de interferencia.

Los datos de la Figura 4.15 b y c permiten determinar la contribución relativa de la generación de la fotocorriente en los componentes de PbSe y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tomando la relación de la EQE relativa de la longitud de onda de 700 nm y 500 nm. Estos valores se dan en la tabla insertada en la Figura 4.15 c. Para los tres tipos de celdas, con una película de PbSe de mayor espesor se mejora esta relación, lo que sugiere la participación del PbSe en la generación de la fotocorriente.

Entre las películas delgadas de PbSe reportadas por depósito químico, la fuente de Se más común es la que viene del SS, ésta tiene dominio en la literatura [96]. Esto puede deberse al fácil proceso de fabricación del SS. A diferencia del método de preparación del SU [108] lo cual implica disponibilidad de H<sub>2</sub>Se, como se ha descrito en el capítulo 2 de la presente tesis. Se ha reportado un proceso electroquímico para la generación de H<sub>2</sub>Se, [153] pero en este no se reporta si puede proporcionar suficiente flujo de gas para una reacción con la mezcla amonio (ac)-dimetil-cianamida para producir la SU. En la Figura 4.14 se observa que las celdas con PbSe(SU) de 150 nm generan mayor J<sub>sc</sub> (3.5 mA/cm<sup>2</sup>) con respecto a las celdas con PbSe(SS) (1.21 mA/cm<sup>2</sup>) para el mismo espesor. No se observa una reducción en los valores de V<sub>oc</sub> aun cuando se reduce el valor de E<sub>g</sub> para la película de PbSe (SU), de hecho se tiene un voltaje máximo de 690 mV para la celda ASU150. Con estas observaciones podríamos concluir que el PbSe (SU) es mejor que el PbSe (SS), en las condiciones de fabricación aquí mencionadas. Sin embargo, para determinar efectivamente esta conclusión se recomienda realizar un estudio en el que se pueda analizar la celda con PbSe(SS) con E<sub>g</sub> ~0.7 eV comparable con la E<sub>g</sub> del PbSe (SU). Aquí se hizo el comparativo en función del espesor. Se han reportado trabajos de PbSe(SS) con diversos valores de E<sub>g</sub> dependiendo de las condiciones de depósito [154].

Para mejorar las características de J<sub>sc</sub> y FF de las celdas solares aquí presentadas con V<sub>oc</sub> aceptables, de eficiencias inferiores al 1%, se requiere de un estudio minucioso sobre los electrodos, para mejorar FF. El uso del carbón en

suspensión en las celdas obtenidas permite evitar la degradación en la interfaz PbSe/Ag. La formación de selenuro de plata en esta interfaz podría formar una capa tipo-n. Y el valor del  $V_{oc}$  reduciría. Hemos demostrado que los electrodos de grafito ayudan en la estabilidad de las celdas, pero hay un amplio margen para mejorar sus propiedades eléctricas y lograr una reducción de la resistencia en serie. La resistencia en serie ( $R_s$ ) en el caso de las celdas de las figuras 4.13 y 4.14 es mayor de  $50 \Omega \text{ cm}^2$  y la resistencia en paralelo ( $R_p$ ) es menor de  $400 \Omega \text{ cm}^2$ . Estos valores están muy alejados a los valores típicos en las celdas solares eficientes,  $<1 \Omega \text{ cm}^2$  para  $R_s$  y  $>1000 \Omega \text{ cm}^2$  para  $R_p$ , lo que garantiza un alto FF.

### 4.3.4 Conclusiones

El uso de las películas delgadas de PbSe (SS, SU) como capa  $p^+$  en celdas solares de tipo: TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>/PbSe, producidas por depósito químico secuencial de todas las películas, contribuye en un incremento significativo en la generación de corriente. La presencia de la capa intermedia de la película delgada de calcogenuros de antimonio en la estructura de la celda garantiza su estabilidad. Los resultados muestran que las películas delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> posterior al tratamiento térmico en aire a 280 °C se cristaliza y parte de la película se convierte a Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual permite que el valor de  $V_{oc}$  en las celdas sea cerca de 700 mV.

Respecto a los registros de las mediciones realizadas directamente en el sol a mediodía con radiación  $\sim 1000 \text{ W/m}^2$ , los mejores resultados corresponde a la celda: TCO/CdS(80 nm)/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(250 nm)/PbSe(SU)(150 nm), con  $V_{oc}$  de 690 mV,  $J_{sc}$  de 3.5 mA/cm<sup>2</sup>, con FF de 0.28, y  $\eta$  de 0.69 %.

Se observó que al incrementar el espesor de las películas delgadas de PbSe (SU) de 300 nm a 600 nm no se tienen ganancias significativas en cuanto al desempeño de celda solar, con este incremento en el espesor de las películas se tiene una reducción del FF cerca del 18 %, debido al incremento a la resistencia en serie.

Se logró obtener celdas solares con densidades de corriente cerca de  $9 \text{ mA/cm}^2$  y voltajes de circuito abierto de 340 mV. Sin embargo debido al bajo valor de FF se alcanzó una eficiencia cerca del 1%. Esto sugiere que con la optimización de la calidad morfológica de las películas para reducir la resistencia en serie y con la mejora en los diseños de los contactos eléctricos para incrementar la resistencia en paralelo es una necesidad. Se observan que estos son los factores principales que limitan las celdas solares aquí desarrolladas a un mejor desempeño.

# Capítulo 5. Celdas Solares con Películas Delgadas de Selenuros de Estaño

## 5.1 Introducción

Las películas delgadas de SnSe y selenuro de cobre-zinc-estaño-selenio ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , CZTSe) desarrolladas presentan brechas de energía cerca de 1 eV y coeficiente de absorción óptica del orden de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  en la región visible. Estas características son adecuadas para su uso como componentes absorbedores en celdas solares. En este capítulo se tratan las diversas estructuras con configuración superestrato de dichos absorbedores usando TCO como contacto conductor transparente y CdS depositado por DQ como capa ventana. Las capas absorbedoras de películas delgadas de SnSe se han depositado por DQ y evaporación térmica (ET), y las de CZTSe obtenidas por el tratamiento post-depósito a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h en presencia de 20 mg de Se de la multicapa de las películas delgadas de SnS, SnSe, ZnSe y  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  depositadas secuencialmente a partir de baños químicos.

Igual que en el caso del PbSe, SnSe también muestra la capacidad de funcionar como capa  $p^+$  con absorbedores de calcogenuros de antimonio en celdas solares. En el presente capítulo se presentan los detalles experimentales y la discusión de los resultados de las celdas solares con SnSe. Se incluye además proceso de fabricación y los resultados sobre una celda con el compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , CZTSe.



### 5.2 Desarrollo de celdas solares

Para todas las celdas se depositaron películas delgadas de CdS (80 nm), sobre los sustratos de vidrio con recubrimiento de óxido conductor transparente, SnO<sub>2</sub>:F (TCO). Posteriormente fueron depositadas las películas delgadas absorbedoras SnSe(DQ), SnSe(ET) y CZTSe, como se ha presentado en los capítulos 2 y 3, para formar estructuras tipo: TCO/CdS/SnSe y TCO/CdS/SnS/CZTSe. También se incluyen celdas solares del tipo: TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/SnSe.

#### 5.2.1 Materiales empleados

*i) Reactivos.* Se utilizan cloruro de estaño (SnCl<sub>2</sub>), polivinilpirrolidona (PVP) (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub>, amoníaco (NH<sub>3</sub>)<sub>(ac)</sub> 30%, trietanolamina (TEA) (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>), citrato de sodio (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O), nitrato de cadmio (CdNO<sub>3</sub>), hidróxido de sodio (NaOH), y ácido silico-túngstico (H<sub>4</sub>Si(W<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)), todos de calidad Reactivo Baker. Tiourea (TU) (NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>), que se utilizó fue de reactivo Aldrich, mientras que el tartrato de antimonio y potasio (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>K<sub>2</sub>O<sub>12</sub>Sb<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) y tioacetamida (TA) (CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>), fueron de reactivos Monterrey (99.5% de pureza). Igual como se ha mencionado en el capítulo 2, la fuente de selenio el selenosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>), fue preparado en el laboratorio.

*ii) Sustratos.* Se utilizaron sustratos de vidrio comercial TEC-15, el cual tiene un recubrimiento de óxido conductor transparente, (SnO<sub>2</sub>:F), con una resistencia de cuadro de 15 Ω (proveedor Pilkington, Toledo). Estos fueron lavados con agua y detergente y se secaron con aire de una pistola, antes de utilizarlos para el depósito de las celdas solares.

*iii) Electrodo.* Los electrodos utilizados en las celdas solares, fueron de carbón (C) en suspensión (grafito coloidal, SPI Chem.) y pintura de plata coloidal DuPont-PV428. El área de los electrodos en las celdas es de 0.25 cm<sup>2</sup>.

### 5.2.2 Depósito de las celdas solares

i) *Películas delgadas de CdS [137]*: Los sustratos de vidrio TEC-15 se introducen en el baño químico preparado con 25 ml de nitrato de cadmio de 0.1 M, 15 ml de citrato de sodio de 1 M, 2 ml de  $(\text{NH}_3)_{\text{ac}}$  30%, 5 ml de TU y finalmente para completar un volumen de 100 ml se agregan 53 ml de agua destilada. El baño se mantiene a 80 °C, por un tiempo de 1 h en un baño de recirculación, obteniendo películas de CdS de aprox. 80 nm de espesor.

ii) *Películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  [45]*: Sobre 4 sustratos TCO/CdS, se depositaron películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  a partir de un baño preparado en un vaso de precipitados de 200 ml con 16.6 ml de tartrato de antimonio y potasio 0.1 M, 6.6 ml de TEA 3.7 M, 2 ml de  $(\text{NH}_3)_{\text{ac}}$  30%, 20 ml de ácido silico-tungstico  $10^{-5}$  M, 6.6 ml TA 1 M, 2 ml de  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  0.4 M y agua destilada para completar un volumen de 160 ml. El depósito fue realizado a 80 °C, durante 2 h, colocando el vaso de precipitados con los sustratos en un baño de recirculación. Las películas alcanzan 100 nm de espesor. Dos de las 4 estructuras de TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  fueron sometidas a un tratamiento térmico en  $\text{N}_2$  a 300 °C y 10 Torr durante 30 min.

iii) *Películas delgadas de SnSe por depósito químico, SnSe(DQ)*: Sobre los sustratos TCO/CdS, se depositaron películas de SnSe a partir de un baño químico preparado en un vaso de precipitados de 100 ml con 750 mg de  $\text{SnCl}_2$ , 5 ml de acetona, 35 ml de TEA 3.7 M, 18 ml de NaOH 2 M, 1 ml de PVP 5 %, 2 ml de  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  0.4 M y 14 ml de agua destilada. El baño se mantuvo a 28 °C durante 3 h para obtener películas delgadas de SnSe de 180 nm espesor.

iv) *Películas delgadas de SnSe por evaporación térmica, SnSe(ET)*: Sobre los TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  con y sin tratamiento térmico, se depositaron películas de SnSe por evaporación térmica. Para el depósito de estas películas se usó el precipitado del baño químico de SnSe (DQ), el cual se lavó con abundante agua y se dejó secar en una estufa a 100 °C durante 40 min. Posteriormente en un crisol de tungsteno se pesaron 80 y 250

mg de polvo de SnSe y se adicionaron 6 gotas de propilenglicol formando una pasta la cual se dejó secar por 1 h a 100 °C. Para llevar a cabo el depósito de las películas, se colocaron en la evaporadora los sustratos TCO/CdS/  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  y crisol con SnSe a aprox. 15 cm de separación. La presión y duración de depósito fue de  $10^{-6}$  Torr y 2 h, respectivamente. A estas condiciones de depósito se forman películas delgadas de SnSe con espesores de 50 y 200 nm sobre TCO/CdS/  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ .

v) *Películas delgadas de CZTSS*: Sobre TCO/CdS horneado en aire a 400 °C durante 30 min, se depositaron películas delgadas de SnS de estructura ortorrómbica usando un baño químico reportado en [155], que consiste en 1 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 5 ml de acetona, 12 ml de 3.7 M de TEA, 65 ml de agua destilada, 8 ml de TA 1 M, 10 ml de amoniaco de 4 M. El baño se mantuvo a una temperatura controlada de 55 °C, durante 6 h, obteniendo espesores de aprox. 500 nm. Posteriormente se depositó una película delgada de SnSe(DQ) siguiendo la metodología descrita en el inciso *iii*) de esta sección. Continuando con el proceso de fabricación de la celda se procedió a realizar los depósitos consecutivos de ZnSe y  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  siguiendo la metodología descrita en el capítulo 3. La estructura TCO/CdS/CdO/SnS/SnSe/ZnSe/ $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , se sometió a un tratamiento térmico en  $\text{N}_2$  a 400 °C y 10 Torr durante 2½ h, para lograr la formación del compuesto CZTSS. Aquí la incorporación de la película delgada de SnS permite facilitar el crecimiento de SnSe. Debido al alto valor de pH del baño para la formación de las películas delgadas de SnSe, resultó difícil depositar éstas películas sobre el CdS. De hecho el espesor de la película de SnS obtenida se reduce durante el proceso del depósito de las películas delgadas de SnSe.

### 5.2.3 Caracterización

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) para las celdas solares desarrolladas se realizaron en incidencia de haz rasante utilizando un difractómetro Rigaku DMAX-2000 con radiación  $\text{K}\alpha$  del cobre ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ), con un voltaje aplicado de 40 kV y una

corriente de 40 mA. Para la identificación de fases cristalinas se hizo una búsqueda de las tarjetas de patrones estándares en los PDF (Powder Diffraction Files) con el programa Jade 6.5. La característica densidad de corriente-voltaje (J-V) de las celdas solares, se realizó en el laboratorio utilizando una fuente de voltaje programable Keithley 230, para lo cual se aplicó un barrido de voltaje a las celdas solares, de -400 mV a 600 mV, y mediante un electrómetro marca Keithley 619 se midió la corriente para cada voltaje aplicado. Las mediciones se realizaron bajo iluminación de una lámpara de tungsteno-halógeno ELH, de 1 kW/m<sup>2</sup> de intensidad sobre la celda.

### 5.3 Resultados y discusión

#### 5.3.1 Celdas solares con películas delgadas de SnSe

En el presente trabajo de tesis para el desarrollo de celdas solares se usaron dos técnicas de depósito, depósito por baño químico (DQ) y evaporación térmica (ET) para el depósito de las películas delgadas de SnSe. En la Figura 5.1 se muestra un esquema en donde se indica de forma general el proceso de fabricación para dichas celdas.

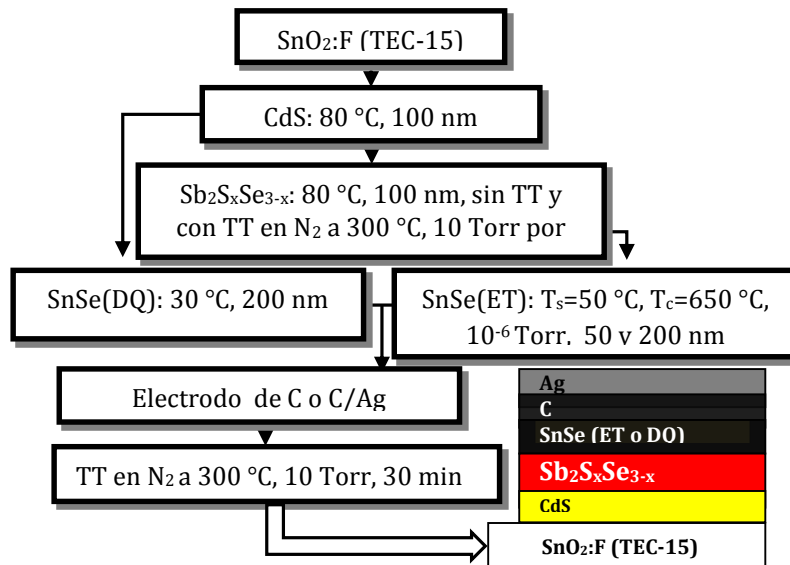


Figura 5.1 Esquema de la metodología para la fabricación de las celdas solares con películas delgadas de SnSe por DQ y ET.

i) TEC-15/CdS/SnSe(DQ)

En la Figura 5.2 se hace una representación del diagrama de bandas planas para la unión CdS/SnSe. La concentración de portadores intrínsecos a 300 K [124],  $n_i$  es aprox.  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} [\exp^{-E_g(\text{eV})}/0.052]$ , para SnSe con  $E_g$  de 1 eV es aprox.:  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Por lo tanto, su nivel de Fermi ( $E_{Fp}$ ) con respecto a su banda de valencia es:  $0.5 \text{ eV} - 0.026 \text{ eV} [\ln(p_p/n_i)]$ , que es 0.02 eV. La afinidad electrónica ( $\chi_p$ ) de SnSe se calcula a partir de la aplicación del método discutido en [147], ( $\chi_p = EN - E_g/2$ ), donde EN, es la electronegatividad del compuesto y se calcula como la media geométrica de la electronegatividad de los átomos constituyentes. A partir de las electronegatividades de 4.30 y 5.89 eV de Sn y Se, respectivamente [143], la EN calculada para el SnSe es 5.03 eV, y  $\chi_p$  es 4.53 con  $E_g$  de 1 eV. Esto ubica a la banda de conducción en  $\chi_p = -4.53 \text{ eV}$ , y  $E_{Fp}$  en  $-5.51 \text{ eV}$  a partir del nivel de vacío. El diagrama de niveles de energía para la película de CdS utilizado en este trabajo se ha discutido en el capítulo anterior, lo que permite dibujar el diagrama de energía de banda plana dada en la Figura 5.2 y obtener el voltaje interno de la unión ( $E_{Fn} - E_{Fp}$ ) de 800 mV valor máximo que se puede obtener de la heterounión CdS/SnSe aquí presentada.

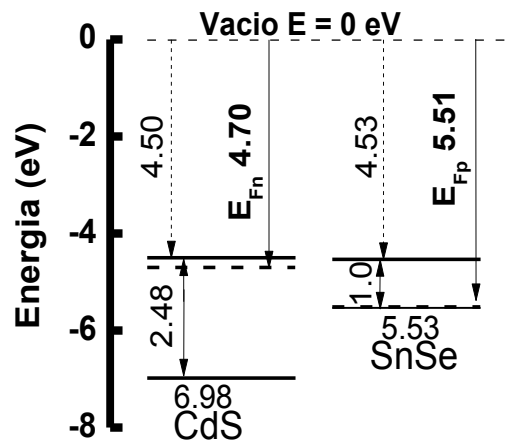


Figura 5.2 Esquema de niveles de energía de la heterounión CdS/SnSe

En la Figura 5.3, se muestran las curvas J-V de la celda con estructura TEC-15/CdS/SnSe-C, depositada por baño químico. En esta celda se obtuvo un  $V_{oc}$  de 215 mV,  $J_{sc}$  de 1.7 mA/cm<sup>2</sup> y  $\eta$  del 0.1 %. Un valor elevado de la resistencia en serie ( $R_s$ ) de 54  $\Omega$  cm<sup>2</sup> y el valor relativamente bajo de la resistencia en paralelo ( $R_p$ ) de 106  $\Omega$  cm<sup>2</sup> de la estructura de la celda son la causa de un bajo factor de forma (FF) de 0.26. El bajo valor de voltaje de circuito abierto se atribuye a la baja  $R_p$ . Para mejorar los parámetros de la celda consideramos que una conductividad eléctrica menor de la película SnSe(DQ), podría facilitar una absorción óptica efectiva dentro de la zona de agotamiento. Sin embargo este tipo de celda desarrollada con la metodología aquí mencionada fue difícil de reproducir y no mostro buena estabilidad. Debido a los resultados aquí observados, se buscó la incorporación de una capa intermedia de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  para obtener una celda estable. Sin embargo, los experimentos realizados no resultaron en la formación de la celda. Esto se atribuye a que la película de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  se disuelve en el baño químico para la formación de la película delgada de SnSe; el cual tiene un alto contenido de NaOH. Por lo cual se optó por realizar celdas solares con las películas de SnSe depositadas por evaporación térmica.

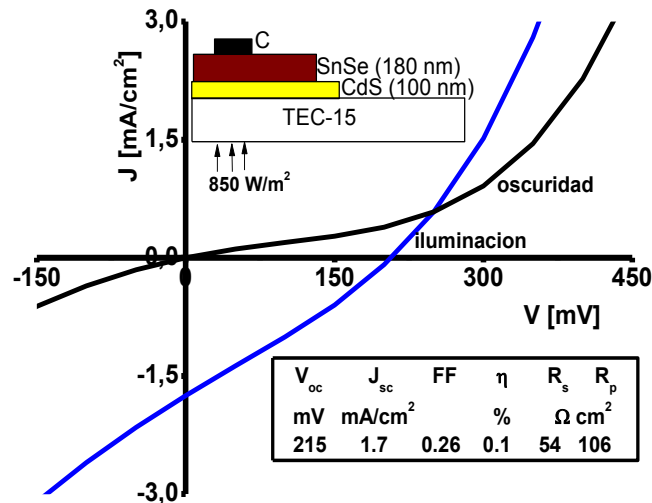


Figura 5.3 Curvas J-V en oscuridad e iluminación de la celda TEC-15/CdS(100 nm)/SnSe (180 nm)-C

### ii) TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/SnSe (ET)

Con la idea de mejorar los parámetros de la celda con SnSe, se realizaron las siguientes 4 estructuras de celdas solares. En donde las películas delgadas de SnSe(TE) con espesores de 50 y 200 nm se depositaron sobre TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>. Aquí, además de mostrar el efecto del espesor de las películas delgadas de SnSe sobre las características de las celdas, también mostramos el efecto del tratamiento térmico (TT) en N<sub>2</sub> a 300 °C y 10 Torr de las películas delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>.

Diseño de las celdas fabricadas:

- A) TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/TT/SnSe(ET), 50 nm/C/TT
- B) TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/SnSe(ET), 50 nm/C/TT
- C) TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/TT/SnSe(ET), 200 nm/C/TT
- D) TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/SnSe (ET), 200 nm/C/TT

En la Figura 5.4 se muestra el DRX de una celda solar con película delgada de SnSe(ET) con TT en N<sub>2</sub> a 300 °C y 10 Torr, durante 30 min. Con los DRX mostramos que no se tiene formación de compuestos diferentes a los depositados originalmente en la celda. En esta figura se observa la estratificación de la celda en donde se identificaron planos correspondientes a sus materiales componentes. Aquí es consistente la conversión parcial del SnSe a SnSe<sub>2</sub> tal como se ha mencionado en el desarrollo de las películas delgadas de SnSe en el capítulo 2. Sin embargo se espera que en la región de SnSe debajo de los electrodos de carbón, se inhibe esta conversión de SnSe a SnSe<sub>2</sub>.

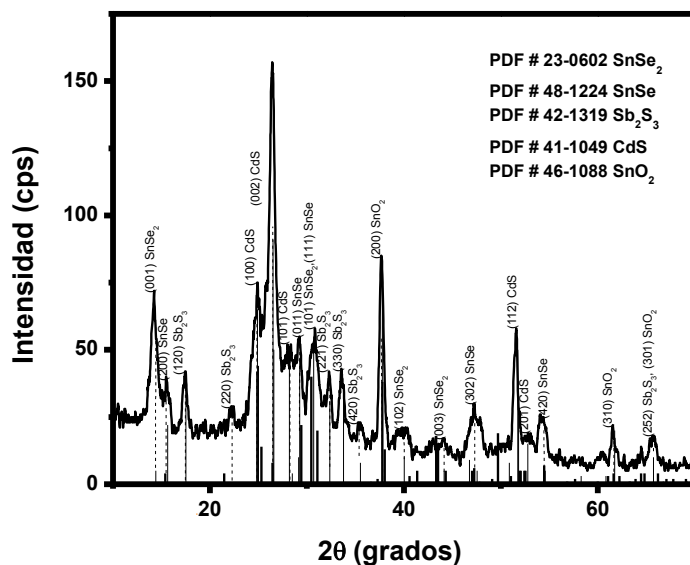


Figura 5.4 DRX ( $3^\circ$ , incidencia) de la celda: TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>/SnSe/C-Ag, con TT durante 30 min a 300 °C, N<sub>2</sub> (10 Torr)

En la Figura 5.5 se muestran las curvas J-V de las celdas solares desarrolladas medidas bajo iluminación. Las curvas A) y C) corresponden a las celdas solares con doble tratamiento térmico (TT). Aquí previo al depósito por evaporación térmica de las películas delgadas de SnSe con espesores de 50 y 200 nm, la estructura TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> fue sometida a un TT a 300 °C durante 30 min en N<sub>2</sub>. Posterior al depósito de SnSe se llevó a cabo un segundo TT a las mismas condiciones, para lo cual previamente se colocaron los electrodos de carbón. Las curvas B) y D) corresponden a las celdas con películas de SnSe(ET) de 50 y 200 nm de espesor con un solo TT. Así, la estructura TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/SnSe/C fue sometida a un TT a 300 °C durante 30 min en N<sub>2</sub>. En las celdas en donde se realizó un doble TT, se alcanzaron valores de  $V_{oc}$  de 275 mV, independientemente del espesor de la película de SnSe. En las celdas con un solo TT se obtuvo aprox. 18 % menos de voltaje. Esta misma proporción del porcentaje se observa en los valores de densidad de corriente. La mayor  $J_{sc}$  es de 10.25 mA/cm<sup>2</sup> que corresponde a la celda con doble TT con película delgada de SnSe (TE) de 50 nm de



espesor, y en las celdas de un TT se tiene una reducción del 18 %. Haciendo un análisis en función del espesor de las películas delgadas de SnSe (incisos B) y D)) podemos apreciar que cuando se realiza un solo TT el espesor no influye significativamente en las características de las celdas, teniendo en ambos casos una eficiencia de conversión de 0.6 %. Sin embargo, cuando a estas celdas se les realizaron dos TT observamos que si se tiene un efecto del espesor de las películas de SnSe teniendo la mejor eficiencia cerca del 0.9%, en la celda con película de SnSe con 50 nm de espesor; 22.22% más que en la celda con SnSe (200 nm). En general los bajos valores de FF se atribuyen a la alta resistencia en serie y baja resistencia en paralelo. Esto sugiere la necesidad de mejorar la calidad de los materiales empleados así como los propios electrodos.

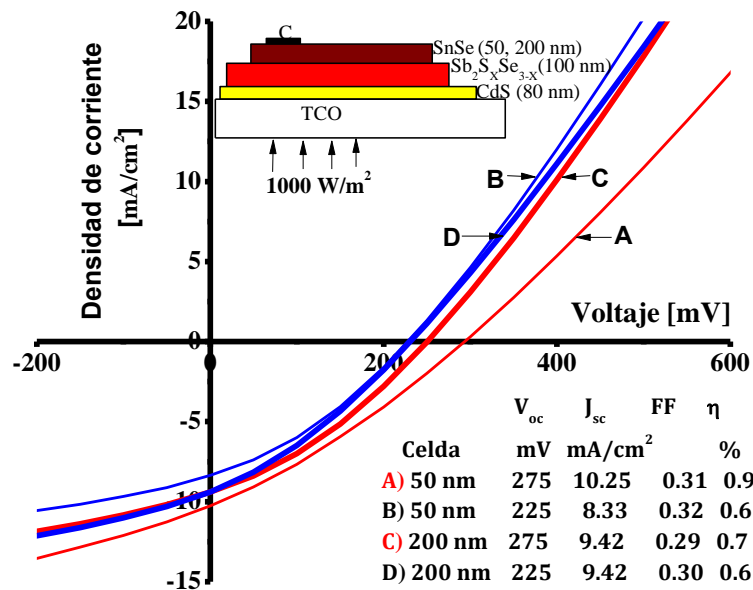


Figura 5.5 Curvas J-V de las celdas solares con películas delgadas de SnSe depositadas por evaporación térmica. Celdas con dos TT: A) 50 nm y C) 200 nm. Celdas con un TT: B) 50 nm y D) 200 nm. Todas con TT a 300 °C durante 30 min en N<sub>2</sub>

### 5.3.2 Celdas solares con películas delgadas de CZTSe

La Figura 5.6 muestra el DRX de la celda con estructura TEC-15/CdS/SnS/CZTSe medidas a  $\delta = 2.5^\circ$ . En esta se observan picos de difracción de planos correspondientes a los diferentes materiales involucrados en la celda, SnO<sub>2</sub>, CdS y CZTSS. La intensidad de los picos es demasiado baja, lo cual sugiere que la película de CZTSS no es muy cristalina. En base a este resultado se procedió a incrementar la duración del horneado de 1 ½ h a 4 h con el objetivo de mejorar las propiedades eléctricas, sin embargo no se tuvo éxito ya que el efecto mostrado en la Figura 5.7 se perdió totalmente.

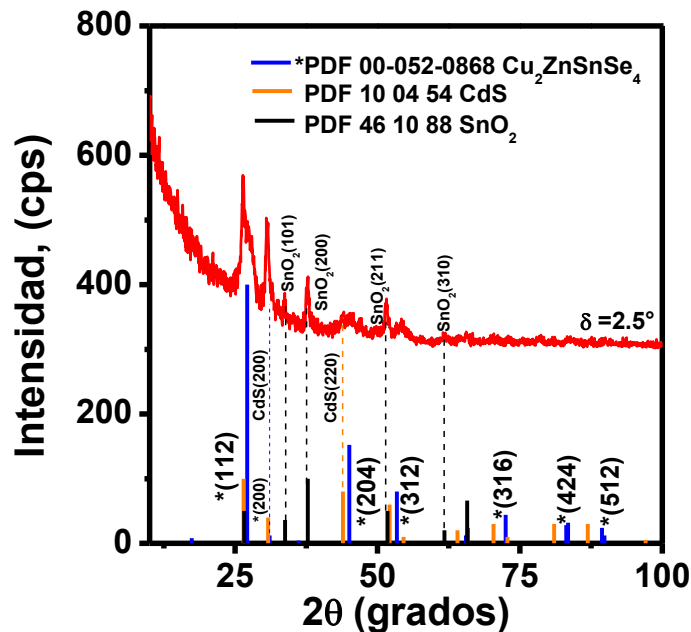


Figura 5.6 DRX (2.5°, incidencia) de la celda: TEC-15/CdS/CZTSS/C.

En la Figura 5.7 se muestra la curva J-V correspondiente a la celda TEC-15/CdS/CZTSS/C horneada a 400 °C durante 1 ½ h, en donde obtuvimos un V<sub>oc</sub> de 225 mV, J<sub>sc</sub> de 0.19 mA/cm<sup>2</sup>, FF de 0.27 y 0.002% de eficiencia. Cabe mencionar que se hicieron experimentos con celdas tipo sustrato con películas delgadas de CdS, ZnO y ZnO:Al, en las cuales hasta ahora no se tuvo efecto.

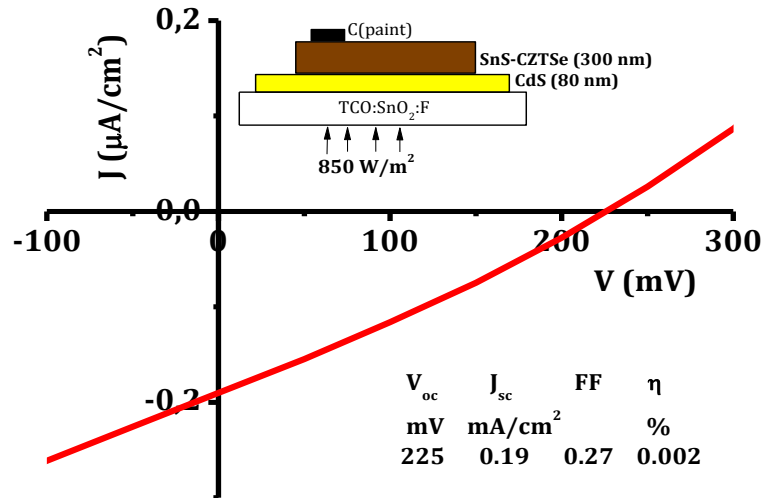


Figura 5.7 Curva J-V bajo iluminación de las celdas solares con películas delgadas de CZTSe (TEC-15/CdS/SnS/CZTSe/C) bajo iluminación de  $850 \text{ W}/\text{m}^2$

#### 5.4 Conclusiones

Se mostró el uso de películas delgadas de SnSe como capa absorbidora en celdas solares. Por depósito químico se fabricó una celda tipo: TEC-15/CdS(100nm)/SnSe (180 nm)/C, en donde se obtuvo un voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de 215 mV, una densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) de  $1.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$  y una eficiencia conversión ( $\eta$ ) de 0.1%, medida bajo una iluminación de  $850 \text{ W}/\text{m}^2$ . Por evaporación térmica de SnSe e incorporación de una película delgada de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ , se logró mejorar los parámetros de la celda alcanzando un  $V_{oc}$  de 275 mV, y una  $J_{sc}$  de  $10.25 \text{ mA}/\text{cm}^2$  con  $\eta$  de 0.9 %. Las celdas obtenidas con SnSe depositado por evaporación térmica fueron reproducibles y estables.

La fotocorriente obtenida en la celda con el compuesto CZTSe en el presente estudio no es útil para una aplicación práctica. Sin embargo, considero que este

resultado es una de las contribuciones más importantes del presente trabajo. Mejorando las condiciones de tratamiento térmico e investigando la estructura tipo sustrato empleando óxidos de Zn como capa ventana y electrodos frontales, se podrían incrementar los valores de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  y eficiencia de conversión. Aquí en la celda tipo superestrato: TEC-15/CdS/SnS/CZTSe/C, se obtuvieron valores para  $V_{oc}$  de 225 mV,  $J_{sc}$  de 0.19 mA/cm<sup>2</sup>, FF de 0.27 y 0.002 % de eficiencia.

## Conclusiones generales y trabajo futuro

El presente trabajo se centró principalmente en películas delgadas de selenuros de metales formados con Pb, Sb, Sn, Zn, y Cu. En este, nos unimos en la búsqueda de nuevos materiales absorbedores fotovoltaicos de compuestos semiconductores de elementos de la tabla periódica que son de suficiente abundancia en la corteza terrestre para abarcar en una producción de módulos fotovoltaicos a nivel de varios GW por año. Se utilizó el depósito químico como el método principal para el desarrollo de materiales y las celdas solares.

### *Películas delgadas de PbSe:*

Se encontró en este trabajo, como se presenta en el capítulo 2 que las películas delgadas de PbSe de espesores 300-600 nm depositadas a temperaturas 50-60 °C mediante el uso de N, N-dimetilselenourea (SU),  $(\text{CH}_3)_2\text{NCSeNH}_2$ , y selenosulfato de sodio (SS),  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ , como la fuente de iones de selenuro presenta orientación preferencial con coeficiente de textura hasta 4 para los planos (111) paralelo a la superficie del sustrato. Siendo el PbSe de estructura *Rock Salt* de sistema de cubico centrado en la cara (fcc) los planos (111) tiene mayor abundancia de átomos por unidad de área comparado con (200), (220), etc. Así se considera el crecimiento con planos (111) como base de su crecimiento se minimiza la energía libre y brinda mejor estabilidad estructural. El tamaño de grano cristalino de PbSe en estas películas es de 26-33 nm. Cuando se deposita películas de espesor 150 nm a temperatura 40 °C, no se observa esta orientación preferencial. El diámetro de grano cristalino es de 14-16 nm.

Teniendo en cuenta que el radio de Bohr de excitones (e-h) es de más de 40 nm, se espera efecto de confinamiento cuántico de los excitones y en consecuencia aumento

de brecha de energía mayor al valor de brecha de energía 0.28 eV a 300 K de PbSe cristalino con granos cristalino > 50 nm. En el presente trabajo las películas PbSe(SU) y PbSe(SS), a espesores 300-600 nm mostraron  $E_g$  directa de 0.53 eV y 0.71 eV, respectivamente. Para las películas delgadas de 150 nm de espesor la brecha de energía es 0.85 eV para PbSe(SU) y 0.68 eV PbSe(SS). Estos valores de brecha de energía promueven su uso como película absorbadora de radiación solar en estructuras de celdas solares. La ampliación de la brecha de energía en películas delgadas de PbSe con tamaño de cristal de 14-33 nm y su consecuente perspectiva como absorbador en celdas solar concuerda al interés generado en el tema en la década 2000.

Para la aplicación como absorbador fotovoltaica que contribuye a la corriente foto-generada en la celda solar es también importante el valor adecuado de conductividad eléctrica del material. Todas las películas delgadas de PbSe son de conductividad eléctrica tipo-p, de aprox.  $0.5 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . Es un valor adecuado para crear una zona de deserción en una unión de material semiconductor, como se comprueba con los resultados sobre celdas solares presentados en capítulo 4.

### ***Películas delgadas de SnSe:***

No ha sido posible depositar la película delgada compacta y especular de SnSe directamente sobre sustratos de vidrio Corning. Se realizó un pre-tratamiento al sustrato con una solución de  $\text{Na}_2\text{S}$ , resultando películas homogéneas y con buena adherencia. Este mejoramiento se debe a la creación de una capa de sulfuro sobre el vidrio que posteriormente funciona como una capa catalítica para el depósito de SnSe. Las películas de espesor 300 nm permanecen de estructura cristalina ortorrómbica con parámetros de red  $a = 1.142$ ,  $b = 0.419$  y  $c = 0.446$  nm aun cuando éstas se han horneado a 400 °C. Sin embargo, el horneado generó una fuerte orientación preferencial hacia el plano cristalino (400). El tamaño promedio de cristal en la película es de 16 nm. En el caso de películas de espesores < 200 nm, el horneado a 350 °C convierte la película

parcialmente a SnSe<sub>2</sub>. Se utiliza el precipitado formado en el baño químico para la evaporación térmica en vacío depositando películas delgadas de 50-200 nm de espesor. Dado que la película delgada formada es de composición SnSe abre la posibilidad de sustituir PbSe y PbS en la estructura de celdas solares, como se presentó en capítulo 4.

La brecha de energía de SnSe desarrollada en este trabajo es de 0.9-1.0 eV. La composición elemental de esta película muestra exceso de selenio, y así la conductividad eléctrica es de tipo p,  $0.1-8 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . Se concluye que la conductividad eléctrica del material se debe reducir por uno o más orden de magnitud para fungir como absorbedor en una celda fotovoltaica que contribuye a la generación de la corriente foto-generada.

### ***Películas delgadas de Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>:***

Debido al éxito en el depósito de películas delgadas de SnSe adherentes con propiedades reproducibles, fue posible obtener películas apiladas de SnSe-ZnSe-Cu<sub>2</sub>-xSe por depósitos secuenciales en baño químico que contienen los reactivos apropiados. En el capítulo 3 se presentó que mediante el calentamiento de tales multicapas en presencia de polvo de Se a 350 y 400 °C a 10 Torr de presión proporcionado por N<sub>2</sub> resultó la formación de Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (CZTSe). Estas películas mostraron E<sub>g</sub> de aprox. 1 eV y conductividad de tipo-p de  $0.06 - 0.2 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . La movilidad de hueco es de 60 cm<sup>2</sup>/Vs y concentración de portadores de  $2.75 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . La formación de este compuesto a 400 °C con las características óptica y eléctrica que presentan es compatible con el desarrollo de celdas solares.

### ***Desarrollo de estructuras de celdas solares:***

Celdas solares de CdS/PbSe, CdS/SnSe son generalmente inestables como se presentó en el Capítulo 4. Se incorporó entre las películas de CdS y PbSe otra película absorbidora de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, o Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>. En estas estructuras el PbSe funciona como

un absorbedor fotovoltaico activo, aumentando la densidad de corriente fotogenerada de manera notable. Por ejemplo la densidad de corriente de corto circuito  $J_{sc}$  es de 8.9 mA/cm<sup>2</sup> y eficiencia de conversión  $\eta$  de 0.99% en la celda, TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/PbSe-C-Ag comparado con la  $J_{sc}$  de 0.29 mA/cm<sup>2</sup> y  $\eta$  de 0.04% en la celda TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/C-Ag.

La estructura de la celda solar presentado en capítulo 5, TEC-15/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/SnSe-C, en la cual utiliza la película delgada de SnSe por evaporación térmica, mostró voltaje de circuito abierto  $V_{oc}$  de 275 mV y  $J_{sc}$  de 10.25 mA/cm<sup>2</sup> con  $\eta$  de 0.9%. Se logró la fabricación de la celda TEC-15/CdS/SnS/CZTSe/C con valores de  $V_{oc}$  de 225 mV y  $J_{sc}$  de 0.19 mA/cm<sup>2</sup> con  $\eta$  de 0.002%, como se presentó en capítulo 5. Aunque los parámetros no son notables, se abre la posibilidad de trabajo futuro en el tema.

### Trabajo futuro:

Con los resultados obtenidos podemos decir que los objetivos planteados en la presente tesis han sido alcanzados.

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

(i) Investigaciones en métodos para aumentar la brecha de energía y reducir la conductividad eléctrica de las películas delgadas de PbSe y SnSe que permitirán estas películas en la foto-generación de portadores de carga en la zona de deserción formada en estos materiales en estructuras fotovoltaicas.

(ii) Investigaciones sobre las condiciones de depósito y de los tratamientos post-depósito para la formación de las películas delgadas de CZTSe para mejorar tamaño de cristales que permitirá aumentar la corriente foto-generada en estructuras fotovoltaicas.



# Publicaciones y congresos

## Artículos

1. *PbSe Thin Films in All-Chemically Deposited Solar Cells*. P. K. Nair, Enue Barrios-Salgado, Jesús Capistrán, María Luisa Ramón, M. T. S. Nair, and Ralph A. Zingaro. Journal of The Electrochemical Society, 157 (10) D528-D537 (2010)
2. *Chemically deposited thin films of PbSe as an absorber component in solar cell structures*. Enue Barrios-Salgado, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Ralph A. Zingaro. Thin Solid Films 519 (2011) 7432-7437
3. *Chemically deposited tin chalcogenides as absorbers in thin film solar cells*. M. T. S. Nair, Enue Barrios-Salgado, Ana Rosa García, Maricela Rebeca Aragón-Silva, José Campos, P. K. Nair. ECS Transactions, 41 (4) 177-183 (2011)
4. *Chemically deposited SnSe thin films: thermal stability and solar cell application*. Enue Barrios-Salgado, M. T. S. Nair, P. K. Nair (Enviado 2014, a Journal of Solid State Science and Technology)

## Congresos

1. *Absorber Thin Films of Antimony Selenide for Solar Cell Applications*. MRS 2009 Spring Meeting, San Francisco, California. 13-17 de abril de 2009
2. *Chemically deposited thin films of PbSe in solar cell structures*. E-MRS 2010 Spring Meeting, Estrasburgo, France. 7-11 de junio de 2010
3. *Chemically deposited solar cells with tin selenide absorbers films*. MRS 2011 Spring Meeting, San Francisco, California. 25-29 de abril de 2011
4. *Absorber thin films of SnSe in solar cells structure*. MRS 2013 Spring Meeting, San Francisco, California. 1-5 de abril de 2013
5. *Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> From Chemically Deposited Binary Films*. MRS 2014 Spring Meeting, San Francisco, California. 21-25 de abril de 2014

# Bibliografía

- [1] R. C. Ropp Warren, Solid State Chemistry, New Jersey USA, Elsevier, (2003) 343-346
- [2] W.G. Adams, R.E. Day, The Action of Light on Selenium. Proceedings of the Royal Society, London. (1877) A25-113
- [3] L. L. Kazmerski, Solar photovoltaics R & D at the tipping point, A 2005 technology overview, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 150 (2006) 105-135
- [4] G. G. Gordillo Gerardo, Conversión fotovoltaica de la energía solar. Rev. Acad. Colomb. Cienc. 22 (83) (1998) 203-211
- [5] L. L. Kazmerski, F. R. White and G. K. Morgan, Photovoltaic devices and compositions for use there in, Appl. Phys. Lett, 29 (1976) 268
- [6] J. Chil, Organic photovoltaic cells: history, principle and techniques. Chem. Soc., 53, No 3 (2008)
- [7] S. Binetti, M. Acciarri, A. Le Donne, M. Morgano, y Y. Jestin. Review Article Key Success Factors and Future Perspective of Silicon-Based Solar Cells. Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy Volume 2013, Article ID 249502, (2013) 6
- [8] A. G. Martin, E. Keith, H. Yoshihiro, W. Wilhelm y D. D. Ewan, Solar cell efficiency tables (version 42) progress in photovoltaics: research and applications Prog. Photovolt: Res. Appl. 21 (2013) 827-837
- [9] W. Shockley and H. J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells Journal of Applied Physics 32 (1961) 510
- [10] J. J. Loferski, Theoretical Considerations Governing the Choice of the Optimum Semiconductor for Photovoltaic Solar Energy Conversion, J. Appl. Phys 27 (1956) 777-784; J. J. Loferski, J. Schewchun, B. Roessler, R. Beaulieu,

- J. Piekoszevski, M. Görska, y G. Chapman, Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (1997) 341
- [11] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, and M. Powalla Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 20.8%, Phys. Status Solidi RRL 8, No. 3 (2014) 219–222
- [12] [www.ge-energy.com/products\\_and\\_services/products/solar\\_power/CdTe\\_thin\\_film\\_solar\\_module78.jsp](http://www.ge-energy.com/products_and_services/products/solar_power/CdTe_thin_film_solar_module78.jsp) (accessed 13 November 2012).
- [13] B.M. Kayes, H. Nie, R. Twist, S.G. Spruytte, F. Reinhardt, I.C. Kizilyalli, G. S. Higashi, 27.6% conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells under 1 sun illumination. Proceedings of the 37<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (2011)
- [14] H. Katagiri, K. Jimbo, S. M. Win, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, Development of CZTS-based thin film solar cells Thin Solid Films 517 (2009) 2455–2460
- [15] A. G. Martin, Estimates of Te and In Prices from Direct Mining of Known Ores Prog. Photovolt: Res. Appl. 17 (2009) 347–359
- [16] A. Feltrin y A. Freundlich, Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics, Renewable energy 33 (2008) 180-185
- [17] B. A. Andersson y S. Jacobson, Monitoring and assessing technology choice: the case of solar cells, Energy Policy 28 (2000) 1037-1049
- [18] K. Ito and T. Nakazawa, Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 2094
- [19] H. Katagiri, et al., Tech. Dig. Photovoltaic Science and Engineering Conf. 9, Miyazaki (1996) 745.
- [20] M. Altosaar, J. R. Audoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, M. Krunks, T. Varema, y E. Mellikov, Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> monograin powders for solar cell application, Proc. 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Conversion, 1 (2006) 468-470.
- [21] E. Mellikov, et al., Research in solar cell technologies at Tallinn University of Technology, Thin Solid Films 516 (2008) 7125-7134.

- [22] G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, P. J. Dale, J. J. Scragg and L. M. Peter  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Thin Film Solar Cells Produced by Selenisation of Magnetron Sputtered Precursors Prog. Photovolt: Res. Appl. 17 (2009) 315–319
- [23] H. Katagiri, et al., Enhanced Conversion Efficiencies of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Based Thin Film Solar Cells by Using Preferential Etching Technique. Applied Physics Express 1 (2008) 041201
- [24] D. Aaron R. Barkhouse, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, Teodor K. Todorov and David B. Mitzi, Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$  solar cell. Progress in Photovoltaics: Research & Applications Prog. Photovolt: Res. Appl. 20 (2012) 6–11
- [25] T.K. Todorov, K.B. Reuter, D.B. Mitzi, High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber, Adv. Mater. 22 (2010) E156–E159
- [26] Todorov TK, Tang J, Bag S, Gunawan O, Gokmen T, Zhu Y, Mitzi DB. Beyond 11% efficiency: characteristics of state-of-art  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$  solar cells. Advanced Energy Materials (2012) DOI: 10.1002/aenm.201200348
- [27] S. Sawanta, et al., Novel synthesis of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoflakes by successive ionic layer adsorption and reaction technique: Characterization and application. Electrochimica Acta 66 (2012) 216– 221
- [28] N. M. Shinde, D.P. Dubal, D.S. Dhawale, C.D. Lokhande, J.H. Kim, J.H. Moon, Room temperature novel chemical synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) absorbing layer for photovoltaic application. Materials Research Bulletin 47 (2012) 302–307
- [29] V. M. García, P. K. Nair, y M. T. S. Nair, Copper selenide thin films by chemical bath deposition, J. Cryst. Growth, 203 (1999) 113-124
- [30] Y. R. Lazcano, Y. Peña, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, Polycrystalline Thin Films of Antimony Selenide via Chemical Bath Deposition and Post Deposition Treatments, Thin Solid Films 493 (2005) 77-82
- [31] Y. R. Lazcano, Películas delgadas semiconductoras basadas en  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  por depósito químico para aplicaciones en estructuras fotovoltaicas, Tesis doctoral, Postgrado en Ciencia y Ing. de Materiales, UNAM (2004).

- [32] Y. P. Méndez, Películas delgadas semiconductoras de compuestos de los grupos V-VI por depósito químico para aplicaciones en celdas solares, Doctorado en Ingeniería (Energía – Fuentes Renovables), Facultad de Ing., UNAM (2006)
- [33] V. M. García, Películas delgadas de selenuros metálicos (Bi, Cd, Cu y Zn) por depósito químico y tratamientos postdepósito para aplicaciones fotovoltaicas, Doctorado en Ciencias (Ciencia de Materiales), Facultad de Ciencias, UNAM (1998)
- [34] K. Bindu, P.K. Nair, Semiconducting tin selenide thin films prepared by heating Se–Sn layers, *Semicond. Sci. Technol.* 19 (2004) 1348
- [35] Information available from [www.webmineral.com](http://www.webmineral.com) for PbSe-clausthalite, and [www.mindat.org/min-1061.html](http://www.mindat.org/min-1061.html), (2010)
- [36] A. Bhardwaj, P. Srivastava and H. K. Sehgal, Chemically deposited PbSe nanoparticle films variation in shape and size, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) K83-K86
- [37] S. Kumar, Z. H. Khan, M. A. Majeed Khan, M. Husain, Studies on thin films of lead chalcogenides *Cuur. Appl. Phys.*, 5 (2005) 561-566
- [38] R. T. Rumianowski, R. S. Dygdala, W. Jung, W. Bala, Growth of PbSe thin films on Si substrates by pulsed laser deposition method , *J. Cryst. Growth*, 252 (2003) 230-235
- [39] R. Vaidyanathan, J. L. Stickney, U. Happek, Quantum confinement in PbSe thin films electrodeposited by electrochemical atomic layer epitaxy (EC-ALE) *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 1321-1326
- [40] R. A. Zingaro and D. O. Skovlin, Chemical deposition of thin films of lead selenide, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 42-47
- [41] P. K. Nair and M. T. S. Nair, PbS solar control coatings: safety, cost and optimization, *J. Phys. D*, 23 (1990) 150
- [42] J. M. Luther, et al., Schottky Solar Cells Based on Colloidal, Nanocrystal Films *Nano Lett.* 8 (2008) 3488

- [43] J. J. Choi, et al., PbSe Nanocrystal Excitonic Solar Cells, *Nano Letters* 9 (2009) 3749-3755
- [44] K.S. Leschkies, T.J. Beatty, M. Sung-Kang, D.J. Norris, E.S. Aydil, Solar cells based on junctions between colloidal PbSe nanocrystals and thin ZnO films *ACS Nano* 3 (2009) 3638-48
- [45] M. Calixto-Rodriguez, Harumi Moreno Garcia, M. T. S. Nair, and P. K. Nair. Antimony Chalcogenide/Lead Selenide Thin Film Solar Cell with 2.5% Conversion Efficiency Prepared by Chemical Deposition. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2 (4) (2013) Q69-Q73
- [46] O. Madelung, (ed) *Semiconductors: Other than Group IV Elements and III-V Compounds (Data in Science and Technology)* (Berlin:Springer), (1992) 42
- [47] R. Indirajith, T. P. Srinivasan, K. Ramamurthi, R. Gopalakrishnan, Synthesis, deposition and characterization of tin selenide thin films by thermal evaporation technique, *Current Applied Physics* 10 (2010) 1402-1406
- [48] N. D. Boscher, C.J. Carmalt, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, Atmospheric pressure chemical vapour deposition of SnSe and SnSe<sub>2</sub> thin films on glass *Thin Solid Films*, 516 (2008) 4750-4757
- [49] C. Wang, Y.D. Li, G.H. Zhang, J. Zhuang, G.Q. Shen, Synthesis of SnSe in various alkaline media under mild conditions, *Inorg. Chem.*, 39 (2000) 4237
- [50] I. Lefebvre, A. Szymanski, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, Electronic structure of tin monochalcogenides from SnO to SnTe, *Phy. Rev. B*, 58 (1998) 1896
- [51] I. K. El Zawawi and M.A. Mahdy, Synthesis and characterization of low particle size nanocrystalline SnSe thin films, *J. Mater Sci: Mater Electron*, 24 (2013) 2106
- [52] D. Shikha, R.P. Chauhan, J. Sharma, Comparison of morphological and optical properties of nanocrystalline tin selenide powder and thin films, *Optoelectronics and Advanced Materials* 6 (2012) 734-737
- [53] M.M. Parvathi, V. Arivazhagan, A. Mohan, S. Rajesh, Optical and Structural Studies on Tin Selenide (SnSe) Multilayer Thin Films, *AIP Conf. Proc.* 1391(2011) 108

- [54] Z. Li, et al., M. Wu, Synthesis of colloidal SnSe quantum dots by electron beam irradiation, *Radiation Physics and Chemistry* 80 (2011) 1333
- [55] N. Kumar, V. Sharma, U. Parihar, R. Sachdev, N. Padha, C.J. Panchal, Structure, optical and electrical characterization of tin selenide thin films deposited at room temperature using thermal evaporation method, *J. Nano-Electron. Phys.* 3 (2011) 117
- [56] G. H. Chandra, J.N. Kumar, N.M. Rao, S. Uthanna, Preparation and characterization of flash evaporated tin selenide thin films *J. Cryst. Growth* 306 (2007) 68
- [57] R. Mariappan, M. Ragavendar, G. Gowrisankar, Growth and characterization of snse thin films prepared by spray pyrolysis technique, *Chalcogenide Letters* 7 (2010) 214
- [58] D. Martínez-Escobar, Manoj Ramachandran, A. Sánchez-Juárez, Jorge Sergio Narro Rios, Optical and electrical properties of SnSe<sub>2</sub> and SnSe thin films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* xxx (2013) xxx-xxx
- [59] Z. Zainal, N. Saravanan, K. Anuar, M.Z. Hussein, W.M.M. Yunus, Chemical bath deposition of tin selenide thin films, *J. Materials Science and Engineering*, B107 (2004) 181
- [60] P. Pramanik, S. Bhattacharya, A chemical method for the deposition of tin (II) selenide thin films, *J. Materials Sci. Lett.* 7 (1988) 1305
- [61] B. Pejova, I. Grozdanov, Chemical synthesis, structural and optical properties of quantum sized semiconducting tin(II) selenide in thin film form *Thin Solid Films* 515 (2007) 5203-5211
- [62] M. Biçer, I. Sisman, Electrodeposition and growth mechanism of SnSe thin films, *J. Appl. Surface Science* 257 (2011) 2944
- [63] Z. Zainal, A. Jimale, K. Anuar and Z. Mohd, Electrodeposition of tin selenide thin film semiconductor: effect of the electrolytes concentration on the film properties, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 79 (2003) 125-132

- [64] B. Subramanian, T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, M. J. Chockalingam, Electrodeposition of Sn, Se, SnSe and the material properties of SnSe films, *Thin Solid Films* 357 (1999) 119
- [65] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Brush plating of tin (II) selenide thin films, *J. Cryst. Growth* 234 (2002) 421
- [66] J. P. Singh, R.K. Bedi, Tin selenide films grown by hot wall epitaxy, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 2776
- [67] V. Shindea, M. Sun-Ki, S. Myung-Mo, K. S. Nabeen, S. M. Rajaram, H. Sung-Hwan, Photovoltaic properties of nanocrystalline SnSe–CdS, *Materials Letters* 115 (2014) 244–247
- [68] 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.* 132 (2010) 4061
- [69] N. R. Mathews, Electrodeposited tin selenide thin films for photovoltaic applications, *Solar Energy* 86 (2012) 1015
- [70] K. Ananthi, K. Thilakavathy, N. Muthukumarasamy, S. Dhanapandian, K. R. Murali, Properties of pulse plated SnSe films, *J Mater Sci: Mater Electron* 23 (2012) 1338
- [71] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima, Development of thin film solar cell based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 65 (2001) 141-148.
- [72] M. Ganchev, L. Kaupmees, J. Iliyana, J. Raudoja, O. Volobujeva, H. Dikov, M. Altosaar, E. Mellikov, T.Varem, Formation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films by selenization of electrodeposited stacked binary alloy layers, *Energy Procedia* 2 (2010) 65–70
- [73] T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, A. Wakahara, et al., Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by hybrid sputtering, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 1978–1981
- [74] A. Redinger, D. M. Berg, P. J. Dale, R. Djemour, L. Gütay, T. Eisenbarth, N. Valle, S. Siebentritt, Route to wards high-efficiency single-phase  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$



- thin-film solar cells: model experiments and literature review, *IEEE Journal of Photovoltaics* 1 (2011) 200
- [75] A. W. Rachmat, W. S. Kim, E. S. Lee, B. Munir, K. H. Kim, Single step preparation of quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films by RF magnetron sputtering from binary chalcogenide targets, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 1908–1913
- [76] P. M. P. Salomé, P. A. Fernandes, A. F. da Cunha, Morphological and structural characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films grown by selenization of elemental precursor layers, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2531–2534
- [77] B. Guy, R. Yi, B. Marie, M. Sofie, H. Jurgen, M. Hakim, E. Armin, L. Nick, K. Christine, V. Jef, M. Marc, P. Jef, Electrical characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  solar cells from selenization of sputtered metal layers, *Thin Solid Films* 535 (2013) 348–352
- [78] K. Dong-Hau, H. Jen-Pin, Development of the  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  absorption layer with “passivated” large grains for a thin-film solar cell device, *Journal of Crystal Growth* 372 (2013) 34–38
- [79] R. A. Wibowo, E. S. Lee, B. Munir, K. H. Kim, Pulsed laser deposition of quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films, *Phys. Status Solidi A* 204(2007) 3373–3379
- [80] M. L. Seung, C. M. Bhaskar, H. J. Yeon, H- Y. Deuk, S. C. Yong, Phase development, microstructure and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films modified with Pb and Ti. *Surface & Coatings Technology* 231 (2013) 389–393
- [81] J. Sunghun, G. Jihye, H. Y. Jae, J. A. Se, N. Dahyun, C. Hyeonsik, A. Seungkyu, C. Ara, S. S. Kee, H. Y. Kyung,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin film solar cells based on a single-step co-evaporation process, *Thin Solid Films* 535 (2013) 52–56
- [82] K. Gunar, H. Stefan, S. Frank, S. Roland, Phase formation in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films deposited with multi-stage co-evaporation processes, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 120 B (2014) 596-602

- [83] R. Alexr, M. Marina, H. W. Max, V. Nathalie, S. Susanne, Influence of S/Se ratio on series resistance and on dominant recombination pathway in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  thin film solar cells, *Thin Solid Films* 535 (2013) 291–295
- [84] I. L. Repins, C. Beall, N. Vora, C. Dehart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, A. Goodrich, and R. Noufi, Co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Films and Devices, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 101 (2012) 154–159
- [85] G. S. Babu, Y.B. Kishore, P. Uday, V. Sundara, Effect of Cu/(Zn-Sn) ratio on the properties of co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010) 221–226
- [86] P. Uday Bhaskar, G. Suresh Babu, Y.B. Kishore Kumar, V. Sundara Raja. Growth and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films by a two-stage process, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 115 (2013) 181–188
- [87] O. Volobujeva, S. Bereznev, J. Raudoja, K. Otto, M. Pilvet, E. Mellikov, Synthesis and characterisation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films prepared via a vacuum evaporation-based route, *Thin Solid Films* 535 (2013) 48–51
- [88] Y. K. Seong, H. K. Jun, Effect of selenization on sprayed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin film solar cell, *Thin Solid Films* 547 (2013) 178–180
- [89] M. Mingming, W. Lei, Z. Peng, M. Shiding, X. Jinzhang,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films prepared by selenization of one-step electrochemically deposited Cu–Zn–Sn–Se precursors, *Applied Surface Science* 273 (2013) 613– 616
- [90] J. Iljina, O. Volobujeva, T. Raadik, N. Revathi, J. Raudoja, M. Loorits, R. Traksmaa, E. Mellikov, Selenisation of sequentially electrodeposited Cu–Zn and Sn precursor layers. *Thin Solid Films* 535 (2013) 14–17
- [91] W. Septina, S. Ikeda, A. Kyoraiseiki, T. Harada, M. Matsumura, Single-step electrodeposition of a microcrystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin film with a kesterite structure, *Electrochimica Acta* 88 (2013) 436– 442
- [92] P. K. Nair, M. T. S. Nair, V. M. García, O. L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I. T. Ayala, O. GomezDaza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, y M. E. Rincón: Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 52 (1998) 313-344

- [93] Y. Rodríguez-Lazcano, Yolanda Peña, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, Polycrystalline Thin Films of Antimony Selenide via Chemical Bath Deposition and Post Deposition Treatments, *Thin Solid Films* 493 (2005) 77-82
- [94] N. Rodriguez, M. T. S. Nair, y P. K. Nair: Structural optical and electrical properties of chemically deposited silver sulfide thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 576-585
- [95] R.S. Mane, C.D. Lokhande, Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films, *Mat. Chem. Phys.* 65 (2000) 1-31
- [96] H. Gary, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, Marcel Dekker, Inc., New York (2003)
- [97] D. L. Smith, *Thin film deposition*, Mc Graw Hill, (1995) 119-200
- [98] A. M. Chaparro, M. A. Martínez, C. Guillén, R. Bayón, M. T. Gutiérrez, J. Herrero, SnO<sub>2</sub> substrate effects on the morphology and composition of chemical bath deposited ZnSe thin films, *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 177-182
- [99] B. Pejova y A. Tanuševski, A study of photophysics, photoelectrical properties, and photoconductivity relaxation dynamics in the case of nanocrystalline tin (II) selenide thin films, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 3525-3537
- [100] B. Pejova, A. Tanusevski, e I. Grozdanov, Semiconducting thin films of zinc selenide quantum dots, *J. Solid State Chemistry* 177 (2004) 4785-4799
- [101] David Avellaneda, M. T. S. Nair, y P. K. Nair: Polymorphic tin sulfide thin films of zinc blende and orthorhombic structures by chemical deposition, *J. Electrochem. Soc.* 155 (7) (2008) D517-D525
- [102] M. T. S. Nair, C. López-Mata, O. GomezDaza, P. K. Nair, Copper tin sulfide semiconductor thin films produced by heating SnS-CuS layers deposited from chemical bath, *Semiconductor Science and Technology* 18 (2003) 755-759

- [103] Y. Rodríguez-Lazcano, M. T. S. Nair and P. K. Nair: CuSbS<sub>2</sub> thin film formed through annealing chemically deposited Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CuS thin films, *J. Crystal Growth* 223 (3) (2001) 399-406
- [104] K. Bindu, M. T. S. Nair, T. K. Das Roy, and P. K. Nair: Chemically deposited photovoltaic structure using antimony sulfide and silver antimony selenide absorber films, *Electrochemical and Solid-State Letters* 9 (2006) G195-G199
- [105] Sarah Messina, M. T. S. Nair, and P. K. Nair: Solar cells with Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> absorber films, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2503 – 2507
- [106] K. L. Chopra, S. R. Das, *Thin Film Solar Cells*, (1983) Plenum Press, New York.
- [107] Y. Rodríguez Lazcano, Películas delgadas semiconductoras de tipos n, intrínsecas, p basadas en Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> por depósito químico para aplicaciones en estructuras fotovoltaicas, Tesis doctoral, Postgrado en Ciencia y Ing. de Materiales, UNAM (2004)
- [108] R. A. Zingaro, F. C. Bennett, and G. W. Hammar, Some selenoureas, selenazolones, and selenazoles, *J. Org. Chem.* 18 (1953) 292-296
- [109] O. L. Arenas, M. T. S. Nair and P. K. Nair, Chemical bath deposition of ZnS thin films and modification by air annealing *Semicond. Sci. Technol.* 12 (1997) 1323-1330
- [110] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley and Sons, New York (1974)
- [111] C. S. Barrette, T. M. Masalski, *Structure of Metals*, McGraw Hill, New York (1966) 668
- [112] S. Gorer, A. Albu-Yaron, G. Hodes, Quantum size effects in chemically deposited, nanocrystalline lead selenide thin film, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16442
- [113] *Tablas internacionales de cristalografía, Volumen C*
- [114] B. D. Cullity S.R. Stock “*Elements of X-Ray Diffraction*” 3rd Ed. Prentice Hall (2001)
- [115] B. E. McCandless, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 865, 75 (2005)

- [116] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization* (New York: Wiley) (1990) 597
- [117] R. H. Misho y W. A. Murad, Band gap measurements in thin films of hematite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , pyrite  $\text{FeS}_2$  and troilite  $\text{FeS}$  prepared by chemical spray pyrolysis *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, 27 (1992) 335-345
- [118] L. Huang, R.A. Zingaro, E.A. Meyers, P.K. Nair, M.T.S. Nair, Control of peeling during chemical deposition of thin films of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  by surface pretreatment with functionalized silanes, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* 103 (1995) 77
- [119] P. K. Nair, P. Parmananda, M. T. S. Nair, Mathematical model simulating the growth of compound semiconductor thin films via chemical bath deposition, *Cryst. Growth* 206 (1999) 68
- [120] P. K. Nair, V. M. García, O. Gómez-Daza, M. T. S. Nair, Semicond. High thin-film yield achieved at small substrate separation in chemical bath deposition of semiconductor thin films, *Sci. Technol.* 16 (2001) 855-863
- [121] R. Mariappan, M. Ragavendar, G. Gowrisankar, Growth and characterization of  $\text{SnSe}$  thin films prepared by spray pyrolysis technique, *Chalcogenide Letters* 7 (2010) 214
- [122] A. N. Mariano and K. L. Chopra, Polymorphism in some IV-VI compounds induced by high pressure and thin-film epitaxial growth, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 282
- [123] K. J. John, B. Pradeep, E. Mathai, Tin selenide ( $\text{SnSe}$ ) thin films prepared by reactive evaporation, *J. Materials Science* 29 (1994) 1581
- [124] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (New York: Wiley), (1981) 19,78
- [125] Jenny Nelson, *The Physics of Solar Cells* (London: Imperial College Press), (2003) 214
- [126] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, A. Nestor. S. Bojarczuk, C. Jay, S. Guha, Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 21(2013)72-76.

- [127] M. Tsega, D. H. Kuo, Characterization and electrical property of the Cu-deficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  bulks at different sulfur contents, *Journal of Alloys and Compounds* 557 (2013) 142–146
- [128] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S. H. Wei, Crystal and electronic band structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights. *Applied Physics Letters* 94 (2009) 041903
- [129] C. Persson, Electronic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 053710
- [130] H. Xiancong, S. Honglie, W. Wei, W. Zhangzhong, Z. Baosen, L. Xiaoquan, The mechanical and thermo-physical properties and electronic structures of SnS and SnSe in orthorhombic structure, *Journal of Alloys and Compounds* 556 (2013) 86–93
- [131] M. F. Carolin, R. U. Alexander, H. Ceri, H. Ive, E. R. Yaroslav, N. T. Ayodhya, Formation mechanism of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  absorber layers during selenization of solution deposited metal precursors, *Journal of Alloys and Compounds* 567 (2013) 102–106
- [132] A. Wangperawong, J. S. King, S. M. Herron, B. P. Tran, K. Pangan-Okimoto, S.F. Bent, Aqueous bath process for deposition of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  photovoltaic absorbers. *Thin Solid Films* 519 (2011) 2488–2492
- [133] D. H. Kuo, J. P. Hsu, Property characterizations of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  films prepared by sputtering with single Cu–Zn–Sn target and a subsequent selenization or sulfo-selenization procedure. *Surface & Coatings Technology* 236 (2013) 166–171
- [134] W. C. Hsu, R. Ingrid, B. Carolyn, D. H. Clay, T. Glenn, T. Bobby, Y. Yang, N. Rommel, The effect of Zn excess on kesterite solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 113 (2013) 160–164
- [135] G. Qijie, M. Grayson, W. C. Yang, C. W. Bryce, A. S. Eric, W. H. Hugh, and A. Rakesh, Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals. J. 10.1021/ja108427b XXXX American Chemical Society

- [136] J. Zhou, L. You, Q. Yi, Z. Ye, One-step synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  microparticles via a facile solution route in triethylenetetramine reaction media and its characterization. *Materials Letters* 107 (2013) 225–227
- [137] S. Messina, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, Antimony sulphide thin film as an absorber in chemically deposited solar cells, *J. Phys. D* 41 (2008) 095112
- [138] S. Messina, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, Antimony Selenide Absorber Thin Films in All-Chemically Deposited Solar Cells, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) H327
- [139] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro, and E. A. Meyers, Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n type by air annealing and ion exchange reaction, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 1557
- [140] Moreno García, Harumi: Celdas solares de CdS - PbS por depósito químico, Maestría en Ingeniería (Energía – Fuentes Renovables), Facultad de Ing., UNAM ( 2007)
- [141] Messina Fernández, Sarah Ruth: Celdas solares en película delgada policristalina con calcogenuros de antimonio como absorbedor, Doctorado en Ingeniería (Energía – Fuentes Renovables), Facultad de Ing., UNAM ( 2009)
- [142] M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García, and P. K. Nair, Chemically Deposited  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  - CuS Thin Films, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2113
- [143] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 736
- [144] National Institute of Standards and Technology, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/cover.html>, last accessed Oct 2009.
- [145] G. Liu, T. Schulmeyer, J. Brötz, A. Klein, and W. Jaegermann, Interface properties and band alignment of  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$  thin film solar cells, *Thin Solid Films* 431/432 (2003) 477
- [146] A. Niemegeers, M. Burgelman, and A. De Vos, On the  $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$  conduction band discontinuity, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 843

- [147] M. A. Butler and D. S. Ginley, Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 228
- [148] H. Hotop and W. C. Lineberger, Binding Energies in Atomic Negative Ions, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 4 (1975) 539
- [149] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed., p. 61, John Wiley & Sons, New York (1996)
- [150] *Data in Science and Technology: Semiconductors Other Than Group IV Elements and III-V Compounds*, R. Poerschke and O. Madelung, Editors, p. 64, Springer-Verlag, Berlin (1992)
- [151] V. Sholin, A. J. Breeze, I. E. Anderson, Y. Sahoo, D. Reddy, and S. A. Carter, All-inorganic CdSe/PbSe nanoparticle solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 (2008) 1706
- [152] O. Savadogo and K. C. Mandal, Studies on new chemically deposited photoconducting antimony trisulphide thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 26 (1991) 117
- [153] S. Bastide, P. Hügel, C. Levy-Clement, and G. Hodes, Electrochemical Preparation of H<sub>2</sub>S and H<sub>2</sub>Se, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) D35
- [154] S. Gorer, A. Albu-Yaron, and G. Hodes, Quantum Size Effects in Chemically Deposited, Nanocrystalline Lead Selenide Films, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16442
- [155] D. Avellaneda, P. K. Nair, and M. T. S. Nair, Photovoltaic structures using chemically deposited tin sulfide thin films, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2500
- [156] A. Stephan, Non-vacuum processed next generation thin film photovoltaics: Towards marketable efficiency and production of CZTS based solar cells, *Solar Energy* 94 (2013) 37-70



## Anexo A. Semiconductores y ecuaciones básicas

Los semiconductores (SC) son materiales cuyas bandas de valencia y conducción se encuentran separadas por una "brecha" de energía, la cual es significativamente menor que en el caso de los aislantes. La cantidad de electrones disponibles a 0 K es tal que ocupan todos los niveles de la banda de valencia (BV), dejando la banda de conducción (BC) vacía. Esto significa que el nivel de Fermi se encuentra dentro de la brecha de energía ( $E_g$ ), es así que un semiconductor puro y perfecto, a 0 K, se comporta como un aislante. Con el aumento de la temperatura, algunos electrones se liberan del enlace dejando un estado de energía vacío (hueco) el cual puede ser ocupado por un electrón vecino. El movimiento de un electrón de valencia a un hueco como así también de los electrones en la banda de conducción es lo que permite generar una corriente eléctrica. Así, dependiendo de la relación entre la posición del fondo de la banda de conducción y el tope de la banda de valencia en la relación de dispersión, los semiconductores pueden dividirse en: semiconductores de brecha de energía directa o indirecta.

### A1. Densidad de electrones y de huecos

La densidad de electrones,  $n$ , y de huecos,  $p$ , en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente, están dadas por las ecuaciones (A.1 y A.3), en las que  $N_c$  y  $N_v$  son las densidades de estados efectivos en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente.

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

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right) \quad (\text{A.1})$$

donde  $N_c$  es definido para la banda de conducción por:

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{A.2})$$

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

$$p = N_v \exp \left( -\frac{E_v - E_F}{k_B T} \right) \quad (\text{A.3})$$

donde  $N_v$  es definido para la banda de valencia:

$$N_v = 2 \left( \frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{A.4})$$

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

La diferencia entre el máximo de energía en la banda de valencia y el mínimo de energía de la banda de conducción,  $E_v$  y  $E_c$ , respectivamente, corresponde al valor de la brecha de energía,  $E_g$ .

$$E_g = E_c - E_v \quad (\text{A.5})$$

De las ecuaciones para calcular la densidad de portadores de un semiconductor tipo-n y tipo-p, donde  $n_i$  es una constante característica de cada material que depende de  $E_g$ . Para un semiconductor intrínseco, sin impurezas ni defectos,  $n_i = n = p$ .

$$n \times p = N_c N_v \exp \left( \frac{-E_g}{k_B T} \right) = n_i^2 = \text{constante} \quad (\text{A.6})$$

Por lo tanto  $n_i$  queda definida de la siguiente manera:

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp \left( \frac{-E_g}{2k_B T} \right) \quad (\text{A.7})$$

## A2. Estados localizados por impurezas y vacancias

La sustitución de algunos átomos del sólido con impurezas (en ppm del dopante) introduce niveles localizados cuya energía cae dentro del gap. Los electrones en exceso de átomos donadores se ubican en estados localizados con energía,  $E_d$ , próxima al fondo de la banda de conducción. Dichos átomos pueden oxidarse, transfiriendo electrones a la banda de conducción. La presencia de estas impurezas donadoras aumenta la densidad de electrones en BC ( $n \gg n_i \gg p$ ). En estos semiconductores; de tipo-n, los portadores de carga son mayoritariamente electrones. Análogamente, las impurezas aceptoras, deficientes en electrones con respecto al material de base, generan niveles localizados vacíos de energía,  $E_a$ , próxima a  $E_v$ . Estos átomos pueden reducirse tomando electrones de la banda de valencia y aumentando la densidad de huecos (disminuye la concentración de electrones) en BV ( $p \gg p_i = n_i \gg n$ ). En estos semiconductores, de tipo-p, los portadores de carga son mayoritariamente huecos. A temperaturas relativamente altas, la mayoría de las impurezas donadoras ( $N_D$ ) y aceptoras ( $N_A$ ) están ionizadas, así que para conservar la neutralidad de carga es válida la siguiente aproximación:

$$n + N_A = p + N_D \quad (\text{A.8})$$

En un semiconductor tipo-n,  $N_D \gg N_A$  y la concentración de electrones y huecos está dada por:

$$p_n = \frac{n_i^2}{n_n} \cong \frac{n_i^2}{N_D} \quad (\text{A.9})$$

Al aplicar un campo eléctrico  $\varepsilon$  al material semiconductor se produce la circulación de una corriente debida al movimiento tanto de los electrones como de los huecos. Se define la conductividad  $\sigma$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup> de la muestra semiconductor, para un material tipo-n, se puede determinar de la siguiente manera:

$$\sigma_n = q\mu_n n_n \quad (\text{A.10})$$

donde  $\mu_n$  es la movilidad de electrones, definidas como la velocidad de arrastre promedio de los portadores por unidad de campo eléctrico,  $q$  es la carga del electrón.

La posición relativa del nivel de Fermi (potencial químico de los portadores de carga) depende de la concentración de electrones y huecos, es decir, del dopaje del semiconductor.

Para un material tipo-p el nivel de energía de Fermi es:

$$E_{Fn} = \frac{E_g}{2} + k_b T \ln \left( \frac{n_n}{n_i} \right) \quad (\text{A.11})$$

En un semiconductor tipo-p,  $N_A \gg N_D$  y la concentración de electrones y huecos está dada por:

$$n_p = \frac{n_i^2}{p_p} \cong \frac{n_i^2}{N_A} \quad (\text{A.12})$$

Para un material tipo-p, la conductividad eléctrica se puede determinar de la siguiente manera:

$$\sigma_p = q\mu_p p_p \quad (\text{A.13})$$

donde  $\mu_n$  es la movilidad de electrones, definidas como la velocidad de arrastre promedio de los portadores por unidad de campo eléctrico,  $q$  es la carga del electrón.

El nivel de energía de Fermi para el material tipo-p es:

$$E_{Fp} = \frac{E_g}{2} - k_b T \ln \left( \frac{p_p}{n_i} \right) \quad (\text{A.14})$$

### **A.3 Electronegatividad y función de trabajo**

Pauling publicó su primer artículo sobre electronegatividad en 1932. Poco después, en 1934, Mulliken publicó un método para estimar cual es la contribución de las distintas formas resonantes al híbrido. De acuerdo a la escala de Mulliken, la electronegatividad de un elemento se estima como la media aritmética de su afinidad electrónica ( $\chi$ , como medida de la tendencia de un átomo neutro a formar un anión) y su energía de ionización (EI, como medida de la dificultad para retirar un electrón, formando un catión), ambas propiedades periódicas.

$$EN = \frac{1}{2}(EI + \chi) \quad (\text{A.15})$$

Para determinar la electronegatividad de un compuesto ( $M_xN_y$ ), se obtiene el promedio geométrico de los átomos que forman el compuesto [143].

$$EN = \left[ (EN)_M^x (EN)_N^y \right]^{\frac{1}{x+y}} \quad (\text{A.16})$$

La función de trabajo de un semiconductor se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\phi = \chi + (E_g - E_F) \quad (\text{A.17})$$

donde  $\chi$  es la afinidad electrónica

$$\chi = EN - \frac{E_g}{2} \quad (\text{A.18})$$

# Anexo B. Tabla de referencias CZTSS<sup>[156]</sup>

Table 2. Synthesis methods for CZTS solar cells.

Synthesis method	Chalcogen and method of insertion	$\eta$ (%)	$I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF (%)
Spin-coating of metal-chalcogen colloids in a hydrazine solution, 540 °C thermal treatment [14, 29, 64, 130, 131]	S, Se (in the colloids)	10.1 [14]	31	517	64
	S/(S+Se) ~ 0.4	10.1 [29]	39	423	62
	S/(S+Se) ~ 0.03				
Coevaporation of metals and Se, three-stage process [73]	Se during coevaporation, 40 Å/s	9.15 [73]	37.4	377	65
Coevaporation of metals and cracked S on low-temp (150 °C substrate) followed by 5 min anneal at 570 °C at atmospheric pressure [72, 120] Coevaporation of metals followed by 540 °C with S, 5 min [94, 103]	Pure sulfur, coevaporated. Mix of coevaporated S and Se (7.5%) [121]	8.4 [72]	19.5	661	66
Monograin solar cells with S/Se gradient [74]	CZTSe monograin (~50 μm), SnS <sub>2</sub> annealing causing a 0.1–2 μm S diffusion.	7.4 [74]	18.4	720	60
Monograin cells [19, 23, 76, 132]	Se <sub>0.75</sub> , Se <sub>0.25</sub> [76]	7.3 [23]	19.9	696	58
Sequential electrodeposition [71, 133–141]	585 °C in S/N <sub>2</sub> for 12 min	7.3 [71]	22	567	58
Blade-coating of CZTS nanoparticles in hexanethiol. Best efficiency (7.2%) after light-soaking. 6.8% with Cu <sub>2</sub> ZnSn <sub>0.3</sub> Ge <sub>0.7</sub> (S <sub>0.5</sub> , Se <sub>0.5</sub> ) <sub>4</sub>	S in the colloids, Se thermal treatment (20 min 500 °C)	6.7 [142]	30.4	420	52
		6.8 [25]	21.5	640	49
Cosputtering of ZnS, SnS, Cu [13, 65]	3 h at 580 °C with H <sub>2</sub> S	6.7	17.9	610	62
Stacked deposition of ZnS (sputtering) / Cu (evaporation) / Sn (evaporation) [106]	30 min in Se atmosphere	6.0	31.5	390	49
Stacks of evaporated metals [17, 113], 6.1% with Cd buffer, 5.8 with Cd-free buffer. Variation with evaporation of ZnS, Sn, Cu [100]	Sulfurization	5.8	15.8	618	60
Open-Atmosphere Chemical Vapor Deposition (OA-CVD). Spray pyrolysis of metal-oxide precursors [143]	520–560 °C for three hours in 5 vol% H <sub>2</sub> S balanced with N <sub>2</sub> .	6.0	16.5	658	55
Coevaporation of Cu, Zn, Sn, Se [98]	Thermal treatment in the presence of Sn and S	5.4	20.0	497	54
Sol-gel: metals and sulfur in ethanol [144]	Annealing under N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S (5%) atmosphere at 530 °C for 30 min	5.1	18.9	517	53
Sputtering of Cu/ZnSn/Cu [108]	Annealing 30 min 560 °C	4.6	15.4	545	55
Metallic precursors in alcohol [99]	Thermal treatment in Se atmosphere	4.2	23.2	305	55
Metal chlorines in dimethyl sulfoxide [145]	Thiourea in solution and Se atmosphere, 500 °C	4.1	24.9	400	41
Fast coevaporation (~20 min) of Cu, Sn, ZnS [75]	Cracked sulfur during evaporation	4.1	13.0	541	60
Cosputtering of Cu, Sn, Zn [146]. Variations with Cu/Sn, Zn and Cu/Sn, ZnS [147, 148] and with Se thermal treatment [149]	S in sealed glass tube	3.7 [146]	16.5	425	53
One-step electrodeposition of metals [16, 62, 85, 104, 150–153]. One-step electrodeposition (including sulfur) [154–157]	H <sub>2</sub> S in Ar at 550 °C for the record. Other techniques includes S in Ar, H <sub>2</sub> S in Ar, S in N <sub>2</sub> , Se and H <sub>2</sub>	3.4 [62]	14.8	563	41
Reactive cosputtering of Cu, Zn, Sn in H <sub>2</sub> S/Ar [30]	50% H <sub>2</sub> S / Ar mixture at 5 mtorr	3.4	12.4	428	64
Sequential sputtering of Cu, Zn, Sn [158]	Se vapors at 500 °C for 30 min	3.2	20.7	359	43
PLD from CZTS based on sintered Cu <sub>2</sub> S, ZnS and SnS <sub>2</sub> . N <sub>2</sub> thermal treatment at 500 °C during 1 h [159–162]	S in the CZTS pellets	3.14	8.8	651	55
Sol-gel solution (metals/methoxyethanol) [91, 163]. Nanoparticles on flexible Al foil, ZnS as buffer layer [118]	H <sub>2</sub> S 3% in N <sub>2</sub>	2.23	10.2	529	42
Successive ionic layer adsorption and reaction S (SILAR) [164, 165] (measurements at 30 mW/cm <sup>2</sup> )	1.85	3.2	280	62	
Sequential e-beam evaporation of Cu, Zn, Sn [166]	S vapors for 2h at 560 °C	1.7	9.78	478	38
Reactive sputtering from Cu <sub>2</sub> ZnSn target [167, 168]	H <sub>2</sub> S plasma	1.35	9.52	0.343	41
Chemical bath deposition of SnS, ZnS, Cu ion exchange [169]	H <sub>2</sub> S at 500 °C for 2 h	0.16	2.4	210	31
Evaporation from a quaternary source [170]		0.36			