



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

CELIDAS SOLARES DE SULFURO-SELENURO DE ANTIMONIO

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

PRESENTA:
FABIOLA DE BRAY SANCHEZ

TUTOR PRINCIPAL
DR. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHAN PANKAJAKSHY, IER-UNAM
COMITÉ TUTOR
DRA. SANTHAMMA NAIR MAILEPPALLIL T., IER-UNAM
DR. JOSÉ ESCORCIA GARCÍA, CINVESTAV-IPN
M.C. JOSÉ CAMPOS ÁLVAREZ, IER-UNAM
DRA. SARAH RUTH MESSINA FERNANDEZ, UAN

TEMIXCO, MORELOS. ABRIL 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedicada
A mis padres Porfirio y Malena
A mis hermanos Alan, Ariel y Raciél
A mi pequeña Gabriela

AGRADECIMIENTOS

En la realización de este proyecto agradezco:

Al Dr. Karunakaran Nair por sus enseñanzas, dedicación y apoyo que hicieron de esta etapa la de mayor aprendizaje en mi vida.

A la Dra. Santhamma Nair por su dedicación y valiosas sugerencias en la revisión de este trabajo.

Al Dr. José Escorcía García por su apoyo en el tiempo en que estuvo en el laboratorio y por la dedicación que tuvo al revisar este trabajo.

A la Dra. Sarah Messina Fernández por la revisión de tesis.

Al M. C. José Campos Álvarez por la revisión de tesis, ayuda incondicional en la caracterización de materiales y dispositivos; y sobre todo por su amistad.

A la Dra. Patricia Altuzar y a la M. C. María Luisa Ramón por su apoyo en las mediciones de DRX.

Al Ing. Oscar Gómez Daza y al Ing. Geovanni Vázquez por asistencia técnica en el laboratorio.

A la Dra. Enue Barrios, a la Dra. Ana Rosa García, al Dr. Diego Pérez y al M. I. Jesús Capistran por su asistencia técnica en el laboratorio, por ayudarme a entender las técnicas de caracterización y por su valiosa amistad.

A mis amigos y compañeros del laboratorio que hicieron estos años más agradables Yareli, Diego, Victoria, Alberto, Lizbeth y Jorge.

A mis profesores, amigos y compañeros que tuve durante este posgrado.

A las personas que creyeron en mí (José, Maribel, Gabriela y Antonio).

Al IER-UNAM por facilitar las instalaciones y el equipo para realizar este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada CVU-Becario 663154. Al proyecto CeMIE-Sol P-35 por la beca, apoyo e infraestructura. PAPIIT-UNAM IT100814 y CONACYT-LIFYCS por apoyo e infraestructura. Al DGEP para el apoyo a la participación en congreso internacional MRS.

RESUMEN

Entre los posibles materiales que tienen aplicación en celdas solares de película delgada, los calcogenuros de antimonio ocupan un lugar deseable debido a su disponibilidad en varias partes del mundo y a su bajo costo. Las soluciones sólidas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ ofrecen una oportunidad única para diseñar materiales absorbentes para celdas solares con una brecha de energía óptica (E_g) dentro de los extremos de 1.88 eV de Sb_2S_3 y 1.1 eV de Sb_2Se_3 . Ha habido reportes recientes que muestran la estabilidad de las celdas solares usando películas ultra delgadas de Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 como capa absorbente. En este trabajo presentamos la fabricación de celdas solares de película delgada utilizando como capa absorbente soluciones sólidas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ depositadas por evaporación térmica y depósito químico.

El precipitado químico se prepara en el laboratorio a partir de una mezcla de soluciones químicas que contienen sal de antimonio, tiocetamida y selenosulfato. La estructura de la celda solar es simple y fácil de fabricar: TCO/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ /C-Ag y se mantiene estable durante largos periodos. El TCO es un recubrimiento comercial de SnO_2 dopado con flúor sobre un vidrio de 3 mm; la película delgada de CdS es de 80 nm depositada químicamente y la película delgada de calcogenuro de antimonio es obtenida por evaporación térmica y depósito químico. La película delgada de calcogenuro de antimonio tiene una E_g de 1.45-1.71 eV, un coeficiente de absorción óptico $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en la región visible y una fotoconductividad de $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Los electrodos de carbón son de pasta de grafito coloidal pintados sobre la película delgada de calcogenuro de antimonio en $0.36 - 1 \text{ cm}^2$. Después que seca la pintura, la estructura es calentada a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno a una presión de 20 Torr durante 30 min. Este proceso trae estabilidad a la estructura solar durante la operación bajo luz solar. La estructura se completa con la aplicación de pintura coloidal de Ag y su secado a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min bajo condiciones estándar la mejor celda solar presenta un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 0.552 V, J_{sc} de 19.92 mA/cm^2 y una eficiencia de conversión de energía de 4.92 %. También presentamos un esquema de niveles de energía para la heterounión y las características capacitancia – voltaje que permite evaluar el voltaje interno de la unión y la concentración de portadores de carga en la películas delgada de calcogenuros.

ABSTRACT

Among prospective thin film solar cell materials, antimony chalcogenides have a desirable place owing to their availability in many minerals spread over many parts of the world, low toxicity and low cost. Solid solutions of $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ offer a unique opportunity to design solar cell absorber materials with optical band gap within the extremes of 1.88 eV of Sb_2S_3 and 1.1 eV of Sb_2Se_3 . There have been many recent reports highlighting the stability of solar cell using extremely thin absorber films of Sb_2S_3 or Sb_2Se_3 , uncommon in other upcoming absorber thin films. In this work we present the fabrication of thin film solar cells made of $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ solid solution absorber deposited by thermal evaporation and chemical bath.

The chemical precipitate is prepared in-house from chemical solution mixture containing antimony salt, thioacetamide and selenosulfate. Typical solar cell structure is simple to make: TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ /C-Ag and it remains stable over long periods. Here the TCO is a commercial fluorine-doped SnO_2 coating on 3 mm glass; CdS is a chemically deposited thin film of 80 nm in thickness, and the antimony chalcogenide thin film produced by thermal evaporation is of 315 nm in thickness. The antimony chalcogenide thin film has an optical band gap of 1.45 eV, optical absorption coefficient of $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ in the visible region, and photoconductivity of $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Carbon electrodes defining the cell structure are of colloidal graphite paste of 0.35 cm^2 in area, painted on the antimony chalcogenide thin film. After the paint has dried, the cell structure is heated at $300 \text{ }^\circ\text{C}$ in a nitrogen ambient of 20 Torr pressure for 30 min. This process brings-in stability for the cell structure upon operation under sunlight over many hours and days. The cell structure is finished by applying colloidal silver paint and drying it at $80 \text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min. Under standard conditions, the solar cell exhibit open circuit voltage V_{oc} of 0.552 V, J_{sc} of 19.9 mA/cm^2 and conversion efficiency of 4.92%. We also present here the energy level scheme for the junction, and capacitance-voltage characteristics, which enable assessment of the built-in voltage of the junction and carrier concentration in the antimony chalcogenide film.

INTRODUCCIÓN

Tomando en consideración el costo, la disponibilidad de materia prima y la baja toxicidad, en el presente proyecto se planteó el desarrollo de celdas solares basadas en la solución sólida de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ como material absorbedor en una estructura fotovoltaica TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ /C-Ag. El trabajo está fundamentado en el desarrollo de materiales y celdas solares realizado por el grupo años atrás.

La investigación hecha en el IER-UNAM sobre semiconductores tiene el fin de desarrollar materiales que sean fácil de obtener, que tengan un bajo impacto ambiental y que sean económicamente viables para la aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

La técnica de depósito químico se seleccionó por ser una técnica sencilla; sin embargo los dispositivos obtenidos presentan una eficiencia menor a los obtenidos por otras técnicas. Se propuso utilizar la técnica de evaporación térmica empleando como polvo-fuente el precipitado obtenido como residuo en la técnica de depósito químico. Esto nos permite aprovechar casi el 100% de material.

Dentro de los objetivos de este proyecto se plantea la optimización del espesor de la capa $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ en la estructura fotovoltaica y establecer las condiciones de depósito.

El trabajo desarrollado en el proyecto de maestría se encuentra plasmado en esta tesis que consta de 4 Capítulos los cuales se describen a continuación:

En el **Capítulo 1** se presenta el estado del arte de las celdas solares de películas delgadas y la importancia del desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones en celdas solares. Se presentan una revisión de trabajos reportados sobre celdas solares de película delgada de Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 y $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ así como las perspectivas de celdas solares de calcogenuros de antimonio.

En el **Capítulo 2** se presenta el desarrollo y caracterización de los componentes de una estructura fotovoltaica: TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ /C-Ag. La mayor parte del trabajo está enfocado en el desarrollo de la película delgada de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ por dos métodos: evaporación térmica en vacío y depósito químico. Se presenta la caracterización óptica, eléctrica y estructura cristalina de las películas delgadas.

En el **Capítulo 3** se realizó una estimación del diagrama de bandas planas para una heterounión CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ perteneciendo a la estructura desarrollada en este trabajo. Se realizó el cálculo del voltaje interno de la unión, V_{bi} , y se presenta un análisis de J_L en

función del espesor de una película delgada de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$. De acuerdo con el análisis se estima una J_L máximo de 30 mA/cm^2 con una película de $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ de E_g de 1.45 eV utilizando un espesor de 800 nm .

En **Capítulo 4** se presenta la metodología para el desarrollo de celdas solares de sulfuro-selenuro de antimonio TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ /C-Ag. Se desarrollaron por depósito químico y evaporación térmica utilizando diferentes espesores de la capa absorbadora. Se presenta el comportamiento $J-V$ de las celdas obtenidas.

La tesis concluye con una discusión de las **Conclusiones generales** y algunas sugerencias sobre **Trabajos futuros** con los cuales se podría mejorar el desempeño de las celdas solares de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$.

Publicación de resultados: Parte de los resultados que contiene esta tesis se encuentran presentados en congresos internacionales y artículo en revista.

Artículo:

Simple solar cells of 3.5% efficiency with antimony sulfide-selenide thin films (2016): Diego Pérez-Martínez, José Diego Gonzaga-Sánchez, Fabiola De Bray-Sánchez, Geovanni Vázquez-García, José Escorcía-García, M. T. S. Nair, and P. K. Nair *Phys. Status Solidi RRL* 10, No. 5, 388–396

Participación en congresos:

Fabiola De Bray Sanchez, José Campos Álvarez, Oscar GomezDaza, M. T. Santhamma Nair, P.Karunakaran Nair, **Perspectives on Antimony Sulfide-Selenide Thin Film Solar Cells**, MRS Spring Meeting, Phoenix, 17-21 April 2017.

Geovanni Vazquez-Garcia, Fabiola De Bray-Sanchez, Jose Diego Gonzaga-Sanchez, Diego Pérez Martínez, M. T. S. Nair, P. K. Nair, **Toward Improving the Prospects of Antimony Chalcogenide Solar Cell**, MRS Fall Meeting, Boston, 2016.

Fabiola De Bray Sanchez, José Escorcía-García, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, U.S.A. **Antimony sulfide-selenide thin films solar cells by chemical deposition and thermal evaporation**, MRS fall meeting, Boston, 2015.

Diego Pérez Martínez, Fabiola De Bray Sanchez, José Escorcía-García, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, **Progress in chemical deposition antimony sulfide-selenide thin films solar cells**, MRS spring meeting and exhibit, San Francisco, 2015.

INDICE

Capítulo 1 Antecedentes	1
1.1 Introducción	1
1.2 Estado del arte de las celdas solares de película delgada.....	3
1.2.1 Celdas solares emergentes	4
1.2.2 Celdas solares de CdTe.....	4
1.2.3 Celdas solares de CIGS.....	6
1.2.4 Celdas solares de calcogenuros de antimonio.....	8
1.1 Perspectivas del presente trabajo	11
Capítulo 2 Desarrollo y caracterización de componentes de la estructura fotovoltaica (TCO/CdS/Sb₂S_xSe_{3-x} /C-Ag)	12
2.1 Contactos.....	12
2.1.1 Óxido conductor transparente FTO (SnO ₂ :F).....	12
2.1.2 Contacto de grafito	15
2.2 Películas delgadas de CdS por depósito químico como capa ventana	15
2.2.1 Depósito de película delgada de CdS.....	15
2.2.2 Caracterización estructural de película delgada de CdS	17
2.2.3 Caracterización óptica de película delgada de CdS	18
2.2.4 Caracterización eléctrica de película delgada de CdS	20
2.3 Película delgada de Sb ₂ S _x Se _{3-x} como capa absorbadora	23
2.3.1 Depósito químico de película delgada de Sb ₂ S _x Se _{3-x}	23
a) Caracterización estructural	27
b) Caracterización óptica	32
c) Caracterización eléctrica.....	33

2.3.5 Depósito de película delgada de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ por evaporación térmica en vacío	34
a) Caracterización estructural	36
b) Caracterización óptica	38
c) Caracterización eléctrica.....	44
2.4 Conclusiones	46
Capítulo 3 Análisis de una heterounión CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$.....	47
3.1 Cálculo del voltaje interno de una heterounión CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$	47
3.2 Diagrama de bandas planas.....	51
2.3 Densidad de corriente foto-generada.	52
2.4 Conclusiones	55
Capítulo 4 Celdas Solares de $Sb_2S_xSe_{3-x}$.....	56
4.1 Metodología de preparación de las celdas solares	56
4.2 Celdas solares de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ por depósito químico	58
4.3 Celdas solares de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ por evaporación térmica en vacío.....	60
4.3.1 Variación del espesor de la capa absorbadora: $Sb_2S_xSe_{3-x}$...	62
4.3.2 Variación del espesor de la capa ventana en una celda solar	65
4.4 Conclusiones	71
Conclusiones y Trabajo a futuro	73
Referencias	75
Anexo 1	82

Lista de figuras

Figura 1.1 Tecnología fotovoltaica	3
Figura 2.1 Espectro T y R de sustratos TEC-15 y TEC-8; la región sombreada es específicamente la región de espectro lo que aprovecha la capa absorbidora de $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ en el dispositivo fotovoltaico	13
Figura 2.2 Absorción óptica de los sustratos TEC-15 y TEC-8	14
Figura 2.3 Patrón de DRX de películas delgadas de CdS en haz rasante ($\delta = 0.5^\circ$).....	17
Figura 2.4 α vs $(h\nu)$ y análisis de E_g en transición directa permitida para películas de CdS con espesor de 80 nm.....	19
Figura 2.5 α vs $(h\nu)$ y análisis de E_g en transición directa permitida para películas de CdS con espesor de 120 nm.....	20
Figura 2.6 Foto respuesta de películas delgadas de CdS con un espesor de 80 nm sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico.....	21
Figura 2.7 Foto respuesta de películas delgadas de CdS con un espesor de 120 nm sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico.....	21
Figura 2.8 Patrón DRX en haz rasante ($\delta = 0.5^\circ$) de películas delgadas $Sb_2S_xSe_{3-x}$ que forman la estructura de la celda solar: FTO/CdS / $Sb_2S_xSe_{3-x}$	27
Figura 2.9 Patrón DRX en haz rasante $\delta = 0.5^\circ$ y $\delta = 1^\circ$ de películas delgadas $Sb_2S_xSe_{3-x}$ preparadas por depósito químico con un tratamiento térmico pos-depósito a 300 oC a una presión de 20 Torr.....	28
Figura 2.10 (a) Espectro óptico T , R y $(T+R)$ de una película delgada de $Sb_2S_{2.2}Se_{0.8}$ con espesor de 130 nm. (b) α vs $(h\nu)$ y análisis de E_g en transición directa prohibida.	32
Figura 2.11 Foto respuesta de película delgada de $Sb_2S_{2.2}Se_{0.8}$ obtenida por depósito químico	33
Figura 2.12 Representación esquemática de los componentes de la evaporadora térmica	34
Figura 2.13 Patrones DRX en haz rasante $\delta = 1^\circ$ de películas delgadas $Sb_2S_xSe_{3-x}$ depositadas por evaporación térmica formando la capa superior de la celda solar.	36
Figura 2.14 Patrón DRX en haz rasante $\delta = 1^\circ$ de películas delgada $Sb_2S_xSe_{3-x}$ depositada por evaporación térmica.....	38

Figura 2.15 Espectro de T(%), R(%) y T+R (%) para las muestras de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ con espesores de: a) 110 nm, b) 175 nm , c)235 nm y d) 315 nm depositadas por evaporación térmica en vacío	39
Figura 2.16 Grafica de α vs $(h\nu)$ para las películas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ depositadas por evaporación térmica	40
Figura 2.17 Grafica $(\alpha h\nu)^{2/3}$ vs. $h\nu$ para las películas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ depositadas por evaporación térmica	41
Figura 2.18 Esquema del sistema para el modelo Swanepoel [62].....	42
Figura 2.19 Espectro de T (%) dividido en tres regiones respecto a α de una película de $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$	42
Figura 2.20 Comportamiento n y k en función de λ para la región de baja y media absorción.....	43
Figura 2.21 ϵ_s/ϵ_0 vs λ (nm) para $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$	43
Figura 2.22 Foto respuesta de películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ obtenidas por evaporación térmica: a) $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ (110 nm), b) $Sb_2S_{1.7}Se_{1.3}$ (175 nm), c) $Sb_2S_{1.5}Se_{1.5}$ (235 nm) y d) $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ (315 nm).	44
Figura 2.23 Esquema Capacitor de placas paralelas para medición de capacitancia... 45	45
Figura 3.1 Diagrama de bandas planas para de TEC-15/CdS/ $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ /C	51
Figura 3.2 Diagrama de niveles de energía de la unión CdS/ $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$	52
Figura 3.3 Distribución espectral de la densidad de flujo de fotones (N_{ph}) en función de longitud de onda (λ) para la radiación solar AM 1.5.	53
Figura 3.4. Máxima densidad de corriente foto-generada (J_L) en una celda solar en función de la brecha de energía óptica (E_g), evaluada en este trabajo para un espectro de radiación solar AM 1.5 de 1000 W/m ²	54
Figura 3.5 Densidad de corriente foto-generada (J_L) en función del espesor (d) para una película de solución solida de $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ con $E_g = 1.45$ eV.....	55
Figura 4.1 Secuencia de depósito de materiales para una celda solar con estructura TCO/CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$ /C-Ag.....	56
Figura 4.2 Proceso de obtención de película delgada y polvo que se utiliza como fuente de $Sb_2S_xSe_{3-x}$	57

Figura 4.3 Esquema de la estructura de celda solar TCO/CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$ /C-Ag 58

Figura 4.4 Curva $J-V$ de celdas solares con $Sb_2S_{1.94}Se_{1.04}$ obtenido por depósito químico. La estructura es TCO/CdS/ $Sb_2S_{1.94}Se_{1.04}$ /C-Ag. 59

Figura 4.5a) Diagrama de electrodo aislado con ácido sulfúrico y rodeado por plata; b) flujo de electrones hacia el punto de medición 60

Figura 4.6. Curva $J-V$ de celdas solares con $Sb_2S_{2.1}Se_{0.8}$ (110nm) obtenido por evaporación térmica. La estructura es: TCO/CdS/ $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ /C-Ag. A¹ en oscuridad; A bajo iluminación (tungsteno-halógeno; 1000 W/m²)...... 62

Figura 4.7 Curva $J-V$ de celdas solares con $Sb_2S_{1.7}Se_{1.3}$ (175 nm) obtenidas por evaporación térmica. La celda solar es: TCO/CdS/ $Sb_2S_{1.7}Se_{1.3}$ /C-Ag en un área de 0.36 cm². B¹ en oscuridad; B bajo iluminación (tungsteno-halógeno; 1000 W/m²)...... 63

Figura 4.8 Curva $J-V$ en luz (C) y oscuridad (C¹) de celdas solares con $Sb_2S_{1.5}Se_{1.5}$ obtenido por evaporación térmica. La estructura es TCO/CdS/ $Sb_2S_{1.5}Se_{1.5}$ /C-Ag en un área de 0.36 cm². 64

Figura 4.9 Curva $J-V$ en luz de celdas solares obtenidas por evaporación térmica. Las estructuras son: TCO/CdS/ $Sb_2S_{1.5}Se_{1.5}$ (235 nm)/C-Ag y TCO/CdS/ $Sb_2S_{1.7}Se_{1.3}$ (175 nm)/C-Ag en un área 1cm² y 0.36 cm². 65

Figura 4.10 Curva $J-V$ en luz (D , E) y oscuridad ((D¹ , E¹) de celdas solares con $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ obtenidas por evaporación térmica. La estructura es TCO/CdS/ $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ (315 nm) /C-Ag en un área de 0.36 cm². La curva D pertenece a una estructura TCO/CdS(80 nm)/ $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ (315 nm) /C-Ag y la curva E a TCO/CdS(120 nm)/ $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ (315 nm) /C-Ag 66

Figura 4.11 Curva $J-V$ en luz y oscuridad de celdas solares con $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ obtenidas por evaporación térmica. La estructura es TCO/CdS/ $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ (315 nm) /C-Ag en un área de 1 cm². La curva D2 a TCO/CdS(120 nm)/ $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ (315 nm) /C-Ag y la curva E2 pertenece a una estructura TCO/CdS(80 nm)/ $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ (315 nm) /C-Ag..... 67

Figura 4.12 Transmitancia óptica de las películas delgadas que conforman la estructura fotovoltaica TCO/CdS(80 nm)/ $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ (315 nm) /C-Ag. 68

Figura 4.13 Comparativo de EQE para dos celdas solares de $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ (315 nm) que tiene difieren en el espesor de la ventana de CdS 80 nm (E2) y 120 nm (D3). 69

Figura 4.14 Flujo de fotones N_{ph} vs λ . La parte sombreada representa la cantidad de fotones aprovechada por la celdas solar TCO/CdS(120 nm)/ $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ (315 nm)/C-Ag.. 70

Figura 4.15 Comportamiento de $1/C^2$ vs V para una celda solar de TCO/CdS(120 nm)/ $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ (315 nm)/C-Ag. 71

Lista de Tablas

Tabla 2.1 Composición del baño químico de CdS.....	16
Tabla 2.2 Composición del baño químico para el depósito de $Sb_2S_xSe_{3-x}$	24
Tabla 2.3 Concentración atómica de S, Se y Sb para precipitado de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ a diferentes tiempos de depósito.....	26
Tabla 2.4 Parámetros de la red cristalina de las películas delgadas $Sb_2S_xSe_{3-x}$ que forman la estructura de la celda : FTO/CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$	29
Tabla 2.5 Contenido de S de las películas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ calculado a partir de las distancias interplanares (d)	30
Tabla 2.6 Cálculo de profundidad de muestreo (<i>SD</i>) para una película delgada de $Sb_2S_{2.2}Se_{0.8}$	31
Tabla 2.7 Punto de fusión de Sb_2S_3 y Sb_2Se_3	35
Tabla 2.8 Variación de espesor y composición química de las películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ según la cantidad de precipitado evaporado	37
Tabla 2.9 Resumen de propiedades de películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$	45
Tabla 3.1 Cálculo de <i>EN</i> y χ para el $Sb_2S_{1.5}Se_{1.5}$ y $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$	48
Tabla 3.2 Evaluación de la función de trabajo y el nivel de fermi para $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$	50
Tabla 3.3 Evaluación de la función de trabajo y el nivel de fermi para CdS	50
Tabla 4.1 Evolución de características eléctricas de la celda solar de $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ con tratamiento térmico y colocación de electrodos de plata.....	61
Tabla 4.2. Parámetros de celdas solares: Resistencia en serie(r_s), resistencia en paralelo (r_p) factor de llenado (<i>FF</i>), J_{sc} [mA/cm ²], V_{oc} [V], eficiencia de conversión de energía (η) normalizada para AM 1.5 para TCO/CdS/ $Sb_2S_{1.5}Se_{1.5}$ /C-Ag y TCO/CdS/ $Sb_2S_{1.7}Se_{1.3}$ /C-Ag en un área de 0.35 cm ² y 1cm ²	64
Tabla 4.3 Parámetros de celdas solares: factor de llenado (<i>FF</i>), J_{sc} [mA/cm ²], V_{oc} [V], eficiencia de conversión de energía (η) normalizada para un espectro solar AM 1.5 de 1000 W/m ² para TCO/CdS/ $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ (315 nm) /C-Ag en un área de 0.35 cm ² y 1 cm ²	67

Nomenclatura

α	Coefficiente de absorción óptica
X	Afinidad electrónica de un semiconductor
Φ	Función de trabajo
δ	Angulo haz rasante para XRD
ϵ_s	Permitividad del medio
λ	Longitud de onda
η	Eficiencia de conversión de energía eléctrica
μ	Movilidad de los portadores de carga
ρ	Resistividad eléctrica
σ	Conductividad eléctrica
σ_{dark}	Conductividad eléctrica en oscuridad de un semiconductor
σ_{light}	Conductividad eléctrica en luz de un semiconductor
A	Área (es utilizada para referirse al Área de un electrodo)
AE	Afinidad electrónica
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
C	Capacitancia
D	Diámetro de cristal
d	Espesor de una película delgada
DRX	Patrón de difracción de rayos-X
E_g	Brecha de energía
EI	Energía de ionización
EN	Electronegatividad
EQE	Eficiencia cuántica externa
E_F	Energía de Fermi
FF	Factor de forma (llenado) de una celda solar
J_L	Densidad de corriente fotogenerada
J_0	Densidad de corriente de saturación a polarización inversa
J_{sc}	Densidad de corriente de corto circuito de una celda solar

K_{ps}	Producto de solubilidad
n_i	Densidad de portadores de carga de un semiconductor intrínseco
n_n	Densidad de portadores de carga mayoritarios de un semiconductor tipo-n (electrones)
p_p	Densidad de portadores de carga mayoritarios de un semiconductor tipo-p (huecos)
R	Reflectancia óptica de una película delgada.
r_p	Resistencia específica en paralelo de una celda solar
r_s	Resistencia específica en serie de una celda solar
R_{\square}	Resistencia de cuadro
T	Transmitancia óptica de una película delgada
V_{bi}	Voltaje interno de una unión p-n o de celda solar
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto de una celda solar

Capítulo 1

ANTECEDENTES

En este capítulo se presenta el estado del arte de las celdas solares de películas delgadas y la importancia del desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones en celdas solares. Se presentan las perspectivas de celdas solares de calcogenuros de antimonio.

1.1 Introducción

La transición energética de combustibles fósiles a energías renovables está en curso. Sin embargo, es lento y difícil debido al gigantesco sistema energético que tenemos. Los objetivos de des-carbonización han desencadenado la expansión del sector fotovoltaico.

En 2015 se instaló más de 50 GW de módulos fotovoltaicos haciendo una capacidad total mundial de generación de energía solar fotovoltaica de 231 GW a finales de año, un incremento del 28.1% frente a finales de 2014 [1].

Los mayores incrementos en 2015 se registraron en la región de Asia y el Pacífico; China añadió 15.2 GW y Japón 12 GW. En conjunto, éstos representan más de la mitad del crecimiento de la capacidad solar global. Los E.U.A. están en tercer lugar con una instalación de 7.3 GW. En total China tiene una capacidad instalada de 43.5 GW, seguido por Alemania con 39.7 GW y Japón con 35.4 GW. Los E.U.A. tiene una capacidad instalada de 25.6 GW, superando a Italia con 18.9 GW [1].

Para alcanzar una producción de energía significativa mediante la generación fotovoltaica se han tocado varios puntos. Uno de los más importantes es que los materiales utilizados para la conversión de energía solar deben ser razonablemente abundantes en la corteza terrestre; no deben ser demasiado costosos; ser de un bajo impacto ambiental en todo el ciclo de vida; y deben ser estables durante muchos años bajo radiación solar.

El mercado actual de tecnologías fotovoltaicas de película delgada está regido por dispositivos que consisten de materiales claves relativamente escasos, así como los precios estimados a futuro resultan una barrera para la expansión del mercado y la reducción de costos.

La falta de disponibilidad del indio, telurio y galio ponen en riesgo las tecnologías que hacen uso de ellos, es decir, los módulos de telurio de cadmio (CdTe) y sulfuro/selenuro de cobre indio galio (CIGS) [2], aun que han llegado a ser consideradas como tecnologías maduras.

Los elementos mencionados aquí no se extraen como tal, pero actualmente se obtienen como subproductos de los principales industrias de metales: aluminio, cobre, hierro, níquel, estaño y zinc. Se obtiene galio a partir de bauxita; selenio y telurio a partir de minerales de cobre, germanio; y de indio a partir de mineral de zinc.

Se estima que en el año 2010 fueron destinados 3 toneladas de galio, 6 toneladas de germanio, 57 toneladas de indio, 325 toneladas de selenio, y 124 toneladas de telurio para la industria fotovoltaica de película delgada. Sin embargo, dichos elementos también son claves en el campo de semiconductores en circuitos impresos, detectores, fibras ópticas, etc [3]. La oferta de galio, indio y telurio hasta 2012 no permitiría un despliegue de la tecnología fotovoltaica de película delgada [2]. Los precios de mercado de dichos materiales podrían fluctuar con los desequilibrios de la oferta y la demanda, tal es el caso del telurio que del 2004 al 2013 han registrado tres picos importantes en sus precios. El primero de ellos a mediados de 2005 se atribuye a la emergente demanda de refrigeradores termoeléctricos y para la energía solar; en el segundo de ellos se atribuye a que la producción de módulos de la compañía First Solar se duplico o triplicado durante este período, con más de 500 MW de módulos FV de CdTe producido en 2008, lo que requirió 50-100 toneladas de Te; y el tercer pico a mediados de 2011 se atribuye a que empresas como General Electric, abundan Solar y Calyxo anuncian aumentar rápidamente la producción de módulos de CdTe de película delgada [4]. Las fluctuaciones de los precios de mercado que aquí se presenta son un ejemplo de lo que puede enfrentar cualquier tecnología que haga uso de materiales escasos.

Un punto clave para asegurar el despliegue de la energía fotovoltaica de película delgada, es el desarrollo de tecnología basada en materiales abundantes en la corteza terrestre como lo son antimonio, estaño, zinc, etc.

El antimonio es un material abundante en la corteza terrestre con una abundancia de 0.2 ppm [5] que es mayor a la de telurio que es de aproximadamente 0.36-5 ppb [6]. Los precios del antimonio en el segundo trimestre de 2015 fueron de US\$9.73/kg. Los recursos mundiales identificados de antimonio están en Australia, Bolivia, China, México, Rusia, Sudáfrica y Tayikistán [7].

1.2 Estado del arte de las celdas solares de película delgada

La creación del primer dispositivo basado en el efecto fotovoltaico fue presentado por Charles Fritt en 1883 quien realizó la primera celda basada en un oblea de selenio la cual alcanzó una eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica (η) de 0.8% [8]. Sin embargo, fue hasta 1954 cuando dio inicio la evolución de las tecnologías fotovoltaicas cuando los Laboratorios Bell presentan el primer dispositivo basado en silicio con η de 6%, que más tarde se utilizarían para aplicaciones espaciales [9]. Desde entonces la tecnología fotovoltaica cobró interés e inició el desarrollo e investigación de estos dispositivos.

En la Figura 1.1 se observa el progreso de los dispositivos fotovoltaicos desde su descubrimiento hasta la fecha [10].

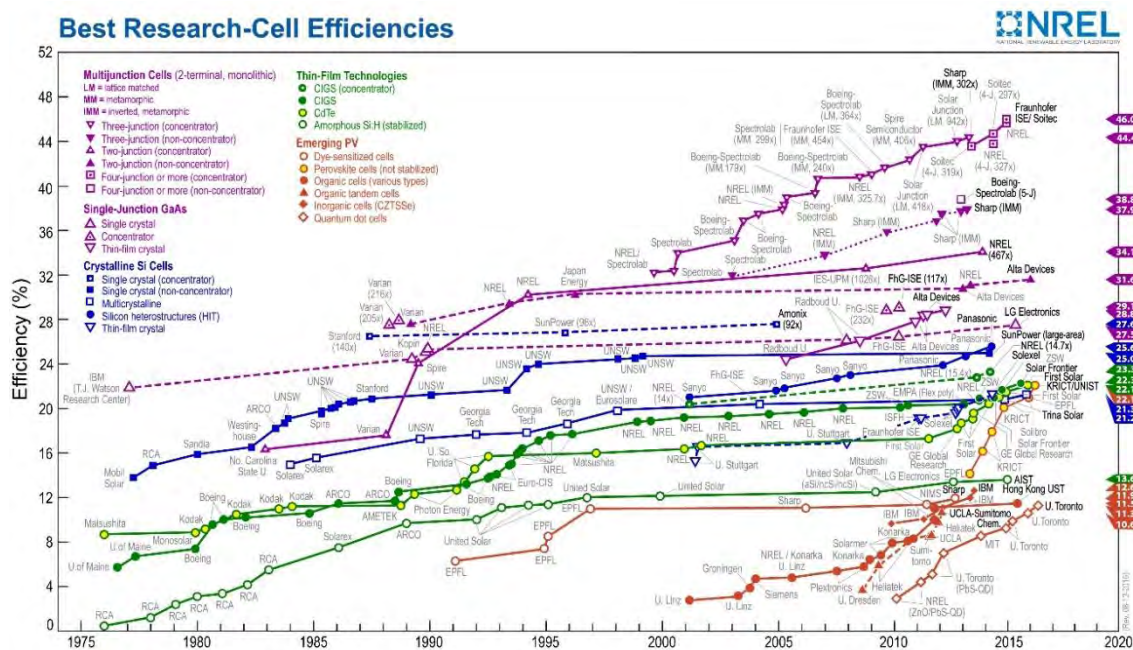


Figura 1.1 Tecnología fotovoltaica, (1975-2016) [10]

La necesidad de crear tecnología fotovoltaica eficiente y de bajo costo ha dado un impulso al desarrollo de nuevas tecnologías. La tecnología de celdas solares de película delgada ha sido una industria creciente desde su descubrimiento hace más de 30 años. Desde las tecnologías muy bien establecidas como son las de CdTe y CIGS hasta tecnologías emergentes han demostrado ser una opción competitiva en cuanto a eficiencia; sin embargo, la comercialización de dispositivos requiere puntos importantes:

- Una buena estabilidad de los dispositivos y módulos bajo radiación solar al aire libre.
- Tecnología basada en materiales abundantes y de baja toxicidad.

1.2.1 Celdas solares emergentes

Las celdas solares basadas en la estructura cristalina perovskita han atraído la atención debido a la gran evolución que han obtenido en cuanto a eficiencia se refiere, pues en poco tiempo han alcanzado 20%. Sin embargo, existen diferentes problemas que hacen incierto el futuro de estos dispositivos como son la estabilidad y el uso de materiales tóxicos [11].

El principal material utilizado en estos dispositivos es yoduro de plomo metilamonio $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) que por su contenido de plomo resulta tener un impacto ambiental en su ciclo de vida. Para ello se han investigado otros materiales sustituyendo el Pb por Sn, sin embargo, la eficiencia de estos dispositivos es aún muy baja. Un gran problema al que se enfrentan los dispositivos basados en materiales de estructura perovskita es la inestabilidad y la degradación tras la exposición a la humedad, el calor y la luz [11].

Otro tipo de celdas solares ampliamente estudiadas son las sensibilizadas con tinte que han alcanzado η de 12% . A pesar de que ya existen empresas dedicadas a la producción de módulos de este tipo como DYESOL, aún existe desafíos para esta tecnología. Principalmente en la producción de módulos existen aspectos no resueltos como la protección de las interconexiones metálicas que pueden ser corroídas por el electrolito, inter-difusiones del electrolito y fugas son aun retos de fabricación que deben resolver [11]. También se han identificado ciertos mecanismos de degradación para este tipo de celdas como son la degradación térmica, la foto-degradación, la penetración de humedad, la fuga de electrolito, etc. [11].

1.2.2 Celdas solares de CdTe

Las celdas solares de CdTe tienen más de 30 años de existencia. El primer reporte de una celda con este material fue del tipo n-CdTe/p-Cu₂Te mostrada por un laboratorio de investigación de General Electric en 1963. Dicha celda tenía η de 6%. Sin embargo, la inestabilidad del dispositivo causada por la difusión del Cu llevo a la búsqueda de nuevos materiales [12].

En 1972, Bonnet y Rabenhortst presentaron una celda solar de heterounión p-CdTe/n-CdS la cual tenía η de 6%. El CdTe fue depositado por transporte de vapor. Esta celda fue de tipo sustrato, teniendo un espesor de CdTe de 10 μm [12].

Unos años después en 1982, Tyan y Pérez-Albuerne reportaron una eficiencia de 10% utilizando la técnica de sublimación por espacio cercano (CSS) para depósito de película delgada. La capa absorbidora de CdTe tenía 4 μm de espesor y la capa ventana de CdS de 0.1 μm depositada sobre In_2O_3 [13].

En 1993, C. Ferekides reportó una celda solar de η de 15.8% que consistía en CdS preparado por depósito químico con un espesor de 50 a 120 nm. Para la película de CdTe se utilizó la técnica de sublimación en espacio cercano, obteniendo un espesor de la película de 4-8 μm . Como contacto transparente se utilizó una película de SnO_2 . En este caso la temperatura de sustrato juega un papel importante en la formación de una interfaz $\text{Cd}_x\text{S}_{1-x}\text{Te}$. [14]

En 2004, X. Wu reportó una celda solar de η de 16.1% desarrollada en NREL. El dispositivo se mejoró al utilizar una nueva estructura que consistía en CTO/ZTO/CdS/CdTe logrando con esto un factor de llenado (FF) de 0.77, una densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) de cerca de 26 mA/cm^2 y un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 0.845 V [15]. En esta celda se reemplazó el óxido conductor transparente (TCO) de estaño (SnO_2) por estanato de cadmio (Cd_2SnO_4). La película de Cd_2SnO_4 tiene una resistividad eléctrica (ρ) de $1.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, que es de dos a seis veces menor que el SnO_2 , y una transmitancia óptica (T) de 90% en la región visible del espectro solar. Una característica importante de esta película es que presenta una mejor adherencia en las celdas solares de las capas de CdS/CdTe en comparación con el SnO_2 . Posteriormente, se integró una capa buffer de estanato de zinc (Zn_2SnO_4 o ZTO); esto para reducir la probabilidad de una unión entre TCO/CdTe, causado por la reducción de espesor del CdS, y a su vez en la reducción de resistencia específica en paralelo (r_p). Al sustituir el TCO por CTO/ZTO en la estructura trajo como consecuencia una disminución de resistencia específica en serie (r_s) de 1 $\Omega \text{ cm}^2$ y la mejora del FF , alcanzando valores mayores a 0.77 y un factor de idealidad (n) de 1.6 a 2.

La absorción óptica del TCO es una de las razones de pérdidas de J_{sc} . Al sustituir este componente por Cd_2SnO_4 , con mayor transmitancia y menor absorción óptica que el SnO_2 , las pérdidas de J_{sc} en el dispositivo se redujeron. Las pérdidas de J_{sc} están relacionadas con la absorción óptica del CdS con un E_g de 2.4 eV. La reducción de espesor del CdS es una solución a este problema; sin embargo, puede causar reducción en el V_{oc} y en el FF .

El uso de un CdS poli-cristalino y CdTe poli-cristalino genera un desajuste de redes cristalinas de aproximadamente 10%, lo que provoca una alta densidad de defectos en la región de unión. Para resolver estos problemas se implementó una nueva capa ventana que es CdS nanocristalino oxigenado (nano-CdS:O). Dicha capa presenta una E_g de 2.5 eV a

3.1 eV. El nano-CdS:O suprime significativamente la interdifusión de Te proveniente del CdTe a la película de CdS y la formación de $\text{CdS}_{1-y}\text{Te}_y$ es restringida.

Asimismo, se requiere someter las celdas a un tratamiento con CdCl_2 el cual es de suma importancia pues con éste ofrece varios beneficios sustanciales, tales como: el aumento de tamaño de grano, la reducción de desajuste de redes entre las capas de CdS y CdTe, etc. Una de las desventajas de esta técnica es que en exceso de CdCl_2 puede afectar la adhesión de las películas así como el rendimiento del dispositivo.

Actualmente la η más alta para dispositivos de CdTe a nivel laboratorio es de 22.1% y en módulos de 18.6 % ambas reportadas por la compañía First Solar [16].

1.2.3 Celdas solares de CIGS

La familia de los compuestos de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ de estructura cristalina chalcopirita tienen diferente E_g que van desde 1.04 eV (CuInSe_2), 1.54 eV (CuInS_2) a 1.68 eV para CuGaSe_2 . Esto debido a que el E_g de estos compuestos puede ser manipulado con el hecho de sustituir parcialmente In con Ga y Se con S, y por lo tanto, cubre la mayor parte del espectro visible. Todos estos compuestos tienen una E_g directa, que los hace adecuados para una eficaz absorción óptica en películas delgadas de espesores de 250 nm en estructuras fotovoltaicas.

El primer reporte de una celda solar a base de estos materiales fue en 1974. La celda consistía de una heterounión de p-CuInSe₂ (CISe)/n-CdS [17]. Después en 1975 Wagner y Kasper desarrollaron una celda solar con la misma heterounión que alcanzaba η de 12% [18]. En 1987 Arco Solar logró un récord de eficiencia para una celda solar de película delgada con 14.1% [10]. Fueron necesarios diez años, antes de Arco Solar, en ese momento Siemens Solar Industries (ahora Shell Solar), para que entrara en la etapa de producción de éste tipo de celdas solares. En 1998, se comercializaron los primeros módulos solares de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ conocido como CIGS[19].

Los métodos que dominan la investigación y la producción de este tipo de celdas son: co-evaporación de elementos, utilizado por primera vez en 1981 por Mickelson y Chen quienes desarrollaron una celda solar de η de 10% basada en el uso de CuInSe_2 [20]. En 1989 Basol y Kapur, implementaron el método de sulfuración/selenización. La técnica consistía en dos etapas: en la primera de ellas se depositaba Cu e In metálico sobre un sustrato utilizando el método de evaporación por haz de electrones. Posteriormente se realizaba una selenización en una atmosfera de H_2Se [21]. Además de selenización y co-evaporación, se han estudiado otros métodos de depósito, ya sea para obtener películas con

muy alta calidad o para reducir el costo de la deposición de la película en áreas grandes. Tal es el caso de electrodeposición, crecimiento epitaxial, etc.

La configuración sustrato es en la que comúnmente se reportan eficiencias altas. El molibdeno (Mo) es el metal más común que se utiliza como contacto trasero para las celdas solares de CIGS tipo sustrato. El Mo surgió como la elección predominante para contacto trasero, debido a su relativa estabilidad a la temperatura de procesamiento, resistencia a la aleación con Cu e In, y su baja resistencia de contacto a CIGS. El valor típico de resistividad eléctrica del Mo es $5 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$.

Las celdas solares de CIGS tienen una eficiencia alta debido a ciertas innovaciones tecnológicas importantes que se han implementado como son:

- La sustitución parcial de In por Ga [22], ya que los primeros absorbedores consistían solo en CuInSe_2 es una mejora notable que ha aumentado la E_g de 1.04 eV a 1.1-1.2 eV.
- En 1986 se propuso sustituir la capa de CdS que tenía E_g de 2.4 eV por un CdS más delgado de aproximadamente 50 nm de espesor y una capa ventana de ZnO. Esto aumentó la corriente de la celda mediante el aumento de la respuesta de longitud de onda corta (azul).
- Se reemplazó el vidrio de borosilicato o de cerámica por vidrio de sódico-cálcico. Inicialmente, este cambio se hizo para reducir costos del vidrio. Sin embargo, pronto se hizo evidente un aumento en el rendimiento del dispositivo [23]. El sodio procedente del sustrato se difunde a través del molibdeno y se incorpora en la capa de absorbidora de CIGS. Los efectos del Na sobre esta es mejorar la conductividad tipo-p con un aumento de portadores de carga y la pasivación de defectos que se ve evidenciado en un mejoramiento del FF y V_{oc} de la celda.

Actualmente se realizan tratamientos pos-depósito con diferentes elementos alcalinos para modificar sus propiedades eléctricas, mientras el Na es más eficaz en el aumento de concentración de huecos en el CIGS. Sin la adición de metales alcalinos la concentración típica de huecos es de 10^{14} cm^{-3} y con un tratamiento pos-depósito con Na la concentración aumenta aproximadamente dos órdenes más. Otros elementos como el K mejora la calidad de la unión n-p, reduciendo las recombinaciones en la interfaz CdS/CIGS [24].

Actualmente la mayor eficiencia para este tipo de celda solar de CIGS es de 22.6% reportado por el centro alemán de investigación ZSW (*Zentrum für Sonnenenergie- und Forschung Wasserstoff-Baden-Württemberg*). Es una celda en configuración sustrato en la

cual se emplea un tratamiento alcalino pos-depósito en el que se introducen elementos alcalinos pesados como el rubidio y cesio [25].

1.2.4 Celdas solares de calcogenuro de antimonio

Los materiales de película delgada como son Sb_2Se_3 , SnS , FeS_2 , CuSbS_2 y CuSbSe_2 son estudiados debido a que han llegado a ser un prospecto para aplicaciones en celdas solares flexibles y de bajo costo. Entre ellos, las celdas solares basadas en Sb_2Se_3 , Sb_2S_3 y $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ poseen una perspectiva viable debido a sus características ópticas como son E_g , alto coeficiente de absorción óptico (α), excelentes propiedades electrónicas, baja toxicidad, bajo costo y la abundancia en la corteza terrestre.

El reciente progreso en celdas solares de este tipo de materiales y el desarrollo de procesos de depósito relativamente sencillos y de bajo costo ha llevado a ser una tecnología prometedora para la industria fotovoltaica.

Celdas solares de Sb_2Se_3

El Sb_2Se_3 es un compuesto inorgánico que existe en la naturaleza en forma de “antimonelite”. Tiene una estructura cristalina ortorrómbica con parámetros de red $a = 1.159$ nm, $b = 1.174$ nm, $c = 0.395$ nm y un volumen de celda de 0.515 nm³ [26]. El punto de fusión de este material es de 885 K, posee una E_g directa de 1.17 eV (300 K) y $\alpha > 10^5$ cm⁻¹ en longitudes de onda de la región visible. Este material es naturalmente tipo-p con una movilidad de huecos (μ_p) de 42 cm² V⁻¹ s⁻¹ y una movilidad de electrones (μ_n) de 15 cm² V⁻¹ s⁻¹, una constante dieléctrica (ϵ_r) de 15 [27].

En los materiales con estructuras cristalinas tridimensionales se presentan defectos y centros de recombinación debido a enlaces colgantes en los límites de grano lo que ocasionan una degradación en la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos, y por tanto, deben tener un pos-tratamiento que pasiva estos defectos. Este defecto es muy común en materiales como Si, GaAs, CdTe, InP y Cu(In,Ga)Se₂ [28].

El Sb_2Se_3 posee una estructura cristalina unidimensional que difiere de la mayoría de los materiales utilizados para celdas solares inorgánicas tradicionales. Los portadores de carga se mueven mejor a lo largo de cadenas orientadas en la dirección [001]. Estas cadenas están unidas mediante enlaces covalentes Sb-Se. Así mismo las cadenas $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$ de dirección [100] y [010] se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals [28].

Se ha reportado celdas con η de 5.6% en una unión simple en configuración superestrato CdS/ Sb_2Se_3 . Esta eficiencia alcanzada es debida al control de la orientación de los cristales

en la película mediante la temperatura de sustrato al momento de depositar el material. Una orientación preferencial de la película de Sb_2Se_3 en la dirección [211] mejora las características de la celda solar mejorando el transporte de carga y disminuyendo r_s de $89 \Omega \text{ cm}^2$ a $40 \Omega \text{ cm}^2$. La película se compone de cadenas $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$ inclinadas apiladas verticalmente sobre el sustrato [28]. El dispositivo certificado de área 0.095 cm^2 exhibió una J_{sc} de 25.1 mA/cm^2 , una V_{oc} de 0.40 V y un FF de 0.557 que corresponde a una eficiencia de conversión de energía de 5.6% [28].

En 2015 se reportó η de 4.8% en un dispositivo con configuración superestrato ITO/CdS/ Sb_2Se_3 /Au. La adición controlada de oxígeno durante la evaporación en la película de Sb_2Se_3 mejora la calidad de la heterounión a través de la pasivación de defectos interfaciales, lo que resulta en una mejora sustancial en las características de la celda solar con J_{sc} de 25.3 mA/cm^2 , una V_{oc} de 0.36 V y un FF de 0.52 [29,30].

Recientemente se han reportado celdas solares de heterounión orgánica-inorgánica en configuración superestrato FTO/ TiO_2 / Sb_2Se_3 /Au con η de 2.26% [31].

Celdas solares de Sb_2S_3

El Sb_2S_3 al igual que el Sb_2Se_3 es un compuesto inorgánico que existe en la naturaleza en forma de “stibnite”. Este tiene una estructura cristalina ortorrómbica con parámetros de red $a = 1.122 \text{ nm}$, $b = 1.131 \text{ nm}$, $c = 0.389 \text{ nm}$ y un volumen de celda de 0.494 nm^3 [26]. El punto de fusión de este material es de 823 K , E_g es de 1.88 eV (300 K) [27] y $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en la región visible del espectro.

En 2007 Messina *et al.*, reportó una estructura CdS/ Sb_2S_3 /PbS obtenida por la técnica de depósito químico con valores de conversión de energía de 1.1% . La celda presento V_{oc} de 0.4 V , J_{sc} de 5.9 mA/cm^2 en un área de 0.4 cm^2 . En esta celda solar, la capa PbS contribuye a la foto-generación de portadores de carga. Como contacto trasero se utilizó grafito que tiene una función de trabajo (Φ) de 5 eV y evita la degradación de la celda solar por formación de compuestos indeseables. Posterior a este contacto se colocó plata para mejorar la recolección de portadores de carga [32,33].

En 2015 Escorcia-Garcia *et al.* [34] reportaron una celda solar en heterounión CdS/ Sb_2S_3 con una eficiencia de conversión de energía de 1.27% . La heterounión es depositada sobre sustratos con un recubrimiento de $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO). La película delgada de Sb_2S_3 es depositada por el método de evaporación térmica. Se obtuvieron películas con un espesor de 110 nm y 450 nm , siendo esta última la que mostró mejores características en las estructuras fotovoltaicas FTO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_3(450 \text{ nm})$ /C-Ag obteniendo valores de V_{oc} de 0.60 V , J_{sc} de 6.12 mA/cm^2 y FF de 0.35 .

Celdas solares de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$

En 2015 P. Škácha *et al* reportó la ocurrencia en la naturaleza de antimonselite enriquecida con azufre la cual es isotópica a la stibnite con estequiometría $\text{Sb}_2\text{Se}_{2.577}\text{S}_{0.423}$. Se encontró azufre en sitios donde debería encontrarse selenio. La antimonselite enriquecida con azufre presenta una estructura ortorrómbica [35].

El compuesto $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ se introdujo por primera vez en 2006 por Suarez-Sandoval *et al*. [36]. La formación del compuesto fue a partir de una película delgada de Sb_2S_3 obtenida por depósito químico y utilizado un tratamiento pos-depósito que se realizó en presencia de una película de selenio.

En 2007 Messina *et al*. [32] reportó una estructura fotovoltaica utilizando la solución sólida $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ como absorbidora. La película de Sb_2S_3 se obtuvo utilizando una formulación propuesta originalmente por Grozdanov y modificada por el grupo Nair [37].

En 2009 Messina *et al*. [38] desarrollo una celda solar en configuración superestrato TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$: Sb_2O_3 /PbS obtenida por depósito químico. La celda solar logró tener un V_{oc} de 0.520 V, una J_{sc} de 4.2 mA/cm² con η de 0.66%. Se demostró la estabilidad de la estructura al conectar cuatro celdas solares de área de 1 cm² cada una, obteniendo un V_{oc} de 1.9 V y J_{sc} de 1.5 mA.

En 2013 M. Calixto *et al*. [39] reportó una η de 2.5%, en una celda solar de estructura SnO_2 :F/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ /PbSe/C-Ag. Los parámetros obtenidos para esta celda son V_{oc} de 0.454 V, J_{sc} de 12.52 mA/cm² y un FF de 0.45. La solución sólida de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ se preparó a partir de una formulación de Sb_2S_3 propuesta por Mandal y Mondal [40], y posteriormente modificada por Savadogo y Mandal [41]. Esta formulación se utilizó en celdas solares tipo barrera Schottky con una η de 5.5% [42]. La capa de PbSe contribuye con la foto-generación de portadores de carga observando un aumento del 45% de J_{sc} utilizando 110 nm de este material como segundo absorbedor en la estructura fotovoltaica.

Choi Y C *et al*. [43] en 2014 reportó una celda solar utilizando $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ como capa absorbidora. El material ternario se obtuvo mediante el depósito secuencial de Sb_2Se_3 y Sb_2S_3 utilizando las técnicas de *spin coating* y depósito químico respectivamente. El dispositivo consiste en una estructura FTO/bulk-TiO₂/mp-TiO₂/ $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ /HTM/HTL/Au y presenta una η de 6.6% con un V_{oc} de 0.475 V, J_{sc} de 24.9 mA/cm² y una FF de 0.556.

Jiang Tang et al. [44] en 2016 desarrollo una celda solar en configuración superestrato con η de 5.79 % que consistía en una estructura ITO/CdS/Sb₂(Se_{1-x}S_x)₃/Au. El Sb₂(Se_{1-x}S_x)₃ se obtuvo mediante depósito por evaporación térmica rápida de Sb₂Se₃ comercial y tratamiento posterior de sulfurización, con un V_{oc} de 0.50 V, J_{sc} de 22.33 mA/cm² y FF de 0.521. Este es hasta la fecha la celda solar con mayor eficiencia utilizando Sb₂(Se_{1-x}S_x)₃ como absorbedor.

1.3 Perspectivas del presente trabajo

La revisión de literatura que se presenta aquí sustenta la importancia de investigación en celdas solares de Sb₂S_xSe_{3-x}. En esta clase de compuestos semiconductores de solución solida cuenta con un E_g de 1.1 a 1.8 eV directa con α de 10⁵ cm⁻¹ en la región visible. Ya que para la absorción óptica de 98% de la radiación a energía mayor a E_g requiere solo de 200 a 300 nm de espesor de película delgada como sucede también en el caso de CdTe y CIGS, se ofrece economía del material. Los componentes elementales son relativamente abundantes y su toxicidad es considerablemente baja. Así, las celdas solares de Sb₂S_xSe_{3-x} proyectan ser una tecnología fotovoltaica factible. Las referencias [26-44] citadas aquí avalan que existe información básica sobre estos materiales que permitan el desarrollo de sus celdas solares.

Capítulo 2

DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE COMPONENTES DE LA ESTRUCTURA FOTOVOLTAICA: TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ /C-Ag

En este capítulo se presentan las técnicas de depósito químico y evaporación térmica para el desarrollo de películas delgadas que conforman una estructura fotovoltaica TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ /C-Ag. Se muestran los resultados y análisis de la caracterización óptica, eléctrica y estructural de las películas obtenidas.

2.1 Contactos

En la estructura desarrollada en este trabajo se utiliza un óxido conductor transparente comercial con una resistencia eléctrica de cuadro R_{\square} de 15Ω (TEC-15 Pilkington) como contacto frontal. Como contacto trasero se utilizan electrodos de grafito (SPI Chem pintura coloidal de grafito en acrílico-isopropanol).

2.1.1 Óxido conductor transparente de FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$)

Los TCO (*Transparent Conductive Oxide*) deben cumplir con ciertos requerimientos para ser aplicados en celdas solares:

- alta transmitancia óptica en un amplio espectro de la radiación electromagnética
- alta conductividad eléctrica

Sin embargo, estas condiciones llegan a ser un poco contradictorias entre sí. Cuando se habla de transmitancia óptica este concepto se enfoca principalmente en su E_g lo que debe ser suficientemente amplio para evitar excitaciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción por fotones en el espectro visible. En el caso de un semiconductor degenerado como los TCO la alta concentración de electrones libres introducen una fuente adicional de absorción óptica que limita la transmitancia óptica: los electrones libres pueden absorber la luz y experimentar transiciones desde el mínimo de la banda conducción a los estados superiores en la misma [45].

Desde un punto de vista práctico estos materiales deben tener un bajo costo de producción y a partir de materiales no tóxicos.

El $\text{SnO}_2\text{:F}$ es muy buen candidato para utilizarlo en celdas solares debido a que cumple con los requerimientos anteriores. A continuación se realizó una evaluación de las propiedades ópticas de TCO desarrollado por la marca Pilkington [46].

Los TCO TEC-15 y TEC-8 utilizados en este trabajo son vidrios claros de 3 mm de espesor con un recubrimiento de $\text{SnO}_2\text{:F}$ que actúa como contacto frontal en la estructura fotovoltaica desarrollada. Los números 15, 8 etc., marcan el valor de R_{\square} .

Por razones prácticas el interés es de que el TCO a utilizar no tenga absorción en el espectro visible y en parte del infrarrojo pues la capa absorbidora que constituye el dispositivo desarrollado en este trabajo posee una E_g de 1.45 eV.

El sustrato TEC-15 posee una $R_{\square} = 15 \Omega$ y el TEC-8 de $R_{\square} = 8 \Omega$. A base de la baja resistencia de TEC-8 se pensaría que la mejor opción para la celda solar es este; sin embargo, el análisis de las propiedades ópticas muestra que este contacto limita el paso de fotones del espectro visible.

Evaluación óptica de sustratos TEC-15 y TEC-8

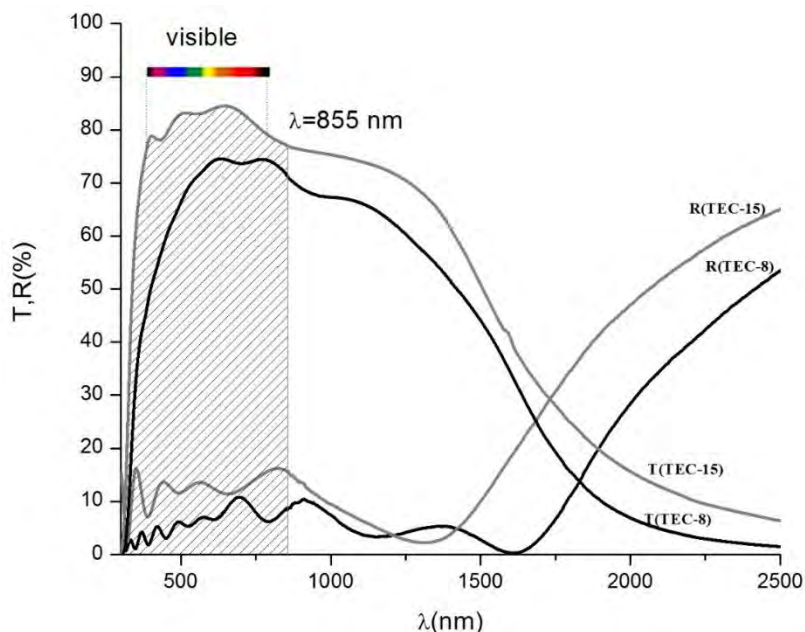


Figura 2.1 Espectro T y R de sustratos TEC-15 y TEC-8; la región sombreada es específicamente la región de espectro lo que aprovecha la capa absorbidora de $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ en el dispositivo fotovoltaico.

En la Figura 2.1 se muestra el espectro T y R de los sustratos TEC-15 y TEC-8. Se observa como que el sustrato TEC-8 limita el espectro en la región visible e infrarrojo cercano con una transmitancia óptica no mayor a de 75%. En la Figura 2.2 se observa aún mejor la fuerte absorción de este sustrato.

El TEC-15 presenta mejores características ópticas pues permite el paso del 85% de fotones en la región visible y de 77 al 80% en la región de infrarrojo cercano.

En la Figura 2.2 se aprecia la absorción óptica de los sustratos TEC-15 y TEC-8. Debido a la alta concentración de electrones libres, el TEC-8 presenta una mayor absorción óptica sobre todo en la región espectral de 1500 a 2000 nm. La absorción en estas longitudes de onda no afectan las características del dispositivo desarrollado. Sin embargo, la absorción en la región visible es de 20% mayor a la del TEC-15 y está absorción sí se afectaría a los dispositivos. En el caso de los sustratos TEC-15 la absorción en la región óptica visible solo fue de 4%.

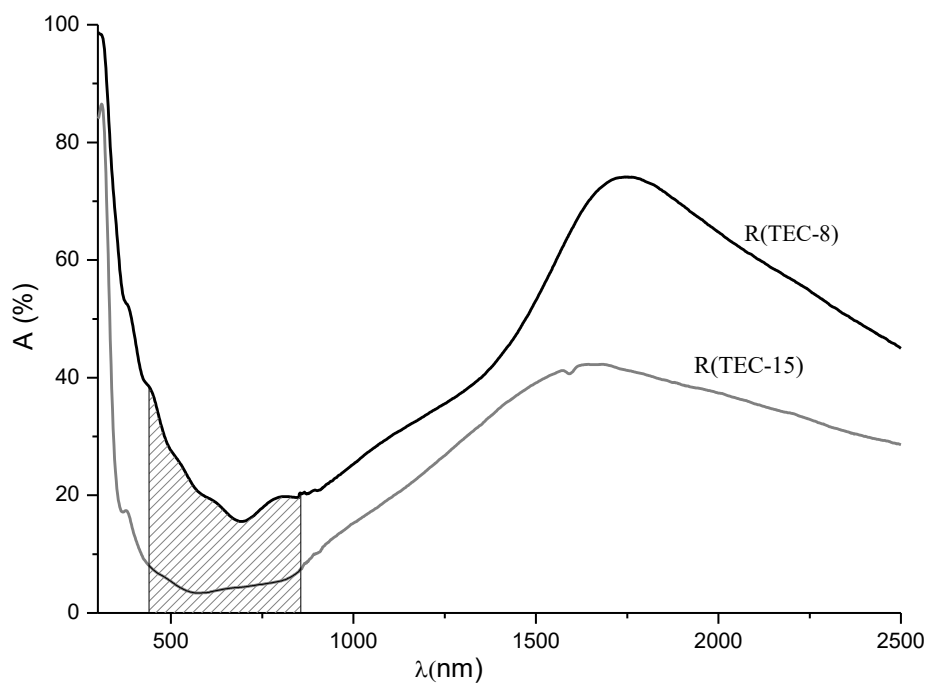


Figura 2.2 Absorción óptica de los sustratos TEC-15 y TEC-8

De acuerdo a las propiedades ópticas de estos dos sustratos se optó por utilizar TEC-15 como contacto frontal para los dispositivos a desarrollar, pues de esta forma el dispositivo fotovoltaico aprovecha la mayor parte del espectro visible y parte de infrarrojo cercano.

2.1.2 Contacto de grafito

Como contacto trasero de la celda solar se utiliza grafito coloidal (SPI- 05006-AB) que consiste en partículas de micro-grafito dispersas uniformemente en isopropanol y está formulada con una pequeña cantidad de polímero-acrílico especial para darle características adhesivas [47].

Messina *et al.* [48] reporta una estructura fotovoltaica utilizando C- Ag como contacto trasero. La ϕ_C (5 eV) > ϕ_{Ag} (4.2 eV) por lo que el C mejora el contacto óhmico metal/semiconductor. Además, el electrodo de grafito se considera inerte y por lo tanto no reacciona con el material Sb-S-Se.

La pintura de grafito se aplica de forma manual con un pincel. El área de los electrodos es de 1 cm² aproximadamente. Los electrodos de C en un principio tienen $R_{\square} > 1$ k Ω . Se somete éste a un tratamiento de secado a una temperatura de 70 °C por una duración de 12 h en aire lo que promueve una R_{\square} de 350 Ω . Para reducir la resistencia de los electrodos se aplica un tratamiento térmico a una $T = 300$ °C en atmosfera de N₂ a una presión de 2.67x10³ Pa. Con este se logra bajar la R_{\square} a 25 Ω y también establece un contacto íntimo entre el semiconductor y el contacto-C. Posterior a este se aplica electrodo coloidal de plata (DuPont) y se seca a temperatura ambiente por 4 h o a 70 °C por 30 min.

2.2 Película delgada de CdS por depósito químico como capa ventana

Las películas de CdS se han utilizado como capa ventana en celdas de CIGS y CdTe [16, 24]. En este grupo de trabajo se ha incorporado el CdS como material ventana en celdas solares desarrolladas [32, 34].

Para el desarrollo del dispositivo presentado en este trabajo se utiliza CdS como capa ventana que fue obtenida por la técnica de depósito químico utilizando la formulación reportada por Nair *et al.* [49].

2.2.1 Depósito de película delgada de CdS

El depósito utiliza una solución acuosa que contiene una solución de nitrato de cadmio Cd(NO₃)₂ como fuente de iones de cadmio, tiourea (H₂NCSNH₂) como fuentes de iones de azufre, hidróxido de amonio (NH₄OH) y citrato de sodio (Na₃C₆H₅O₇) como agentes complejantes. Los reactivos utilizados son de “Baker Analyzed”, Fermont y Aldrich.

Las películas de CdS se depositaron sobre sustratos de vidrio de la marca Corning y sobre vidrio TEC-15; este último para constituir el dispositivo fotovoltaico que se plantea en este trabajo.

Tabla 2.1 Composición de baño químico para el depósito de CdS [49]

Reactivo	Molaridad [mol dm ⁻³]	Cantidad [mL]
Cd(NO ₃) ₂	0.1	20
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	1	12
NH ₄ OH	15	1.6
SC(NH ₂) ₂	1	4
H ₂ O	-	42.4
Total		80

Se evaluaron películas delgadas depositadas a una temperatura de 80 °C y a duración de depósitos de 55 min y 105 min. Al aumentar la duración de depósito produce un crecimiento mayor de espesor de la película de 80 nm a 120 nm. Los espesores (*d*) de las películas delgadas fueron obtenidos a través de un perfilómetro Ambios XP-200.

Las películas obtenidas poseen reflectancia especular y son fotosensibles. Para aumentar la conductividad eléctrica de la película se realizaron tratamientos térmicos pos-depósito.

El primer tratamiento se realizó en a una temperatura de 300 °C en atmosfera de N₂ a una presión de 20 Torr. Estas serán también las condiciones a las cuales la estructura fotovoltaica es sometida al final del proceso de depósito.

Otra serie de películas es sometida a un tratamiento térmico a 450 °C en atmosfera de N₂ a una presión de 2.3x10⁻⁵ Torr. Esto con la finalidad de observar el cambio que ocurre en el material cuando se realiza evaporación térmica.

2.2.2 Caracterización estructural de películas delgadas de CdS

Los patrones de difracción de rayos-X (DRX) correspondientes a películas delgadas de CdS con espesor de 80 nm, se obtuvieron con la radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) mediante un difractómetro Rigaku-D-MAX 2000 a un ángulo de haz rasante $\delta = 0.5^\circ$.

Se observa en la Figura 2.3 un corrimiento en picos de difracción correspondiente a los planos (100), (110) de CdS hacia a mayores 2θ respecto a la carta (Powder Diffraction File – PDF) de CdS, greenockite: 41-1049. De acuerdo a la literatura este efecto se debe a la tensión que existe en la red cristalina que comprime el eje a reduciendo así la distancia interplanar y aumentando así el 2θ [50].

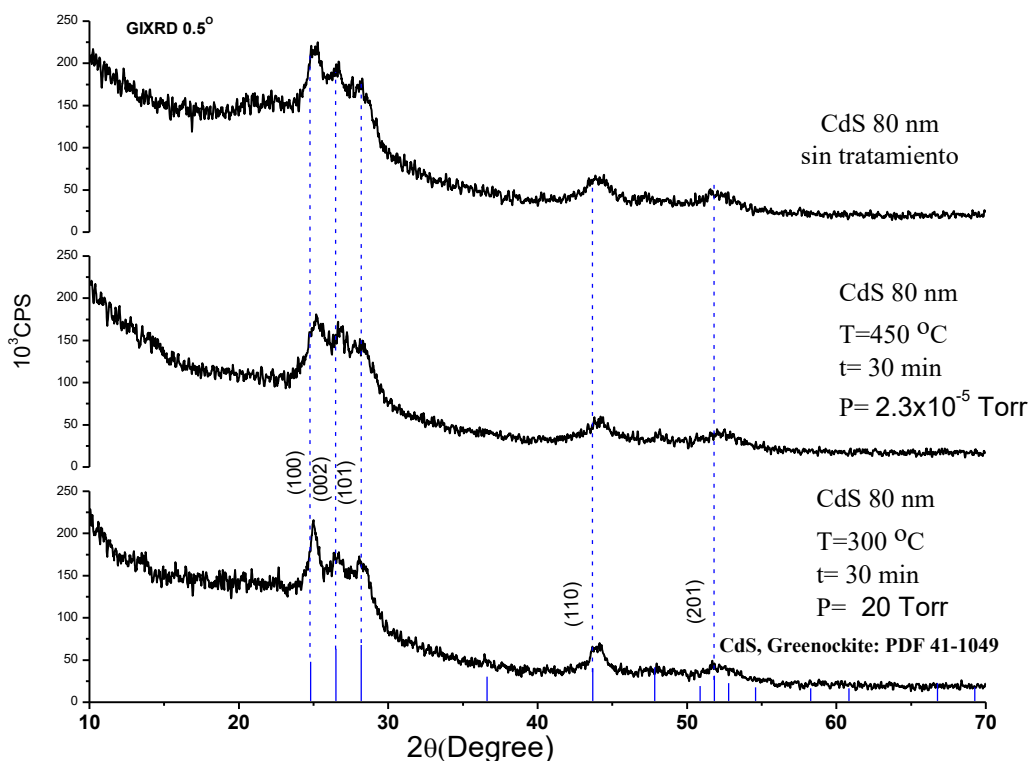


Figura 2.3 Patrón de DRX de películas delgadas de CdS en haz rasante ($\delta = 0.5^\circ$)

Se analizó el pico de difracción (100) para determinar el tamaño de cristal (D) de cada una de las muestras. Se observa una variación de este parámetro con la temperatura de horneado. El CdS sin tratamiento térmico y una vez sometido a tratamiento a 300°C tiene un tamaño de cristal de 13 nm. Se observa una disminución de este en la muestra sometida a un tratamiento a $T = 450^\circ\text{C}$ donde $D = 11.6 \text{ nm}$.

2.2.3 Caracterización óptica de películas delgadas de CdS

Las propiedades ópticas de transmitancia (T) y reflectancia (R) fueron medidas con un espectrofotómetro Jasco V700 en un intervalo de longitud de onda de 250 nm a 2500 nm. Se utilizaron los datos T y R para calcular el coeficiente de absorción óptico (α) de las películas delgadas de CdS. Se calculó α mediante la ecuación (2.1).

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4R^2T^2}}{2T} \right] \quad (2.1)$$

Donde d es el espesor de la película y α se refiere al coeficiente de absorción óptico.

Se utiliza el método-Tauc para determinar la brecha de energía del material:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Aquí h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación, α es el coeficiente de absorción óptico, E_g es la brecha de energía, y A es una constante de proporcionalidad. El valor del exponente indica la naturaleza de la transición electrónica, ya sea permitido o prohibido, a través de una brecha de energía directa o indirecta:

Para transición directa permitida: $n = 1/2$,

Para transición directa prohibida: $n = 3/2$,

Para transición indirecta permitida: $n = 2$,

Para transición indirecta prohibida: $n = 3$.

Esta relación se cumple en la región correspondiente a la transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción. El método consiste en graficar los datos $(\alpha h\nu)^{1/n}$ contra $(h\nu)$ y al variar el valor de $n = 1/2, 3/2, 2, \text{ o } 3$ para identificar el mejor ajuste y por lo tanto identificar el tipo de transición.

Cerca del valor de E_g del material la absorción se hace más fuerte y muestra una región lineal en la gráfica. Ésta región lineal se extrapola al eje x para encontrar el valor de E_g [51].

De acuerdo a reportes anteriores [49] la transición para el CdS se identifica como directa permitida. Se realiza una extrapolación de la región lineal en la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ frente $(h\nu)$ para obtener la E_g de la película del CdS. Se observa como en el extremo inferior de la

Figura 2.4 existe una desviación en el comportamiento lineal. Esta desviación inferior de la energía se le conoce “Urbach tail” y se asocia a la absorción óptica debido a los estados de defecto [51].

En la Figura 2.4 se presentan las gráficas α vs $h\nu$ y $(\alpha h\nu)^2$ contra $(h\nu)$ de las películas de CdS de espesor de 80 nm. Se calcula un $\alpha > 10^4$ cm⁻¹ y se observa una reducción del E_g con la temperatura de horneado. Sin embargo, la presión juega un papel importante: a presiones bajas el ΔE_g con respecto a la película sin tratamiento térmico es solo de 0.02 eV y cuando se realizó el tratamiento térmico a una presión mayor la E_g disminuye a valores de 2.56 eV con un ΔE_g de 0.05 eV.

La sensibilidad del E_g a la temperatura también es consistente en las películas de CdS de espesor de 120 nm de la Figura 2.5. La película con tratamiento térmico de 300 °C presenta E_g de 2.51 eV.

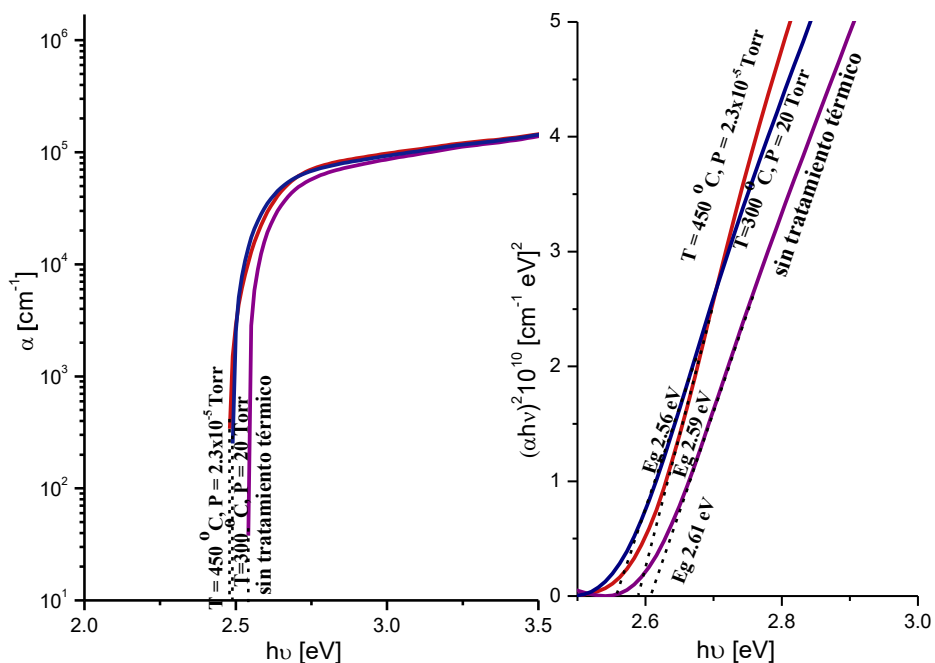


Figura 2.4 α vs $(h\nu)$ y análisis de E_g en transición directa permitida para películas de CdS con espesor de 80 nm.

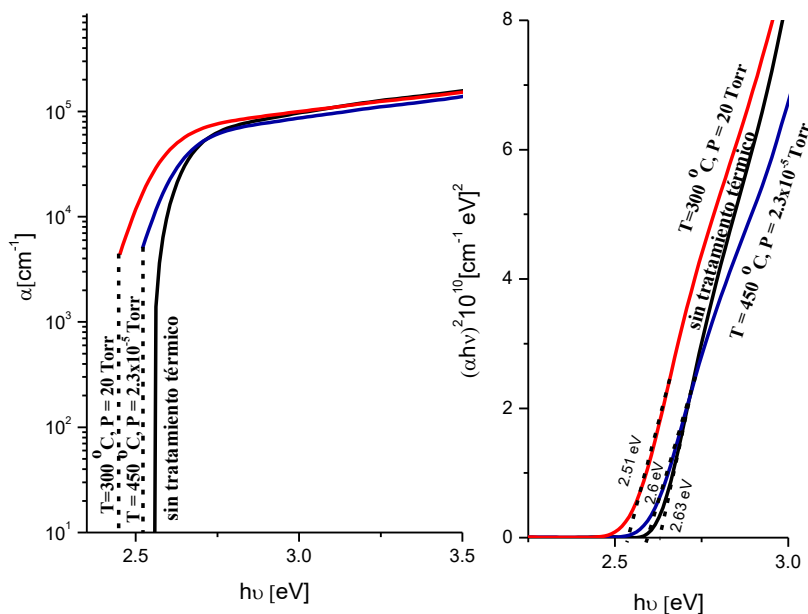


Figura 2.5 α vs (hv) y análisis de E_g en transición directa permitida para películas de CdS con espesor de 120 nm.

2.2.4 Caracterización eléctrica de películas delgadas de CdS

Las caracterizaciones eléctricas de CdS se realizan a través de la medición de foto-respuesta la cual consiste en obtener datos de corriente (I) bajo iluminación y en oscuridad del material. Se usó un electrómetro Keithley 619 y una fuente de voltaje Keithley 230. Para realizar las mediciones se pintaron electrodos de plata sobre la superficie de las muestras como contactos eléctricos. El tamaño de los electrodos es de 5 mm y tienen una separación entre ellos de 5 mm (contactos óhmicos). Todas las mediciones se realizaron manteniendo la muestra durante 20 s en oscuridad, 20 en iluminación y finalmente 20 en oscuridad. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y se utilizó una lámpara de halógeno-tungsteno como fuente de iluminación.

El voltaje aplicado es de 10 V. Se calcula la conductividad eléctrica a partir de los datos medidos. Se utilizan las siguientes formulas:

$$R = \frac{V}{I} \quad , \quad \rho = \frac{Rld}{b}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Donde, ρ es la resistividad, b es la distancia entre los electrodos, l es la longitud de los electrodos, d es el espesor de la película, V es el voltaje aplicado y σ es la conductividad.

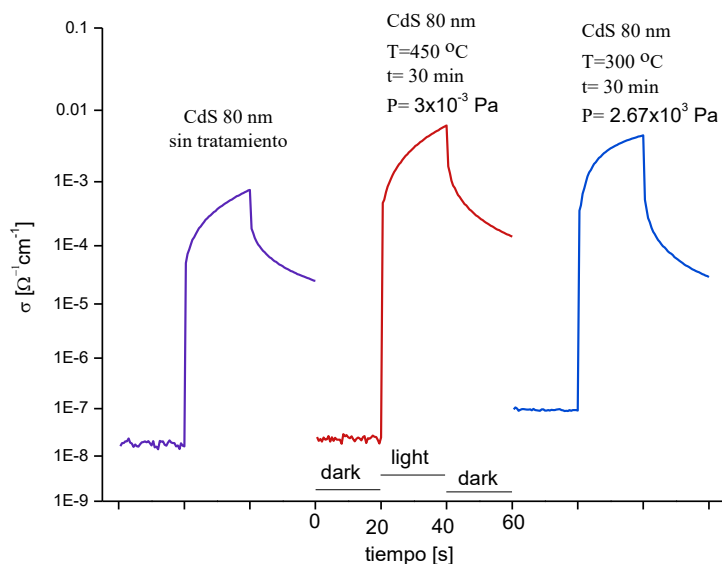


Figura 2.6 Foto respuesta de películas delgadas de CdS con un espesor de 80 nm sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico. (Las condiciones de horneado son indicados en cada curva).

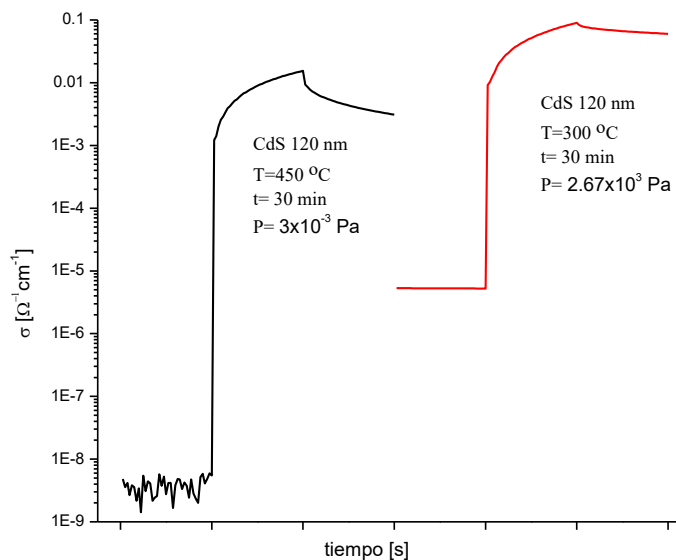


Figura 2.7 Foto respuesta de películas delgadas de CdS con un espesor de 120 nm sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico (Las condiciones de horneado son indicados en cada curva).

En la Figura 2.6 se observa que la foto-conductividad del CdS aumenta aproximadamente un órdenes de magnitud cuando la muestra es hornada a $T = 450$ °C y bajo presiones de 2.3×10^{-5} Torr. En el caso de la muestra horneada a $T = 330$ °C, la σ_{dark} aumenta y la σ_{light} disminuye.

En el caso de CdS con un espesor mayor de 120 nm de la Figura 2.7, la foto-sensibilidad aumenta para una muestra hornada a $T = 450$ °C y presiones de 2.3×10^{-5} Torr en comparación con las analizadas anteriormente. La muestra horneada a $T = 330$ °C tiene mayores valores de σ_{light} y σ_{dark} . Sin embargo, se observa una disminución en su foto-sensibilidad. Estas muestran mayor retención de conductividad que la muestras de CdS con espesores de 80 nm.

2.3 Película delgada de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ como capa absorbidora

En 2009 el Grupo reportó una celda solar con η de 2.5% en una estructura $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}/\text{PbSe}/\text{C}-\text{Ag}$. La técnica utilizada para preparar la película de la solución sólida fue depósito químico [39]. En el presente trabajo se realizó un análisis del impacto de la relación molar tioacetamida (TA): selenosulfato de sodio (SS) en el depósito químico de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ en los parámetros de las celdas solares. Parte de los resultados reportados están incluidos en este capítulo. En este trabajo se utilizó una relación molar 15:1 de TA:SS con la cual se observa buen comportamiento en un dispositivo [52].

2.3.1 Depósito químico de película delgada de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$

En este trabajo se utilizó una formulación de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ reportada por Calixto et al [39]. El depósito consiste en la formación de una película delgada de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ basado en la liberación lenta de iones de Sb^{3+} , S^{2-} y Se^{2-} en un medio acuoso que contiene amoníaco y a su posterior condensación en un sustrato.

Se sabe que sobre el sustrato existe una condensación ion-por-ion, de los iones de metales de calcógenos presentes en el baño. De acuerdo a la literatura se sabe que la deposición debe proceder de acuerdo a los productos de solubilidad (K_{ps}) de los dos calcógenos de metales separados; el calcógeno con K_{ps} más pequeño es el primero en precipitar. Por lo general los seleniuros de metales tiene un K_{ps} menor a los de sulfuros de metales correspondientes [53].

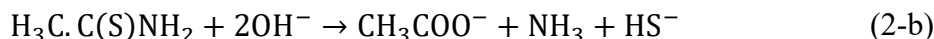
La velocidad de depósito así como el espesor de la película depende de la naturaleza química de las soluciones, del agente complejante, de la concentración de iones, de la temperatura de depósito y del sustrato [53].

La Tabla 2.2 muestra la composición del baño químico en el cual se utilizó tartrato de antimonio-potasio ($\text{K}_2\text{Sb}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) como fuente de Sb, trietanolamina $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ como agente complejante de Sb e hidróxido de amonio (NH_4OH) para regular el pH de la solución. Como fuentes de S^{2-} se utilizó tioacetamida y como fuente de iones Se^{2-} se utilizó selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3). De acuerdo a lo reportado en [41] la adición de ácido silicotungstico ($\text{H}_4\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4$) mejora la fotoconductividad de la película.

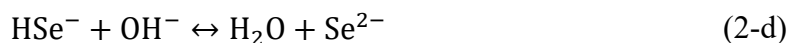
Cuando el $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ es complejado con la TEA, libera iones de Sb^{3+} de la siguiente manera [40]:



La hidrólisis de la tioacetamida en soluciones alcalinas puede describirse de forma global de la siguiente forma [53]:



El proceso de liberación de iones Se^{2-} a partir del Na_2SeSO_3 se plantea a través de las siguientes reacciones de disociación [54]:



Preparación de selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3)

El procedimiento empleado para la preparación de la solución de Na_2SeSO_3 (SS) consiste en disolver 2 g de Se elemental en polvo (ASARCO, 99.9%) y 12 g de sulfito de sodio (Na_2SO_3) en 100 mL de agua destilada a una temperatura de 96 °C por una duración de 5 h. La solución obtenida de SS tiene una molaridad aproximada de 0.2 M con un exceso de Na_2SO_3 . El exceso de Na_2SO_3 asegura la reacción total de Se y evita la oxidación de Se^{2-} a Se elemental al hacer contacto con el oxígeno del ambiente.

Tabla 2.2 Composición del baño químico para el depósito de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$

Reactivo	Molaridad [M]	Cantidad [mL]
$\text{K}_2\text{Sb}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.1	8.3
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	3.7	3.3
$\text{NH}_3(\text{aq})$	15 aprox.	1
$\text{H}_4\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4$	10^{-5}	10
H_2O	-	53.4
CH_3CSNH_2 (TA)	1	3
Na_2SeSO_3 (SS)	0.2	1
Total		80

El depósito se realizó sobre un sustrato de vidrio con un pre-depósito de una película delgada de CdS de 80 nm. Esto con la finalidad de mejorar la etapa de nucleación de la película delgada de $Sb_2S_xSe_{3-x}$. La temperatura de depósito fue constante a 80 °C por 3 h 30 min de la duración.

Rendimiento teórico de precipitado en una reacción química de $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$

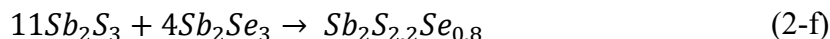
Se toman las siguientes consideraciones para obtener el rendimiento teórico de la reacción:

1-El $K_2Sb_2C_8H_4O_{12} \cdot 3H_2O$ se toma como el reactivo limitante

2-El polvo tendrá una estequiometría igual a la de la película delgada obtenida por depósito químico ($Sb_2S_{2.2}Se_{0.8}$)

El $K_2Sb_2C_8H_4O_{12} \cdot 3H_2O$ en solución de 0.1 M hay 2×10^{-4} mol de Sb por mL; por lo tanto, en 250 ml de la solución de depósito químico hay 6.024×10^{-3} mol de Sb.

Tomado en cuenta la consideración 2 podemos establecer la siguiente relación:



Se obtienen el número de moles de cada elemento que reacciona en el depósito químico

$$6.024 \times 10^{-3} \text{ moles de Sb} + 6.6264 \times 10^{-3} \text{ moles de S} + 2.4 \times 10^{-3} \text{ moles de Se}$$

Se realiza la conversión de moles a g

$$6.024 \times 10^{-3} \text{ moles de Sb} \left(121.6 \frac{g}{mol Sb}\right) + 6.6264 \times 10^{-3} \text{ moles de S} \left(\frac{g}{mol S}\right) + 2.4 \times 10^{-3} \text{ moles de Se} \left(\frac{g}{mol Se}\right)$$

El rendimiento teórico de la reacción es de 1.136 g de $Sb_2S_{2.2}Se_{0.8}$ por cada 250 mL de la solución. Por lo general el rendimiento real de la reacción es menor al rendimiento teórico. Las razones es que no se asegura la reacción al 100% y es posible que también se lleven a cabo otro tipo de reacciones como la formación de binarios o incluso la precipitación de Se o S elemental. También en el proceso de filtración se pierde partículas finas del precipitado.

$$\% \text{ de rendimiento} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100$$

El rendimiento real de la reacción es de 0.340 mg de polvo por cada 250 mL de solución, por lo tanto, el % de rendimiento de la reacción es de 29%.

Para obtener un indicio del comportamiento de la reacción con respecto al tiempo, se analiza con un microscopía electrónica de barrido (SEM) la composición del precipitado de la solución en tres diferentes tiempos.

Tabla 2.3 Concentración atómica de S, Se y Sb en el precipitado de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ a diferentes tiempos de la reacción

Elemento	% atómico	% atómico	% atómico
	2 h 30 min	3 h 30 min	4 h 30 min
S	40	50	51
Se	38	27	35
Sb	22	23	14
Total	100	100	100

En la Tabla 2.3 se observa la composición química del precipitado de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ con respecto a la duración de la reacción. La concentración atómica de Se en el precipitado formado a 2 h 30 min es muy similar a la concentración de azufre aunque la concentración de SS que se utilizó es menor. Este resultado comprueba la precipitación rápida del componente selenuro que el de sulfuro. En 3 h 30 min se observa una disminución del porcentaje de Se en el precipitado que sucede por el agotamiento de los iones Se^{2-} en la solución. La cantidad de Sb es muy similar al precipitado con un tiempo de reacción menor. En el precipitado de 4 h 30 min se aprecia una disminución en el porcentaje de Sb al igual que al Se. Esto se atribuye al agotamiento de iones Sb^{3+} en la solución y la posible condensación continua de Se y S elemental. La cantidad de iones S^{2-} disponibles en el baño es mayor a las de Se^{2-} y así esto es lo que define principalmente el porcentaje de S contenido en los precipitados. Los datos de la Tabla 2.3 son para contar con una información general del proceso. No se propuso estudiar los mecanismos del precipitado como parte de este trabajo.

Las películas delgadas obtenidas de $Sb_2S_3-Sb_2Se_3$ presentan una estructura amorfa en el XRD y fueron sometidas a un tratamiento térmico pos-depósito a 300 °C en atmósfera de N_2 con una presión de 2.67×10^3 Pa por una duración de 30 min. Esto se realizó con la finalidad de promover la formación de su fase cristalina. De acuerdo con la literatura algunos compuestos obtenidos por depósito químico como el Sb_2S_3 necesitan someterse a

una temperatura para cristalizar el material [54]. Se obtuvieron películas delgadas del material con un espesor de 130 nm en 3 h 30 min.

a) Caracterización estructural

Los patrones de difracción de rayos-X (DRX) se obtuvieron con la radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) mediante un difractómetro Rigaku-D-MAX 2000 a un ángulo haz rasante $\delta = 0.5^\circ$. En la Figura 2.8 se observa el patrón DRX para una película de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ con un tratamiento térmico pos-depósito a 300°C a una presión de 20 Torr en atmosfera de N_2 durante 30 min. La película se analizó en la estructura de una celda solar $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$. Por esta razón se hacen evidentes los picos (101), (211), (301) y (310) que corresponden al SnO_2 del FTO y algunos picos del CdS hexagonal correspondientes a los planos (100), (002), (101) y (110). Los picos correspondientes al $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ se observan mejor en un intervalo 2θ de 10° a 20° .

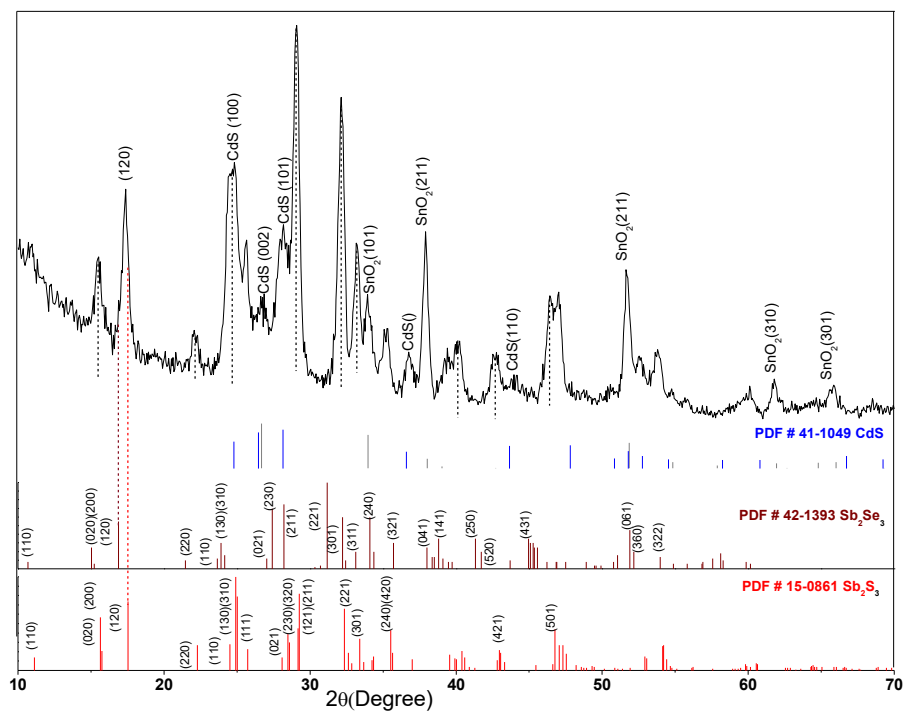


Figura 2.8 Patrón DRX en haz rasante ($\delta = 0.5^\circ$) de películas delgadas $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ que forman la estructura de la celda solar: $\text{FTO}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$

En la Figura 2.9 se observa que los valores 2θ de los picos de difracción de la muestra se encuentran entre los patrones característicos de Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 . Esto confirma que el material es una solución sólida. Se observa un corrimiento de los picos del patrón mayor

hacia los picos de Sb_2S_3 lo que puede dar un indicio de la mayor cantidad de Sb_2S_3 contenida en la solución sólida. Sin embargo, el corrimiento de los picos varía con respecto al ángulo $\delta = 1^\circ$ y $\delta = 0.5^\circ$.

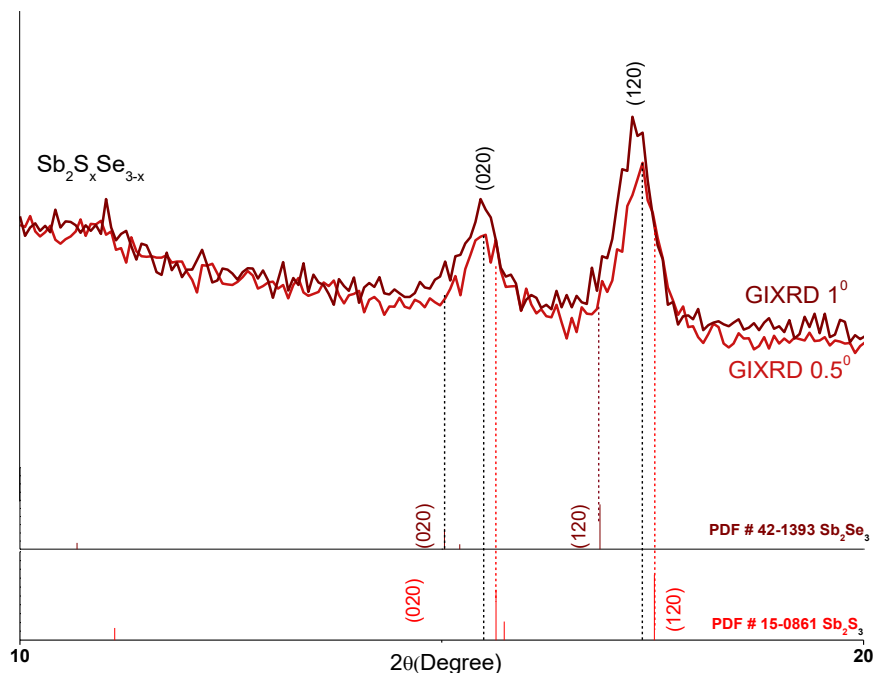


Figura 2.9 Patrón DRX en haz rasante $\delta = 0.5^\circ$ y $\delta = 1^\circ$ de películas delgadas $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ preparadas por depósito químico con un tratamiento térmico pos-depósito a 300°C a una presión de 20 Torr.

Se calcularon los parámetros de red a , b y c para la película delgada de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ medido a $\delta = 0.5^\circ$ evaluando a partir de la posición 2θ de los picos DRX de los planos (020), (120) y (221), ecuación (2.3).

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (2.3)$$

La Tabla 2.4 muestra los parámetros de red obtenidos los cuales varían de acuerdo a la concentración de Se y S que contiene la muestra. La sustitución de Se por S conduce a una disminución de los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria. Esto se debe a los radios iónicos del S y Se de 1.84 \AA y 1.98 \AA , respectivamente.

Tabla 2.4 Parámetros de la red cristalina de las películas delgadas $Sb_2S_xSe_{3-x}$ que forman la estructura de la celda: FTO/CdS / $Sb_2S_xSe_{3-x}$

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å) ³
PDF#42-1393 Sb_2S_3	11.239	11.313	3.8411	488.38
PDF#15-0861 Sb_2Se_3	11.633	11.78	3.985	546.09
$Sb_2S_xSe_{3-x}$	11.042	11.516	3.886	494.14

La Ley de Vegard para red cristalina

La Ley de Vegard es una regla empírica que establece la linealidad que existe entre la constante de red de una solución sólida y la concentración de los elementos que la constituyen [55]. De acuerdo a ecuación (2.4) x es la concentración de azufre, $a(Sb_2Se_3)$ y $a(Sb_2S_3)$ son los parámetros de red de los binarios y $a(x)$ es el parámetro de red perteneciente a la solución sólida. Para obtener los parámetros de red del Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 se utilizaron los patrones estándar del mineral *stibnite* (PDF 42-1393) y de Sb_2Se_3 (PDF 15-0861).

$$a(x) = x * a(Sb_2S_3) + (1 - x) * a(Sb_2Se_3) \quad (2.4)$$

Podemos decir que está relación también existe en las distancias interplanares (d) correspondientes a los picos de difracción. A partir de este análisis se determinó la estequiometría de la muestra. Los picos que se analizaron son los pertenecientes al plano (120) debido a que se encuentran a 2θ menor a 20° lo cual permite eliminar interferencias de los picos de CdS y SnO_2 .

Se obtuvo un valor de $x = 2.2$ a GIXRD 0.5° y $x = 1.96$ a GIXRD 1° por lo que el compuesto obtenido a través de la técnica de depósito químico sugiere una composición graduada en función del espesor.

Tabla 2.5 Contenido de S de las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ calculado a partir de las distancias interplanares (d)

	d (120)[Å]	x
Sb_2Se_3 (PDF#42-1393)	5.25	0
Sb_2S_3 (PDF#15-0861)	5.057	3
$\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ (GIXRD 0.5°)	5.10561	2.2
$\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ (GIXRD 1°)	5.12359	1.96

Profundidad de muestreo (SD)

Para el análisis por XRD de las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ se determinó la profundidad de muestreo (*sampling depth, SD*) para radiación Cu-K α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) a un ángulo rasante de $\delta = 1^\circ$ y $\delta = 0.5^\circ$, a partir de la ecuación (2.5).

$$SD = \frac{1}{\mu_L} \sin \delta \quad (2.5)$$

Donde μ_L es el coeficiente de absorción lineal calculado a partir de la relación [56]

$$\mu_L = \rho_{comp} \mu_m$$

Aquí ρ_{comp} es la densidad de masa del compuesto y μ_m es el coeficiente lineal de absorción másico que para un semiconductor compuesto se define como

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

Donde w_i es la fracción del peso atómico del compuesto que representa el elemento; $\frac{\mu}{\rho}$ es el coeficiente de absorción másico de cada elemento. Para obtener SD se definió una composición $\text{Sb}_2\text{S}_{2.2}\text{Se}_{0.8}$.

Tabla 2.6 Cálculo de profundidad de muestreo (SD) para una película delgada de $Sb_2S_{2.2}Se_{0.8}$

	Sb	S	Se	$Sb_2S_{2.2}Se_{0.8}$	Sb_2S_3	Sb_2Se_3
FW [g/mol]	121.76	32.06	78.96	377.22	339.7	602.16
ρ [g/cm ³]	6.62	2.07	4.81	4.93	4.62	5.843
μ/ρ [cm ² /g]	284	91.3	82.8			
μ_L [cm ⁻¹]				1055.96	1060.01	959.23
SD [nm] para $\delta = 0.5^\circ$				82.6	82.3	90.9
SD [nm] para $\delta = 1^\circ$				165.3	164	181

En el análisis XRD a $\delta = 0.5^\circ$ obtenemos una SD de 82.6 nm para la solución sólida con composición $Sb_2S_{2.2}Se_{0.8}$. Con $\delta = 1^\circ$ fue posible obtener el análisis de XRD con profundidad de muestreo equivalente al espesor de la película el cual revelo una composición de $Sb_2S_{1.94}Se_{1.04}$. En esta variación de composición con respecto al espesor se observa mayor cantidad de Se a una profundidad mayor, lo cual puede deberse a la forma de proceder de la reacción. Los iones Se^{2-} reaccionaban primero en el baño químico para formar la película delgada debido al relativamente bajo Kps de Sb_2Se_3 en comparación con el del Sb_2S_3 .

Se obtuvo el tamaño de cristal (D) de la película delgada policristalina de $Sb_2S_{2.2}Se_{0.8}$, usando la ecuación de Scherrer de (2.6)

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.6)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X empleados para el análisis (1.5406 Å para Cu-K α), β es el ancho total del pico (en radianes) medido a la mitad de la altura máximo del pico y θ es el ángulo correspondiente al máximo del pico de XRD [57].

El tamaño de cristal obtenido fue de 18 nm para el pico de difracción del plano (221) situado en $2\theta = 32.14^\circ$ en el patrón XRD.

b) Caracterización óptica

Las propiedades ópticas T y R fueron medidas con un espectrofotómetro Jasco V670 en un intervalo de longitud de onda de 250 nm a 1500 nm. La Figura 2.10-(a) presenta los espectros de T y R especular de una película delgada de $\text{Sb}_2\text{S}_{2.2}\text{Se}_{0.8}$ obtenida químicamente y sometida a un tratamiento térmico pos-depósito a 300 °C por un 30 min en atmosfera de N_2 a una presión de 2.67×10^3 Pa. La medición se realizó sobre un sustrato con un depósito previo de CdS de 80 nm. La E_g del CdS es 2.6 eV y la E_g de la solución sólida $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ se encuentra entre los valores 1.1 eV y 1.8 eV correspondientes al Sb_2S_3 y Sb_2S_3 respectivamente. Por lo tanto, la absorción del CdS no interfiere con la medición pues se encuentra en λ menores al inicio de la absorción óptica de la solución sólida.

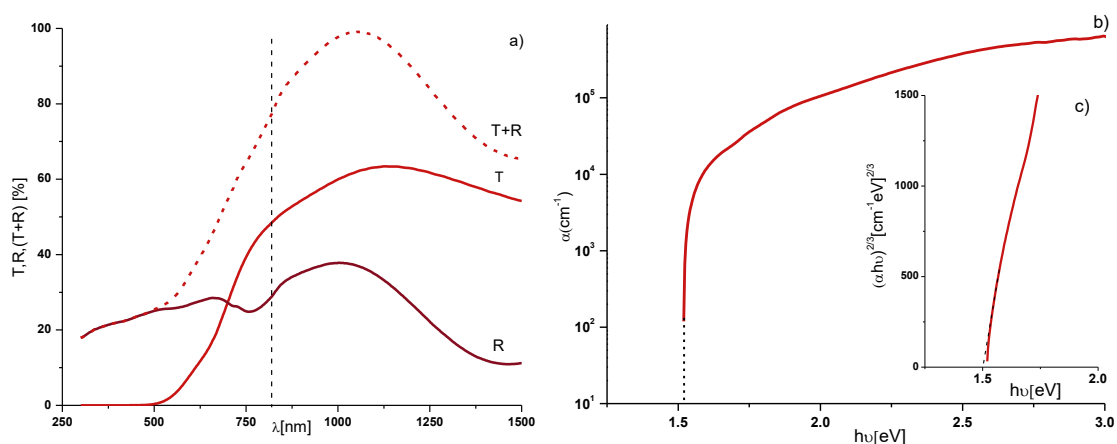


Figura 2.10 (a) Espectro óptico T , R y $(T+R)$ de una película delgada de $\text{Sb}_2\text{S}_{2.2}\text{Se}_{0.8}$ con espesor de 130 nm. (b) α vs $(h\nu)$ y análisis de E_g en transición directa prohibida.

En la figura 2.10 se presentan los valores α evaluado a partir de la medición de T y R y del espesor de la película (d). Se observa una alta absorción óptica en longitudes de onda pertenecientes a la región visible del espectro electromagnético $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Este valor es consistente con reportes previos del grupo para una solución sólida de este tipo [38].

Se determina el valor de E_g de la gráfica $(\alpha h\nu)^{2/3}$ contra $(h\nu)$ con la cual se obtuvo mejor correlación lineal. Esto indica que indica que el material tiene una E_g directa e involucra transiciones prohibidas, como lo reportado por el grupo [39]. La solución sólida tiene una E_g de 1.52 eV, Figura 3.10-c.

De acuerdo al análisis XRD de la película obtenida por depósito químico la composición es graduada con respecto al espesor, por lo tanto, la E_g también sería graduada con respecto al espesor [58].

Ley de Vegard para E_g

De acuerdo a la Ley de Vegard se puede establecer una relación lineal entre la E_g del material y la composición, ecuación (2.7).

$$E_{g_{Sb_2S_xSe_{3-x}}} = E_{g_{Sb_2S_3}}x + E_{g_{Sb_2Se_3}}(1 - x) \quad (2.7)$$

Donde $E_{g_{Sb_2S_3}}$ es 1.88 eV y $E_{g_{Sb_2Se_3}}$ es 1.07 eV son las brechas de energía correspondientes al Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 respectivamente; x corresponde a la concentración de S. La E_g obtenida para una solución sólida con una composición de $Sb_2S_{2.2}Se_{0.8}$ es de 1.67 eV que no corresponde con el valor obtenido en el análisis óptico. Por lo tanto, la E_g de la solución solida no sigue una relación lineal con respecto al contenido de azufre. Sin embargo, se utiliza la composición $Sb_2S_{1.96}Se_{1.04}$ que se indica el bulto de la película delgada en el DRX a $\delta = 1^\circ$ que tiene toda la película analizada, el E_g estimado es de 1.57 eV más cercano al valor de Figura 2.10 (b).

c) Caracterización eléctrica

La Figura 3.11 muestra que la película delgada de $Sb_2S_{2.2}Se_{0.8}$ tiene una σ_{dark} de $2.24 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y una σ_{light} de $4.33 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, que son valores que están en el orden de lo reportado por el grupo en una película de $Sb_2S_{1.2}Se_{1.8}$ con espesor de 150 nm [39].

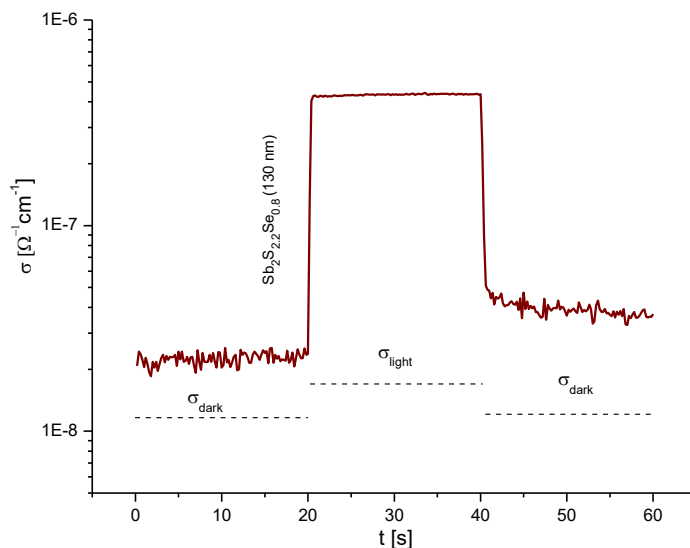


Figura 2.11 Foto respuesta de película delgada de $Sb_2S_{2.2}Se_{0.8}$ obtenida por depósito químico

2.3.5 Depósito de películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ por evaporación térmica en vacío

Precipitado de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ por reacción química

El polvo de Sb-S-Se utilizado como fuente en el método de evaporación térmica en vacío se obtiene como subproducto del método de depósito químico. El precipitado del depósito químico descrito en la sección anterior se filtra y posteriormente se realizó un proceso de lavado con agua des ionizada para finalizar con el secado de los polvos durante 4 horas a una temperatura de 80 °C. Los polvos presentan una composición atómica de 23%, 27% y 50% de Sb, Se y S respectivamente.

Evaporación de $Sb_2S_xSe_{3-x}$

El método de evaporación térmica está basado en el calentamiento de un material sólido dentro de una cámara de alto vacío, llevándolo a una temperatura de tal forma que se produce una presión de vapor dentro de la cámara. El material evaporado constituye una corriente de vapor, que atraviesa la cámara y se adhiere al sustrato [59].

En este trabajo se utilizó un sistema de evaporación térmica en vacío (Torr-International), en el cual se fija un crisol de molibdeno a dos postes de cobre que sirven como electrodo. Se hace pasar una alta corriente a través del crisol que al ser una resistencia alcanza altas temperaturas, Figura 2.12.

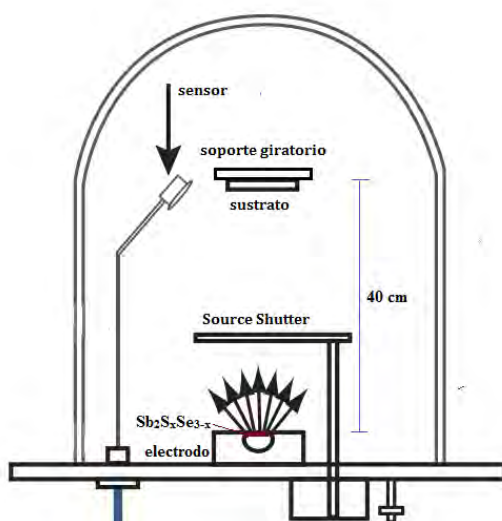


Figura 2.12 Representación esquemática de los componentes de la evaporadora térmica

El polvo de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ se coloca en el crisol de molibdeno y el depósito se realizó sobre sustratos de vidrio Corning (espesor 1 mm) y TEC-15/CdS los cuales son colocados a una distancia de 40 cm de la fuente. Durante el depósito se mantiene una temperatura de sustrato (T_s) de 450 °C. Existen varios reportes del impacto de la T_s en las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas delgadas [60]. Dichos reportes indican una mejor cristalización del material a T_s altas y un aumento de tamaño de cristal.

Por lo tanto, se buscó que la temperatura de sustrato sea lo más alta posible para obtener una mejor cristalización del material. Sin embargo, que sea menor a la temperatura de la fuente para que de esta forma las moléculas puedan transferir su energía al sustrato y se condensen. La temperatura de fusión del Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 es de 550°C y 611 °C respectivamente, por lo tanto, un T_s debe ser menor a estas temperaturas.

El calentamiento de la fuente se hace en una rampa de 25 min para evitar un calentamiento brusco del material. La evaporación del material después de pasada la rampa de calentamiento tiene una duración aproximada de 15 a 30 min a una tasa de depósito de 1-2 Å/s y una presión de la cámara de 3×10^{-3} Pa durante la evaporación.

Tabla 2.7 Punto de fusión de Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 [61]

Material	Sb_2Se_3	Sb_2S_3	S	Se	Sb
Punto de fusión (°C)	611	550	115	217	630

Espesores obtenidos

La cantidad de material evaporado fueron 300 mg y se obtuvieron películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ con un espesor de 110 nm. Se considera que la principal pérdida de material es causada por la distancia de separación entre la fuente y el sustrato. Se decide evaporar mayor cantidad de material bajo las mismas condiciones con la finalidad de aumentar espesor. La Tabla 2.7 se muestra la cantidad de material evaporado y los espesores de la película medidos con un perfilometro Ambios XP-200.

Se realizaron pruebas evaporando 400 y 600 mg de polvo logrando obtener espesores de 175 y 235 nm en una duración de depósito de 20 y 30 min respectivamente. Al intentar evaporar 800 mg ocurrió una sublimación del material del sustrato a T_s de 450 °C que se

atribuye a un prologado tiempo de depósito de 40 min y a un gradiente de temperatura entre la superficie medida por el termopar y la superficie en donde están localizados los sustratos.

Para evitar la sublimación del material del sustrato y obtener un mayor espesor del material se cambiaron las condiciones de depósito en donde $T_s = 430\text{ }^\circ\text{C}$ y para obtener una buena cristalización se aplicó un tratamiento térmico pos-depósito dentro de la cámara de evaporación a la misma temperatura por 15 min. Se obtuvieron películas delgadas con un espesor de 315 nm. Se realizó un tratamiento térmico pos-depósito a las películas delgadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min en atmosfera de N_2 , con la finalidad de obtener una mejor cristalización del material.

a) Caracterización estructural

Los patrones de difracción de rayos-X (DRX) se obtuvieron con la radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$) mediante un difractómetro Rigaku-D-MAX 2000 a un ángulo de haz rasante $\delta = 1^\circ$. En la Figura 2.13 se observa el patrón de difracción para las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ obtenidas por evaporación térmica a una $T_s = 450\text{ }^\circ\text{C}$ con espesores de 110, 175 y 235 nm sometidas a un tratamiento pos-depósito a 300°C por 30 min en atmosfera de N_2 . Las películas analizadas forman parte de una estructura fotovoltaica $\text{FTO}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$. Al igual que en la sección anterior se analiza el patrón en un intervalo de 2θ de 10° a 20° .

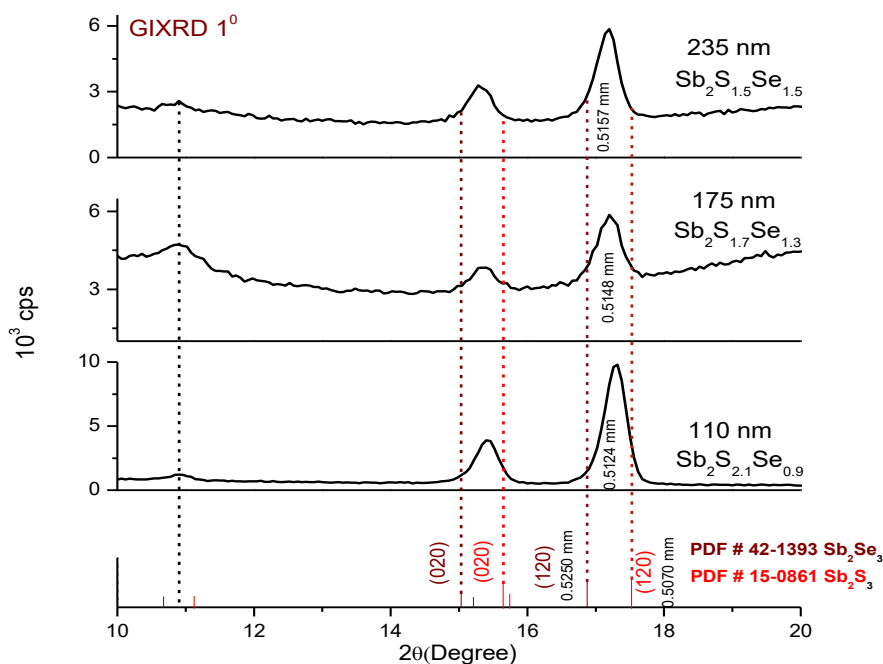


Figura 2.13 Patrones DRX en haz rasante $\delta = 1^\circ$ de películas delgadas $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ depositadas por evaporación térmica formando la capa superior de la celda solar.

Las películas delgadas obtenidas por evaporación térmica con espesores de 110, 175 y 235 nm presentan estructura cristalina ortorrómbica. Se observa que los valores 2θ de los picos de difracción de la muestra se encuentran entre los patrones característicos de Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 . Esto confirma que los materiales son soluciones sólidas de Sb-Se-S. Se esperaría que los picos se encontraran en valores 2θ constante por ser obtenidos en condiciones iguales. Sin embargo, se observa un corrimiento de los picos de difracción hacia la izquierda en las películas de mayor espesor. Se utiliza la Ley de Vegard descrita en la sección anterior para obtener la composición química de las películas delgadas, que se presentan en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8 Variación de espesor y composición química de las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ según la cantidad de precipitado evaporado

Material (mg)	Espesor (nm)	Estequiometria
300	110	$\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$
400	175	$\text{Sb}_2\text{S}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$
600	235	$\text{Sb}_2\text{S}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$

Se observa una variación de composición química de las películas delgadas con respecto al espesor. La duración de depósito es un factor importante para definir la composición que es asociada a una pérdida relativa de S debido a la prolongada duración de depósito a una temperatura de 450 °C. De la Tabla 3.6 se observa que el punto de fusión del Sb_2Se_3 es de 611 °C comprado con 550 °C del Sb_2S_3 .

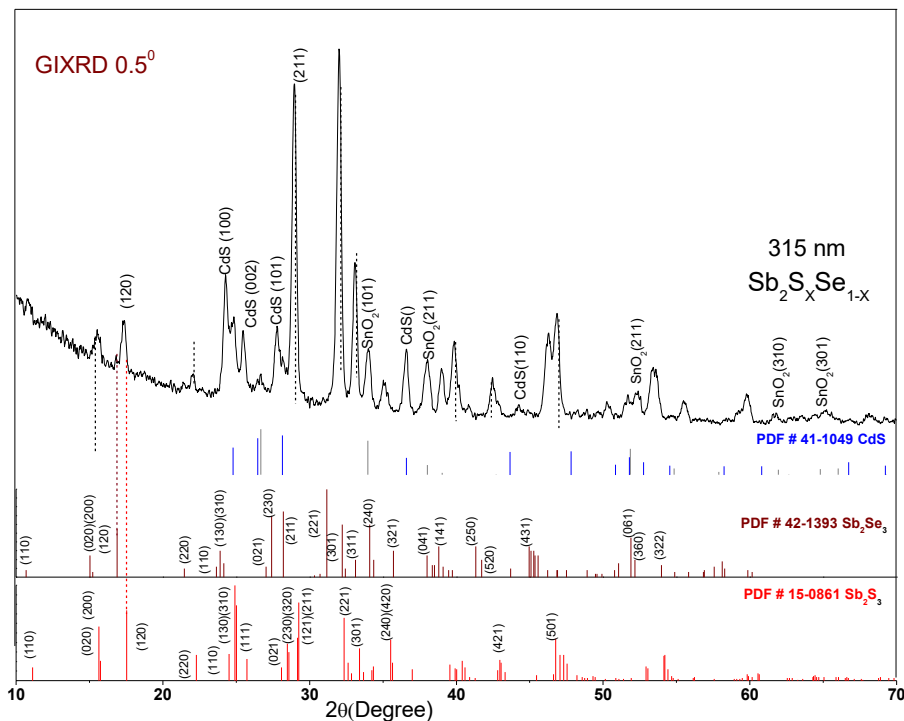


Figura 2.14 Patrón DRX en haz rasante $\delta = 1^\circ$ de películas delgada $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ depositada por evaporación térmica

En la Figura 2.14 se observa en patrón DRX de la película de 315 nm de espesor obtenida por evaporación bajo condiciones distintas para evitar la sublimación del material. La evaporación se lleva a cabo bajo una $T_s = 430^\circ\text{C}$ con un tratamiento térmico pos-depósito dentro de la cámara de evaporación a temperatura 430°C y una presión de 3×10^{-3} Pa. En este caso también se realizó un segundo tratamiento a una temperatura de 300°C por 30 min en atmósfera de N_2 a una presión de 2.67×10^3 Pa.

Al aplicar la Ley de Vegard a la posición 2θ del pico de difracción para el plano (120) se obtiene una composición química $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ para la película delgada obtenida por evaporación. El análisis establece una composición similar a la película de 110 nm de espesor obtenida por evaporación térmica que fue realizada a una $T_s = 450^\circ\text{C}$ y en un tiempo relativamente corto. Así se hace notable la importancia de la temperatura de sustrato y la duración del depósito para la composición química de la solución sólida.

b) Caracterización óptica

En la Figura 2.15 se observan los espectros ópticos de transmitancia (T) y reflectancia (R) que fueron medidas con un espectrofotómetro Jasco V670 en un intervalo de longitud de

onda de 250 nm a 2500 nm. Se observa un corrimiento de los bordes de absorción con respecto al espesor y la composición química de las películas.

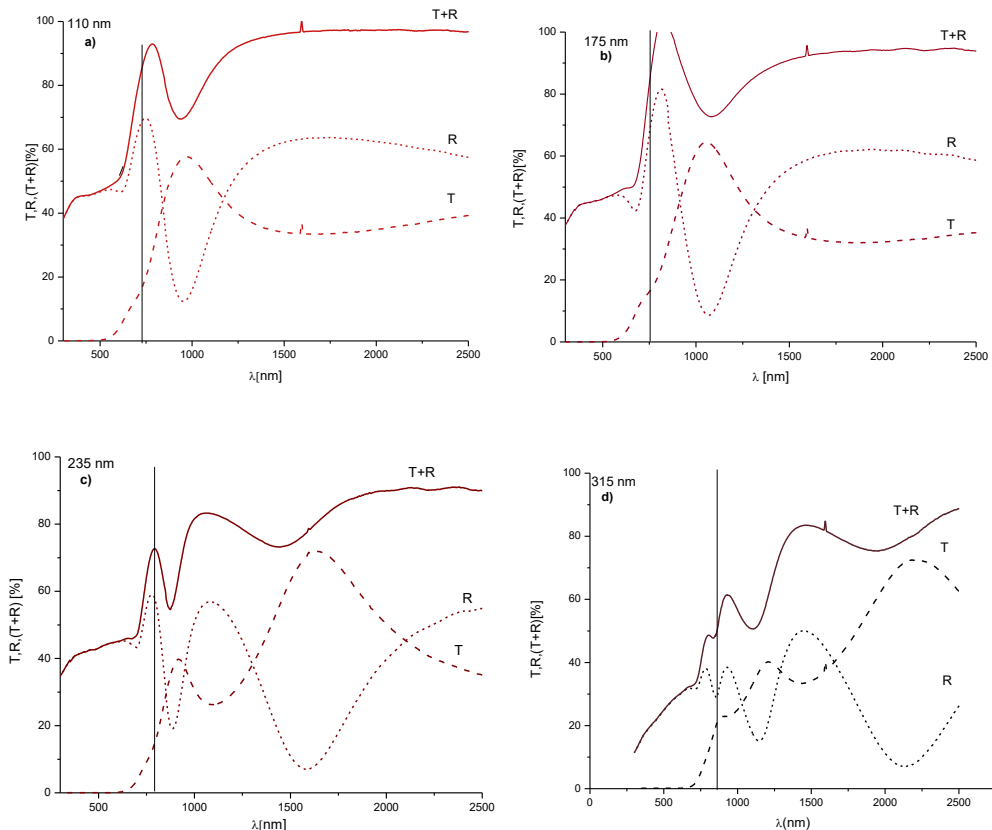


Figura 2.15 Espectro de $T(\%)$, $R(\%)$ y $T+R(\%)$ para las muestras de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ con espesores de: a) 110 nm, b) 175 nm, c) 235 nm y d) 315 nm depositadas por evaporación térmica en vacío.

Los valores de α son evaluados a partir de la medición de T y R y del espesor (d) de las películas. En la Figura 2.16 se presentan los valores de α para las películas delgadas obtenidas por evaporación térmica con un tratamiento pos-depósito a 300 °C por 30 min en atmosfera de N_2 a una presión de 2.67×10^3 Pa. El coeficiente de absorción óptica para una película delgada con una composición $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ evaporada a una $T_s = 450$ °C resulta ser el más alto de todos.

La tendencia es un incremento de α con respecto a la cantidad de azufre presente en las películas. Sin embargo, la película que fue depositada a una $T_s = 430$ °C con una composición igual $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ presenta α menor. Esto se atribuye a la limitación del espectrofotómetro para medir T menores a 0.001% que ocurre debido a su alto espesor. Esto hace imprecisa la ecuación de α a energías de fotones mayores a 1.8 eV.

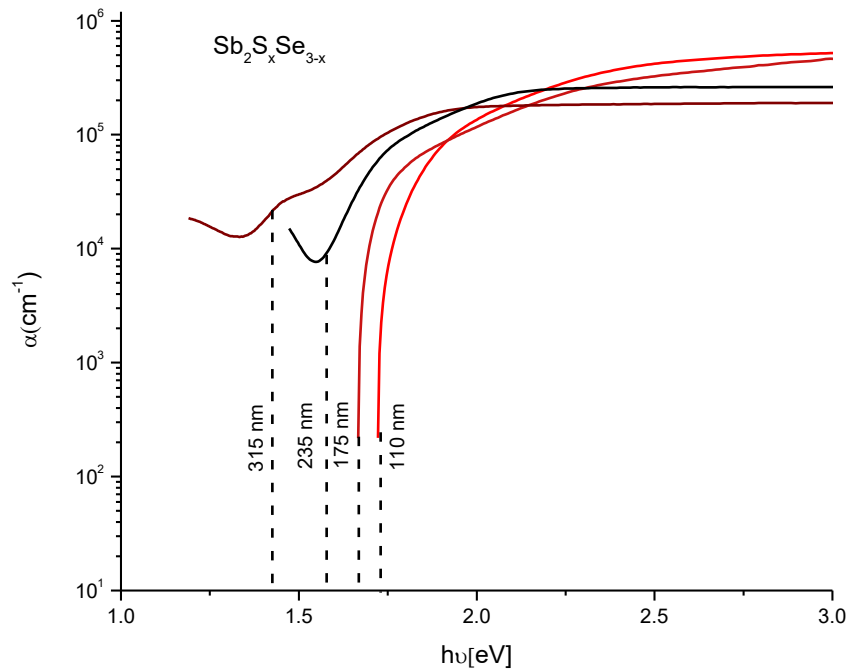


Figura 2.16 Gráfica de α vs (hv) para las películas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ depositadas por evaporación térmica.

Se determina una brecha de energía directa prohibida para las soluciones solidas obtenidas por evaporación térmica. Tanto el espesor como la composición influyen en el cambio de E_g de cada una de las películas delgadas.

En la Figura 2.17 se muestra la E_g en transición directa prohibida de la películas obtenidas por evaporación térmica. La opción más viable para aplicaciones en celdas solares de acuerdo a la E_g es la muestra que presenta un espesor de 315 nm con una composición $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ y $E_g = 1.45$ eV. De acuerdo a la literatura la E_g óptima para materiales con fines fotovoltaicos es alrededor de 1.5 eV.

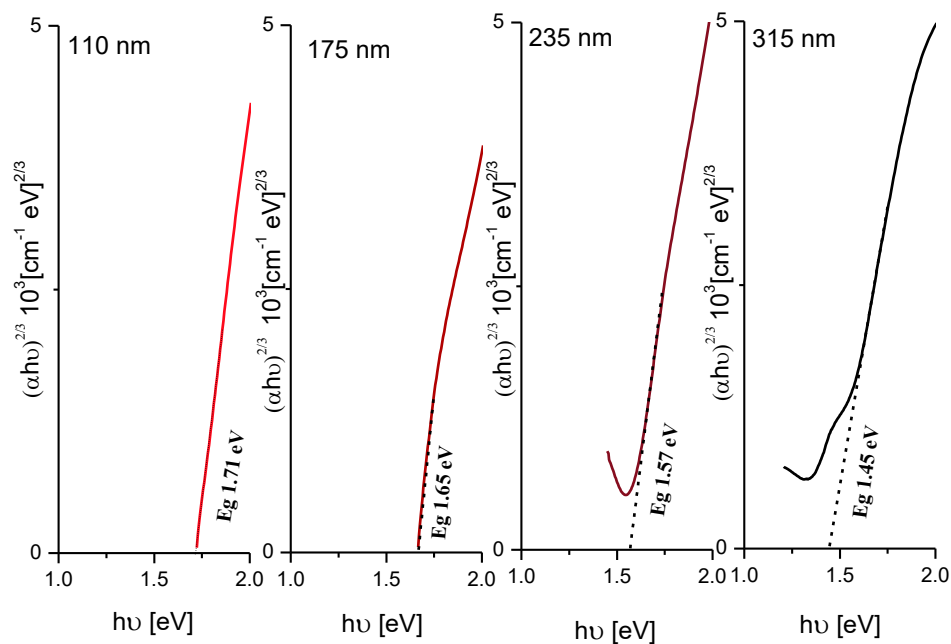


Figura 2.17 Grafica $(\alpha h\nu)^{2/3}$ vs. $h\nu$ para las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ depositadas por evaporación térmica .

Calculo de índice de refracción

De acuerdo con Swanepoel [62] los valores aproximados del índice de refracción (n) se puede calcular a través de la medición de T . El método supone un sistema formado por una película delgada con un índice de refracción complejo $\eta = n - ik$ depositada sobre un sustrato transparente. La parte n del índice de refracción determina la velocidad con que la radiación se propaga en el material y k es el coeficiente de extinción y es expresado en términos de α

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.8)$$

De acuerdo al modelo, el espectro de transmitancia puede ser dividido en tres regiones. En la región transparente donde $\alpha = 0$ y la T se encuentra definida solo por n y s (índice de refracción del sustrato); en la región de absorción media y baja la T disminuye afectada por α ; en la región de alta absorción la T es drásticamente afectada debido a influencia de α . En la Figura 2.19 se divide el espectro de transmitancia de una película de $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ con un espesor de 315 nm en las tres regiones anteriormente descritas.

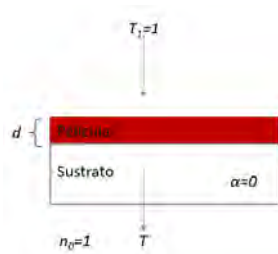


Figura 2.18 Esquema del sistema para el modelo Swanepoel [62].

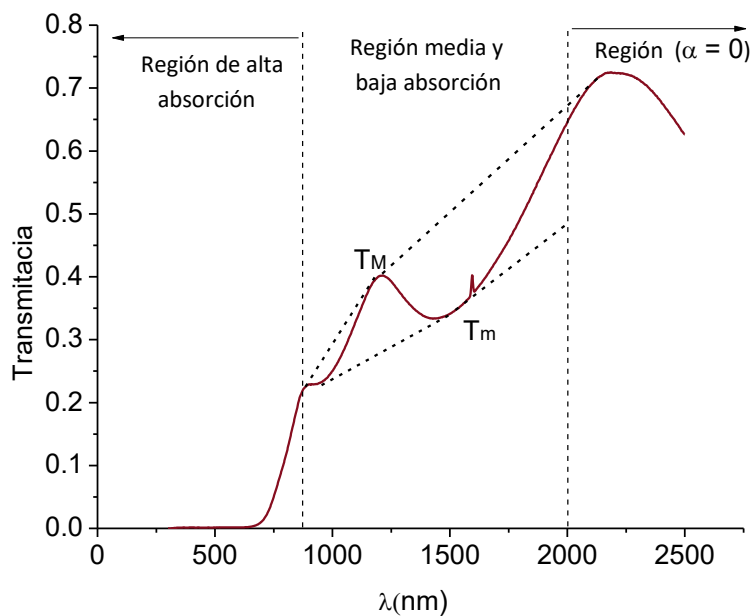


Figura 2.19 Espectro de T (%) dividido en tres regiones respecto a α de una película de $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$.

Una aproximación del índice de refracción (n) para la región de media y baja absorción se puede calcular con la ecuación (2.9)

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_s^2}} \quad (2.9)$$

Donde n es el índice de refracción del sustrato de vidrio, n_s ($=1.51$), $N = 2n_s \left[\frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \right] + \frac{n_s^2 + 1}{2}$, T_M y T_m son los máximos y mínimos de la T .

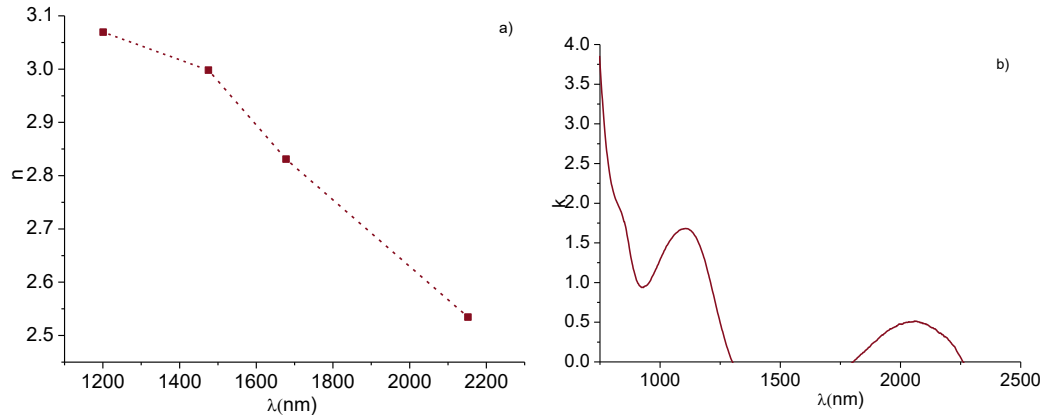


Figura 2.20 Comportamiento n y k en función de λ para la región de baja y media absorción.

Se observa que n es creciente para λ menores. Por definición se conoce que n es inversamente proporcional a velocidad de la luz en el medio (v); $nv = c$

Se puede definir el comportamiento de la permitividad de la película delgada a través de la ecuación (2.10)

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon_S}{\epsilon_0}} \quad (2.10)$$

Donde ϵ es la permitividad de la película delgada y ϵ_0 es la permitividad del vacío, por lo tanto la constante dieléctrica está dada por $\frac{\epsilon_S}{\epsilon_0} = n^2$

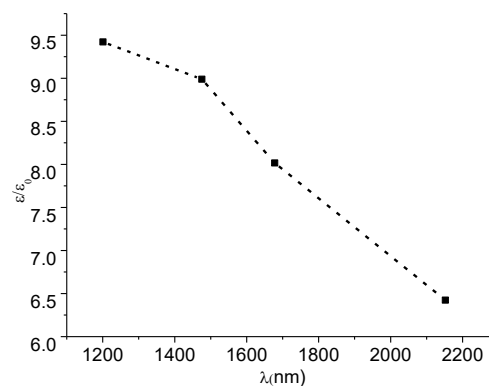


Figura 2.21 ϵ_S/ϵ_0 vs λ (nm) para $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$

En la Figura 2.21 se observa el comportamiento de la constante dieléctrica en función de λ . Se calcula una constante dieléctrica de 9.5 para $\lambda = 1200$ nm.

c) Caracterización eléctrica

En la Figura 2.22 se muestran las gráficas de foto respuesta de las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ obtenidas por evaporación térmica. En la mayoría de las películas delgadas la σ_{dark} y σ_{light} resulta ser más alta a las reportadas por Escorcía *et al* para películas de Sb_2S_3 obtenidas por evaporación térmica [34].

La película de $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ con espesor de 110 nm muestra mayor conductividad eléctrica que la película obtenida por depósito químico con la misma composición.

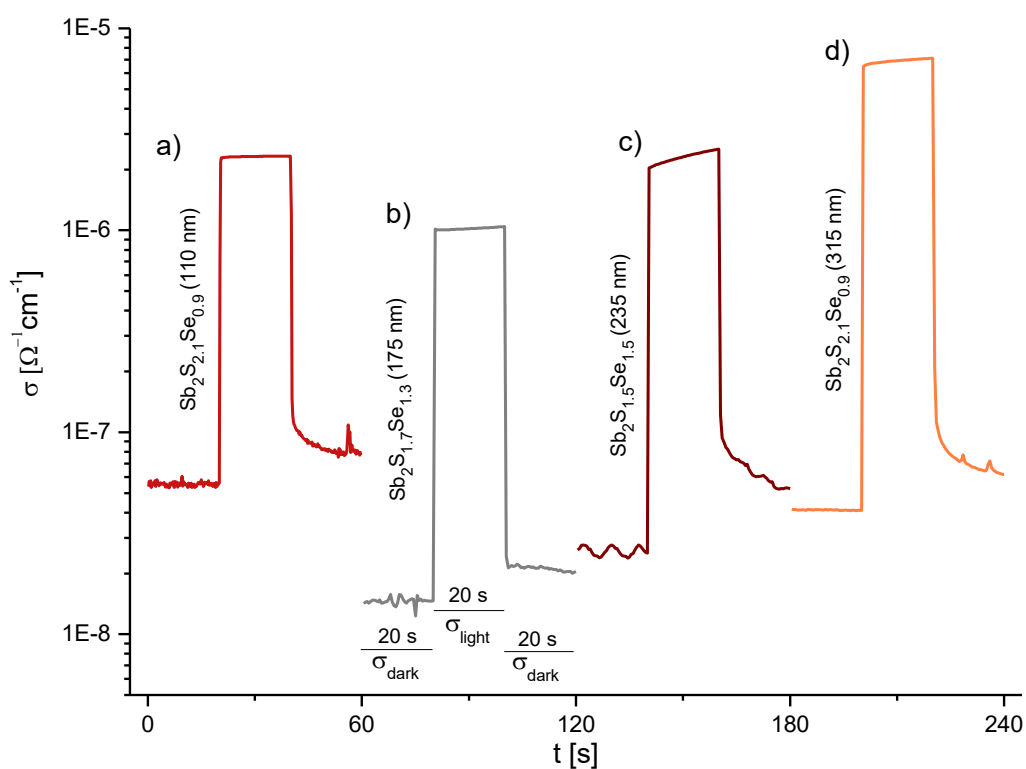


Figura 2.22 Foto respuesta de películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ obtenidas por evaporación térmica: a) $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (110 nm), b) $\text{Sb}_2\text{S}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ (175 nm), c) $\text{Sb}_2\text{S}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ (235 nm) y d) $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (315 nm).

Cálculo de constante dieléctrica

Se construyó un capacitor de placa paralela con la finalidad de obtener mediciones de capacitancia y realizar el cálculo de la constante dieléctrica. La capacitancia para este tipo de dispositivos se define como

$$C = A \frac{\epsilon_s}{l}$$

Donde A es el área del capacitor, l es la distancia entre las placas y ϵ_s permitividad del medio por el cual se encuentran separadas las placas.

El dispositivo analizado está constituido por un vidrio conductor TEC-15 sobre el cual se depositó 315 nm de $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ y posteriormente se colocó un electrodo de grafito conductor en un área de 1 cm^2 .

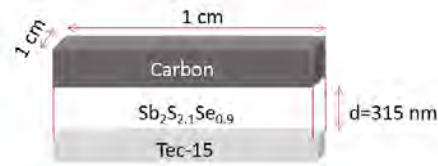


Figura 2.23 Esquema Capacitor de placas paralelas para medición de capacitancia

Con la medición se obtuvo una $C = 90 \text{ nF}$ y se calcula una $\epsilon_s = 2.7 \times 10^{-10} \text{ Fm}^{-1}$ y una constante dieléctrica para el material, $\epsilon_r = 30$. Este valor corresponde a frecuencias 10^3 Hz. Este valor es distinto al valor de 9.5 obtenido en la Figura 3.21 ya que es para altas frecuencias de 10^{14} Hz en la región infrarrojo cercano.

Tabla 2.9 Resumen de propiedades de películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{S}_{3-x}$

	Método de obtención	TT [°C]	Espesor [nm]	E_g [eV]	σ_{dark} [$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	σ_{light} [$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$]
$\text{Sb}_2\text{S}_{1.94}\text{Se}_{1.04}$	BQ	300	130	1.52	2.12×10^{-8}	4.2×10^{-7}
$\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$	ET	300	110	1.71	5.47×10^{-8}	2.3×10^{-6}
$\text{Sb}_2\text{S}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$	ET	300	175	1.65	1.46×10^{-8}	2.01×10^{-6}
$\text{Sb}_2\text{S}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$	ET	300	235	1.57	2.53×10^{-8}	2.51×10^{-6}
$\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$	ET	300	315	1.45	4.01×10^{-8}	7.01×10^{-6}

En la Tabla 2.9 se resumen las propiedades de las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{S}_{3-x}$ obtenidas en este trabajo.

2.4 Conclusiones

En este capítulo se presentó la caracterización óptica, eléctrica y estructural de las películas que componen una estructura fotovoltaica de forma TEC-15/CdS/Sb₂S_xSe_{3-x}/C. Las películas delgadas fueron obtenidas por dos métodos: depósito químico y evaporación térmica.

Se realizó la evaluación óptica de los sustratos TCO de TEC-15 y TEC-8. El sustrato TEC-15 muestra una transmitancia óptica de 85 % en la región visible del espectro. Este valor es mayor al que presenta el TEC-7 con solo un 75%.

Se analizaron las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de películas delgadas de CdS con espesores de 80 y 120 nm. Con tratamientos térmicos se promueve una disminución de la E_g de estas películas delgadas. Los valores de E_g obtenidos son de 2.56 y 2.51 eV para películas de espesores de 80 y 120 nm, respectivamente. En la caracterización eléctrica se observa un aumento de los valores de conductividad con el tratamiento térmico. Sin embargo, la foto-sensibilidad de las películas disminuye.

Las películas delgadas de Sb₂S_xSe_{3-x} obtenidas por la técnica de depósito químico presentaron una estructura amorfa; fue necesario aplicar un tratamiento térmico para obtener una fase cristalina. El análisis del patrón DRX de la película delgada señala una composición graduada con respecto al espesor. Sin embargo, se utiliza Sb₂S_{1.94}Se_{1.04} para indicar la composición de la película delgada en $\delta = 1^\circ$. El valor de E_g para esta película es de 1.52 eV y un valor de σ_{light} es de $4.33 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

El precipitado obtenido como subproducto del método de depósito químico se utilizó como polvo fuente en el método de evaporación térmica para obtener películas delgadas de Sb₂S_xSe_{3-x}.

Las películas delgadas obtenidas por el método de evaporación térmica en vacío presentan una variación de composición con respecto a la cantidad del material evaporado. Se observa un mayor contenido de Se en las películas de mayor espesor. Se obtuvieron películas delgadas con espesores de 110 a 315 nm. El valor de E_g calculado para estas películas va de 1.45 eV hasta 1.71 eV dependiendo del espesor y la composición de la película delgada. Las películas delgadas obtenidas presentan mayores valores de conductividad eléctrica que la obtenida por depósito químico.

Capítulo 3

ANÁLISIS DE UNA HETEROUNIÓN CdS/Sb₂S_xSe_{3-x}

En este Capítulo se realizó una estimación del diagrama de bandas planas para una heterounión CdS/Sb₂S_xSe_{3-x} que es una estructura desarrollada en este trabajo. Se realizó el cálculo del voltaje interno de la unión y se presenta un análisis de J_L en función del espesor de una película delgada de Sb₂S_xSe_{3-x}.

3.1 Cálculo del voltaje interno (V_{bi}) para una heterounión CdS/Sb₂S_xSe_{3-x}.

El campo eléctrico de una unión p-n es formado por la presencia de cargas en la región de agotamiento, que causa una diferencia de potencial en dicha región que recibe el nombre de potencial interno de la unión (*built-in voltage*, V_{bi}).

El valor teórico de V_{bi} (potencial interno de la unión) se calcula a partir de las funciones de trabajo (Φ) de los semiconductores n y p involucrados en la heterounión:

$$qV_{bi} = |\phi_p - \phi_n| \quad (3.1)$$

La Φ para cada material semiconductor tipo-p y para tipo-n es:

$$\Phi_p = \chi_p + (E_{gp} - E_{Fp}) \quad (3.2)$$

$$\Phi_n = \chi_n + (E_{gn} - E_{Fn}) \quad (3.3)$$

Donde χ es la afinidad electrónica de cada material, E_g es la brecha de energía y E_F es la energía de Fermi.

El valor de χ puede estimarse a partir de la electronegatividad del compuesto EN_{COMP} y el E_g del material, como se da en la ecuación (3.4). La EN_{COMP} se define como el promedio geométrico de la electronegatividad de sus elementos EN_A [63], dado en la ecuación (3.5).

$$\chi = EN_{COMP} - \frac{E_g}{2} \quad (3.4)$$

$$EN_{COMP} = [(EN_A)^X (EN_B)^Y (EN_C)^Z]^{\frac{1}{(X+Y+Z)}} \quad (3.5)$$

Donde X, Y y Z son el número de átomos de cada elemento.

La electronegatividad de cada elemento se obtiene mediante la ecuación (3.6) de Mullikan que define la electronegatividad como el promedio de la energía de ionización (EI) y la afinidad electrónica (AE):

$$EN_A = \frac{EI_A + AE_A}{2} \quad (3.6)$$

En la Tabla (3.1) y (3.2) presentan los valores de (AE) [64] y EI [65] para los elementos que componen a los materiales de $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ y CdS que fueron investigados en este trabajo así como electronegatividad y la afinidad electrónica para cada compuesto.

Tabla 3.1 Cálculo de EN y χ para el $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ y CdS

	EI (eV)	AE (eV)	EN (eV)	E_g (eV)	χ (eV)
Sb	8.64	1.05	4.84		
Cd	8.99	< 0	4.5		
S	10.36	2.017	6.215		
Se	9.75	2.02	5.88		
$Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$			5.54	1.45	4.755
CdS			5.27	2.51	4.02

El valor del AE (< 0) para el cadmio es incierto debido a su configuración electrónica $p^6d^{10}s^2$, por lo tanto no se puede aplicar el modelo teórico descrito anteriormente. Se utiliza un valor de χ de 4.5 eV para el CdS obtenido experimentalmente [66].

El cálculo de E_F se basan en los valores de densidad de portadores mayoritarios (n_n y p_p) e intrínsecos (n_i) los cuales se estiman a partir de la foto-conductividad del material:

$$E_{F_n} = E_{F_i} + \left(k_B T * \ln \frac{n_n(T)}{n_i(T)} \right) \quad (3.7)$$

$$E_{F_p} = E_{F_i} - \left(k_B T * \ln \frac{p_p(T)}{n_i(T)} \right) \quad (3.8)$$

A partir de las ecuaciones (3.9) y (3.10) de la fotoconductividad para semiconductores extrínsecos se obtienen los valores de la densidad de portadores de cargas mayoritarios n_n y p_p :

$$\sigma_n = q n_n \mu_n \quad (3.9)$$

$$\sigma_p = q p_p \mu_p \quad (3.10)$$

La densidad de carga intrínseca puede ser obtenida a partir de la ecuación (3.11) o (3.12) donde N_v y N_c es la densidad específica de estados para electrones en la banda de valencia BV y banda de conducción BC con números de mínimos MC , respectivamente.

$$n_i(T) = \sqrt{N_c N_v} \exp \frac{-E_g}{2k_B T} \quad (3.11)$$

$$n_i(\text{cm}^{-3}) = 4.9 \times 10^{15} * T^{3/2} * MC^{1/2} * \left(\frac{m_{de}}{m} * \frac{m_{dh}}{m} \right)^{3/4} * e^{-E_g(T)/2k_B T} \quad (3.12)$$

En la Tabla 3.2 se muestran valores de parámetros ópticos y eléctricos que se utilizaron para evaluar las funciones de trabajo de una película de $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ de 315 nm de espesor, depositada sobre un sustrato de vidrio Corning. Los valores de conductividad eléctrica son estimados a partir de una medición de corriente eléctrica contra tiempo ($I-t$) en iluminación. La medición se realizó después de dar un tratamiento térmico a la película a 300 °C. La conductividad eléctrica en oscuridad σ_o es de $3.2 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y en luz, σ_L es de $6.98 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Se considera una movilidad μ_p de $40 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$; $m_{de} = 0.1 m_o$ y $m_{dh} = 0.5 m_o$ que son valores típicos para semiconductores [67].

Tabla 3.2 Evaluación de función de trabajo y nivel de Fermi para $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$

Propiedades	$\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$
E_g [eV]	1.45
σ_L [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]	6.89×10^{-6}
μ_p [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]	40
p_p [cm^{-3}]	1.07×10^{12}
n_i [cm^{-3}]	2.1×10^6
E_{Fp} [eV]	0.38
Φ_p [eV]	5.91

El nivel de Fermi para una película de $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ se ubica 0.38 eV por arriba de la banda de valencia, y así se calcula una Φ_p de 5.91 eV para el material.

Tabla 3.3 Evaluación de la función de trabajo y el nivel de Fermi para CdS

Propiedades	CdS	CdS
E_g [eV]	2.51	2.56
σ_n [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]	0.09	0.004
μ_n [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]	2	2
n_n [cm^{-3}]	2.8×10^{17}	1.24×10^{16}
n_i [cm^{-3}]	7.27×10^{-3}	2.78×10^{-3}
E_{Fn} [eV]	2.43	2.39
Φ_n [eV]	4.59	4.67

Se evaluó Φ_n y E_{F_n} para una película delgada de CdS preparada por depósito químico (DQ) con un espesor de 90 nm. Se considera σ_L de $0.09 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, μ_n de $2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [34][68]. Se propone $m_{de} = 0.21m_o$ y $m_{dh} = 0.8m_o$; $m_o = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$. El valor de E_F calculado para el CdS con E_g de 2.51 eV es de 2.43 eV por arriba de la banda de valencia como se presenta en la Tabla 3.3. Se incluye el caso de CdS con E_g de 2.56 eV.

3.2 Diagrama de bandas planas

Con los valores evaluados a partir de las propiedades ópticas y eléctricas para cada material se construye un diagrama esquemático de niveles energéticos para una heterounión CdS/Sb₂S_{2.1}Se_{0.9} bajo iluminación, como se presenta en la Figura 3.1.

Para la estructura se utiliza SnO₂:F como contacto frontal que tiene una Φ de 4.4 eV y como contacto trasero se utiliza carbón con una Φ de 5 eV.

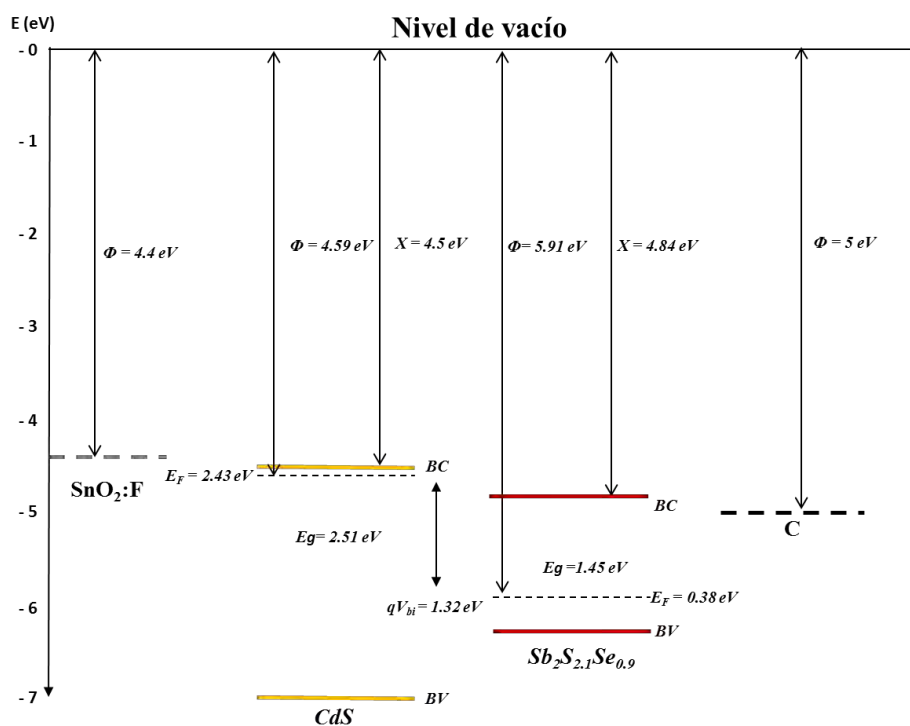


Figura 3.1 Diagrama de bandas planas para de TEC-15/CdS/ Sb₂S_{2.1}Se_{0.9}/C

Se estima un V_{bi-p} de 1.23 V, un V_{bi-n} de 0.09 V y un V_{bi} de la heterounión bajo iluminación de 1.32 V.

Diagrama de niveles de energía

En la Figura 3.2 se muestra el diagrama de niveles de energía para la unión CdS/Sb₂S_{2.1}Se_{0.9} en contacto. Se observa una discontinuidad en la banda de conducción.

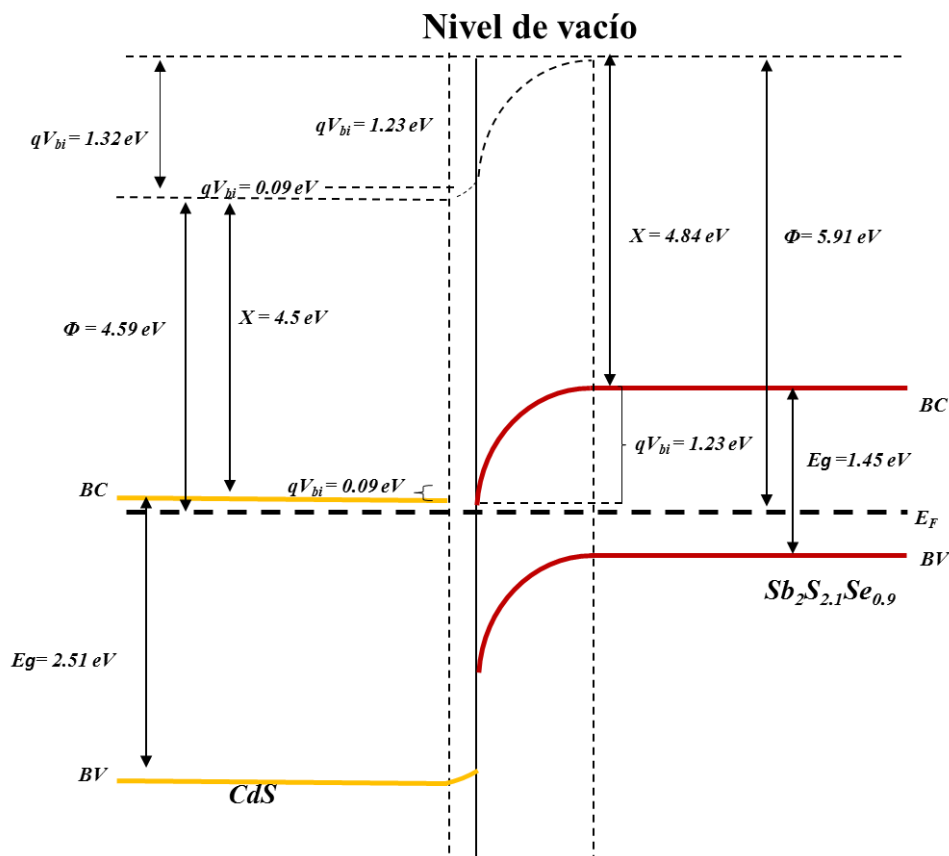


Figura 3.2 Diagrama de niveles de energía de la unión CdS/Sb₂S_{2.1}Se_{0.9}

3.3 Densidad de corriente foto-generada (J_L)

El cálculo de densidad de corriente foto-generada J_L proporciona la densidad de corriente máxima de corto circuito J_{sc} que se puede generar en la celda solar. De esta manera se establece el límite superior para el valor de J_{sc} cuando se utiliza la película delgada como material absorbente en una celda solar. Los parámetros E_g y α tienen una consecuencia directa sobre J_L de acuerdo a la ecuación (3.13), la cual describe la densidad de corriente foto-generada tomando en cuenta las siguientes consideraciones: no se consideran pérdidas eléctricas y ópticas; la eficiencia cuántica (EQ) = 1, esto quiere decir que por cada fotón absorbido genera un par electrón-hueco [69].

Los cálculos J_L son basados en la distribución espectral de la densidad del flujo de fotones del espectro solar AM1.5 de la Figura 3.3 [70]. El espectro de coeficiente de absorción óptica α_i del $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética (λ) se obtiene a través de la medición de reflectancia y transmitancia óptica de la película delgada que se describe en el Capítulo 2.

$$J_L \left[\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right] = 0.1 q E_g \sum_{\lambda=0}^{\lambda_g} N_{ph}(\lambda) [1 - e^{-\alpha\lambda d}] \Delta\lambda \quad (3.13)$$

Donde $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, $N_{ph}(\lambda)$ es la densidad de flujo de fotones con del espectro solar AM 1.5 y d es el espesor del absorbedor, $\lambda_g (\mu\text{m}) = \frac{1.24}{E_g(\text{eV})}$. Los fotones disponibles de la radiación solar del espectro AM 1.5 $\approx 4.62 \times 10^{21} (\text{m}^{-2}\text{s}^{-1})$.

En la Figura 3.3 la parte sombreada corresponde a los fotones aprovechados $N_{ph} = 1.92 \times 10^{21} (\text{m}^{-2}\text{s}^{-1})$ para un material de $\text{Sb}_2\text{Se}_x\text{S}_{3-x}$ con una $E_g = 1.45 \text{ eV}$. Con esto podemos decir que la J_{sc} máxima que podemos obtener utilizando este material como capa absorbidora en una celda solar es de 30.8 mA/cm^2 . Este valor está entre 28 mA/cm^2 de CdTe con una E_g de 1.55 eV y 33 mA/cm^2 de GaAs con E_g de 1.42 eV . Ambos materias son establecidos en celdas solares y es aquí en donde el material que se investiga en este trabajo posee perspectiva hacia nueva tecnología de celda solar.

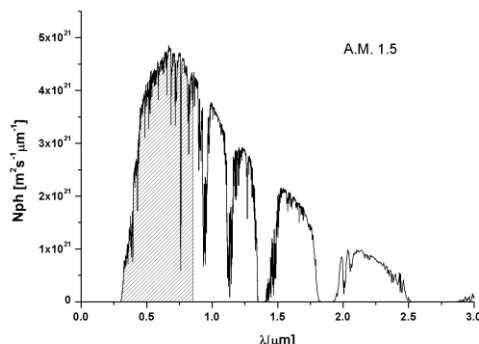


Figura 3.3 Distribución espectral de la densidad de flujo de fotones (N_{ph}) en función de longitud de onda (λ) para la radiación solar AM 1.5.

Para materiales como el Sb_2S_3 con E_g de 1.88 eV y Sb_2Se_3 con E_g 1.13 eV los valores máximos de J_L esperados son 22 mA/cm² y 43 mA/cm² respectivamente, como se muestra en la Figura 3.4.

Se puede observar la tendencia de J_L . Cuando E_g es pequeña J_L es mayor y cuando E_g es grande J_L tiende a valores menores; esto es porque un material solo absorbe fotones con energías mayores o igual a su E_g .

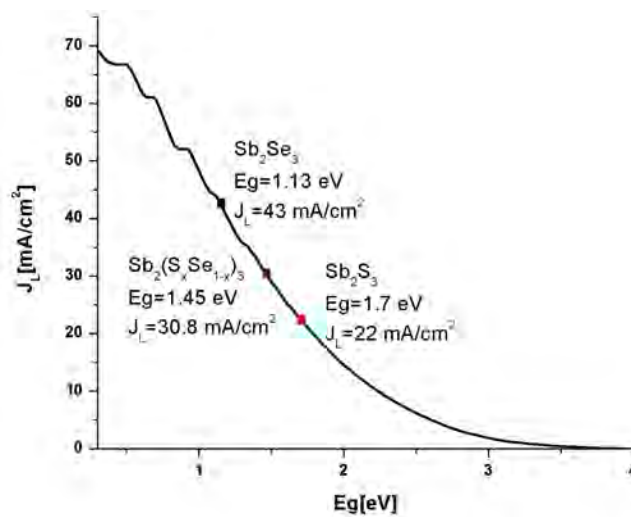


Figura 3.4. Máxima densidad de corriente foto-generada (J_L) en una celda solar en función de la brecha de energía óptica (E_g), evaluada en este trabajo para un espectro de radiación solar AM 1.5 de 1000 W/m².

Los valores de J_L en función del espesor del material $\text{Sb}_2\text{Se}_x\text{S}_{3-x}$ considerado se estima para una película de esta solución sólida de $E_g = 1.45$ eV, como se muestra en la Fig. 3.5.

Debido a su alto α de 10^5 cm⁻¹ del material se necesitan muy poco espesor para obtener la máxima J_L . Con 1 μm de espesor es suficiente para obtener la $J_L = 30$ mA/cm² que es más del 95% de la máxima J_L calculada para este material.

Para una celda solar que utiliza una película de $\text{Sb}_2\text{Se}_x\text{S}_{3-x}$ con un espesor de 300 nm como capa absorbidora, se pueden obtener una $J_{sc} = 26.7$ mA/cm²; esto sin tomar en cuenta las pérdidas ópticas y eléctricas de la celda solar. Se presenta la variación de J_L en función del espesor de la película delgada de $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ en la Figura 3.5.

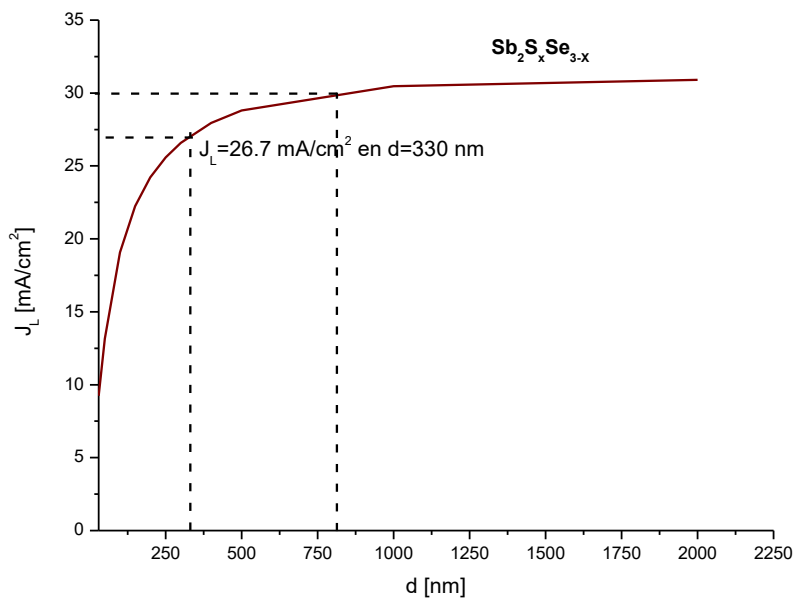


Figura 3.5 Densidad de corriente foto-generada (J_L) en función del espesor (d) para una película de solución sólida de $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ con $E_g = 1.45 \text{ eV}$.

Así, en el trabajo experimental que se presenta en el Capítulo 2 se consideran espesores de la película delgada de 300 nm como adecuada. A un espesor de 800 nm para este material es posible alcanzar el valor máximo de J_L de 30 mA/cm^2 en una celda solar.

3.4 Conclusiones

Los resultados del análisis teórico mostraron que el $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ utilizada como capa absorbidora en una heterounión simple tiene la perspectiva de alcanzar una J_{sc} de 30 mA/cm^2 . El espesor óptimo de una película de $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ para alcanzar la máxima J_L es de 800 nm.

El diagrama de energía para una heterounión $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ indico que presenta un V_{bi} de 1.32 V (Figura 2.1).

Capítulo 4

CELDA SOLARES DE $Sb_2S_xSe_{3-x}$

En este capítulo se presenta la metodología para la preparación, caracterización y resultados de las celdas solares. Se incluye el análisis de estos resultados para vislumbrar los méritos y limitaciones de la metodología.

4.1 Metodología de preparación de las celdas solares

En la Figura 4.1 se muestra el esquema de la metodología de obtención de estructuras fotovoltaicas de forma TCO/CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$ /C-Ag. El TCO es de $SnO_2:F$ (TEC-15, Pilkington-NSG).

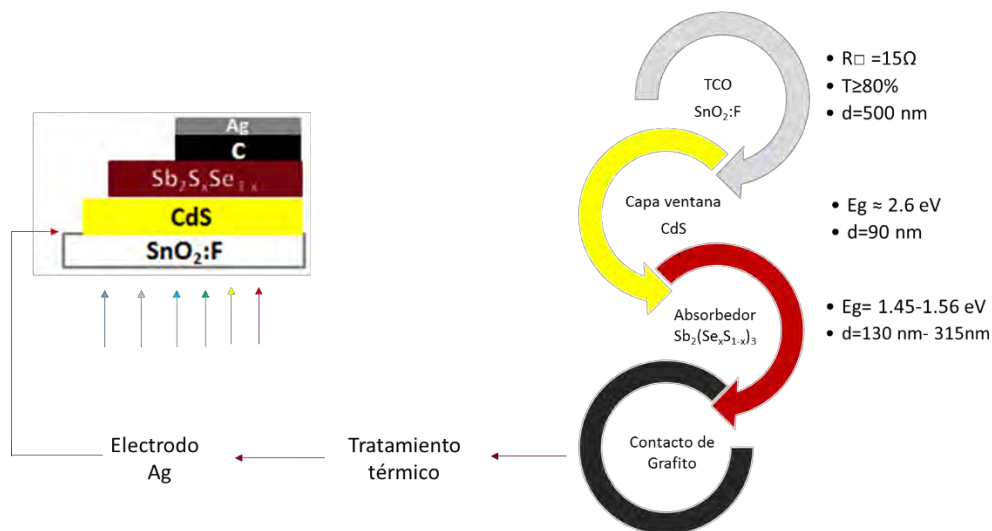


Figura 4.1 Secuencia de depósito de materiales para una celda solar con estructura TCO/ CdS / $Sb_2S_xSe_{3-x}$ /C-Ag.

El proceso de elaboración de las celdas solares inicia con el depósito químico de CdS sobre $SnO_2:F$ a una temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$. Con la finalidad de evitar pérdidas de fotocorriente en las celdas solares por absorción óptica del CdS el espesor de la película que se utilizó es de $80\text{-}100\text{ nm}$. La disminución del espesor provoca defectos “pinhole” en el material que perjudica la eficiencia de la celda por contacto del $Sb_2S_xSe_{3-x}$ directo con el TCO. Para

este trabajo se utilizó CdS de 80 nm en el que aparentemente no se observan defectos en la película.

El depósito de las películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ se realizó sobre sustratos vidrio/SnO₂:F/CdS y son obtenidas por dos métodos: depósito químico y evaporación térmica, como se observa en la Figura 4.2.

Las películas delgadas de $Sb_2S_{1.94}Se_{1.04}$ se obtuvieron por depósito químico a una temperatura de depósito de 80 °C durante 3 h 30 min. Estas películas presentan un espesor de 130 nm.

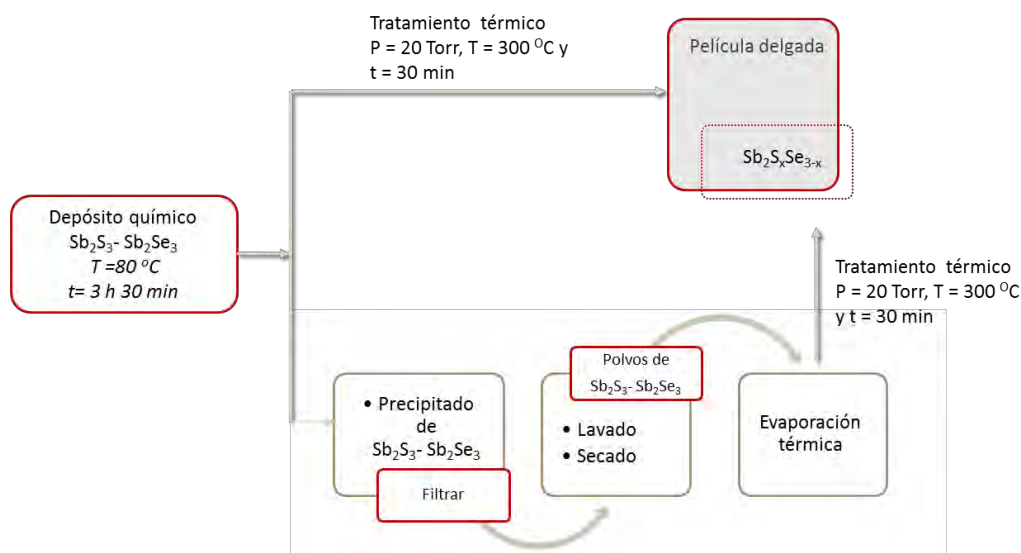


Figura 4.2 Proceso de obtención de película delgada y polvo que se utiliza como fuente de $Sb_2S_xSe_{3-x}$.

Como subproducto de la técnica de depósito químico se obtiene polvo de $Sb_2S_3-Sb_2Se_3$ que se utilizan en la técnica de evaporación térmica como fuente para el depósito de películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$.

Se describe aquí el procedimiento para obtener los polvos:

El precipitado del depósito químico se separa por filtración

Se realizaron lavados con agua destilada

Secado de polvos a 80 °C por 4 h en aire

Los polvos obtenidos son evaporados sobre sustratos TEC-15/CdS que durante el proceso se mantienen a una T_S de 430 °C y 450 °C. Las películas obtenidas tienen espesores de 130 a 315 nm dependiendo de la cantidad de polvo utilizado de 300 mg hasta 800 mg. El método de evaporación térmica permite controlar mejor la morfología y el espesor de la película.

Los electrodos de grafito de 1 cm² y de 0.36 cm² son colocados sobre la estructura TEC-15/CdS/ Sb₂S_xSe_{3-x}, y son secados a 70 °C en una estufa durante 4 h. Una vez secos los electrodos éstos presentan una resistencia menor a 1 kΩ, medida a una separación de 5 mm sobre su superficie con las puntas de un multímetro.

La estructura es sometida a un tratamiento térmico necesario para cristalizar la película de Sb₂S_xSe_{3-x} y reducir la R_{\square} de los electrodos de grafito hasta 25 Ω. Este proceso se realiza en atmosfera de N₂ a 300 °C durante 30 min.

Se coloca plata coloidal sobre los electrodos de carbón con la finalidad de mejorar la recolección de los portadores de carga foto-generados en la celda solar.

El esquema de las celdas solares se presenta en la Figura 4.3.

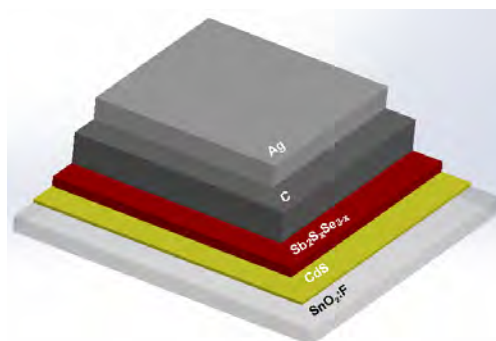


Figura 4.3 Esquema de la estructura de celda solar TCO/CdS/ Sb₂S_xSe_{3-x}/C-Ag.

4.2 Celdas solares de Sb₂S_xSe_{3-x} por depósito químico (DQ)

En esta sección se presenta la caracterización de celdas solares de película delgada de Sb₂S_xSe_{3-x} obtenidas por depósito químico.

Las estructuras obtenidas TCO/CdS/Sb₂S_xSe_{3-x}/C antes de ser sometidas al tratamiento térmico presentan V_{oc} de 620 mV y I_{sc} de 100 μA sobre electrodos de 0.36 cm² de área. Se someten las celdas a un tratamiento térmico en atmosfera de N₂ con una presión de 2.67x10³ Pa y una temperatura de 300 °C durante 30 min. Posteriormente se colocan

electrodos de Ag como se presenta en la Figura 4.3. El horneado resulta en una disminución del V_{oc} a 520 mV pero contribuye hacia un aumento de la J_{sc} a 12.36 mA/cm².

En el Capítulo 2 muestra el análisis del efecto de los tratamientos térmicos en las películas de CdS con la finalidad de entender lo que sucede con el material cuando es sometido a temperaturas de 450 °C durante la evaporación térmica o cuando una celda solar es sometida a un tratamiento térmico pos-depósito en atmósfera de N₂ a una presión de 2.67x10³ Pa y una temperatura de 300 °C durante 30 min. De acuerdo a los resultados, se ve una disminución de E_g de 2.63 eV a 2.51 eV, lo que causa un ajuste en el V_{bi} de la celda. Esto explica la disminución del V_{oc} . La J_{sc} de las celdas solares se ve mejorada significativamente con el proceso de horneado. El cambio se debe a la cristalización de la película de Sb₂S_{1.96}Se_{1.04} que mejora el transporte de los portadores foto-generados dentro del material. El proceso también puede tener impacto benéfico en la interfaz de la celda.

Otro de los causantes por lo cual aumenta la J_{sc} de la celda es la disminución de la resistencia del contacto trasero. Se observa que con el tratamiento térmico la R_{\square} del electrodo disminuye de 450 Ω a 25 Ω. Esto sin duda disminuye las pérdidas por colección de portadores de carga y a su vez aumenta la J_{sc} .

En la Figura 4.4 se presenta las características J - V de las celdas obtenidas. Los electrodos de las celdas tienen un área de 0.36 cm² y el FF es de 0.3 con una η de 1.93%.

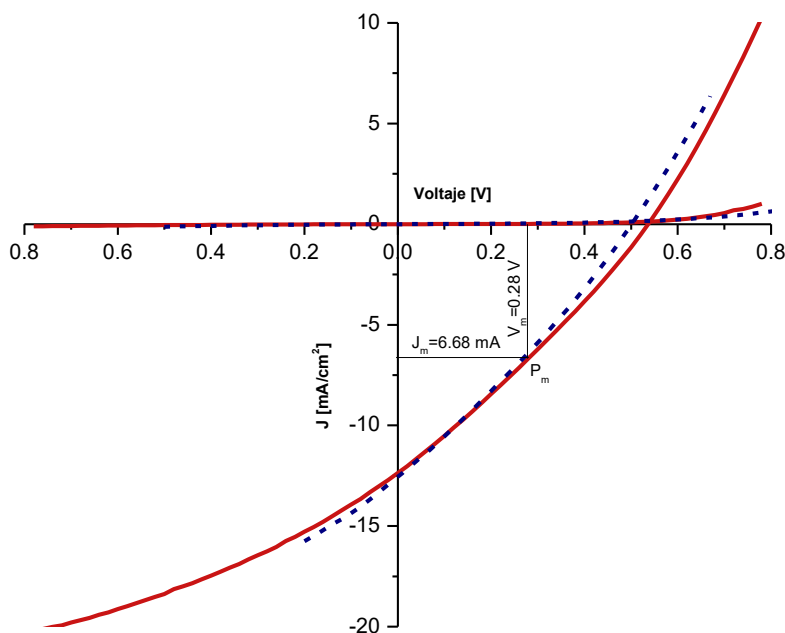


Figura 4.4 Curva J - V de celdas solares con Sb₂S_{1.96}Se_{1.04} obtenida por depósito químico. La estructura es TCO/CdS/ Sb₂S_{1.96}Se_{1.04}/C-Ag.

4.3 Celdas solares de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ por evaporación térmica (ET)

Las celdas solares con estructura TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ /C-Ag obtenidas por el método de evaporación térmica son presentadas en esta sección.

De acuerdo con el análisis realizado en el Capítulo 2 de la J_{sc} en función de espesor de la capa absorbidora, la máxima J_{sc} de una unión CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ es aproximadamente 30 mA/cm^2 . Para obtener la J_{sc} máxima se necesita un espesor de $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ de 800 nm aproximadamente.

En la Tabla 3.8 del Capítulo 3 se presentaron la relación de masa de material evaporado y espesores obtenidos. Se discutió también el cambio de la estequiometría de las películas obtenidas con el aumento de la masa del polvo evaporado.

Aislamiento de los electrodos

Se aisló cada electrodo quitando la película de alrededor con ácido sulfúrico, (Figura 4.5-a). Para mejorar la recolección de portadores se encierra el electrodo con una línea continua de pintura de plata sobre el TCO, la cual sirve como una vía en la cual fluyen los portadores, Figura 4.5 b.

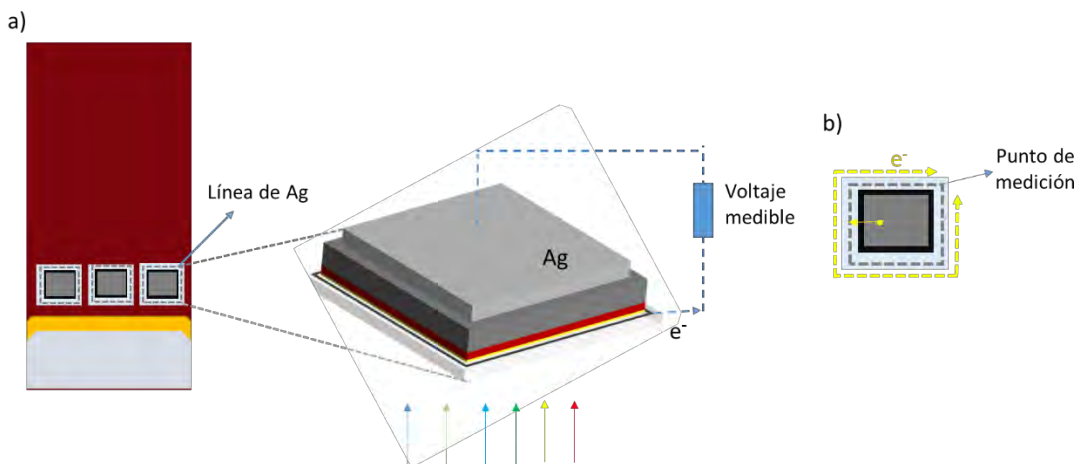


Figura 4.5 a) Diagrama de electrodo aislado con ácido sulfúrico y rodeado por pintura de plata; b) flujo de electrones hacia el punto de medición.

4.3.1 Variación de espesor de la capa absorbadora: $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$

Celdas solar con estructura TCO/CdS(80 nm)/ $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (110 nm)

Se realizó una evaporación de 300 mg de material $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ sobre una estructura TCO/CdS(80 nm) obteniendo una película de $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ con un espesor de 110 nm. Se colocan electrodos de C a la estructura y se somete ésta a un proceso de secado descrito en la sección anterior. La celda solar presenta una I_{sc} de 1.2 mA en un área de 0.36 cm^2 , V_{oc} de 0.554 V y R_{\square} de 450Ω . Podemos deducir que durante el proceso de evaporación la solución solida de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ obtiene cierto grado de cristalización debido a la T_s de $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente la estructura es sometida a un tratamiento térmico detallado anteriormente en el cual la solución solida obtiene una mayor cristalización.

En el V_{oc} no se observa un cambio significativo como lo es en las celdas por depósito químico; esto se debe a que en la evaporación térmica la película de CdS como la película de $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ son sometida a tratamiento térmico proveniente de la T_s que reduce su E_g de 2.61 a 2.59 eV.

Se aisló el electrodo, se colocó pintura de Ag y se dejó por 24 h a temperatura ambiente para estabilizar el dispositivo. Se midió J_{sc} de 12.3 mA/cm^2 después de colocar plata. En el V_{oc} no se observa cambio. En la Tabla 4.1 se presenta la variación en las características de la celda solar sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico y después de colocar electrodos de Ag.

Tabla 4.1 Evolución de características eléctricas de la celda solar de $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ con tratamiento térmico y colocación de electrodos de plata.

	I_{sc} [mA] en 0.36 cm^2	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]
Medición sobre electrodos de C antes de TT.	1.2	3.33	0.554
medición sobre electrodos de C después de TT	3.8	10.56	0.539
medición sobre electrodos de C-Ag aislado (Figura 4.6)	4.428	12.3	0.539

En la Figura 4.6 se muestra la curva J - V de la celda solar obtenida por evaporación térmica medidas en luz y oscuridad bajo una fuente de iluminación tungsteno-halógeno con intensidad de iluminación de 1000 W/m^2 sobre la celda. El dispositivo presenta un FF de 0.4 y una η de 2.65 %.

La η obtenida en la celda $\text{TCO/CdS}(80 \text{ nm})/\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}(110 \text{ nm})$ preparada por ET es mayor a la obtenida por DQ (1.93 %) con una estructura similar $\text{TCO/CdS}(80 \text{ nm})/\text{Sb}_2\text{S}_{2.2}\text{Se}_{0.8}(130 \text{ nm})/\text{C-Ag}$. La película obtenida por ET presenta valores de conductividad eléctrica mayores por un orden de magnitud a las películas obtenidas por DQ (Figura 3.11, Capítulo 3), lo que puede disminuir r_s por el material y atribuirse el mejor FF de 0.4 comparado con 0.3 de DQ.

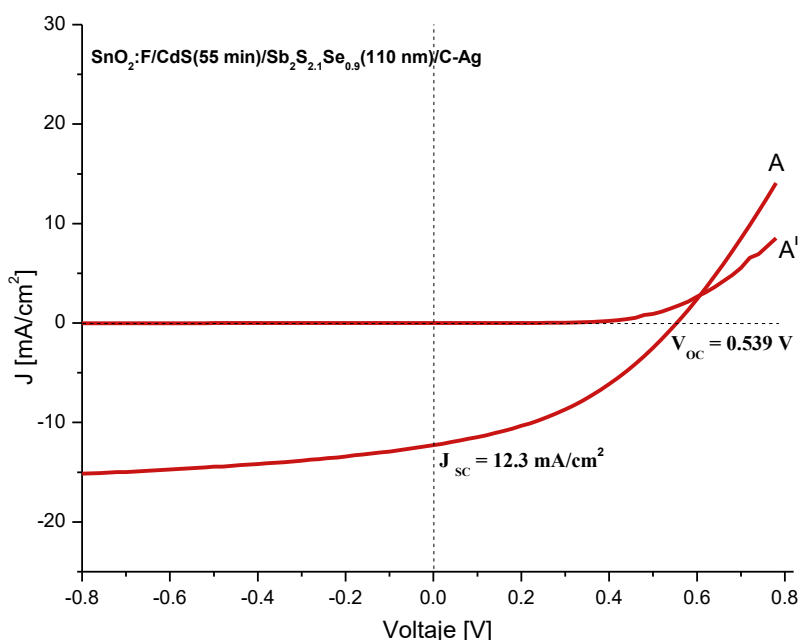


Figura 4.6 Curva J - V de celdas solares con $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (110nm) obtenido por evaporación térmica. La estructura es: $\text{TCO/CdS/Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}/\text{C-Ag}$; A' , en oscuridad; A bajo iluminación (tungsteno-halógeno; 1000 W/m^2).

Celda solar con estructura $\text{TCO/CdS}(80 \text{ nm})/\text{Sb}_2\text{S}_{1.7}\text{Se}_{1.3}(175 \text{ nm})$

Para aumentar el espesor de la capa absorbidora se evapora 400 mg del polvo-fuente manteniendo la T_s a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Se obtiene un espesor de 175 nm para la película delgada de $\text{Sb}_2\text{S}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$. El cambio de composición es atribuido a un prolongado tiempo de depósito que propicia la sustitución de Se por S en la red cristalina. La estructura presenta un J_{sc} de

16 mA/cm². El incremento es debido a dos factores: el cambio de composición; y el aumento de espesor. En ambos casos la E_g disminuye y como consecuencia existe una mayor absorción óptica por el material. El V_{oc} disminuye a 0.520 V en comparación con el V_{oc} de 0.539 V de la estructura anterior. Los valores de FF se mantienen en 0.4.

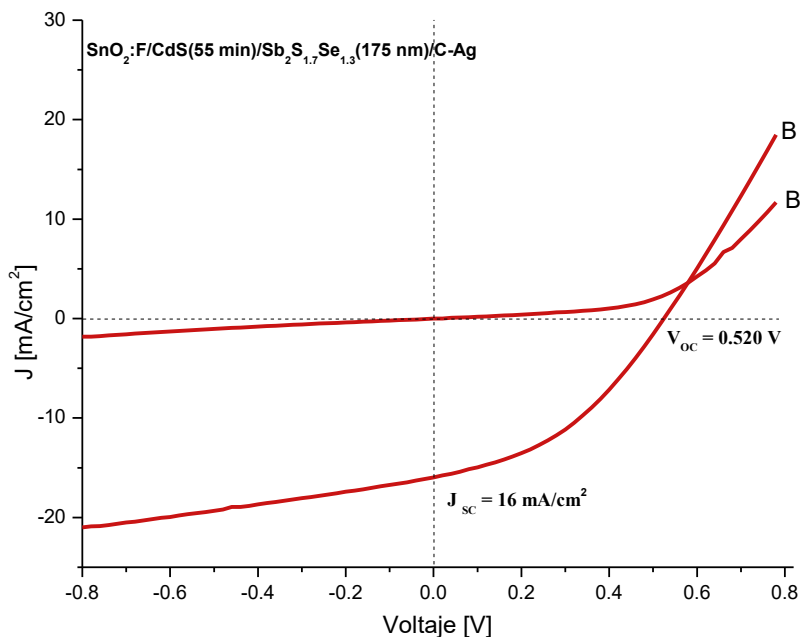


Figura 4.7 Curva J - V de celdas solares con $Sb_2S_{1.7}Se_{1.3}$ (175 nm) obtenidas por evaporación térmica. La celda solar es: TCO/CdS/ $Sb_2S_{1.7}Se_{1.3}$ /C-Ag en un área de 0.35 cm². B' en la oscuridad; B, bajo iluminación (tungsteno-halógeno; 1000 W/m²).

Celda solar con estructura TCO/CdS(80 nm)/ $Sb_2S_{1.5}Se_{1.5}$ (235 nm)

El mayor espesor alcanzado manteniendo una T_s de 450 °C es de 235 nm al utilizar polvo-fuente de 600 mg. La estructura obtenida tiene una capa absorbedora de composición, $Sb_2S_{1.5}Se_{1.5}$. Entre mayor sea la cantidad de polvo depositado mayor es el contenido de Se en la solución sólida. La estructura TCO/CdS(80 nm)/ $Sb_2S_{1.5}Se_{1.5}$ (235 nm) presenta una J_{sc} de 15.7 mA/cm² y un V_{oc} de 0.528 V. El FF se ve mejorado a 0.44. Se presenta la característica J - V en la Figura 4.8.

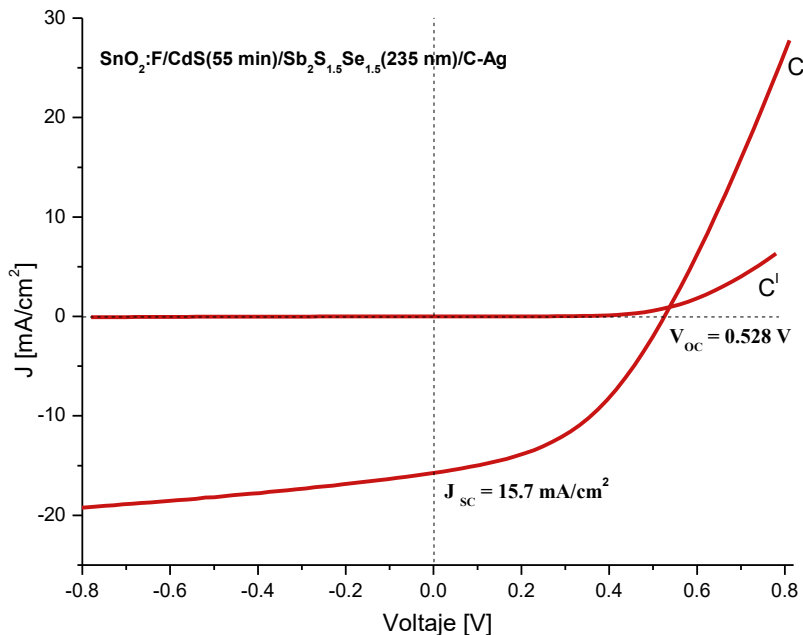


Figura 4.8 Curva J - V en luz (C) y oscuridad (C') de celdas solares con $\text{Sb}_2\text{S}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ obtenido por evaporación térmica. La estructura es TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ /C-Ag en un área de 0.36 cm^2 .

Tabla 4.2 Parámetros de celdas solares: Resistencia en serie (r_s), resistencia en paralelo (r_p) factor de llenado (FF), J_{sc} [mA/cm^2], V_{oc} [V], eficiencia de conversión de energía (η) normalizada para AM 1.5 para TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ /C-Ag y TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ /C-Ag en un área de 0.35 cm^2 y 1 cm^2 .

Celda	Área [cm^2]	E_g [eV]	r_s [$\Omega \text{ cm}^2$]	r_p [$\Omega \text{ cm}^2$]	FF	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	η [%]
TCO/CdS(80nm)/ $\text{Sb}_2\text{S}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ (175 nm)/C-Ag	0.3	1.66	54	403	0.40	0.520	16	3.35
	1	1.66	30	220	0.43	0.545	13.5	3.12
TCO/CdS(80 nm)/ $\text{Sb}_2\text{S}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ (235 nm)/C-Ag	0.36	1.58	42	421	0.44	0.528	15.7	3.63
	1		32	125	0.37	0.522	15.6	2.97

La Tabla 4.2 contiene un análisis de las dos últimas celdas presentadas en Figura 4.7 y Figura 4.8. Se observa que al aumentar el espesor de la capa absorbadora, r_p aumenta lo que contribuye a mejorar el FF de la celda de área de 0.36 cm^2 .

Se realizó el análisis en área de 1 cm^2 en ambas celdas. Los parámetros se ven afectados obteniendo valores de η menores. Se considera que al utilizar un TCO con menor resistencia se mejorará η . En la Figura 4.9 se presenta característica $I-V$ y $J-V$ de la celda solar en un área de 1 cm^2 y 0.36 cm^2 .

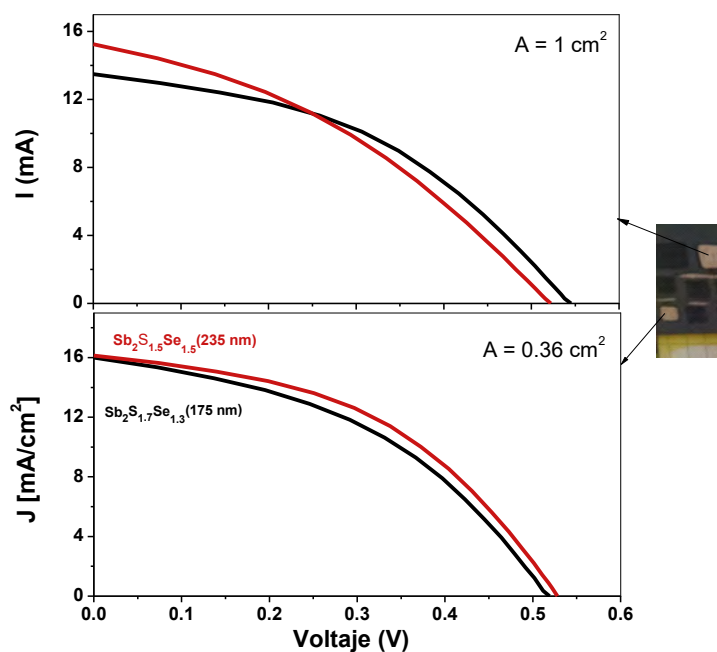


Figura 4.9 Curva $J-V$ de celdas solares de película delgada de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ obtenidas por evaporación térmica. Las estructuras son: TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ (235 nm) /C-Ag y TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ (175 nm)/C-Ag en un área 1 cm^2 y 0.36 cm^2 .

4.3.2 Variación de espesor de la capa ventana en una celda solar

Celda solar con estructura TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (315 nm)

Con la finalidad de aumentar el espesor de la capa absorbadora se intenta depositar 800 mg del polvo fuente. Sin embargo la T_s y el prologado depósito hacen que el material se sublime así que se decidió bajar la T_s a $430 \text{ }^\circ\text{C}$. También se realizó un tratamiento pos-depósito en la cámara de evaporación a la misma temperatura durante 15 min. El espesor de la película obtenida es de 315 nm.

Se realizó una variación de espesor de la capa ventana. Al aumentar el espesor puede tener efectos benéficos para el FF ya que se reducen los “pinhole” del CdS. Sin embargo, la J_{sc} pueden verse afectados por la disminución de E_g del CdS lo que limitaría la cantidad de fotones que llegan a la capa absorbedora. El V_{oc} puede aumentar si se logran evitar los “pinhole”.

En el Capítulo 3 se evaluó la conductividad eléctrica de las diferentes películas obtenidas por ET siendo la de 315 nm de $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ la que presenta mayor valor. Por esta razón permite aumentar el espesor evitando la mayor r_s debido al material de la capa absorbedora.

La máxima J_{sc} alcanzada en este trabajo es para esta celda con 19.91 mA/cm^2 utilizando una capa ventana CdS de espesor 80 nm. La J_{sc} se reduce a 16.75 mA/cm^2 cuando se aumenta el espesor del CdS a 120 nm. El V_{oc} también se ve reducido de 0.550 V a 0.536 V . La razón puede ser la reducción del V_{bi} por el cambio de la E_g del CdS de 2.56 eV a 2.51 eV . Sin embargo, el FF mejora al utilizar CdS con mayor espesor.

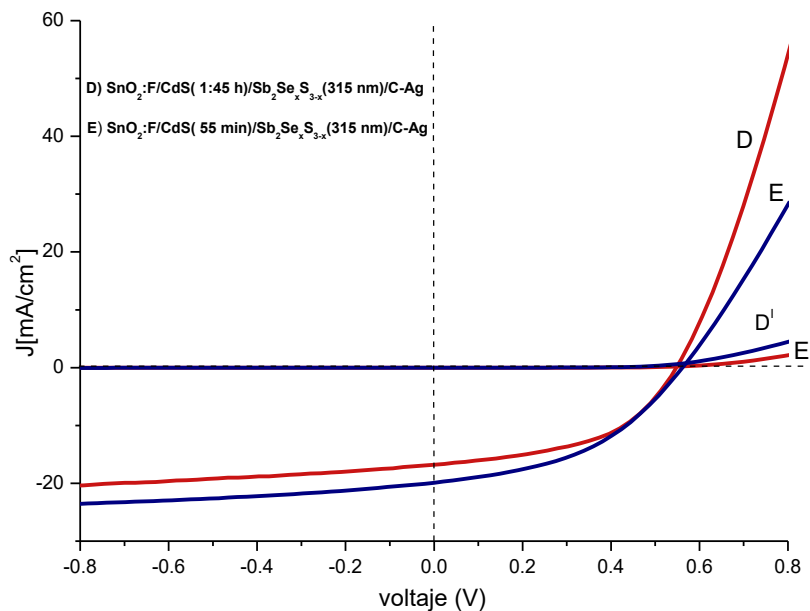


Figura 4.10 Curva $J-V$ en luz (D, E) y en oscuridad (D' , E') de celdas solares $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ obtenidas por evaporación térmica. La estructura es TCO/CdS/ $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ (315 nm)/C-Ag en un área de 0.36 cm^2 .

En la Figura 4.10 la curva D pertenece a una estructura TCO/CdS(80 nm)/ $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ (315 nm) /C-Ag y la curva E a TCO/CdS(120 nm)/ $Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$ (315 nm) /C-Ag

En los electrodos de área de 1 cm^2 la J_{sc} y el FF disminuyen en ambos casos siendo la celda TCO/CdS(80 nm)/Sb₂S_{2.1}Se_{0.9}(315 nm) la más afectada con una disminución de J_{sc} por 4.61 mA/cm^2 . En los dos casos disminuye el FF hasta alcanzar 0.37, ver Figura 4.11. Las características de las celdas se presentan en la Tabla 4.3.

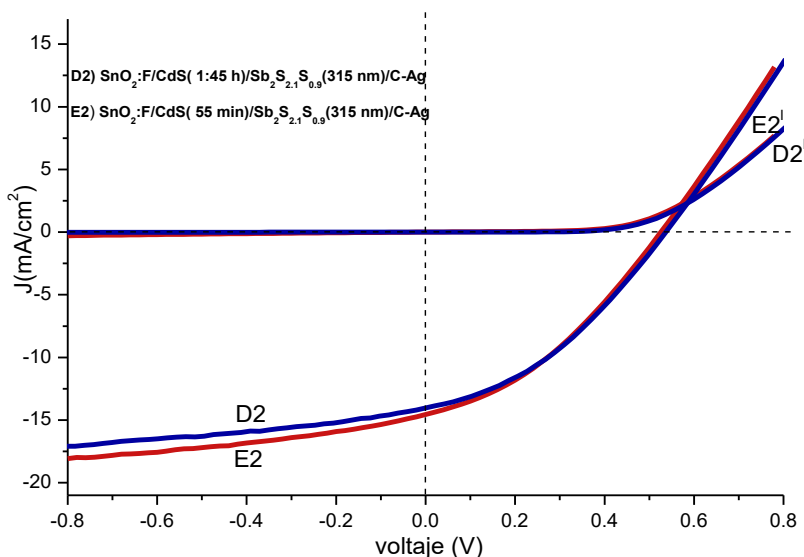


Figura 4.11 Curva J - V en luz y oscuridad de celdas solares con Sb₂S_{2.1}Se_{0.9} obtenido por evaporación térmica. La estructura es TCO/CdS/Sb₂S_{2.1}Se_{0.9}(315 nm) /C-Ag en un área de 1 cm^2 . La curva D2 a TCO/CdS(120 nm)/Sb₂S_{2.1}Se_{0.9}(315 nm)/C-Ag y la curva E2 pertenece a una estructura TCO/CdS(80 nm)/Sb₂S_{2.1}Se_{0.9}(315 nm) /C-Ag

Tabla 4.3 Parámetros de celdas solares: factor de forma (FF), J_{sc} [mA/cm^2], V_{oc} [V], eficiencia de conversión de energía (η) normalizada para un espectro solar AM 1.5 de 1000 W/m^2 para TCO/CdS/Sb₂S_{2.1}Se_{0.9}(315 nm) /C-Ag en un área de 0.36 cm^2 y 1 cm^2 .

	Celda	Área [cm^2]	FF	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	η [%]
	CdS Fig 4.10-D	0.36	0.5	0.536	16.75	4.5
(105 min)	Fig 4.11-D2	1	0.37	0.536	14.9	2.9
	CdS Fig 4.10-E	0.36	0.45	0.550	19.91	4.92
(55 min)	Fig 4.11-E2	1	0.37	0.552	15.3	3.1

Análisis óptico

En la Figura 4.12 se muestra la T (%) solo del TEC-15. Se observa una transmitancia mayor a 80% en la región visible del espectro. La curva amarilla corresponde a una estructura TCO/CdS(120 nm) y se aprecia una fuerte absorción del CdS a partir de 500 nm. Se realizó un análisis de transmitancia óptica de la estructura TCO/CdS(120 nm)/Sb₂S_{2.1}Se_{0.9}(315 nm). Se esperaría que a partir de E_g del Sb₂S_{2.1}Se_{0.9} la T disminuyera casi por completo. Sin embargo, se observa cierta transmitancia entre longitudes de onda 850 nm y 700 nm que indica una baja absorción óptica del Sb₂S_{2.1}Se_{0.9} en esta región.

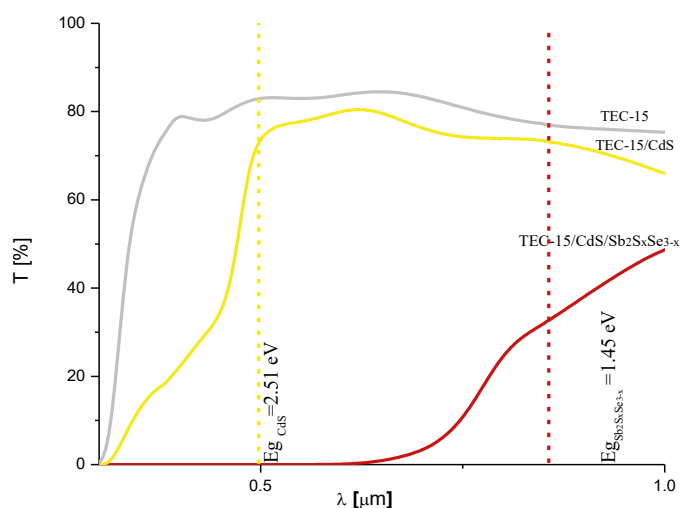


Figura 4.12 Transmitancia óptica de las películas delgadas que conforman la estructura fotovoltaica TCO/CdS(80 nm)/Sb₂S_{2.1}Se_{0.9}(315 nm)/C-Ag

Análisis de la eficiencia cuántica externa (EQE)

Se realizó mediciones de Eficiencia Cuántica Externa para los electrodos D2 y E2 de la celdas solar con estructura TCO/CdS(120 nm)/Sb₂S_{2.1}Se_{0.9}(315 nm)/C-Ag. La estructura presenta una EQE máxima de 77%.

Se observa una importante absorción óptica por el CdS en el intervalo de longitud de onda de 300 a 500 nm. La absorción en esta región disminuye cuando el CdS es más delgado. La estructura E2 presenta una EQE máxima de 77%.

En la Figura 4.13 se observa que la EQE inicia en aproximadamente 0.9 μm . Sin embargo, la E_g óptica para el material absorbente es de 1.45 eV que corresponde a una λ de 0.855

μm . Se puede considerar que esto se debe a la difusión de C proveniente del electrodo hacia la solución sólida en el proceso de tratamiento térmico [71].

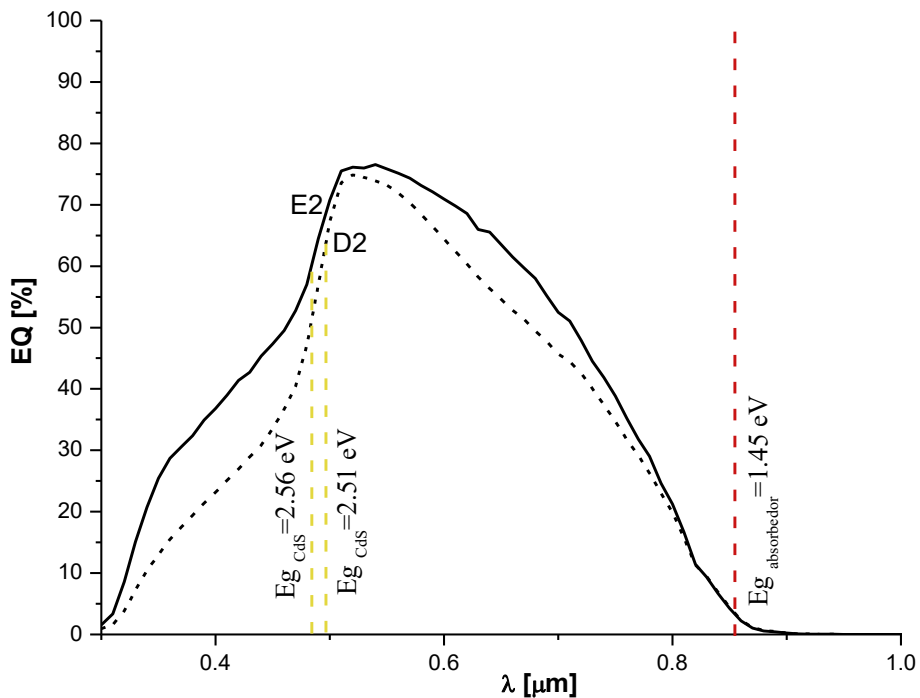


Figura 4.13 Comparativo de EQE para dos celdas solares de $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (315 nm) que tiene espesor de la ventana de CdS 80 nm (E2) y 120 nm (D2).

Cálculo de J_{sc}

La medición de EQE da una relación entre la corriente que produce una celda solar cuando se ilumina con radiación de una longitud de onda en particular.

Un método útil para determinar las propiedades de absorción y de recolección de carga de una celda solar que son relevantes para la conversión de energía es medir la J_{sc} bajo luz monocromática como una función de longitud de onda, dividida por la corriente teórica asociada con el flujo de fotones incidente:

$$EQE = \frac{I_{sc}(\lambda)}{qNph(\lambda)\Delta\lambda}$$

Una vez determinada la EQE la I_{sc} debe corresponder a

$$J_{sc} = 0.1q \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{Eg}} N_{ph}(\lambda) * EQE(\lambda) d\lambda \quad \left[\frac{mA}{cm^2} \right]$$

Con ayuda de la formula se calcula un aproximación de la J_{sc} para los electrodos medidos. Para el electrodo E2 la cantidad de fotones aprovechadas por la celda solar es de $9.61 \times 10^{20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ que corresponde a una J_{sc} de 15.2 mA/cm^2 y para el electrodo D2 el número de fotones que son aprovechados es $8.47 \times 10^{20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ que corresponde a una J_{sc} a 13.56 mA/cm^2 . Estos valores son un poco menores a los obtenidos en el análisis $J-V$.

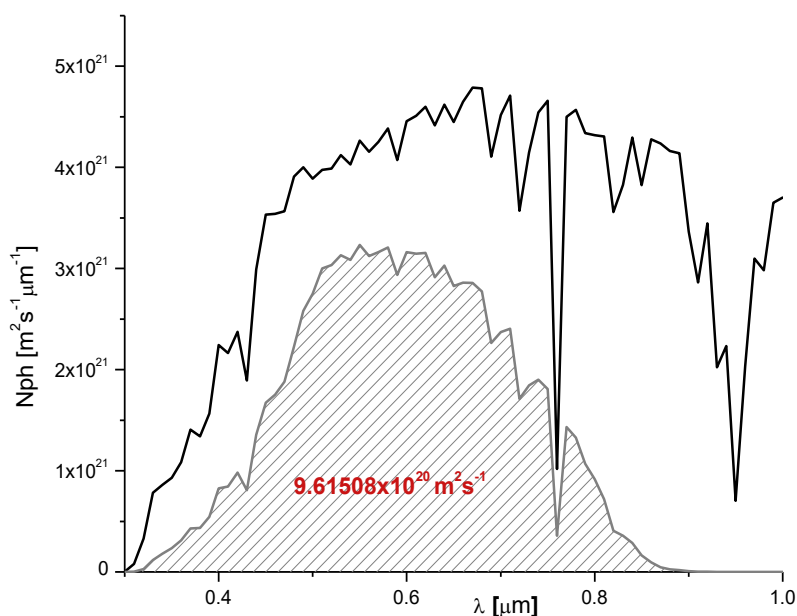


Figura 4.14 Flujo de fotones N_{ph} vs λ . La parte sombreada representa la cantidad de fotones aprovechada por la celdas solar TCO/CdS(120 nm)/ Sb₂S_{2.1}Se_{0.9}(315 nm)/C-Ag.

Medición de capacitancia

La capacitancia de una región de agotamiento por unidad de área para un diodo se define como

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon_s p_p} \left(V_{bi} - V - \frac{2k_B T}{q} \right)$$

El valor V_{bi} se obtiene de la intersección de la curva $1/C^2$ y el eje X de voltaje, mientras que la densidad de portadores p_p es obtenida de la pendiente de la curva.

La capacitancia para valores grandes en polarización inversa da información acerca de la concentración de portadores en el bulto del absorbedor y para valores menos negativos de la interfaz.

Se presenta la variación de capacitancia con el voltaje aplicado de -0.5 V a 0.3 V para la celda. La medición se realizó a una frecuencia de 100 kHz.

En V_{bi} calculado para una unión solar TCO/CdS(80 nm)/Sb₂S_{2.1}Se_{0.9}(315 nm)/C-Ag es de 0.759 V.

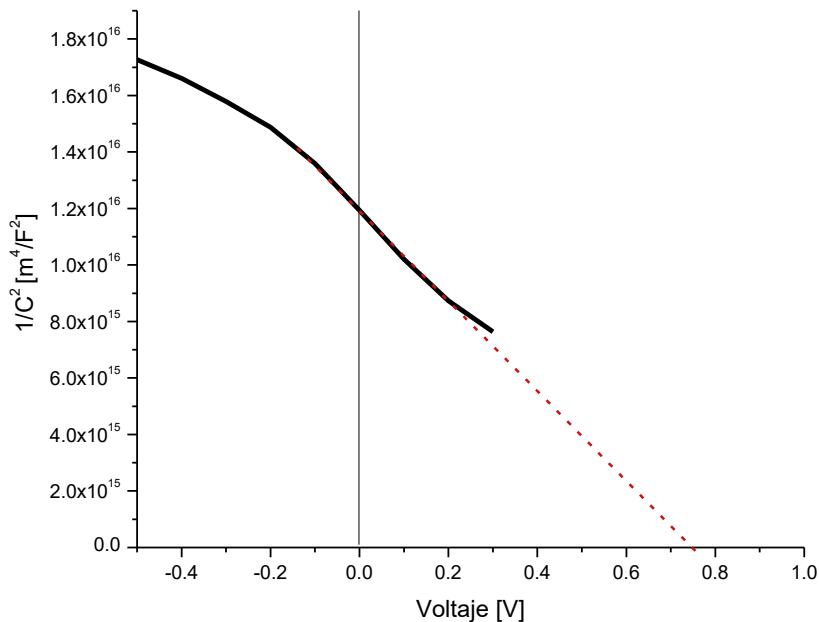


Figura 4.15 Comportamiento de $1/C^2$ vs V para una celda solar de TCO/CdS(120 nm)/Sb₂S_{2.1}Se_{0.9}(315 nm)/C-Ag.

El V_{bi} calculado en esta sección difiere con el obtenido en el Capítulo 2. Se calculó un valor de afinidad electrónica para el Sb₂S_{2.1}Se_{0.9} es de 4.75 eV que puede variar con el valor medido experimentalmente. Es necesario obtener la afinidad electrónica de forma experimental para obtener un valor más preciso del V_{bi} . La cual se puede determinar a través de *Kelvin probe force microscopy* [72].

4.4 Conclusiones

Los materiales desarrollados descritos en el Capítulo 3 fueron incorporados en una estructura fotovoltaica: TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ /C-Ag.

La celdas solar obtenida por depósito químico presenta valores de V_{oc} de 520 V, J_{sc} de 12.36 mA/cm^2 , FF de 0.3 y una η de 1.93%. El espesor de la capa absorbadora es de 130 nm. Se observa la importancia del tratamiento térmico en las características eléctricas de estructuras fotovoltaicas. Estas presentan un aumento drástico de J_{sc} .

Las celdas obtenidas por la técnica de evaporación térmica presentan mejor morfología. Se observa un mejoramiento del FF utilizando este método. La máxima η alcanzada para una celda solar por este método es de 4.9 % en una estructura TCO/CdS(80 nm)/ $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (315 nm)/C-Ag. La estructura presenta una V_{oc} de 550 V, J_{sc} de 19.91 mA/cm^2 y un FF de 0.45.

Se observa un mejor FF al utilizar una capa de CdS de mayor espesor. La estructura TCO/CdS(120 nm)/ $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (315 nm) /C-Ag presenta un FF de 0.5, V_{oc} de 0.536 V, J_{sc} de 16.75 mA/cm^2 y una η de 4.5 %. Esta estructura presenta una EQE máxima de 77%. El análisis de capacitancia muestra una V_{bi} de la unión de 0.759 V.

El análisis óptico que se realizó a la celda solar muestra la absorción óptica del TCO/CdS a partir de 500 nm.

Conclusiones generales

El antimonio es un material viable para su aplicación en celdas solares de calcogenuros de metales debido a su bajo costo y abundancia en la corteza terrestre.

El proceso utilizado para obtener películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ que presento en este trabajo no tiene subproductos solidos del material; todo es aprovechado mediante dos técnicas: evaporación térmica en vacío de precipitado y depósito químico de películas delgadas.

Las películas delgadas obtenidas por depósito químico poseen espesores de hasta 130 nm y las obtenidas por evaporación térmica de hasta 315 nm. Con un α del orden de 10^5 cm^{-1} óptimo para aplicación en dispositivos fotovoltaicos y E_g que van desde 1.45 hasta 1.71 eV estos materiales reúnen características óptimas para su aplicación en celdas solares.

En este trabajo se muestra la viabilidad de utilizar películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ como capa absorbedora en estructuras fotovoltaicas. La celda solar con mayor eficiencia de conversión de energía solar de 4.9 % es obtenida por evaporación térmica con estructura: TCO/CdS(80 nm)/ $\text{Sb}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (315 nm) /C-Ag.

Es necesario mejorar algunas características de los materiales para alcanzar mayores eficiencias. La medición de EQE de la celda muestra la necesidad de mejorar la capa ventana de estructura así como de contacto trasero.

El *fill-factor* FF de la celda se ve mejorado en las estructuras en donde la película de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ fue depositada por evaporación térmica. Se alcanzan FF de 0.5 aumentando el espesor de la capa de CdS. Sin embargo, la J_{sc} se ve afectada en este caso.

Las celdas solares obtenidas muestran estabilidad después de seis meses de su elaboración.

Trabajos futuros

Es necesario mejorar algunas características de los materiales para alcanzar mayores eficiencias.

Cambiar el TCO por un material que tenga una menor resistividad eléctrica y una mayor transmitancia óptica es una opción deseable a tratar.

En este trabajo se puede mostrar que la capa de CdS causa pérdidas de J_{sc} debido a la absorción en regiones de longitud de onda menores a 500 nm. Así la disminución de espesor de la capa de CdS es esencial para mejorar la J_{sc} , tomando lecciones de la tecnología de celdas solares de CdS/CdTe,

El incorporar una capa intermedia entre el CdS y TCO resulta viable para evitar la posibilidad de cortos (*shunts*) en la celda solar y así mejorar los parámetros V_{oc} y FF .

Aumentar el espesor de la capa absorbedora de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ hasta 800 nm para obtener la máxima J_{sc} también es otra opción.

Aumentar la conductividad eléctrica por uno o dos órdenes de magnitud en la película delgada de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ permitirá aumentar el espesor sin contribuir con r_s .

Modificar o remplazar los electrodos de grafito los cuales dominan el valor de r_s dentro de la estructura en un estudio sistemático será deseable.

Determinar a través de valores experimentales los parámetros χ , Φ y μ para las películas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ permitirá la evaluación más realista de los niveles energética de la unión para discernir medidas adecuadas para mejorar la unión.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] British Petroleum (BP). Statistical Review, Solar energy
<http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/renewable-energy/solar-energy.html> (accessed 23 August 2016).
- [2] M. Woodhouse, A. Goodrich, R. Margolis, T. L. James, M. Lokanc, R. Eggert, Supply-Chain Dynamics of Tellurium, Indium and Gallium Within the Context of PV Module Manufacturing Costs. IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 3(2013), p. 833-837.
- [3] L. Talens, G. Villalba, R. U. Ayres, Material Flow Analysis of Scarce Metals: Sources, Functions, End-Uses and Aspects for Future Supply, Environmental Science & Technology 47 (2013) p. 2939-2947.
- [4] Martin A. Green, Rare materials for photovoltaics: Recent tellurium price fluctuations and availability from copper refining, Solar Energy Materials and Solar Cells, 121 (2014), p. 42.
- [5] David R Lide CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th edition, (2005).
- [6] Martin A. Green, Estimates of Te and In prices from direct mining of known ores, Progress in Photovoltaics, 17(2009), p. 347-359.
- [7] D. E. Guberman, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, (2016)
URL <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/antimony/mcs-2016-antim.pdf>
(accessed 28 August 2016).
- [8] G. Boyle, Renewable Energy Power for a Sustainable Future, Oxford (2004), p. 66-68.
- [9] A. Goetzberger, C. Hebling, Photovoltaic materials, past, present, future, Solar Energy Materials and Solar Cells 62 (2000) p.1-19.
- [10] NREL, Best Research-Cell Efficiencies, (2016),
URL http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg (accessed 01 September 2016).
- [11] A. B. Djurišić, F. Liu, A. M. C. Ng, Q. Dong, M. K. Wong, A. Ng, C. Surya, Stability issues of the next generation solar cells, Phys. Status Solidi RRL, 10 (2016), p. 281-299.

- [12] R. Scheer, H. W. Schock, Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Device, Wiley-VCH, (2011)
- [13] Y S Tyan, E A Perez-Albuerne, Efficient thin-film CdS/CdTe solar cells, 16 th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego, (1982).
- [14] C. Ferekides, J. Britt, Y. Ma, L. Killian, High efficiency CdTe solar cells by close-space sublimation. Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty Third IEEE Conference (1993).
- [15] Xuanzhi Wu, High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells, Solar Energy 77(2004), p. 803-814.
- [16] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 48). Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 24(2016), p. 905-913.
- [17] S. Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato, H. M. Kasper, CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors, Appl. Phys. Lett., (1974), p. 25, 434.
- [18] S. Wagner, J. L. Shay, H. M. Kasper, The p-CuInSe₂/n-CdS Heterodiode: Photovoltaic Detector, Solar Cell and Light Emitting Diode, J. Phys. Colloques 36(1975), p. C3-101 - C3-104.
- [19] A. McEvoy, L. Castaner, T. Markvart, Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation. Part IC-3 Thin Film Technologies (2013) p. 261-304.
- [20] R. A. Mickelsen, W. S. Chen, Development of a 9.4% efficient thin-film CuInSe₂/CdS solar cell. Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference (1981). URL <http://adsabs.harvard.edu/abs/1981pvsp.conf..800M>.
- [21] B. M. Basol, V. K. Kapur, Deposition of CuInSe₂ Films by Utilizing E-Beam Evaporation, IEEE Transactions on Electron Devices, 37(1990), p. 418-421.
- [22] W. E. Devaney, W. S. Chen, J. M. Stewart, R. A. Mickelsen, Structure and Properties of High Efficiency ZnO/CdZnS/CuInGaSe₂ Solar Cells, IEF E Transactions on Electron Devices, 37(1990) p.428-433.

- [23] L. Stolt, J. Hedström, J. Kessler, M. Ruckh, K-O. Velthaus, H.-W. Schockhock, ZnO/CdS/CuInSe₂ thin film solar cells with improved performance, *Appl. Phys. Lett.*, 62(1993), p. 597.
- [24] F. Pianezzi, P. Reinhard, A Chirila, B. Bissig, S. Nishiwaki, S. Buecheler, A. N. Tiwari, Unveiling the effects of post-deposition treatment with different alkaline elements on the electronic properties of CIGS thin film solar cells, *Phys. Chem. Phys.*, 16 (2014), p. 8843.
- [25] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%, *Phys. Status Solidi RRL*, 10(2016), p. 583-586.
- [26] The Mineralogy Data base. URL <http://www.webmineral.com/> (accessed 12 September 2016).
- [27] O. Madelung, *Data in Science and Technology, Semiconductors Other than Group IV Elements and III-V Compounds*, Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [28] Y. Zhou, L. Wang, S. Chen, S. Qin, X. Liu, J. Chen, D. Xue, M. Luo, Y. Cao, Y. Cheng, E. H. Sargent, J. Tang, Thin-film Sb₂Se₃ photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries, *Nature Photonics*, 9(2015), p. 409–415.
- [29] Liu X, Improving the performance of Sb₂Se₃ thin film solar cells over 4% by controlled addition of oxygen during film deposition, *Prog. Photovoltaics*, 23(2015), p. 1828.
- [30] K. Zeng, D.-J. Xue, J. Tang, Antimony selenide thin-film solar cells, *Semiconductor Science and Technology*, 31(2016), p. 13.
- [31] Y. Zhou, M. Leng, Z. Xia, J. Zhong, H. Song, X. Liu, B. Yang, J. Zhang, J. Chen, K. Zhou, J. Han, Y. Cheng, J. Tang, Solution-Processed Antimony Selenide Heterojunction Solar Cells, *Advanced Energy Materials*, 4 (2014), p. 1301846.
- [32] S. Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Antimony sulphide thin film as an absorber in chemically deposited solar cells, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 41(2007), p. 095112.
- [33] S. Messina, *Celdas solares en películas delgadas policristalinas con calcogenuros de antimonio como absorbedor*, Tesis Doctorado en Ingeniería UNAM, (2009).

- [34] J. Escorcía-García, D. Becerra, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Heterojunction CdS/Sb₂S₃ solar cells using antimony sulfide thin films prepared by thermal evaporation, *Thin Solid Films*, 569(2014), p. 28-34.
- [35] P. Škácha, J. Plášil, J. Sejkora, V. Goliáš, Sulfur-rich antimonelite, Sb₂(Se,S)₃ in the Se-bearing mineral association from the Příbram uranium and base metal ore district, Czech Republic, *Journal of Geosciences*, 60(2015), p. 23-29.
- [36] D.Y. Suárez-Sandoval, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Photoconductive antimony sulfide-selenide thin films produced by heating a chemically deposited Se- Sb₂S₃ layer, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2006), p. C91-C96.
- [37] M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García and P. K. Nair, Chemically Deposited Sb₂S₃ and Sb₂S₃ CuS Thin Films. *J. Electrochem. Soc.*, 145(1998), p. 2113-2120.
- [38] S. Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Antimony selenide absorber thin films in all-chemically deposited solar cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 156 (2009), p. H327-H332.
- [39] M. Calixto-Rodriguez, Harumi Moreno García, 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 J. Solid State Sci. Technol.*, 2(2013), p. Q69-Q73.
- [40] K.C. Mandal, Mondal, A new chemical method for preparing semiconductor grade antimony tri-sulphide thin films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 51(1990), p. 1339-1341.
- [41] O. Savadogo and K.C. Mandal, Studies on new chemically deposited photoconducting antimony trisulphide thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 26(1992), p.117-136.
- [42] O. Savadogo and K C Mandal, Low Cost Schottky Barrier Solar Cells Fabricated on CdSe and Sb₂S₃ Films Chemically Deposited with Silicotungstic Acid. *J. Electrochem. Soc.*, 141(1994), p. 2871-2877.
- [43] Y. C. Choi, Y. H. Lee, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, W. Seok Yang, S. Il Seok, Efficient Inorganic-Organic Heterojunction Solar Cells Employing Sb₂(S_x/Se_{1-x})₃ Graded-Composition Sensitizers. *Adv. Energy Mater*, 4(2014), p. 1301680.

- [44] B. Yang, S. Qin, D. Xue, Chao Chen, Yi-su He, D. Niu, H. Huang, J. Tang, In situ sulfurization to generate $\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3$ alloyed films and their application for photovoltaics, *Prog. Photovolt: Res. Appl*, 25(2016), p. 113-122.
- [45] S. Boscarino, I. Crupi, S. Mirabella, F. Simone, A. Terrasi, TCO/Ag/TCO transparent electrodes for solar cells application. *Applied Physics A*, 116(2014), p 1287–1291
- [46] Pilkington TEC glass™
URL <http://www.pilkington.com/products/bp/bybenefit/specialapplications/tecglass/> (accessed 12 November 2016).
- [47] SPI Supplies
URL <http://www.2spi.com/item/z05006/> (accessed 12 November 2016).
- [48] S. Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Solar cells with Sb_2S_3 absorber films, *Thin Solid Films*, 517(2009), p. 2503–2507.
- [49] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro, E. A. Meyers, Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction. *Journal of Applied Physics*, 75(1993), p. 1557-1564.
- [50] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Massachusetts (1956) p. 264.
- [51] B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis, D. P. Birnie III, Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system, *Phys. Status Solidi*, 259 (2015), p. 1700–1710.
- [52] D. Pérez-Martínez, J. D. Gonzaga-Sánchez, F. De Bray-Sánchez, G. Vázquez-García, J Escorcia-García, M. T. S. Nair, P. K. Nair., Simple solar cells of 3.5% efficiency with antimony sulfide-selenide thin films. *Physica Status Solidi RRL*, 10(2016), p. 388–396.
- [53] G. Hodes, *Chemical solution deposition of semiconductor films*, Marcel Dekker Inc, New York (2002).
- [54] M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García, P. K. Nair, Chemically Deposited Sb_2S_3 and Sb_2S_3 -CuS, *Thin Films. J. Electrochem. Soc*, 145(1998), p. 2113-2120.
- [55] K Yen-Kuang, L Bo-Ting, Y Sheng-Horng, C Han-Yi, Vegard's law deviation in lattice constant and band gap bowing parameter of zinc blende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. *Optics Communications*, 237(2004), p. 363–369.

- [56] B. E. McCandless, Mater. Res Soc. Symp. Proc 865, (2005).
- [57] C. S. Barrette, T. M. Masalski, Structure of Metals. New York: McGraw Hill, (1966).
- [58] T. Nakada, CIGS-based Thin Film Solar Cells and Modules: Unique Material Properties, Electronic Materials Letters, 8(2012) , p. 179-185.
- [59] - Oxford Vacuum Science
URL http://www.oxford-vacuum.com/background/thin_film/evaporation.htm (12 January 2017).
- [60] F. Aousgia, W. Dimassia, B. Bessaisa, M. Kanzarib, Effect of substrate temperature on the structural, morphological, and optical properties of Sb₂S₃ thin films. Applied Surface Science, 350(2015), p. 19–24.
- [61] Kurt J. Lesker Company,
URL http://www.lesker.com/newweb/deposition_materials/materialdepositionchart.cfm?pgid=0#s, (12 January 2017).
- [62] E.A. El-Sayad, Compositional dependence of the optical properties of amorphous Sb₂Se_{3-x}S_x thin films. Journal of Non-Crystalline Solids, 354(2008), p 3806–3811.
- [63] M. A. Butler, D. S. Ginley, Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities, Journal of The Electrochemical Society, 125(1978), p. 228-232.
- [64] H. Hotop, W. C. Lineberger, Binding energies in atomic negative ions, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 4(1975), p. 539.
- [65] D. R. Lide (Ed.) Ionization potentials of atoms and atomic ions in Handbook of Chem. and Phys. CRC, Florida (1992).
- [66] G. Liu, T. Schulmeyer, J. Brötz, A. Klein, W. Jaegermann, Interface properties and band alignment of Cu₂S/CdS thin film solar cells, Thin Solid Films, 431/432(2003), p. 477-482.
- [67] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Device, New York: Wiley (1981).
- [68] H. Khallaf, O. Oladeji, G. Chai, L. Chow, Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources, Thin Solid Films, 516 (2008), p. 7306–7312.

- [69] Jenny Nelson, *The Physics of Solar Cell*, London: Imperial College Press, (2003).
- [70] Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5
<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>(accessed 14 November 2016).
- [71] E. Cárdenas, A. Arato, E. Perez-Tijerina, T.K. Das Roy, G. Alan Castillo, B. Krishnan, Carbon-doped Sb_2S_3 thin films: Structural, optical and electrical properties, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(2009), p. 33-36.
- [72] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe, Kelvin probe force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991), p.2

ANEXOS

La unión p-n

La formación de una unión p-n inicia con proceso de difusión de portadores, los electrones en exceso en el material tipo-n se difundirán hacia el material tipo-p y viceversa los huecos que se encuentran en el material tipo-p se difundirán hacia el material tipo-n. Este proceso deja iones inmóviles en la red cristalina, iones aceptores negativos en la región p e iones donadores positivos en la región n, esto crea un campo eléctrico (\vec{E}) en la unión a esta región se le conoce como zona de agotamiento (W) [45].

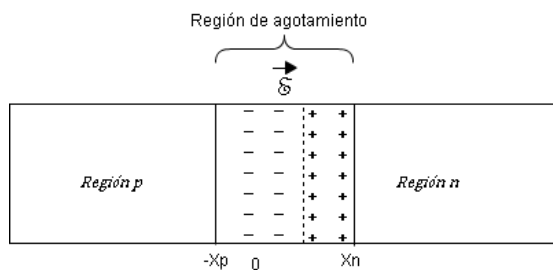


Figura 1.1: Unión p-n abrupta en equilibrio térmico

Una heterounión es una unión formada por dos semiconductores que difieren en ciertas propiedades como son brechas de energía (E_g), afinidad electrónica (χ), permitividades (ϵ) y funciones de trabajo (Φ)

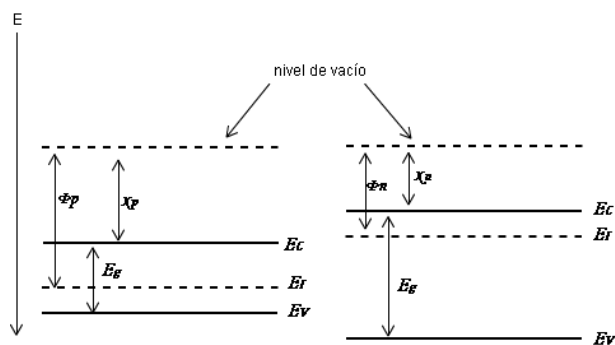


Figura 2.2: Diagrama de bandas planas para dos semiconductores (tipo-n y tipo-p)

Ecuaciones básicas

Las ecuaciones básicas de operación de un dispositivo de heterounión p-n describen tanto el comportamiento estacionario como dinámico de los portadores de carga bajo las influencias externas como un campo eléctrico aplicado o una excitación óptica que provoquen el apartamiento de las condiciones de equilibrio térmico. Estas pueden clasificarse en tres tipos: ecuación de Poisson, ecuaciones de densidad de corriente y ecuaciones de continuidad [45]. A continuación se detallan estas ecuaciones.

Ecuación de Poisson

La ecuación de Poisson determina las propiedades de la región de vaciamiento de la unión p-n. Establece la relación básica entre la densidad carga espacial (ρ) y la intensidad de campo eléctrico (E), con esta relación podemos obtener una solución para el campo eléctrico máximo y en ancho de la región de agotamiento.

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (\text{A.1})$$

De acuerdo a la definición de campo eléctrico la ecuación se puede expresar:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (\text{A.2})$$

Se considera que a temperatura 150-350 K los donadores (N_d) y los aceptadores (N_a) se encuentran ionizados. A si junto con los portadores de carga electrones (n) y huecos (p), se expresa el ρ como:

$$\rho = q(N_d - N_a + p - n) \quad (\text{A.3})$$

Asumiremos que el E se limitara a la región de agotamiento y no hay E fuera de él, en la región de agotamiento no hay portadores de carga libres $n(x), p(x) = 0$. Como se muestra en la Figura A-1 la carga neta en ambos lados de la unión debe ser igual y opuesta.

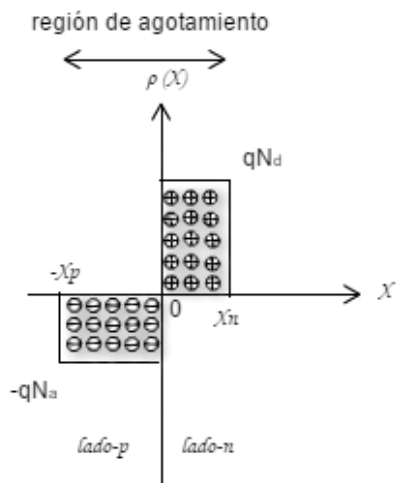


Figura A-1 Densidad de carga vs posición en la unión p-n

$$\rho(x) = \begin{cases} -qN_a, & -x_p \leq x \leq 0 \\ +qN_d, & 0 \leq x \leq x_n \\ 0, & -x_p < x > x_n \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

Por lo tanto, la ecuación de Poisson se reduce a:

$$\frac{dE}{dx} = \begin{cases} -\frac{qN_a}{\epsilon_1}, & -x_p \leq x \leq 0 \\ +\frac{qN_d}{\epsilon_2}, & 0 \leq x \leq x_n \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

Para obtener el E se integra en los límites establecidos

$$\int_0^{\epsilon(x)} dE = \begin{cases} \int_{-x_p}^x -\frac{qN_a}{\epsilon_1} dx \\ \int_x^{x_n} \frac{qN_d}{\epsilon_2} dx \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

El resultado de la integral

$$E(x) = \begin{cases} -\frac{qN_a}{\epsilon_1} [x + x_p], & -x_p \leq x \leq 0 \\ \frac{qN_d}{\epsilon_2} [x_n - x], & 0 \leq x \leq x_n \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

A partir de la ecuación (2.7) podemos decir que el campo eléctrico en la unión es cero cuando $x = x_n$ y $x = -x_p$ esto se aprecia mejor en la Figura A-2 donde $\epsilon_2 < \epsilon_1$

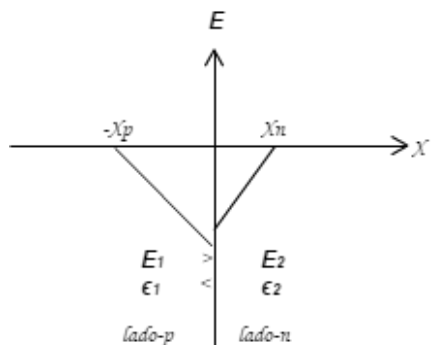


Figura A-2 distribución de campo eléctrico para una heterounión

Para obtener una relación de la potencia eléctrica en función de la distancia, integramos la ecuación (A.2) del campo eléctrico

$$\frac{dV}{dx} = -\varepsilon(x) \quad (\text{A.8})$$

$$V(x) = \begin{cases} \int_0^{V(x)} dV = \int_{-x_p}^x \frac{qN_a}{\epsilon_1} [x + x_p] dx \\ \int_0^{V(x)} -dV = \int_x^{x_n} \frac{qN_d}{\epsilon_2} [x_n - x] dx \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

Evaluando en los límites correspondientes obtenemos una ecuación de potencial para la zona x_n y otra para x_p

$$V(x) = \begin{cases} \frac{qN_a}{2\epsilon_1}(x + x_p)^2, & \text{para el lado } p \text{ de la unión} \\ -\frac{qN_d}{2\epsilon_2}(x_n - x)^2, & \text{para el lado } n \text{ de la unión} \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

El potencial *built-in* de la unión se define como la suma de los potenciales *built-in* parciales ($V_{bp} + V_{bn}$) donde V_{bp} y V_{bn} son los potenciales electrostáticos en equilibrio para cada uno de los semiconductores que forman la unión.

$$V_{bi} = V_{bp} + |V_{bn}| \quad (\text{A.11})$$

La ecuación que define el ancho de la zona de agotamiento se obtiene aplicando la condición de continuidad de desplazamiento eléctrico:

$$\mathcal{D}_p = \mathcal{D}_n = \epsilon_1 E_p = \epsilon_2 E_n \quad (\text{A.12})$$

A partir de la condición antes mencionada podemos establecer la siguiente relación $N_a x_p = N_d x_n$, la ecuación (A.13) y (A.14) definen el ancho de la zona de agotamiento en x_p y x_n en los lados en $-p$ y n respectivamente.

$$x_p = \sqrt{\frac{2N_d\epsilon_1\epsilon_2V_{bi}}{qN_a(\epsilon_1N_a + \epsilon_2N_d)}} \quad (\text{A.13})$$

$$x_n = \sqrt{\frac{2N_a\epsilon_1\epsilon_2V_{bi}}{qN_d(\epsilon_1N_a + \epsilon_2N_d)}} \quad (\text{A.14})$$

Cuando se aplica un voltaje V a la unión, el potencial a través de esta cambia $V_{bi} - V$. Se obtiene la zona de agotamiento en función del potencial externo aplicada a la unión. Donde V es positivo para la polarización directa y negativo para la polarización inversa ecuación (A.15) y (A.16).

$$x_p = \sqrt{\frac{2N_d\epsilon_1\epsilon_2(V_{bi} - V)}{qN_a(\epsilon_1N_a + \epsilon_2N_d)}} \quad (\text{A.15})$$

$$x_n = \sqrt{\frac{2N_a\epsilon_1\epsilon_2(V_{bi} - V)}{qN_d(\epsilon_1N_a + \epsilon_2N_d)}} \quad (\text{A.16})$$

La capacitancia de la unión p-n es:

$$C = \sqrt{\frac{qN_aN_d\epsilon_1\epsilon_2}{2(\epsilon_1N_a + \epsilon_2N_d)(V_{bi} - V)}} \quad (\text{A.17})$$

En caso especial cuando de las ecuaciones (A.15)-(A.17) cuando $\epsilon_2N_d \gg \epsilon_1N_a$ y $x_n \ll x_p$ la zona de agotamiento se aproxima a:

$$x_p = \sqrt{\frac{2\epsilon_1(V_{bi} - V)}{qN_a}} \quad (\text{A.18})$$

$$C = \sqrt{\frac{qN_a\epsilon_1}{2(V_{bi} - V)}} \quad (\text{A.19})$$

Es la ecuación de transporte y continuidad

La densidad de corriente de electrones J_n y la densidad de corriente de huecos J_p están dadas por una componente de desplazamiento debido al campo eléctrico (E) y otra de difusión debida al gradiente en la concentración de portadores ($\nabla n, \nabla p$)

$$J_n = q\mu_n E + qD_n \nabla n \quad (\text{A.20})$$

$$J_p = q\mu_p E + qD_p \nabla p \quad (\text{A.21})$$

$$J_{total} = J_n + J_p \quad (\text{A.22})$$

Donde D_n y D_p son los coeficientes de difusión de electrones y de huecos respectivamente y relacionadas con μ_n y μ_p a través de:

$$D_n = \mu_n \frac{k_B T}{q} \quad (\text{A.23})$$

$$D_p = \mu_p \frac{k_B T}{q} \quad (\text{A.24})$$

La ecuación de continuidad representa la conservación de la carga eléctrica en un volumen del semiconductor

$$\frac{dn}{dt} = G_n - U_n + \frac{1}{q} \nabla \cdot J_n \quad (\text{A.25})$$

$$\frac{dp}{dt} = G_p - U_p + \frac{1}{q} \nabla \cdot J_p \quad (\text{A.26})$$

Donde G_n y G_p son la tasa de generación de e^- y h^+ ($\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) respectivamente, causadas por excitaciones ópticas con fotones de energía suficiente para producir transiciones banda-banda o por inyección bajo potencial eléctrico externo aplicado. Una vez que los pares electrón-hueco fueron generados, existen mecanismos físicos que hacen retornar al sistema al equilibrio produciendo eventualmente su recombinación. Aquí U_n es la tasa de

recombinación de electrones en semiconductores tipo p. Cuando la densidad de portadores inyectados es mucho menor que la densidad de los portadores mayoritarios en equilibrio térmico, U_n puede aproximarse por $\frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n}$, donde n_p es la densidad de portadores minoritarios; n_{p0} , la densidad de portadores minoritarios en equilibrio y τ_n , el tiempo de vida de los portadores minoritarios (en este caso electrones). Análogamente, se obtiene una expresión similar para la tasa de recombinación de huecos, U_p , con el correspondiente tiempo de vida τ_p . Si los electrones y los huecos son generados y recombinados de pares e^-h^+ y no existe atrapamiento de portadores u otros efectos, entonces $\tau_p = \tau_n$.

Para encontrar la solución a las ecuaciones (A.25) y (A.26) es necesario hacer algunas suposiciones:

La zona de agotamiento es abrupta y no existen portadores de carga, estos solo la atraviesan. Por lo tanto se supondrá que solo existen impurezas ionizadas, y fuera de los límites $-x_p < x < x_n$ del semiconductor se supone será neutral en carga eléctrica.

Fuera de la región de agotamiento, son válidas las relaciones de Boltzmann:

$$n = n_i \exp\left(\frac{E_F - E_{Fi}}{k_B T}\right) \quad (\text{A.27})$$

$$p = n_i \exp\left(\frac{E_{Fi} - E_F}{k_B T}\right) \quad (\text{A.28})$$

Donde n_i es la concentración de portadores de carga intrínsecos, E_i es el nivel de fermi intrínseco y E_F es el nivel de Fermi del material semiconductor tipo-n o tipo-p.

Las ecuaciones (A.27) y (A.28) son válidas baja inyección, es decir, la densidad de portadores minoritarios es pequeña comparada con la densidad de portadores mayoritarios.

No hay generación de corriente en la zona de vaciamiento es decir, la densidad de corriente de electrones y de huecos es constante en esta zona.

El cálculo de concentración de portadores en los límites de la región de agotamiento (es decir x_n y $-x_p$) nos permite obtener condiciones de entorno para la resolución de la ecuación de continuidad en las regiones neutras.

Cuando se aplica un potencial en la unión la expresión que relaciona las concentraciones de electrones a ambos lados de la región espacial de carga (x_n y $-x_p$) se mantienen. En equilibrio térmico, el producto $np = n_i^2$. Cuando se aplica una tensión, la densidad de portadores minoritarios cambia, entonces en caso de no equilibrio se puede definir:

$$n_n = n_i \exp\left(\frac{E_{F_n} - E_i}{k_B T}\right) \quad (\text{A-29})$$

$$p_p = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_{F_p}}{k_B T}\right) \quad (\text{A-30})$$

Donde E_{F_n} y E_{F_p} son los niveles de Fermi para electrones y huecos.

Los niveles de Fermi para cada material podemos obtenerlos mediante las ecuaciones

$$E_{F_n} = E_{F_i} + \left(k_B T * \ln \frac{n(T)}{n_i(T)}\right) \quad (\text{A-31})$$

$$E_{F_p} = E_{F_i} - \left(k_B T * \ln \frac{p(T)}{n_i(T)}\right) \quad (\text{A-32})$$

El producto np para un estado de no equilibrio

$$pn = n_i^2 \exp\left(\frac{E_{F_n} - E_{F_p}}{k_B T}\right) \quad (\text{A-33})$$

$$qV = E_{F_n} - E_{F_p} = k_B T * \ln \frac{n(T)p(T)}{n_i(T)} \quad (\text{A-34})$$

Cuando se cumple que la concentración de portadores minoritarios inyectados es mucho más pequeña que la de portadores mayoritarios cumplirá que $p_p \approx p_{p0}$.

Las concentraciones de portadores en los límites de la región espacial de carga, esto nos servir para obtener:

$$n_p = n_{p0} \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \quad a \quad x = -x_p$$

O bien:

$$n_p - n_{p0} = n_{p0} \left(\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right) \quad a \quad x = -x_p$$

Cuando $n_n \approx n_{n0}$

$$p_n = p_{n0} \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) \quad a \quad x = x_n$$

$$p_n - p_{n0} = p_{n0} \left(\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right) \quad a \quad x = x_n$$

Donde n_{p0} es la densidad de electrones en equilibrio térmico en la región p y p_{n0} es la densidad en equilibrio de huecos en el lado n.

Aplicando la ecuación de continuidad, de neutralidad de carga y la relación de Einstein, $D = \frac{\mu k_B T}{q}$ y al considerar que el límite de la región n está lo suficientemente alejado de la zona espacial de carga como para que la concentración de portadores minoritarios en este punto sea igual a la del equilibrio

$$p_n = p_{n0} \quad \text{para } x \rightarrow \infty$$

En la zona cuasi-neutra n :

$$p_n - p_{n0} = p_{n0} \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] * \exp\left[-\frac{(x - x_n)}{L_p}\right] \quad (\text{A-35})$$

En la zona cuasi-neutra p :

$$n_p - n_{p0} = n_{p0} \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] * \exp\left[-\frac{(x - x_p)}{L_n}\right] \quad (\text{A-36})$$

Donde, $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$ se denomina longitud de difusión de los portadores minoritarios (huecos) en la zona n y $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$ es la longitud de difusión de los portadores minoritarios (electrones) en la zona p.

La densidad de corriente debido a la difusión de huecos y electrones será:

$$J_p(x_n) = -qD_p \frac{dp_n}{dx} \Big|_{x_n} = \frac{qD_p p_{n_0}}{L_p} \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \quad (\text{A-37})$$

$$J_n(-x_p) = -qD_n \frac{dn_p}{dx} \Big|_{-x_p} = \frac{qD_n n_{p_0}}{L_n} \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \quad (\text{A-38})$$

La densidad de corriente total en el dispositivo surge de la suma de las densidades de corrientes de electrones y de huecos en condiciones de oscuridad ($G = 0$ y asumiendo que la corriente no cambia dentro de la zona de agotamiento), resultando la ecuación del diodo ideal:

$$J = J_n + J_p = J_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \quad (\text{A-39})$$

$$J_0 = \frac{qD_p p_{n_0}}{L_p} + \frac{qD_n n_{p_0}}{L_n}$$

Donde J_0 es la densidad de corriente de saturación del diodo.

Al iluminar la unión se produce una generación de pares e^- y h^+ , que se considera mediante la incorporación de la tasa de foto-generación (G), independiente de la tensión, que es la corriente foto-generada J_{sc} . Esta corriente establece una polarización en directa de la unión por lo cual la corriente del diodo se puede considerar como una pérdida en el dispositivo. Por lo tanto, la ecuación para la corriente generada por el dispositivo es:

$$J = J_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) - J_L \quad (\text{A-40})$$