



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES**

**INSTITUTO DE INGENIERÍA**

**Investigaciones en películas  
delgadas y celdas solares SnS-Se**

**TESIS**

Que para obtener el título de  
**Ingeniera en Energías Renovables**

**P R E S E N T A**

Diana Eréndira Lara Llanderal

**DIRECTOR DE TESIS ACADÉMICO**

Dra. Santhamma Mailepallil Thankamma de  
Nair



**IER**  
Instituto de Energías  
Renovables



**INSTITUTO  
DE INGENIERÍA  
UNAM**

**Temixco, Mor., a 22 de abril de 2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Diana Eréndira Lara Llanderal: *Investigaciones en películas delgadas y celdas solares SnS-Se* Abril de 2018

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy  
**Vocal:** Dra. Hailin Zhao Hu  
**Secretaria:** Dra. Santhamma Mailepallil Thankamma de Nair  
**1<sup>er</sup>. Suplente:** Dra. Rohini Neendoor Mohan  
**2<sup>do</sup>. Suplente:** Dr. Baudel Lara Lara

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

**Tutor de tesis:**

-----  
Dra. Santhamma Mailepallil Thankamma de Nair



## DEDICATORIA

---

A mi fuente de inspiración más grande...  
Al amor más cercano y real que he podido llegar a presenciar en mi vida...

A mi motivación, mi necesidad y mi felicidad...  
A mis dos hermanos Dayanara y Enrique, que se introdujeron en mi alma desde el primer momento en que los ví.

A la sabiduría, fortaleza y decisión..  
A la guía que la vida me ofreció basada en experiencia y convicción...  
A Sergio Llanderal C. que me protegió y cuidó durante mis caídas y derrotas.

A la imagen de la delicadeza y consuelo..  
Al ser que me brindó su apoyo cuando más le necesitaba y me levantó haciendo sonreír...  
A Amapola Llanderal que me sostuvo haciendome sentir segura y feliz.

A la decisión, independencia y libertad..  
A una mujer que me demostró el valor que tengo como ser humano, como hija y como profesionalista...  
A Iris Llanderal que me brindó la seguridad para sostenerme.



## AGRADECIMIENTOS

---

Un agradecimiento especial a mi tutora Dra. Santhamma Mailepallil Thankamma de Nair por darme la oportunidad de desenvolverme dentro de su grupo de trabajo y darme las herramientas para iniciar mi trayecto profesional. A mi comité tutor: Dr. Karunakaran Nair, Dra. Hailin Zhao, Dra. Rohini Neendoor y Dr. Baudel Lara por dedicar parte de su tiempo en la revisión del presente trabajo y con ello motivarme a crecer académicamente.

Gracias a mis compañeros de laboratorio por formar para mi una familia. Gracias a Victoria Flores, Arturo López, Rafael Ballinas, Antonio Mina, Ana Angelmo, Rebeca Aragón, Oscar Gómez y Raymundo Ovispo por brindarme sonrisas, consejos y fuerzas para seguir adelante cada día de experimentación, redacción e interpretación.

Gracias al Dr. Raúl Suarez por mostrarle el apasionante mundo de la investigación y de la ciencia, además de funjir como mi padre académico, mi consejero y mi amigo. Gracias al Dr. Baudel Lara por introducirme en el área de los semiconductores y mostrarme cuán fascinante resulta la experimentación y el análisis de datos. A el Dr. Ulises Dehesa por acercarme al IER. Mis más grandes gratitudes también para el Dr. Jesus Capistrán por su apoyo en la interpretación de datos, uso de los equipos y sobre todo por ayudarme a descubrir el amor por la individualidad y el alcance de mis propias metas.

A mis compañeros, amigos y hermanos Abdiel Baños y Daniel Carrreón por permitirme formar parte de su equipo durante la carrera e impulsarme a seguir adelante. A mi compañero incondicional y dueño de gran parte de mi corazón Jose Miguel García por apoyarme y aconsejarme en cualquier momento de mi vida. A Ismael Sánchez y Erick Rojas por brindarme calidez y armonía al final de la redacción. Gracias a Melany Puerta y Cristhian Barua quienes a pesar de la distancia, siempre estuvieron para mí haciendome sentir España cerca.

Gracias a mis padres Diana E. Llanderal y a Enrique Lara por hacerme fuerte antes las adversidades de la vida y por impulsarme a seguir mis metas de manera independiente y decisiva; gracias a ustedes me siento preparada para los retos y obstáculos que se presenten durante mi camino.

El autor agradece el apoyo económico recibido por parte del Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), a través del Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol), en el marco de la



Convocatoria 2013-02, del FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA, dentro del Proyecto Estratégico No. 50. Con título “Rutas de manufactura de bajo-capex acopladas a tratamientos térmicos para el alto desempeño de materiales novedosos en película delgada” por medio del cual fue posible desarrollar la investigación y apoyar la formación de recursos humanos a nivel licenciatura.

Agradezco también a los siguientes proyectos por el financiamiento otorgado: Movilidad Estudiantil Internacional UNAM 2017-1 por la estancia académica en el extranjero y PAPIIT-UNAM IN116015 por el apoyo e infraestructura otorgada.

## RESUMEN

---

Estudios recientes han demostrado que el selenio (Se) tiene un potencial significativo para mejorar los absorbedores y celdas solares, debido a que incrementa la recolección de portadores de carga. En este trabajo de investigación se analizó el comportamiento de películas delgadas y celdas solares de calcogenuros de estaño con incorporación de Se, depositadas por medio de baño químico.

La formulación para el desarrollo de las películas delgadas de SnS cúbico, SnSe ortorrómbico y Se amorfo fueron anteriormente reportadas por el grupo de Nair en el IER-UNAM. El SnS presentó una brecha de energía ( $E_g$ ) de 1.61 eV en transición directa prohibida, un coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) en el orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  y una conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) tipo p de  $10^{-6} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$ . Las películas delgadas de SnSe utilizadas presentaron un espesor aproximado de 100 nm, un  $E_g$  de 1.1 eV en transición directa prohibida,  $\alpha$  el orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sigma$  tipo p de  $10^{-2} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$ .

Las estructuras desarrolladas para la investigación sobre capa absorbidora del presente análisis fueron: SnS/Se, Se/SnS, Se/SnSe y SnS/SnSe. Se realizó la caracterización óptica, eléctrica y estructural de cada una sin ser sometidas a un tratamiento térmico. El depósito de Se antes del SnS mostró un  $E_g$  de 1.47 eV, mientras que el depósito posterior alcanzó un  $E_g$  de 1.49 eV. Con respecto al SnSe, la previa incorporación del Se permitió aumentar el  $E_g$  a 1.23 eV. Las conductividades eléctricas se mantuvieron en el mismo orden de magnitud exceptuando la estructura Se/SnS, la cual mostró un aumento a  $1.6 \times 10^{-5} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$ .

Con el objetivo de cristalizar el Se incorporado en las estructuras anteriormente mencionadas, las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos involucrando temperaturas de 300, 350 y 400 °C en atmósferas de aire y  $N_2$ . Encontrándose así, por medio del análisis estructural realizado mediante difracción de rayos X, el crecimiento del pico (001) que indica la presencia de cristales de SnSe<sub>2</sub> en fase hexagonal.

Se realizó un análisis teórico mediante el software SCAPS-1D, donde se obtuvo la eficiencia de la celda en función de la variación de distintos parámetros en la capa absorbidora (SnS/Se). Los parámetros analizados en el absorbedor fueron: el espesor, la concentración de portadores mayoritarios, el tiempo de vida y la concentración de defectos. Además, se simuló distintas estructuras incorporando

una capa adicional de SnS cúbico y SnS ortorrómbico por separado. Los mejores resultados indicaron que la introducción de SnS ortorrómbico permitiría un mayor rendimiento alcanzando  $\eta = 20.48\%$ ,  $FF = 83.32$ ,  $J_{sc} = 29.69 \frac{mA}{cm^2}$  y  $V_{oc} = 838$  mV. En particular, se encontró que la eficiencia de la celda así como el  $V_{oc}$  y el  $J_{sc}$  son inversamente proporcionales a la concentración de defectos

Las celdas solares desarrolladas durante la parte experimental se elaboraron en configuración superestrato siguiendo las siguientes estructuras: TCO/CdS/SnS/Se y TCO/CdS/SnS/Se/SnSe. Los tratamientos térmicos se realizaron en dos tipos de hornos de vacío, con distintas rampas de incremento de temperatura (Rapid Thermal Annealing y Furnace Annealing). Éste último dio como resultado la mejor celda obtenida, la cual correspondió a la primera estructura mencionada obteniendo así  $V_{oc} = 174$  mV,  $J_{sc} = 2.52 \frac{mA}{cm^2}$ ,  $FF = 0.324$  y  $\eta = 0.141\%$ .

La tesis concluye con sugerencias de trabajo a futuro.

## ABSTRACT

---

It has previously been shown that selenium (Se) represents a significant potential to improve absorbers and solar cells, because it improves the collection of charge carriers. For the present research work the behavior of thin films and solar cells of tin chalcogenides with incorporation of Se deposited by chemical bath was analyzed.

The chemical bath for the development of thin films of cubic SnS (Cub), orthorhombic SnSe and amorphous Se were previously reported by the Nair group. The SnS (Cub) shows an energy gap ( $E_g$ ) of 1.61 eV in a forbidden direct transition, an optical absorption coefficient ( $\alpha$ ) in the order of  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  and a p-type electrical conductivity ( $\sigma$ ) of  $10^{-6} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$ . The SnSe thin films have an  $E_g$  of 1.1 eV due to forbidden direct transition, an  $\alpha$  of  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  and a p-type electrical conductivity of  $10^{-2} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$ .

The absorber layer structures developed in the present work are: SnS/Se, Se/SnS, Se/SnSe y SnS/SnSe. The optical, electrical and structural characterization of each sample was carried out. Thin films of SnS deposited on Se thi film (Se/SnS) showed an  $E_g$  of 1.47 eV, while the films composed of SnS followed by Se (SnS/Se) showed an  $E_g$  of 1.49 eV. With respect to SnSe, a previously deposited Se thin films allowed for an increase of  $E_g$  to 1.23 eV.

With the objective of crystallizing the samples of tin chalcogenide films with selenium incorporated into the structures mentioned above, these were subjected to thermal treatments involving temperatures of 300, 350 and 400 °C in atmospheres of air and  $\text{N}_2$ . In most of these cases the samples the XRD (X-ray Diffraction) showed a peak correspondig to (001) diffracting planes of  $\text{SnSe}_2$  in addition of peaks associated with SnS and SnSe etc.

A theoretical analysis for the photovoltaic performance of these films was done using the software SCAPS-1D, in which the expected efficiency of the cell obtained as a function of the variation of different parameters in the absorber layer (SnS/Se) was studied. The parameters that were analyzed are: the thickness, the concentration of majority charge carriers, the lifetime and the concentration of defects. In addition, different structures were simulated by incorporating an additional layer of cubic SnS and orthorhombic SnS separately. The best results indicated that the introduction of orthorhombic SnS would allow a higher performance of solar cells reaching  $\eta = 20.48 \%$ ,  $\text{FF} = 83.32$ ,  $J_{sc} = 29.69 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  y  $V_{oc} = 838 \text{ mV}$ . In particular, it was found that

the efficiency,  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  are inversely related to defect concentrations in this materials and interfaces.

The solar cells investigated in the present study were made in superstrate configuration in the following structures: TCO/CdS/SnS/Se y TCO/CdS/SnS/Se/SnSe. The thermal treatments were carried out in two types of vacuum furnaces, with different temperature ramps (Rapid Thermal Annealing and Vacuum Furnace). The latter resulted in the best cell obtained, which correspond to the first structure mentioned, thus obtaining a  $V_{oc}= 174$  mV,  $J_{sc}= 2.52 \frac{mA}{cm^2}$ , FF= 0.324 and  $\eta= 0.141$  %.

The thesis concludes with suggestions for future work.

## PREFACIO

---

### *Capítulo 1: Antecedentes*

Se realiza un análisis acerca del contexto actual de la energía solar fotovoltaica a nivel nacional y mundial, así como también sus antecedentes históricos. Se explican también los distintos métodos de depósito de películas delgadas. También se presenta una breve introducción de los conceptos básicos de una celda solar con respecto a su funcionamiento y las partes que lo integran; finalmente se realiza una breve revisión de la literatura para los materiales utilizados en el presente trabajo como capa absorbadora.

### *Capítulo 2: Absorbedores de película delgada basados en Se, SnS y SnSe.*

Se muestra el desarrollo de películas delgadas utilizando SnS (Cúbico), SnSe (Ortorrómico) y Se (Amorfo). Se presentan los resultados de la caracterización eléctrica, estructural y óptica de las películas absorbadoras desarrolladas (SnS/Se, Se/SnS y Se/SnSe). También se muestran los resultados obtenidos con los tratamientos térmicos aplicados para la cristalización de las películas mencionadas, se utilizaron variaciones en el tipo de atmósfera, temperatura, presión y tiempo del tratamiento térmico.

### *Capítulo 3: Simulación de celdas solares en SCAPS-1D.*

Se realiza la simulación de una celda solar en configuración superestrato incorporando una capa adicional de SnS (Cub) y SnS (Orto) por separado. La simulación muestra la variación de la eficiencia teórica de la celda en función de la modificación de los parámetros respectivos a la capa absorbadora. Los resultados obtenidos demuestran que estrategias como el incremento del espesor en la estructura SnS/Se y la incorporación del SnS (Orto) podrían favorecer el comportamiento de la celda.

### *Capítulo 4: Celdas solares incorporando películas delgadas de Se, SnS y SnSe.*

Se presentan los procesos desarrollados para la elaboración de celdas solares con base al análisis concluido en el capítulo 2. También, se muestran las características eléctricas de las celdas desarrolladas sometidas a distintos tratamientos térmicos. En este capítulo se introduce el uso del recocido térmico rápido (RTA por sus siglas en inglés), para los tratamientos térmicos aplicados a celdas solares de área pequeña (2 cm x 2 cm).

Se presentan las conclusiones y el trabajo futuro que surge de lo anterior, además de el contexto actual de la tecnología fotovoltaica en México y en el mundo.

## ÍNDICE GENERAL

---

<b>1</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>1</b>
1.1	La energía solar fotovoltaica . . . . .	1
1.1.1	Antecedentes históricos . . . . .	1
1.1.2	Explicación del efecto fotovoltaico . . . . .	2
1.2	Estado del arte de celdas solares . . . . .	4
1.2.1	Celdas solares de Silicio . . . . .	4
1.2.2	Celdas solares de CIGS . . . . .	5
1.2.3	Celdas solares tipo Gratzel . . . . .	5
1.2.4	Celdas solares de perovskita . . . . .	5
1.2.5	Celdas solares de película delgada . . . . .	6
1.3	Características de celdas solares de película delgada . . . . .	7
1.3.1	Configuraciones posibles . . . . .	7
1.3.2	Partes de la celda solar. . . . .	8
1.4	SnS y SnSe como absorbedores para celdas solares . . . . .	10
1.4.1	SnS como absorbedor de celdas solares . . . . .	10
1.4.2	SnSe como absorbedor de celdas solares . . . . .	11
1.5	Técnicas de depósito de películas delgadas . . . . .	12
1.5.1	Depósito por evaporación térmica . . . . .	13
1.5.2	Depósito por sputtering . . . . .	13
1.5.3	Depósito químico en fase de vapor . . . . .	14
1.5.4	Depósito por sol-gel . . . . .	14
1.5.5	Depósito por spin coating . . . . .	14
1.5.6	Depósito por baño químico . . . . .	15
1.6	Objetivos del proyecto de tesis . . . . .	16
<b>2</b>	<b>ABSORBEDORES DE PELÍCULAS DELGADAS DE Se-SnSe, Se-SnS Y SnS-Se</b>	<b>17</b>
2.1	Introducción . . . . .	17
2.2	Detalles experimentales . . . . .	17
2.2.1	Materiales . . . . .	17
2.2.2	Sustratos . . . . .	18
2.2.3	Depósito de película delgada de Se . . . . .	19
2.2.4	Depósito de película delgada de SnS . . . . .	20
2.2.5	Depósito de película delgada de SnSe . . . . .	22
2.2.6	Tratamientos térmicos . . . . .	23
2.3	Caracterización . . . . .	24
2.3.1	Espesor . . . . .	24
2.3.2	Composición química . . . . .	24
2.3.3	Propiedades estructurales . . . . .	25
2.3.4	Propiedades ópticas . . . . .	25
2.3.5	Propiedades eléctricas . . . . .	26
2.4	Resultados y discusión . . . . .	27



2.4.1	Composición química . . . . .	27
2.4.2	Estructura cristalina . . . . .	28
2.4.3	Coefficiente de absorción y brecha de energía . .	35
2.4.4	Conductividad eléctrica . . . . .	39
2.5	Conclusiones . . . . .	42
3	SIMULACIÓN DE CELDAS SOLARES EN SCAPS-1D	45
3.1	Introducción. . . . .	45
3.2	Condiciones de simulación. . . . .	45
3.3	Estructuras fotovoltaicas con la incorporación de SnS/Se	46
3.3.1	Obtención del diagrama de bandas . . . . .	47
3.3.2	Comportamiento de la curva J-V . . . . .	50
3.3.3	Curva de eficiencia cuántica. . . . .	51
3.4	Análisis de las propiedades de la capa absorbidora SnS/Se . . . . .	52
3.4.1	Espesores . . . . .	53
3.4.2	Concentración de portadores . . . . .	54
3.4.3	Tiempo de vida . . . . .	55
3.4.4	Defectos . . . . .	56
3.5	Conclusiones . . . . .	58
4	CELDA SOLAR INCORPORANDO PELÍCULAS DELGADAS DE Se, SnS Y SnSe	59
4.1	Introducción . . . . .	59
4.2	Celdas solares en configuración superestrato . . . . .	59
4.2.1	Materiales empleados . . . . .	60
4.2.2	Caracterización del TCO . . . . .	61
4.2.3	Depósito químico de la capa de CdS . . . . .	62
4.2.4	Depósito químico de la capa SnS(Cub)-Se(a)-SnSe(Orto)	63
4.2.5	Contactos de grafito. . . . .	64
4.2.6	Tratamientos térmicos y de luz . . . . .	65
4.2.7	Caracterización de celdas . . . . .	66
4.3	Resultados y discusiones . . . . .	67
4.3.1	A) TCO/CdS/SnS/Se T.T. MTI . . . . .	67
4.3.2	B) TCO/CdS/SnS/Se T.T. RTA . . . . .	71
4.3.3	C) TCO/CdS/SnS/Se/SnSe T.T. MTI . . . . .	73
4.4	Conclusiones . . . . .	76
	Trabajo futuro	79
A	APÉNDICES	81
A.1	Aplicaciones del efecto fotovoltaico . . . . .	81
A.2	Mercado actual en el mundo . . . . .	82
A.3	Mercado actual en México . . . . .	83
	BIBLIOGRAFÍA	85

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 1.1	Distribución de portadores de carga e una celda solar de silicio a) Antes del efecto fotovoltaico b) Después del efecto fotovoltaico. . . . .	4
Figura 1.2	Diagrama de celdas solares de CdTe para una configuración sustrato y una configuración superestrato. . . . .	7
Figura 2.1	Diagrama de películas delgadas de la estructura SnS/Se (a) y Se/SnS (b). . . . .	22
Figura 2.2	Diagrama de películas delgadas de la estructura Se/SnSe. . . . .	23
Figura 2.3	Patrones de DRX correspondientes a las películas delgadas de Se/SnSe, medidas en diferentes ángulos de difracción. . . . .	28
Figura 2.4	Patrones de DRX correspondientes a las películas delgadas de Se/SnS, medidas en diferentes ángulos de difracción. . . . .	29
Figura 2.5	Patrones de DRX correspondientes a las películas delgadas de SnS/Se, medidas en diferentes ángulos de difracción. . . . .	30
Figura 2.6	Patrones de DRX correspondientes a las películas delgadas de Se/SnS sometidas a un tratamiento térmico en una atmósfera de aire medidas en $\delta=0.5^\circ$ . . . . .	31
Figura 2.7	Patrones de DRX correspondientes a las películas delgadas de SnS/Se horneadas en una atmósfera de aire medidas en $\delta=0.5^\circ$ . . . . .	32
Figura 2.8	Patrones de DRX correspondientes a las películas delgadas de SnS/Se horneadas en una atmósfera de $N_2$ y bajo distintas condiciones de temperatura, medidas en forma estandar. . . . .	33
Figura 2.9	Patrones de DRX correspondientes a las películas delgadas de SnS/Se horneadas en el equipo RTA en una atmósfera de $N_2$ y bajo distintas condiciones de temperatura, medidas en forma estándar. . . . .	34
Figura 2.10	Patrones de DRX correspondientes a las películas delgadas de SnS/SnSe en distintas atmósferas y bajo distintas condiciones de temperatura, medidas en $\delta=0.5^\circ$ . . . . .	35

Figura 2.11	Coeficiente de absorción (derecha) y $E_g$ en transición directa prohibida (izquierda) para la estructura Se/SnSe. . . . .	36
Figura 2.12	Espectros ópticos de las películas Se/SnS, SnS/Se en comparación con SnS. . . . .	37
Figura 2.13	Coeficiente de absorción (derecha) y $E_g$ en transición directa prohibida (izquierda) para las películas Se/SnS, SnS/Se en comparación con SnS. . . . .	37
Figura 2.14	Espectros ópticos de distintas películas sometidas a tratamientos térmicos en $N_2$ y aire. . . . .	38
Figura 2.15	Conductividad eléctrica de las películas de Se/SnSe (derecha) y de SnSe (izquierda). . . . .	40
Figura 2.16	Conductividad eléctrica de las películas de Se/SnS (derecha) y de SnS/Se (izquierda). . . . .	40
Figura 3.1	Estructuras consideradas para la simulación en SCAPS-1D . . . . .	47
Figura 3.2	Diagrama de bandas de la estructura TCO/CdS/SnS(Cub)/Se obtenida en la simulación teórica de SCAPS-1D. . . . .	48
Figura 3.3	Diagrama de bandas de la estructura TCO/CdS/SnS (Cub) T.T./SnS(Cub)/Se obtenida en la simulación teórica de SCAPS-1D. . . . .	49
Figura 3.4	Diagrama de bandas de la estructura TCO/CdS/SnS (Cub)/Se/SnS(Orto) T.T. obtenida en la simulación teórica de SCAPS-1D. . . . .	49
Figura 3.5	Curvas I-V obtenidas en la simulación teórica en SCAPS-1D. . . . .	50
Figura 3.6	Curvas J-V obtenidas en la simulación teórica en SCAPS-1D. . . . .	51
Figura 3.7	Curvas de eficiencia cuántica obtenidas en la simulación teórica de SCAPS-1D. . . . .	52
Figura 3.8	Variación de la eficiencia de la celda solar en función del espesor de la capa absorbadora. . . . .	53
Figura 3.9	Variación de la eficiencia de la celda solar en función de la concentración de portadores de cargas mayoritarios. . . . .	55
Figura 3.10	Variación de eficiencia con tiempo de vida de portadores de cargas mayoritarios en el material absorbador. . . . .	56
Figura 3.11	Dependencia de $V_{oc}$ y $J_{sc}$ de la concentración de defectos en el material absorbador, para la estructura SnO <sub>2</sub> :F/CdS/SnS(Cub)/Se. . . . .	57
Figura 3.12	Dependencia de FF y $\eta$ de la concentración de defectos en el material absorbador, para la estructura SnO <sub>2</sub> :F/CdS/SnS(Cub)/Se. . . . .	58

Figura 4.1	Esquema de las celdas solares elaboradas en configuración superestrato . . . . .	60
Figura 4.2	Estructura de las celdas solares propuestas en configuración superestrato: SnS/Se (a) y Se/SnS (b). . . . .	60
Figura 4.3	Espectros ópticos del SnO <sub>2</sub> :F de 450 nm colocados sobre el vidrio. . . . .	61
Figura 4.4	Perfil del crecimiento de la capa absorbidora Se/SnS sobre CdS hexagonal. . . . .	63
Figura 4.5	Diagrama correspondiente a los valores medidos con el múltímetro de la celda solar con la estructura TEC15/CdS/SnS/Se con electrodos de pintura carbón, bajo iluminación. . . . .	67
Figura 4.6	Curva I-V de la celda solar TEC15/CdS/SnS/Se sometida a un tratamiento térmicos de 300 °C, con diferentes materiales incorporados como electrodos. . . . .	69
Figura 4.7	Densidad de corriente de la celda solar con estructura TEC15/CdS/SnS/Se sometida a un tratamiento térmicos de 300 °C y 30 Torr, con diferentes materiales incorporados como electrodos. . . . .	70
Figura 4.8	Curva I-V de la celda solar TCO/CdS/SnS/Se sometida a un tratamiento térmicos de 250 °C, 30 min en el equipo Rapid Thermal Annealing . . . . .	72
Figura 4.9	Curva I-V de la celda solar TEC15/CdS/SnS/Se sometida a un tratamiento térmicos de 250 °C, 30 min en el equipo Rapid Thermal Annealing. . . . .	73
Figura 4.10	Curva I-V de la celda solar TEC15/CdS/SnS/Se/SnSe sometida a un tratamiento térmicos de 150 °C, 30 min, 30 Torr. . . . .	75
Figura 4.11	Curva J-V de la celda solar TEC15/CdS/SnS/Se/SnSe sometida a un tratamiento térmicos de 150 °C, 30 min, 30 Torr. . . . .	76

## ÍNDICE DE TABLAS

---

Tabla 1.1	Párametros de estructuras fotovoltaicas con SnS como absorbedor y diferentes TCO . . . . .	9
Tabla 2.1	Formula de composición química para la elaboración de la solución de SnCl <sub>2</sub> . . . . .	18
Tabla 2.2	Formula de composición química para el depósito de películas delgadas de Se. . . . .	19
Tabla 2.3	Formula de composición química para el depósito de películas delgadas de SnS. . . . .	20
Tabla 2.4	Formula de composición química para el depósito de películas delgadas de SnSe. . . . .	22
Tabla 2.5	Propiedades del tamaño de grano del cristal para el pico (400) en las muestras sometidas a tratamientos térmicos en el equipo RTA. . . . .	34
Tabla 2.6	Brechas de energía de distintas películas sometidas a tratamientos térmicos en N <sub>2</sub> y aire. . . . .	39
Tabla 2.7	Conductividades eléctricas de distintas películas sometidas a tratamientos térmicos en N <sub>2</sub> y aire. . . . .	41
Tabla 3.1	Parámetros requeridos para la simulación en SCAPS-1D correspondientes a distintos materiales absorbedores. . . . .	46
Tabla 3.2	Parámetros requeridos para la simulación en SCAPS-1D correspondientes a distintos materiales . . . . .	47
Tabla 3.3	Parámetros obtenidos en la simulación teórica en SCAPS-1D. . . . .	50
Tabla 4.1	Formula de composición química para el depósito de películas delgadas de CdS. . . . .	62
Tabla 4.2	Valores medidos bajo iluminación de la estructura TEC15/CdS/SnS/Se sometida a un tratamiento térmico de 300 °C y 30 torr. Los electrodos colocados corresponden a pintura de carbón y plata. . . . .	68
Tabla 4.3	Valores medidos bajo iluminación de la estructura TEC15/CdS/SnS/Se sometida a un tratamiento térmico de 300 °C y 30 torr y un tratamiento de luz. Los electrodos colocados corresponden a pintura de carbón y plata. . . . .	68

Tabla 4.4	Características de la estructura fotovoltaica TCO/Cd-S/SnS/Se sometida a un tratamiento térmico de 300 °C y 30 torr; además de un tratamiento de luz, con electrodos de pintura carbón y plata. . . . .	69
Tabla 4.5	Características de la estructura fotovoltaica TCO/Cd-S/SnS/Se sometida a un tratamiento térmico de 200 °C, 30 min; con electrodos de pintura carbón. . . . .	71
Tabla 4.6	Características de la estructura fotovoltaica TCO/Cd-S/SnS/Se sometida a un tratamiento térmico de 250 °C, 30 min; con electrodos de pintura carbón. . . . .	72
Tabla 4.7	Características de la estructura fotovoltaica TCO/Cd-S/SnS/Se/SnSe sometida a un tratamiento térmico de 200 °C, 30 min, 30 Torr; con electrodos de pintura carbón. . . . .	74
Tabla 4.8	Características de la estructura fotovoltaica TCO/Cd-S/SnS/Se/SnSe sometida a un tratamiento térmico de 150 °C, 30 min, 30 Torr; con electrodos de pintura carbón. . . . .	74
Tabla A.1	Capacidad energética por fuentes renovables en GW a nivel mundial en el 2014 y 2015 [44]. . . . .	83
Tabla A.2	Producción de energía por fuentes renovables en PJ a nivel nacional [46]. . . . .	84

## ACRÓNIMOS Y NOMENCLATURA

---

CIGS	Cobre Indio Galio Selenio (Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> )
NREL	Laboratorio Nacional de Energía Renovable (EUA)
SENER	Secretaría de Energía (México)
UNEF	Unión Española Fotovoltaica (España)
CRE	Comisión Reguladora de Energía (México)
IEA	International Energy Agency
ANES	Asociación Nacional de Energía Solar (México)
CeMIE–Sol	Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (México)
CVD	Depósito Químico en Fase de Vapor
TCO	Óxido Conductor Transparente
SILAR	Adsorción y Reacción Sucesiva de la Capa de Iones
RTA	Rapid Thermal Annealing
SEM	Microscópio Electrónico de Barrido
EDS	Espectrometría por dispersión de energías de Rayos-X
DRX	Difracción de Rayos X
FHWM	Full Width at Half Maximum
SCAPS–1D	Solar Cell Capacitance Simulator
EQE	Eficiencia Cuántica Externa
$I_L$	Corriente generada por incidencia luminosa
$\alpha$	Coefficiente de absorción óptica
$d$	Espesor de la película delgada
$h$	Constante de Plank ( $6.63 \times 10^{-34}$ [J•s])
$\lambda$	Longitud de onda
$\sigma_{dark}$	Conductividad eléctrica en oscuridad
$\sigma_{light}$	Conductividad eléctrica en iluminación
$q$	Carga de un electrón ( $1.6 \times 10^{-19}$ C)

$p$	Concentración de huecos
$n$	Concentración de electrones
$\mu_p$	Movilidad de huecos
$\mu_n$	Movilidad de electrones
$\chi$	Afinidad electrónica de semiconductor
$\epsilon_r$	Permitividad relativa del semiconductor
$N_c$	Densidad de estados efectivos en banda de conducción
$N_v$	Densidad de estados efectivos en banda de valencia
$p_p$	Concentración de huecos en el material tipo p.
$n_p$	Concentración de electrones en el material tipo p.
$E_c$	Nivel de energía de banda de conducción
$E_v$	Nivel de energía de banda de valencia
$E_n$	Cuasi nivel de fermi de electrones
$E_p$	Cuasi nivel de fermi de huecos
$V_{oc}$	Voltaje en circuito abierto
$J_{sc}$	Densidad de corriente en corto circuito
$FF$	Factor de forma
$\eta$	Eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica
$p_{po}$	Concentración de huecos en material tipo-p (en equilibrio térmico)
$n_{po}$	Concentración de electrones en material tipo-p (en equilibrio térmico)
$n_{po}$	Concentración de electrones en material tipo-n (en equilibrio térmico)
$p_{no}$	Concentración de huecos en material tipo-n (en equilibrio térmico)
$n_i$	Concentración de portadores de carga intrínsecos en un semiconductor
$N_D$	Concentración de donadores en el material tipo-n
$N_A$	Concentración de aceptores en el material tipo-p
$\tau$	Tiempo de vida de portadores de carga minoritarios



$Rec$	Coefficiente de recombinación.
$N_t$	Concentración de defectos
$\Phi_B$	Energía de barrera
$\Phi_M$	Función de trabajo de un metal
$\chi_s$	Afinidad electrónica de un semiconductor
$L_n$	Longitud de difusión de electrones
$L_p$	Longitud de difusión de huecos
$P_{in}$	Potencia solar incidente
$V_m$	Voltaje de potencia máximo de la curva I-V
$I_m$	Corriente de potencia máxima de la curva I-V
$R_s$	Resistencia en serie

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

---

### 1.1 LA ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA

La energía que proviene del sol (en forma de radiación electromagnética) se ha usado desde el inicio de los tiempos para múltiples actividades de la vida cotidiana, su existencia ha sido vital para todos los seres humanos y la naturaleza. Es la base del proceso de fotosíntesis de las plantas, lo cual produce el oxígeno necesario para la producción de los ciclos naturales y la estabilidad de las formas vida. En la actualidad, la energía solar puede convertirse a energía eléctrica y térmica gracias a los descubrimientos tecnológicos logrados a lo largo del tiempo. A continuación se presenta un contexto histórico, de la energía solar fotovoltaica, con la intención de introducir los conceptos clave que formarán el fundamento del presente trabajo de investigación.

#### 1.1.1 *Antecedentes históricos*

El efecto fotovoltaico es la base de funcionamientos de los dispositivos fotoeléctricos, en particular de las celdas solares. Fue reconocido por primera vez en 1839 por el físico francés Alexandre-Edmond Becquerel, quién experimentó el incremento de corriente eléctrica en una pila electrolítica que tenía electrodos de platino al exponer a la luz uno de los electrodos.

Posteriormente en 1873 Willoughby Smith descubre el efecto fotovoltaico en el selenio, demostrando así la aplicación de tal fenómeno en sólidos. Después en 1883 los hermanos William Grylls y Richard Evans Day construyen la primera celda de selenio, para posteriormente ser perfeccionada en 1883 cuando Charles Fritts logró un revestimiento del selenio con una capa muy delgada de oro produciendo una celda solar fotovoltaica con eficiencia del 1%. Sin embargo, su alto costo evitó su aplicación para la generación de energía eléctrica por lo que se utilizó para sensores de luz en la exposición de cámaras fotográficas [1].

En 1953 Gerald Pearson de Bell Laboratories, reemplaza el selenio con silicio, produciendo una celda con mayor eficiencia y aplicable para la producción de energía eléctrica. En 1955 la producción de pa-

neles fotovoltaicos se realiza a nivel industrial a cargo de la empresa Hoffman Electrónica, parte de su producción se destinó a aplicaciones espaciales. En ese año las celdas contaban con una eficiencia de 3 % de eficiencia y una capacidad de 14 mW. Dos años después la misma empresa ofrecía celdas solares de silicio con una eficiencia alrededor de 8 %.

El 17 de Marzo de 1958, fue puesto en operación el primer satélite alimentado con paneles solares, denominado bajo el nombre Vanguard I. El satélite contaba con una capacidad instalada de 0.1 W en una superficie aproximada de 100 cm<sup>2</sup>, cuyo perfil fue diseñado para alimentar un transmisor de 5 mW. Debido a que las baterías consideradas para la operación se agotarán en el transcurso de los primeros 20 días, el satélite se alimentó con ayuda de equipo fotovoltaico durante los siguientes 5 años.

La reducción del costo de las celdas solares comenzó a inicios de la década de los 70's, cuando el Dr. Elliot Berman creó una celda empleando silicio de baja pureza y un material encapsulante más costeable [2]. Por tal motivo, para el año de 1975 las aplicaciones terrestres habían ya superado a las espaciales.

El uso de la energía solar fotovoltaica fue empleada como alternativa potencial de desarrollo sustentable en 1975. Una de las primeras aplicaciones fue la alimentación de bombas extracción de agua en zonas rurales y marginadas. Posteriormente en la década de los 80's aparecen las primeras casas con sistema de electrificación fotovoltaica en los países desarrollados.

Finalmente, en el transcurso de los años 90's y a inicios del siglo XXI surgió una reducción importante en el costo por kilowatt para la capacidad instalada a partir de módulos fotovoltaicos. Por tal motivo, se incrementó la industria en esta área y la investigación se benefició con el incremento de capital para proyectos y el descubrimiento de nuevos materiales que proporcionaran resultados factibles, entre los que destacan el telurio de cadmio (CdTe) y el Cobre Indio Galio Selenio (Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>) (CIGS).

### 1.1.2 Explicación del efecto fotovoltaico

El efecto fotovoltaico es un proceso en el cual la radiación solar es convertida a energía eléctrica, mediante una serie de procesos ocasionados por fenómenos físicos.

La radiación solar se encuentra compuesta por partículas elementales denominadas fotones que se propagan en el vacío y son responsables del fenómeno electromagnético; tienen propiedades intrínsecas

[3] (carga eléctrica, masa invariante y espín), propiedades extrínsecas (masa cero y viaja en el vacío con una velocidad constante  $c=3 \times 10^8 \frac{m}{s}$ ), además de múltiples aplicaciones como la fotoquímica y el microscopio fotónico.

La energía contenida en un fotón, equivale a la energía transportada por una única partícula con una cierta longitud de onda y frecuencia electromagnética. La frecuencia es proporcional a la energía mientras que la longitud de onda resulta inversamente proporcional.

Cuando un fotón tiene una energía igual o mayor que la brecha de energía ( $E_g$ ) de un semiconductor, la energía contenida en el fotón es absorbida por el material de tal manera que un electrón de la banda de valencia es excitado y se promueve la generación de portadores mayoritarios y minoritarios [2]. Es decir, la ausencia de un electrón en la banda de valencia crea la generación de portadores de carga. El conjunto de portadores generados a partir de la absorción de fotones no crea la generación de energía eléctrica. Para ello, es necesario un voltaje y una corriente, que se genera en una celda solar en un circuito eléctrico externo bajo el principio del efecto fotovoltaico.

El átomo de Si tiene en su última órbita 4 electrones ( $e^-$ ). El semiconductor tipo n resulta de dopar al silicio con fósforo (P) que tiene 5  $e^-$  en su última órbitas de los cuales 4  $e^-$  se combinan con 4 $e^-$  del silicio sobrando un electrón libre . En el semiconductor tipo p, el silicio se dopa con boro (B), éste tiene 3  $e^-$  en su última capa, éstos se combinan con 3  $e^-$  del silicio, de esta manera se crea la ausencia de un electrón para combinar con la última órbita del Si. Así se crea una ausencia del electrón la cual se denominará "hueco" y facilitará el movimiento de electrones.

En una celda solar existen dos casos específicos para comportamiento de la carga: cuando se crea un corto circuito y cuando se crea un circuito abierto. En la primera no existe acumulación de carga y por ende los portadores generados salen del dispositivo en forma de corriente que se genera por la incidencia del luz sobre el material. En la segunda, existe una agrupación de portadores de carga respectivos a cada lado de la unión p-n, de tal manera que provoca la generación de un campo eléctrico en la unión que opone al campo existente y reduce el campo eléctrico neto en la interface. Dado que el campo eléctrico representa una barrera para el flujo de la corriente de difusión de polarización directa, la reducción del campo eléctrico aumenta la corriente de difusión [4].

En la fig. 1.1 se muestra la distribución espacial de los portadores de carga en la unión de dos semiconductores (tipo p y tipo n) en una celda solar de silicio (Si). Los electrones se desplazan desde el semiconductor tipo n hacia semiconductor tipo p con el fin de ocupar los huecos disponibles. Creándose así, un campo eléctrico en la interface

que da lugar al funcionamiento de la unión p-n que incluye el efecto fotovoltaico.

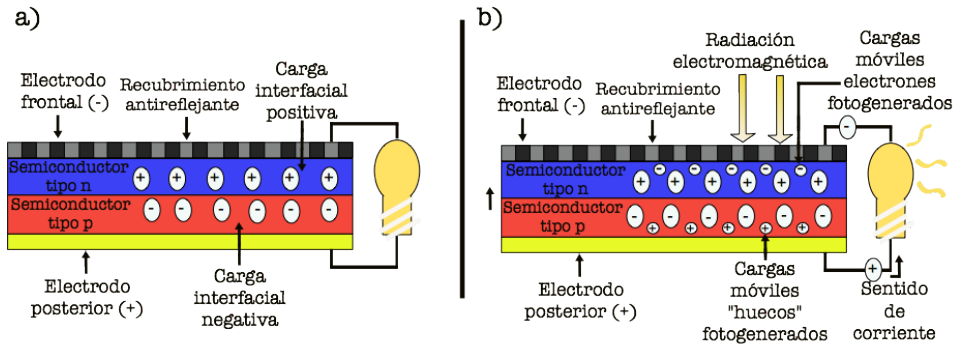


Figura 1.1: Distribución de portadores de carga e una celda solar de silicio a) Antes del efecto fotovoltaico b) Después del efecto fotovoltaico.

La corriente generada por incidencia luminosa  $I_L$  es equilibrada con la corriente de difusión de polarización directa, por lo que la corriente neta es cero y el voltaje existente es relativamente alto a esto se le denomina voltaje en circuito abierto.

## 1.2 ESTADO DEL ARTE DE CELDAS SOLARES

### 1.2.1 Celdas solares de Silicio

La mayor parte de las celdas solares comerciales actualmente se componen de silicio. Su estructura cristalina se agrupa en dos tipos: monocristalina y policristalina. Las celdas solares conformadas por silicio monocristalino son las de mayor rendimiento, el consumo de energía en su fabricación y los costos generados son ligeramente mayores comparados con los de las celdas policristalinas.

El récord mundial de eficiencia de conversión ( $\eta$ ) reportado para celdas solares a nivel laboratorio de silicio monocristalino es de 25 %, mientras que para las celdas comerciales la mejor eficiencia de conversión es de 24.13 %. Por otro lado la eficiencia récord en el sector comercial es de 21 %. Actualmente, múltiples laboratorios a nivel mundial se encuentran desarrollando investigación para mejorar el rendimiento de dichas celdas, ejemplo de ello es un método para mejorar los parámetros eléctricos con el dopaje con nitrógeno así como también el uso de distintos metales como contacto posterior para estabilizar la celda solar de silicio a altas temperaturas.

### 1.2.2 Celdas solares de CIGS

La tecnología fotovoltaica basada en CIGS representa una alternativa importante para sustituir las celdas solares de silicio. La tecnología ha destacado por tener uniformidad en los procesos de depósito y sobre todo por la reproducibilidad en área grande, con alta eficiencia y bajos costos de manufactura.

El semiconductor CIGS fue sintetizado por primera vez en 1953, pero fue reconocido como material fotovoltaico en 1954. Durante los años 1983-1984 la empresa *BoeingCorp.* fue pionera en reportar una eficiencia del 10% en la película delgada de CIGS. Las primeras celdas solares comerciales CIGS surgieron en 1998.

En el 2014, a nivel experimental la eficiencia récord del CIGS fue de 23.2%. Sin embargo, el récord comercial de eficiencia reportado hasta ahora es de 17.3% para celdas CIGS fabricadas mediante rutas químicas. A nivel del módulo, la eficiencia certificada más alta corresponde al 14% en área grande (60x120 cm<sup>2</sup>), lo cual también representa el récord mundial de eficiencia para módulos fotovoltaicos fabricados mediante procesos de electrodeposición (en área grande de 6610 cm<sup>2</sup>).

### 1.2.3 Celdas solares tipo Grätzel

Las celdas de Grätzel fueron creadas en 1991 por Michael Grätzel, se conocen también como celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC: Dye Sensitized Solar Cells) o celdas electroquímicas de color. Los semiconductores inorgánicos son de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) o de óxido de zinc (ZnO). El TiO<sub>2</sub> resulta ser un fotocatalizador muy eficaz, debido a que es usado comúnmente como absorbedor en rayos ultravioleta. Por otro lado, los colorantes pueden ser sintéticos u orgánicos.

El récord de eficiencia de una celda de Grätzel es actualmente del 11%, y es posible fabricarlas en serie con una eficiencia del 6%. El mayor obstáculo que representa este tipo de celdas es la rápida degradación del colorante. A pesar de que su uso práctico es mínimo, su desarrollo resulta de bajo costo.

### 1.2.4 Celdas solares de perovskita

La perovskita se descubrió como mineral en 1839. Sin embargo, se le dio un uso como material fotovoltaico mucho después. En general una perovskita puede referirse a cualquier material que tenga el

mismo tipo de estructura cristalina que el trióxido de titanio y calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) y cristaliza en fase tetragonal-cúbica.

Los principales problemas para la fabricación práctica de dispositivos de celdas solares de perovskita son la calidad y el espesor de la película, debido a que al ser lo bastante delgadas, existe la posibilidad de la formación de asperezas que impiden la recolección de los portadores de carga. Un mecanismo de depósito por medio de rotación (spin coating) ha logrado alcanzar eficiencias de 11 %.

En el 2009 el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL) realizó experimentación para comprobar la factibilidad de la perovskita en una celda solar. La eficiencia de la conversión de energía solar usando perovskita era de sólo 4 %. En 2016 se logró alcanzar el 22 %.

#### 1.2.5 Celdas solares de película delgada

Actualmente, las celdas solares de película delgada son reconocidas por tener potencial de producción de bajo costo y tener reproducibilidad a nivel experimental. El desarrollo de tecnología de película delgada con mayor interés en el ámbito de investigación son las celdas solares de CIGS concentrado, CIGS convencional, CdTe y silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H). Las mejores eficiencias reportadas hasta ahora corresponden a 23.3 %, 22.6 %, 22.1 % y 14.0 % respectivamente.

Las celdas solares de películas delgadas se caracterizan por consumir menor cantidad de materiales y de complejidad de elaboración durante su procesamiento, además el manejo simplificado de materiales permite tener un mayor control de los residuos generados. Actualmente, la tecnología de celdas solares de película delgada involucra una gran variedad de materiales semiconductores entre los cuales destacan el arsenuro de galio (GaAs), cobre-zinc-estaño-azufre (CZTS por sus siglas en inglés), cobre-indio-azufre (CIS por sus siglas en inglés), entre otros.

### 1.3 CARACTERÍSTICAS DE CELDAS SOLARES DE PELÍCULA DELGADA

#### 1.3.1 Configuraciones posibles

Existen dos tipos de configuración de celdas solares: sustrato y superestrato. La diferencia reside en la posición de soporte de la celda solar y de los componentes clave de su estructura como lo son la capa buffer, capa ventana y los electrodos.

Un ejemplo de la diferencia entre ambas configuraciones para una celda del mismo material es mostrada en la fig. 1.2, en donde la incidencia de la radiación solar ocurre en el sustrato de vidrio en la configuración superestrato y sobre el óxido conductor transparente TCO en la configuración sustrato.

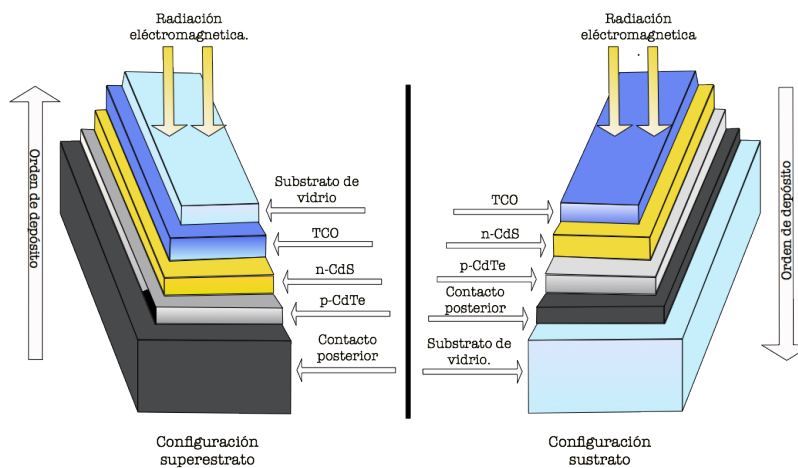


Figura 1.2: Diagrama de celdas solares de CdTe para una configuración sustrato y una configuración superestrato.

A continuación, se discuten las principales diferencias entre las configuraciones de celdas solares tipo sustrato y superestrato.

- Configuración tipo sustrato.

En este tipo de configuración, la luz incide sobre la celda en los contactos frontales. El material de sustrato utilizado puede ser opaco, de tal manera que los sustratos opacos flexibles (como los polímeros) pueden ser usados en esta configuración. Una capa encapsulante transparente puede ser incorporada en forma de placa de vidrio por lo que la celda solar tipo sustrato puede ser rígida o flexible dependiendo de su incorporación.

En celdas solares elaboradas por CIGS, es preferible usar la configuración sustrato, debido a la difusión del CdS durante el depósito a



altas temperaturas y la estabilidad química de los materiales utilizados para el CIGS [5] .

- Configuración tipo superestrato.

La celda solar en configuración superestrato se refiere al uso de un sustrato de vidrio como estructura de soporte y como capa ventana para la absorción de fotones a través de la incidencia de radiación solar. Es necesario que el sustrato de vidrio se encuentre sobre la estructura de la celda solar y la última capa corresponda al contacto posterior o contacto trasero.

Por lo tanto, las celdas solares superestrato tienen el potencial de un menor costo de producción en comparación con las celdas solares de sustrato [6]. Además, los requisitos sobre la resistencia en la región ultravioleta de los materiales de encapsulación son menos severos.

### 1.3.2 Partes de la celda solar.

Una celda solar se encuentra conformada por una estructura compuesta por diferentes capas con propiedades eléctricas, estructurales y ópticas distintas. Cada capa pueden ser depositada por distintas métodos y diferentes condiciones. En general la estructura de una celda solar se basa en un tipo de sustrato, un óxido conductor transparente, una capa ventana, una capa absorbadora, una capa buffer y contactos de metal. A continuación se realiza una breve descripción de cada uno.

- Sustrato

El sustrato es una base plana en donde se deposita mediante alguna técnica el material a fin de formar una celda solar. El sustrato debe de ser inerte a cualquier reacción química y es preferible que cuente con una superficie plana.

Para la configuración tipo superestrato, los sustratos utilizados deben de ser transparentes, de tal manera que sea posible la incorporación de un contacto frontal mediante un óxido conductor transparente .

Para la configuración tipo sustrato, se utilizó una lámina metálica, ya sea depositada sobre un vidrio común como lo es el caso del molibdeno (Mo) o se utilizará un sustrato de acero para evitar el depósito de la capa metálica.

- Óxido Conductor Transparente (TCO)

En general, los óxidos conductores transparentes (TCO's por sus siglas en inglés) son semiconductores de tipo n, muestran conductividades eléctricas altas, altos niveles de dopaje y se caracterizan por ser transparentes en el rango visible del espectro, de tal manera que la cantidad de radiación que incida sobre su superficie, sea similar a la que reciba en la capa absorbadora.

En este tipo de óxidos, resulta esencial la transparencia en la región visible. Entre los más comunes, se encuentran el óxido de zinc-aluminio (ZnO:Al) y el óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>). Este último se emplea regularmente debido a su bajo costo, baja resistencia eléctrica, elevada transparencia en la región visible del espectro electromagnético, amplia E<sub>g</sub>, alta estabilidad química y térmica, así como un reducido índice de toxicidad [7].

Los TCO's en las celdas solares son importantes porque son materiales que se comportan como conductores eléctricos y se caracterizan por tener una baja absorción en la región visible del espectro electromagnético. Se encuentran compuestos principalmente por una parte no metálica (oxígeno) y un metal o combinación de éstos. Los principales TCO's que se utilizan en el desarrollo de celdas solares son el SnO<sub>2</sub>:F (FTO), el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO) y el ZnO:Al (AZO). En la tabla 1.1 se muestran algunas estructuras las cuales utilizan SnS como material absorbador en función de distintos óxidos conductores [8].

Tabla 1.1: Parámetros de estructuras fotovoltaicas con SnS como absorbador y diferentes TCO

Estructura	Voc [mV]	Jsc [ $\frac{mA}{cm^2}$ ]	FF [%]	$\eta$ [%]
FTO/CdS/SnS/C/Ag	270	6	44	0.7
Mo/SnS/Zn(O,S)/ZnO/ITO	261	24.9	44.4	2.9
Vidrio/FTO/SnS/CdS/ZnO/ITO	200	15	40	1.2
Mo/SnS/SnO <sub>2</sub> /Zn(O,S)/ZnO/ITO	372	20	58	4.36

- Capa buffer

La capa buffer permite la entrada de los fotones a la unión p-n de la celda solar, de manera que la energía de los fotones que inciden es capturada a partir de esta capa y después es transferida a la capa absorbadora. La generación de portadores de carga será proporcional a la cantidad de radiación absorbada, de tal manera que el incremento del campo eléctrico ocasionado proporcionará un aumento de voltaje en la celda.

La capa buffer es la encargada de reducir la difusión de portadores de carga desde el contacto posterior a la capa absorbadora, por lo que la eficiencia de la celda solar es favorecida a partir de tal proceso. Los materiales utilizados como capa buffer deben de ser transparentes a la radiación que incide sobre su superficie, de tal manera que su  $E_g$  debe de estar entre 2-4 eV y su espesor debe posicionarse entre los 50-100 nm de tal manera que su coeficiente de absorción óptica en la región visible sea bajo en comparación con la capa absorbadora.

Comunmente el CdS es usado como capa buffer, debido a su  $E_g$  aproximado a 2.5 eV. Sin embargo, existen materiales alternativos que lo sustituyen y que son depositados también por medio baño químico como el  $\text{In}_2\text{S}_3$  y el ZnS [9].

Las capas buffer muestran desventajas por parte de los materiales tóxicos que utilizan para su elaboración. Por otro lado su posición de  $E_g$  en el espectro electromagnético provoca la pérdida de fotocorriente en longitudes de onda hacia la región ultravioleta.

- Capa absorbadora

Una vez que la radiación ha incidido sobre la celda solar la generación de electrones y huecos que ocurrirá en la capa tipo n y en la capa tipo p provocará la generación de fotocorriente.

Un valor relativamente bajo de  $E_g$  en el absorbador, permite la absorción de una mayor cantidad del espectro solar; formando de esta manera un relación inversa entre el  $E_g$  y la fotocorriente. Es recomendable utilizar semiconductores de banda directa (1.2 eV-1.7 eV) y de coeficientes de absorción altos, porque de esta manera es posible minimizar la corriente de saturación inversa y aumenta el voltaje en circuito abierto [10].

## 1.4 SnS Y SnSe COMO ABSORBEDORES PARA CELDAS SOLARES

### 1.4.1 SnS como absorbador de celdas solares

El SnS (sulfuro de estaño II), es un material potencial para ser aplicado en celdas solares de películas delgadas. Actualmente, tanto el CdTe, como el CIGS son utilizados como capas absorbadoras tipo p. Sin embargo, su composición química involucra componentes tóxicos y de altos costos. El SnS, se encuentra compuesto por elementos costosos, de baja toxicidad y con gran abundancia en la tierra. Dentro de las ventajas que posee el SnS, se encuentra el alto coeficiente de absorción óptica, su conductividad de tipo p y  $E_g$  con transición indirecta prohibida de 1.3 eV a 1.7 eV [11].

El SnS puede cristalizar en fase ortorrómbica, cúbica o hexagonal. Tiene una función de trabajo correspondiente de 4.65 eV, su coeficiente de absorción es del orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Los métodos más empleados para el depósito del SnS sobre sustratos son el baño químico, evaporación térmica, electrodeposición, spray pyrolysis, sputtering, etc.

Estudios han comprobado el aumento del  $E_g$  de las películas delgadas de SnS por baño químico a través de tratamientos térmicos; para el SnS cúbico se reporta un  $E_g$  con transición directa prohibida de 1.67 eV además de una conductividad eléctrica de  $10^{-7} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$  cuando se aplica un tratamiento térmico de 300 °C. Por otro lado el SnS ortorrómbico posee un  $E_g$  de 1.1 eV con transición indirecta permitida y conductividad eléctrica de  $10^{-4} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$  aplicando las mismas condiciones de tratamiento térmico [12].

El SnS depositado mediante la técnica de adsorción y reacción iónica sucesiva (SILAR), reportó un  $E_g$  de 1.43 eV y un pico de emisión correspondiente a 1.50 eV junto con un pico de emisión agudo a 1.82 eV que puede atribuirse debido a la recombinación relacionada con defectos [13]. El máximo espesor alcanzado en esta técnica fue de 200 nm de espesor sobre sustratos de vidrio e ITO mediante el método SILAR utilizando un pretratamiento de solución de  $\text{SnSO}_4$  y de  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Las propiedades ópticas y eléctricas de los calcogenuros de estaño resultan adecuadas para su incorporación como capa absorbadora en celdas solares [14], lo anterior ha abierto un amplio potencial en el área de investigación. Hasta ahora la eficiencia más alta se ha reportado de 4.4% con una estructura de  $\text{Mo/SnS/SnO}_2/\text{Zn(O,S)}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ , de tal manera que la recombinación de portadores en la unión p-SnS/n-Zn (O, S) se reduce gracias a la incorporación del  $\text{SnO}_2$  y de la reducción de concentración de electrones libres dopando los materiales que forman la unión con nitrógeno [15].

Otras celdas con eficiencia favorable que incorporan SnS como capa absorbadora siguen la estructura  $\text{Mo/SnS/Zn(O,S)}/\text{ZnO}/\text{ITO}$  con una eficiencia de 2.9%,  $\text{SnS/Zn(O,S)}$  con eficiencia reportada de 1.8% y  $\text{SnS/CdS}$  para una eficiencia de 1.3% [11]. Así el SnS es considerado actualmente como un potencial absorbador para celdas solares de película delgada.

#### 1.4.2 SnSe como absorbador de celdas solares

El SnSe (Selenuro de estaño o selenuro estañoso) es un compuesto químico inorgánico. El SnSe se caracteriza por ser un calcogenuro de metal [16], que incluye un anión del Grupo 16 ( $\text{Se}^{2-}$ ) y un elemento electropositivo ( $\text{Sn}^{2+}$ ). Su cristalinidad se encuentra en estructura ortorrómbica o cúbica.

Debido a la baja conductividad térmica y la conductividad eléctrica favorable que presenta el SnSe, es posible incorporar el material en dispositivos electrónicos para su aplicación termoeléctrica y fotovoltaica [17].

Para el SnSe depositado mediante evaporación térmica, se ha encontrado un  $E_g$  de 0.9 eV a 300 K y de 0.95 eV a 77 K [18]. Al incorporar un exceso de Se, es posible la formación de SnSe<sub>2</sub> hexagonal. Un estudio en el que se realizó la formación de dicho compuesto por la evaporación térmica de Sn y Se, encontró que el material dispone de un  $E_g$  de 1.2 eV para un espesor de 1200 nm [19], Por lo que, al controlar el espesor de la película delgada, es posible manipular el coeficiente de absorción de amplio rango de radiación electromagnética desde el infrarrojo al rango visible.

El SnSe crece generalmente en una estructura ortorrómbica, con un  $E_g$  aproximado a 1.1 eV. Para el depósito mediante procesos electroquímicos se reporta una fotosensibilidad de 0.03 y conductividad en oscuridad de  $5 \times 10^{-5} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$ . Por otro lado la incorporación del SnSe mediante electrodeposición incorporado a una celda solar con la estructura SnO<sub>2</sub>:F/CdS/SnSe/grafito muestra un voltaje en circuito abierto de 140 mV [20].

Las películas de SnSe depositadas por baño químico y con fase cristalina ortorrómbica, pueden presentar la conversión parcial a SnSe<sub>2</sub> cuando son sometidas a tratamientos térmicos de 300 °C y 350 °C en presencia de una atmósfera de Se. Sin embargo, es posible revetir a SnSe cuando se someten a 400 °C [21]. Las películas de SnSe tienen un  $E_g$  de 0.95 eV a 1.14 eV con transición directa prohibida, una conductividad eléctrica tipo p de  $0.1 [\Omega \text{ cm}]^{-1}$  a  $10 [\Omega \text{ cm}]^{-1}$ .

También es posible obtener una fase cristalina cúbica en las películas de SnSe depositadas por baño químico. Esto se logra a partir de una capa precursora de SnS cúbico de aproximadamente 100 nm de espesor antes del SnSe, las películas obtenidas mediante este procedimiento son térmicamente estables cuando se les aplica un tratamiento térmico de 300 °C. Su  $E_g$  es de 1.4 eV. Una capa de 200 nm de espesor de este material en una celda solar puede producir una densidad de corriente generada por luz de  $23 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  y un máximo de  $29 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  [22].

### 1.5 TÉCNICAS DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS

Las películas delgadas son capas de materiales formados a partir de reacciones fisico-químicas; el espesor correspondiente varía desde unos pocos átomos de deposición (<1 nm o 0.0001  $\mu\text{m}$ ) hasta 100  $\mu\text{m}$  aproximadamente [23]. Su empleo para la elaboración de celdas solares es reconocido debido a las ventajas que adquiere con respecto a la

disminución de costos y daños provocados al medio ambiente, en conjunto con un posible aumento de eficiencia en la estructura fotovoltaica. A continuación se describen las técnicas con mayor uso para el depósito de películas delgadas.

#### 1.5.1 *Depósito por evaporación térmica*

Para este caso se requiere alcanzar la temperatura de fusión de un material determinado de tal manera que se obtenga un vapor que se condense sobre la superficie de los sustratos por diferencia de temperaturas. Debido a que el vapor tiene propiedades de densidad volumétrica variable, el material es depositado a través del vapor de manera uniforme dentro de la cámara de vacío depósito.

En general, se recomienda utilizar presiones reducidas para esta técnica (del orden de  $10^{-6}$  o  $10^{-5}$  Torr). De esta manera se evita la reacción del vapor del material depositado con los gases contenidos en la atmósfera [24]. Por otro lado, los átomos de vapor recorren una trayectoria recta desde la fuente de evaporación (crisol) hasta el sustrato. El recorrido libre medio de los átomos de vapor es de acuerdo a las dimensiones de la cámara de vacío.

La energía media obtenida de los átomos de vapor cuando llegan a la superficie del sustrato es baja (del orden de décimas de eV), por lo que el depósito se ve afectado con respecto a la morfología de las capas, con la posibilidad de poseer características respectivas a un material poroso y con poca adherencia en el caso de cierto materiales.

#### 1.5.2 *Depósito por sputtering*

La técnica de sputtering permite depositar metales puros o aleaciones, además de materiales compuestos utilizando referencias llamadas blancos.

Los iones liberados de los electrodos (cátodo y ánodo) bombardean los átomos de la superficie del blanco dentro de una cámara de vacío mediante una descarga eléctrica. Para lo anterior, se requiere de un gas inerte cuyos átomos puedan ser ionizados, de tal manera que al chocar con el blanco los átomos liberados formen una nube que favorezca el depósito del material sobre un sustrato.

La características de la película depositada se ven influenciadas por la tasa de depósito controlado por el sistema de sputtering, la temperatura del sustrato, la composición del blanco, la composición del gas y la presión dentro de la cámara de vacío.

### 1.5.3 *Depósito químico en fase de vapor*

Para la deposición química en fase de vapor CVD se requiere la reacción de una serie de gases dentro de una cámara aislada, ya sea en una presión controlada o en vacío; de tal manera que dicho vapor sea condensado al entrar en contacto con la superficie del sustrato. Los gases obtenidos como el producto de la mezcla de los gases primarios introducidos dentro de la cámara son evacuados hacia el exterior con ayuda de un sistema de bombeo.

### 1.5.4 *Depósito por sol-gel*

Se emplea principalmente para la preparación de óxidos de metales, en varias formas de presentación como película delgada, polvo o como un material denso. La película delgada mediante la técnica de depósito de sol-gel requiere de una formación de redes cristalinas, cuyos átomos sean formados mediante reacciones químicas simultáneas (hidrólisis y condensación). Para ello se requiere de una solución que parte de alcóxido, solvente, agua y un catalizador opcional.

La parte inicial del proceso de depósito llamado hidrólisis, requiere de un alcóxido que puede ser catalizado o no por un medio con un pH ácido o base. El producto de esta etapa es la formación de "soles", es decir de la suspensión de partículas generalmente de un tamaño inferior a 100 nm [25]. Al final de la segunda etapa en donde se condensa el solvente, se obtiene como resultado una sustancia en forma de gel.

El depósito es obtenido a partir de múltiples inmersiones del sustrato sostenido con un brazo mecánico. Las variables que deben fijarse para esta técnica son la velocidad del retiro del sustrato en la solución sol-gel, la razón de agua/alcóxido, el solvente, el catalizador de la hidrólisis, la temperatura y el tipo de grupos alquilo en los alcóxidos metálicos.

### 1.5.5 *Depósito por spin coating*

La técnica se basa en el principio de fuerza centrífuga. Consiste en aplicar una cantidad de una solución acuosa sobre un sustrato, el cual se rota a una alta velocidad de giro controlada. De tal manera, que se logra una distribución uniforme de la solución sobre el sustrato, el mecanismo se lleva a cabo dentro de una cámara de vacío en una atmósfera inerte.

La solución a depositar requiere de un disolvente que al ser evaporado permite una adhesión fija del material en el sustrato. Las características de la película dependen de la velocidad de giro, del material depositado y del tipo de disolvente que se emplea.

#### 1.5.6 *Depósito por baño químico*

Para esta técnica se requiere una solución acuosa compuesta por una o varias fuentes de elementos necesarios para liberar los iones que formarán el compuesto en particular. También se requiere de complejantes que dispersen dichos átomos. Por otro lado resulta indispensable un agente que libere iones del grupo OH necesarios para regular el pH. Es importante mencionar que la regulación del pH y de la concentración de dicha solución, es un factor importante para la estabilidad química de la solución.

La técnica consiste en la inmersión de un sustrato en la solución acuosa fijando la duración y la temperatura para un determinado depósito. Esta técnica de depósito de películas delgadas es particularmente conocida por la homogenización y uniformidad del material depositado sobre el sustrato.

En particular se conoce que la temperatura del baño químico representa una característica importante en la cinética de depósito, ya que al ser incrementada la razón de depósito (espesor del material/tiempo de depósito) también es aumentada y por lo tanto se reduce la duración de depósito de la película. Otro aspecto que resulta para lograr un espesor específico de 50-100 nm es el análisis físico-químico de la solución utilizada en el baño, ya que de ésta dependerá la estructura cristalina, la estequiometría y el espesor de las películas delgadas.

En la actualidad múltiples materiales utilizados en celdas solares de película delgada son depositados por baño químico. Ejemplos de ello son los siguientes compuestos: CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, PbS, SnS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuS, CuSe, etc. Cada uno se caracteriza por tener una curva y cinética de crecimiento, además de propiedades estructurales, ópticas y eléctricas particulares.



## 1.6 OBJETIVOS DEL PROYECTO DE TESIS

La meta principal que interviene en el presente trabajo de investigación se centra en modificar las propiedades anteriormente reportadas para las películas delgadas de calcogenuros de estaño, incorporando selenio por baño químico. Por otro lado, también se propone realizar el análisis de las características de corriente-voltaje de las celdas desarrolladas a partir de tales películas.

Los objetivos generales y específicos se enuncian a continuación.

-OBJETIVO GENERAL

- Analizar el efecto del selenio depositado por baño químico en las películas delgadas y celdas solares de calcogenuros de estaño.

-OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar las características estructurales, ópticas y eléctricas de las películas delgadas desarrolladas por baño químico a partir de distintos calcogenuros de estaño y selenio.

- Identificar las condiciones de horneado para controlar y limitar la conversión de  $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  y/o soluciones sólidas de SnS-S-Se con diferentes espesores.

- Desarrollar y caracterizar celdas solares utilizando películas delgadas de calcogenuros de estaño y selenio en configuración superestrato.

- Aplicar un modelo de dispositivo unidimensional, (ej. SCAPS-1D) para predecir el comportamiento de la celda solar utilizando el material caracterizado.

## ABSORBEDORES DE PELÍCULAS DELGADAS DE Se-SnSe, Se-SnS Y SnS-Se

---

### 2.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta el procedimiento de desarrollo de las películas delgadas de Se, SnS, y SnSe así como también las distintas estructuras elaboradas a partir de dichas capas. Por otro lado, se muestra la caracterización óptica, estructural y eléctrica para cada estructura.

Las diferentes estructuras elaboradas fueron sometidas a tratamientos térmicos, encontrándose así el crecimiento de un pico correspondiente a SnSe<sub>2</sub>. Se investigó la variación de las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas correspondientes a cada tratamiento.

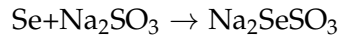
### 2.2 DETALLES EXPERIMENTALES

#### 2.2.1 *Materiales*

Los reactivos utilizados para el depósito de las películas delgadas de SnS, SnSe y Se fueron: cloruro de estaño (SnCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O), trietanolamina (TEA-(OHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N), hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH), ácido acético glacial (CH<sub>3</sub>COOH), ácido clorhídrico (HCl), tiocetamida (TA-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS), polivinilpirrolidona (PVP) 0.5 %, hidróxido de sodio (NaOH), además de una solución de selenosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>). La metodología de preparación de las soluciones utilizadas para los depósitos se enuncian a continuación.

- Selenosulfato de sodio 0.2 M, (Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>).

La preparación consistió en pesar 2 g de Se (ASARCO, 99 %) que fueron añadidos a una solución de 12.5 g de sulfito de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) disuelto en 100 ml de agua destilada en un matraz Erlenmeyer. La mezcla fue sometida en agitación continua durante 18 h en una Parrilla y fue calentada a 80 °C durante las primeras 4 h. El matraz fue colocado en un condensador de reflujo para prevenir la evaporación de la solución y la variación de la concentración de la misma. La concentración final de la solución fue de 0.2 M; la reacción química correspondiente se enuncia en seguida.



- Cloruro de estaño 0.2 M, ( $\text{SnCl}_2$ )

La formulación utilizada fue reportada por Nair et. al [26]. Su preparación consiste en la disolución de 2.26 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 30 ml de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) dentro de un vaso de precipitados de 100 ml, bajo agitación y calentamiento aproximado a 40 °C sobre una parrilla durante 5 minutos. Posteriormente, se incorporó el resto de los reactivos mencionados en la tabla 2.1 continuando con la agitación manual hasta alcanzar una transparencia en la solución obtenida. Finalmente la solución es transferida a un matraz volumetrico de 100 ml y se incorporan los 53 ml de agua desionizada faltantes.

Tabla 2.1: Formula de composición química para la elaboración de la solución de  $\text{SnCl}_2$ .

Reactivo	Molaridad [M]	Cantidad [ml]
$\text{CH}_3\text{COOH}$ (Ácido acético glacial)		30
HCl (Ácido clorhídrico)		2
$\text{H}_2\text{O}$ (Agua desionizada)		15

### 2.2.2 Sustratos

Para el depósito de las películas sobre sustrato de vidrio se utilizaron portaobjetos de marca Corning, cuyas dimensiones son 25 mm x 75 mm x 1 mm. Para una adherencia uniforme es necesaria una estricta limpieza, de tal manera que se aplicó un pretatamiento que consistió en un enjuague de los sustratos con jabón neutro y agua destilada. Posteriormente se prosiguió con una inmersión de los sustratos en una solución compuesta de 10 gotas de tricloroetileno, por cada 100 mL de agua desionizada, en un vaso de precipitados de 100 mL que fue tratado por el equipo sonicador durante 15 minutos a 40 °C. El tricloroetileno ( $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ) actúa como desengrasante para superficies metálicas y lisas. Sin embargo, en concentraciones elevadas puede actuar como adhesivo, su solubilidad en agua es de  $1.28 \frac{\text{g}}{\text{l}}$  a temperatura ambiente. Posteriormente, los sustratos fueron sumergidos en agua desionizada por 5 minutos y después secados con una pistola de aire. Finalmente, los sustratos reciben una segunda inmersión a base de acetona durante 5 minutos, son enjuagados con agua desionizada y secados con la pistola de aire.

### 2.2.3 Depósito de película delgada de Se

El depósito de Se para el posterior depósito de SnSe se basó en la metodología reportada por Bindu et. al. [27] con la diferencia de una solución de  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  de menor concentración molar con el propósito de obtener una película más delgada. Anteriormente se reportó el uso del selenosulfato a 0.01 M, pero la adherencia sobre el sustrato no fue uniforme por lo que se prosiguió a disminuir la concentración de Se.

La metodología consistió en enfriar los reactivos mencionados en la tabla 2.2 con sus respectivas cantidades, de tal manera que alcanzaran los 8°C. El selenosulfato fué disuelto en 100 mL de agua obteniendo una concentración del  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  de 0.04 M; 80 ml de esta solución se recuperaron en un vaso de precipitados y se añadió el ácido acético con agitación constante. El resultado fué una solución roja translúcida con un pH de 4.5.

Tabla 2.2: Formula de composición química para el depósito de películas delgadas de Se.

Reactivo	Molaridad [M]	Cantidad [ml]
$\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ (Selenosulfato de sodio)	0.2 M	4
$\text{H}_2\text{O}$ (Agua desionizada)		100
$\text{CH}_3\text{COOH}$ (Ácido acético glacial)	4.4 M	2

El vaso de precipitados con los sustratos posicionados con una ligera inclinación vertical, es colocado en un baño de recirculación a 10 °C durante 5 horas, alcanzando un espesor aproximado a 50 nm. Los sustratos son retirados del vaso, enjuagados con agua destilada y secados con una pistola de aire.

Posteriormente se desarrolló una metodología para la mejora de la adherencia del Se, ya que el pH de la solución del depósito de SnS disolvía la mayor parte de la película de Se depositada. Un tratamiento previo anteriormente reportado consistía en la inmersión de los sustratos por aproximadamente 10 horas en una solución de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Sin embargo, el resultado mostraba un removimiento de la películas obtenidas pasando un algodón sobre su superficie.

En la primera fase del depósito por baño químico, la nucleación se encuentra ligada a la cantidad de impurezas contenidas en el sustrato, es decir que cuando la densidad de impurezas es mayor, la película puede crecer con menor índice de impacto y por lo tanto, el espesor límite de alcance es menor [28], por lo que se requiere una superficie libre de impurezas y que contenga centros de nucleación preestablecidos que ayuden a la incorporación del material a depositar sobre su superficie.

Por lo anterior, se procedió a aplicar un pretratamiento de los sustratos limpios mediante su inmersión durante 30 minutos en una solución que contenía 10 ml de  $\text{SnCl}_2$  (0.2 M) por cada 90 ml de agua en un vaso de precipitados de 100 ml, el pretatamiento se llevó acabo a temperatura ambiente.

Los sustratos con el pretratamiento de solución de  $\text{SnCl}_2$ , fueron retirados del vaso de precipitados, enjuagados con agua desionizada y secados con una pistola de aire, posteriormente se prosiguió con el depósito de Se, tal y como se describió anteriormente utilizando los reactivos contenidos en la tabla 2.2.

Un post-tratamiento de calor se aplicó a los sustratos con recubrimiento de Se. El post-tratamiento consistió en aplicar calor por medio de una pistola de aire durante aproximadamente 30 segundos sobre la superficie de la película delgada de Se. Los resultados observados correspondieron a una mayor adherencia y un espesor aproximado a 55 nm.

#### 2.2.4 Depósito de película delgada de SnS

Posterior al depósito por baño químico de Se, las películas fueron sometidas a una incorporación de una capa siguiente de SnS. La formulación utilizada fue reportada por Nair et. al descrita en la tabla 2.3. El proceso desarrollado consta de la disolución de los reactivos mencionados en agitación continua con ayuda de una parrilla y un agitador magnético. La solución obtenida mostraba una apariencia transparente pero de rápida reacción tornándose amarillenta, el pH correspondiente fue de 12.

Tabla 2.3: Formula de composición química para el depósito de películas delgadas de SnS.

Reactivo	Molaridad [M]	Cantidad [ml]
$\text{SnCl}_2$ (Cloruro de estaño)	0.2 M	10
$(\text{OHCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ (Trietanolamina)	3.7 M	30
$\text{NH}_4\text{OH}$ (Hidróxido de amonio)	36.05	16
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ (Tiocetamida)	0.1	10
$\text{H}_2\text{O}$ (Agua desionizada)		34

- Películas de Se/SnS.

Los sustratos con recubrimiento de Se, son sumergidos en la solución de SnS con una ligera inclinación vertical, posteriormente son cubiertos con un plástico flexible (parafilm) para asegurar la posición

de las muestras. El vaso de precipitados fue llevado a un baño de recirculación durante 3 h a 17 °C. Posteriormente el vaso es trasladado a otro baño de recirculación que se encuentra a una temperatura de 8 °C durante 15 h. El resultado fue un depósito de películas uniformes, especularmente reflectivas y rojizas contra la luz.

Lo anterior, se realizó debido a que difícilmente se logró el depósito de SnS sobre sustratos con recubrimiento de Se, de tal forma que no existía uniformidad y el depósito se desprendía al ser enjuagadas.

La razón de lo anterior es que el crecimiento del SnS sobre una estructura amorfa de Se no presentaba una distribución uniforme en cuanto a su crecimiento, lo cual se concluía en un rápido desprendimiento de la película.

- Películas de SnS/Se.

La metodología utilizada para el depósito de la película SnS/Se es similar a la que fue descrita en el párrafo anterior. No obstante, el crecimiento de Se se realizó sobre sustratos con recubrimiento de SnS. Anteriormente se había reportado que las películas delgadas de SnS presentaba una mayor adherencia en los sustratos tratados con una solución de Na<sub>2</sub>S, la cual fue preparada a partir de la disolución de 3 g de la sal en 200 ml de H<sub>2</sub>O desionizada[26]. El pretratamiento constaba de una inmersión de los sustratos aproximadamente por 12 h antes del depósito. Para la presente experimentación, el pretratamiento de Na<sub>2</sub>S fue reemplazado con el pretratamiento de los sustratos en la solución de SnCl<sub>2</sub> descrito en el punto 2.2.3.

El depósito de las películas de SnS se llevó a cabo posteriormente al pretratamiento mencionado. La duración del depósito de SnS en el baño de recirculación a 8 °C fue ampliado a 19 h. El SnS creció de manera favorable sobre los sustratos tratados con SnCl<sub>2</sub>, de tal manera que el espesor final correspondía a 110 nm.

Las películas son retiradas del vaso de precipitados, enjuagadas con H<sub>2</sub>O desionizada y secadas con una pistola de aire; posteriormente se realizó el depósito de Se mediante el procedimiento discutido en la sección 2.2.1, transcurridas las 5 h las muestras son nuevamente retiradas de la solución, enjuagadas y secadas. La película obtenida muestra una coloración azul oscura por reflexión y es rojiza a contra luz. El espesor alcanzado al final de la película es aproximada a 170 nm.

El diagrama correspondiente de las películas finales obtenidas se muestran en la fig. 2.1.

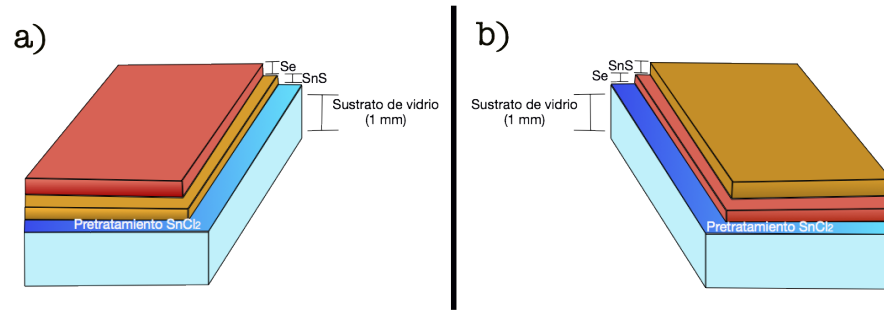


Figura 2.1: Diagrama de películas delgadas de la estructura SnS/Se (a) y Se/SnS (b).

### 2.2.5 Depósito de película delgada de SnSe

Para el depósito químico del SnSe se utilizó un baño químico reportado por Enue Barrios Salgado et. al. [21]. El procedimiento consistió en pesar 0.7 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , para posteriormente ser disuelto en 5 ml de acetona, se prosigue a incorporar los reactivos mencionados en la tabla 2.4 en agitación constante. Todos los reactivos deben de ser enfriados previamente, de manera que alcancen una temperatura de 8 °C. El pH de la solución se mantiene en 14 en todo el transcurso del depósito químico.

Tabla 2.4: Formula de composición química para el depósito de películas delgadas de SnSe.

Reactivo	Molaridad [M]	Cantidad [ml]
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (Trietanolamina)	3.7 M	30
NaOH (Hidróxido de sodio)	1 M	18
Polivinilpirrolidona (PVP) 0.5 %		0.25
$\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ (Selenosulfato de sodio)	0.2 M	4
$\text{H}_2\text{O}$ (Agua desionizada)		16

Posteriormente, un vaso de precipitados que contiene los sustratos en una posición con una ligera inclinación vertical, es llevado a un baño de recirculación marca PolyScience con una temperatura controlada de 17 °C. Después de 3 horas, los sustratos con el depósito de SnSe son retirados de la solución, enjuagados con agua desionizada y secados con una pistola de aire. La película obtenida es especularmente reflectiva y uniforme. La película depositada de lado contrario del sustrato (marcado con un menisco) fue removida con una solución compuesta por HCl disuelto con la intención de realizar mediciones con respecto a su espectro óptico (transmitancia (T%) y reflectancia (R%)).

El pH del baño químico de Se era menor al pH de la solución para el depósito químico de SnSe. Por lo tanto, se obtenía la solvencia parcial de la película de selenio, obteniendo así un espesor total menor que el espesor teórico esperado (120 nm aprox.). La estructura final de las películas delgadas anteriormente descritas se muestra en la fig. 2.2

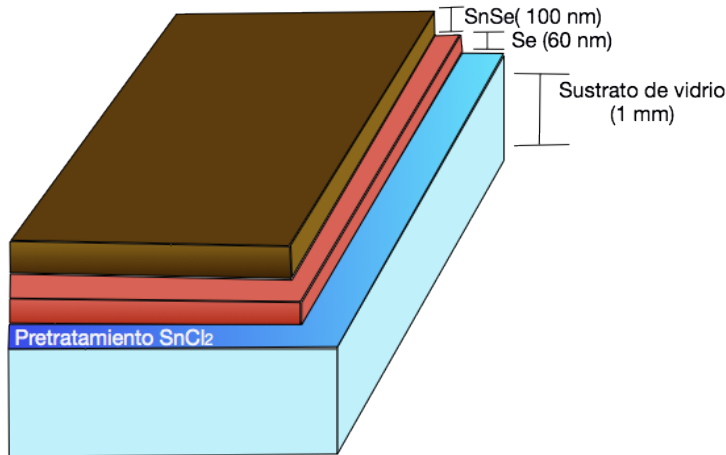


Figura 2.2: Diagrama de películas delgadas de la estructura Se/SnSe.

Adicionalmente, también se desarrollaron las películas de SnS/SnSe con el objetivo de ser sometida a tratamiento térmico. Los sustratos con recubrimiento de SnS fueron colocados en la solución del baño químico para el depósito de SnSe. Las películas obtenidas mostraron una adherencia favorable, con apariencia uniforme y coloración plateada y espesor aproximado a 130 nm.

### 2.2.6 Tratamientos térmicos

La aplicación de energía a través de calor propicia la formación de fases cristalinas en el material semiconductor. Para el caso del tratamiento térmico el control de la presión, tiempo y temperatura inciden de forma importante, ya que de esto dependerá la variación de los parámetros morfológicos, eléctricos y ópticos.

Los tratamientos térmicos realizados involucraron temperaturas de 300 °C, 350 °C y 400 °C en atmósferas de N<sub>2</sub> y aire. El equipo que se utilizó en esta experimentación fue a un horno de vacío marca MTI modelo EQ-VBF-1200X. Con el objetivo de evitar la pérdida del material durante el calentamiento, las muestras fueron colocadas en una caja Petri que a su vez fue envuelta con papel aluminio. Posteriormente la caja se colocó dentro de la cámara de vacío. El horno fue cerrado herméticamente y se prosiguió a estabilizar la presión deseada para después iniciar con la fase de calentamiento. Una vez transcurrido



el tiempo del tratamiento térmico la temperatura del interior de la cámara de vacío disminuyó hasta alcanzar la temperatura  $<50^{\circ}$  y la muestra fue retirada.

La intención de someter las muestras a un tratamiento térmico en atmósfera de aire utilizando el horno MTI, fue con el objetivo de obtener fases cristalinas correspondientes a óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y disulfuro de estaño ( $\text{SnS}_2$ ), además de encontrar las condiciones óptimas de horneado para limitar la conversión de dichas fases. Mientras que el objetivo de introducir una atmósfera inerte es evitar la reacción de los elementos componentes del semiconductor con posibles elementos contenidos en la atmósfera.

Las muestras que fueron sometidas a tratamientos térmicos en el equipo Rapid Thermal Annealing (RTA) modelo MILA-5000, fueron cortadas con un cortavidrio en piezas de  $3\text{ cm}^2$  (1.5 cm de ancho y dos cm de longitud) para introducir la muestra al soporte de cuarzo del equipo. Cabe mencionar que el área máxima que se puede introducir en tal equipo es de  $4\text{ cm}^2$  (2 cm de ancho y 2 cm de longitud).

## 2.3 CARACTERIZACIÓN

### 2.3.1 *Espesor*

Los espesores ( $d$ ) de las películas se midieron a través de un perfilómetro marca AMBIOS technology modelo XP-2000, cuyo margen de error es de  $\pm 0.38\text{ \AA}$ . El intervalo de fuerza es de 0.03 mg a 10 mg y la resolución es de  $10\text{ \AA}$ . El equipo cuenta con una punta fina que ejerce una ligera presión sobre la superficie de la película, de tal forma que transforma las discontinuidades en señales eléctricas que son interpretadas como datos numéricos. Para crear las discontinuidades mencionadas, se sumergió un palillo de madera en una solución diluida de HCl y posteriormente fue pasado sobre la muestra de tal manera que se removiera una sección de la película creando una escala entre el vidrio y la película depositada.

### 2.3.2 *Composición química*

Para la cuantificación de la composición química de las muestras se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM Scanning Electron Microscope) modelo SU1510 equipado con un Detector de Energía Dispersiva (EDS Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) modelo X-act ADD0053 Oxford que detecta los rayos X generados y permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

### 2.3.3 Propiedades estructurales

El análisis estructural se llevó a cabo mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). Las mediciones fueron realizadas en el equipo Rigaku-D-MAX 2000. Las muestras representativas a las películas mencionadas anteriormente, se midieron con un ángulo de haz rasante  $\delta$  en  $1.5^\circ$ ,  $1.0^\circ$ ,  $0.5^\circ$  y en modo estándar. De esta forma se identificaron las fases cristalinas distintas con respecto a la profundidad de las películas, además de comparar el efecto que produce el Se al depositarse previa y posteriormente del SnS.

El cálculo de tamaño de grano se realizó a partir de la ec. (2.1), la cual es conocida como fórmula de Sherrer. Este método es comúnmente utilizado en muestras medidas en condiciones de haz rasante.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.1)$$

en donde  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda de los rayos X ( $\text{Cu-K}\alpha=1.5406 \text{ \AA}$ ),  $\theta$  es el ángulo de difracción a partir de la ley de Bragg y  $\beta$  muestra el ancho a una altura media del pico, su valor debe de estar calculado en radianes y se obtiene a partir de la ec. (2.2).

$$\beta = \sqrt{FWHM_{medido}^2 - FWHM_{instrumental}^2} \quad (2.2)$$

El FWHM (Full Width at Half Maximum por sus siglas en inglés) corresponde a un valor dado por la diferencia entre los dos valores extremos del pico a una altura media. El valor promedio se obtiene a partir de la diferencia entre el valor medido y el valor teórico obtenido en los patrones estándar de difracción del material.

### 2.3.4 Propiedades ópticas

Los espectros ópticos para la obtención de los parámetros  $T(\lambda)$  y  $R(\lambda)$  fueron medidos en el equipo Jasco V700, con un intervalo de longitud de onda de 250 nm a 2500 nm. Para ello fue necesario remover la película no uniforme que se depositó en uno de los lados del sustrato. Lo anterior se realizó utilizando un cotonete sumergido en una solución diluida de HCl. Posteriormente se procedió con el cálculo del coeficiente de absorción óptica a partir de la ec. (2.3), la cual muestra el intervalo en donde una luz con cierta longitud de onda, puede penetrar en material sin ser absorbida.

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

La absorción de fotones en un material semiconductor puede ser de dos tipos: en transición directa o en transición indirecta. En el primer caso el fotón requiere una energía igual a la diferencia de energía entre el nivel final e inicial del electrón, en el segundo caso se requiere la presencia de un fonón [29].

Si  $\alpha$  es demasiado bajo, la absorción de los fotones será deficiente. Por el contrario si  $\alpha$  corresponde a un valor elevado, los fotones serán más fácilmente absorbidos lo que provocará que los electrones sean excitados hacia la banda de conducción. Un valor aproximado de  $E_g$  se obtiene a partir de la intersección axial de la curva realizada por  $hv$ , según por su relación dada por la ec. (2.4).

$$\alpha = A \frac{(hv - E_g)^m}{hv} \quad (2.4)$$

en donde  $A$  es una constante,  $h$  es la constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-34}$  [J•s]),  $v$  se calcula a partir de el cociente de la velocidad de la luz ( $c=3 \times 10^8 \frac{m}{s}$ ) entre la longitud de onda  $\lambda$  y  $m$  que se comporta de la siguiente manera:

- $m = \frac{1}{2}$  (transición directa permitida).
- $m = \frac{3}{2}$  (transición directa prohibida).
- $m = 2$  (transición indirecta permitida).
- $m = 3$  (transición indirecta prohibida).

### 2.3.5 Propiedades eléctricas

La caracterización eléctrica de las muestras se llevó a cabo en un equipo de medición de fotorrespuesta, el cual se encuentra compuesto por una lámpara de tungsteno-halógeno como fuente de iluminación que hace incidir aproximadamente  $1000 \frac{W}{m^2}$ , una fuente de voltaje Keithley-230 y un multímetro Keithley-619 para medir la corriente fotogenerada.

Las muestras involucradas en este proceso tuvieron una área de  $1 \text{ cm}^2$ . Para su caracterización eléctrica, se pintaron dos contactos de plata (Dupont PV428) de 1 cm de longitud con una separación entre ellos de 1 cm y posteriormente se dejaron secar a temperatura ambiente. Las muestras fueron retenidas en oscuridad 24 horas antes de la medición dentro de una caja petri envuelta en papel aluminio para establecer la concentración de portadores de carga en equilibrio térmico durante la medición en oscuridad.

Para realizar la medición se aplicó un voltaje de 1 V entre los electrodos y se midió la corriente generada en función del tiempo durante 60 s. La distribución del tiempo se llevó a cabo de la siguiente manera: 20 segundos en oscuridad, 20 segundos en iluminación y finalmente 20 segundos en oscuridad.

A partir de los valores obtenidos de corriente en iluminación y en oscuridad, fue posible el cálculo de la conductividad eléctrica del material a través de la ec. (2.5).

$$\sigma = \left(\frac{I}{A}\right)\left(\frac{l}{V}\right) \quad (2.5)$$

Donde  $V$  es el voltaje aplicado entre los electrodos,  $I$  es la corriente medida en el equipo para cada intervalo de tiempo,  $A$  es el área transversal de la muestra (que se calcula a partir del separación de los electrodos por el espesor de la película) y  $l$  es la longitud entre los electrodos.

## 2.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

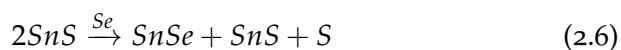
### 2.4.1 Composición química

- Películas delgadas de Se/SnSe.

Con respecto al porcentaje de composición atómica medida a través del análisis por EDS de la estructura Se/SnSe el Se corresponde al 48.73 % y el Sn el 51.27 %. Se observa la presencia estequiométrica parcial 1 a 1 para los elementos del compuesto, sugiriendo que los átomos de Se depositados se enlazan con los átomos de Sn liberados en la solución del baño químico de SnSe, formando así átomos de SnSe.

- Películas delgadas de SnS/SnSe.

El análisis respectivo a la estructura SnS/SnSe muestra una composición química porcentual que sugiere la unión atómica entre el Sn y Se reduciendo así los átomos de S en la muestra, ya que se obtiene 5.89 % de S, 43.18 % de Se y 50.93 % de Sn. Lo anterior sugiere el reemplazo del S por Se según la ec. química (2.6).



- Películas delgadas de Se/SnS y SnS/Se.

La película SnS/Se presentó un porcentaje atómico de 40.96 % de S, 8.19 % de Se y 50.84 % de Sn. Mientras que el porcentaje atómico

de la película Se/SnS corresponde a 36.32 % de S, 14.51 % de Se y 49.17 % de Sn. Lo anterior, puede ocurrir debido a la solubilidad de la película de Se en la solución del baño químico de SnS, ya que los iones de Se son liberados en la solución del baño químico del SnS y posteriormente son de nuevo depositados en la película delgada.

#### 2.4.2 Estructura cristalina

- Películas delgadas de Se/SnSe.

En la fig 2.3 se presentan los patrones de difracción de la película Se/SnSe medidos usando diferentes ángulos razantes. Los picos obtenidos coinciden con valores reportados en el patrón de XRD para el SnSe cúbico reportado en el 2016 por Enue Barrios et. al. [22]. Se observa un crecimiento de los picos correspondientes a los planos (222), (400), (410), (411), (421), (510), (440) y (441) lo cual representa la formación de cristales de SnSe en fase cúbica.

El pico con mayor intensidad ( $I=100\%$ ) presenta un tamaño de cristal de 35 nm, mientras que el de menor intensidad ( $I=59.9\%$ ) presenta un tamaño aproximado de 13.5 nm. La variación del tamaño de grano es perceptible cuando se compara el ancho a una altura media de los picos.

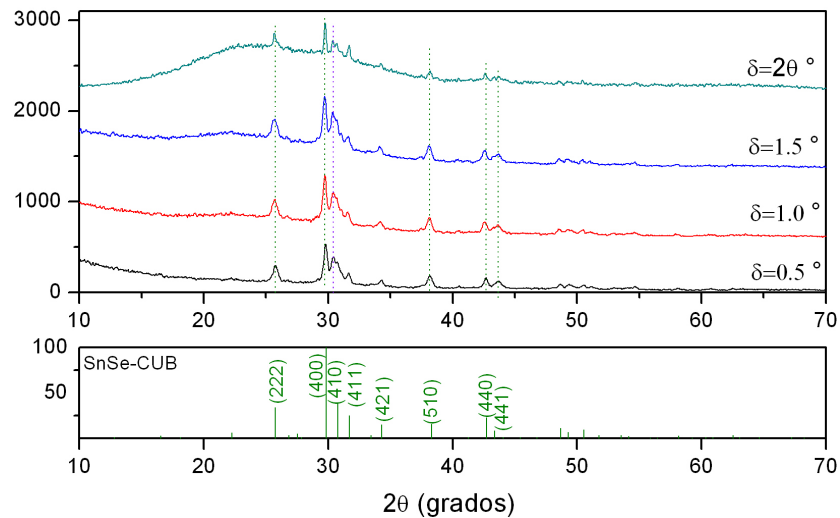


Figura 2.3: Patrones de DRX correspondientes a las películas delgadas de Se/SnSe, medidas en diferentes ángulos de difracción.

- Películas delgadas de Se/SnS y SnS/Se.

En la fig. 2.4 se muestran los patrones de DRX de la estructura Se/SnS. La mayoría de los picos coinciden con el patrón de SnS cúbico. Los picos presentes en los planos (001) y (003) coinciden con valores del PDF estándar 23-0602 que corresponde a el SnSe<sub>2</sub> en fase hexagonal. En particular el SnSe<sub>2</sub> representa un candidato potencial para su aplicación en celdas solares, debido a su  $E_g$  y su excelente estabilidad estructural [30].

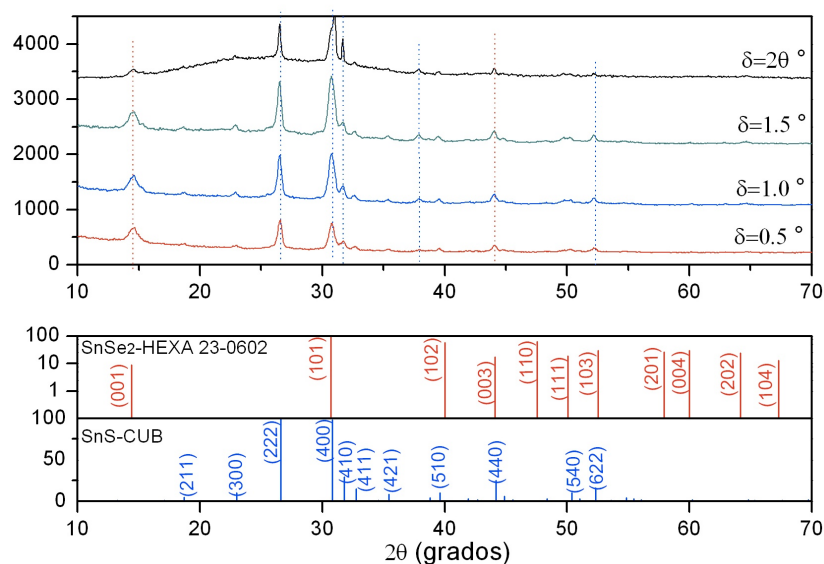


Figura 2.4: Patrones de DRX correspondientes a las películas delgadas de Se/SnS, medidas en diferentes ángulos de difracción.

Por otro lado, los resultados observados en la fig. 2.5 son comparables con los mencionados en el párrafo anterior. Persiste un crecimiento de los picos correspondientes a los planos cristalinos del SnS cúbico, lo cual se interpreta como una presencia mayor de cristales de dicho material. Sin embargo, para este caso no se observa la contribución del Se en la muestra inclusive en la superficie.

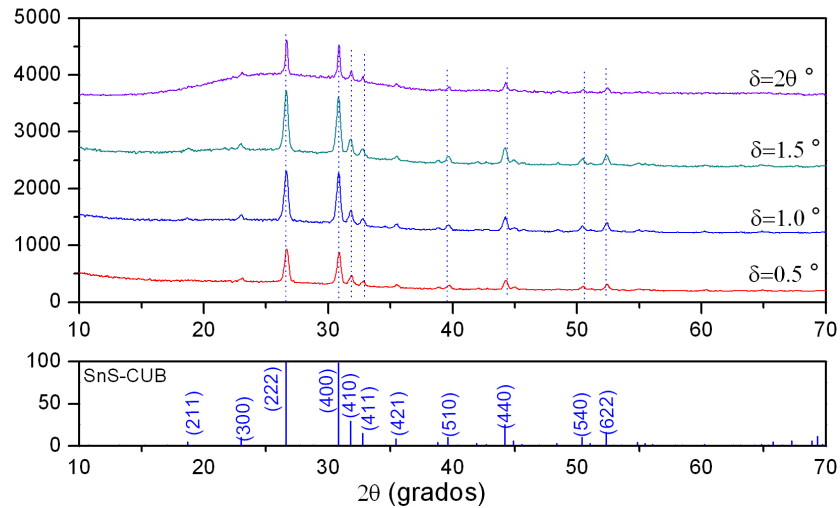


Figura 2.5: Patrones de DRX correspondientes a las películas delgadas de SnS/Se, medidas en diferentes ángulos de difracción.

En seguida, se muestra el análisis de estructura cristalina correspondiente para las muestras sometidas a tratamientos térmicos, con la intención de comparar los resultados de las estructuras anteriormente mencionadas con respecto a su caracterización. Así como también se presenta un análisis de resultados obtenidos a partir de los tratamientos térmicos realizados en el equipo Rapid Thermal Annealing.

- Tratamiento térmico de la película Se/SnS a  $300^\circ\text{C}$ , 200 Torr, 1 h en aire.

En la fig. 2.6 es posible observar los picos que indican la presencia de SnS(Cub) en la muestra (222), (400), (410), (411) y (510). La presencia del primer pico a  $2\theta = 14.36^\circ$  sugiere la formación de la fase cristalina de SnSe<sub>2</sub> hexagonal al someter la muestra a un tratamiento térmico en aire. Cabe mencionar que el Se al ser depositado presentó en el resto de las muestras cristalinidad amorfa, como por ejemplo en la fig. 2.4. El resto de los picos corresponden a los plano de SnS cúbico.

La composición química medida por análisis cuantitativo por EDS muestra que después del tratamiento térmico se obtiene 39.31 % S, 10.10 % Se y 50.59 % Sn lo que demuestra la estabilidad del selenio en la muestra manteniendo proporciones similares antes del tratamiento.

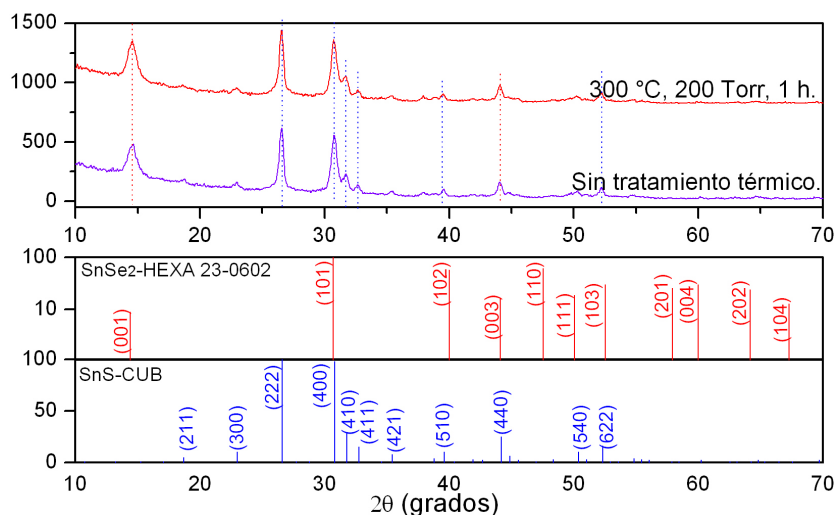


Figura 2.6: Patrones de DRX correspondientes a las películas delgadas de Se/SnS sometidas a un tratamiento térmico en una atmósfera de aire medidas en  $\delta=0.5^\circ$

- Tratamiento térmico de la película SnS/Se a 300 °C, 300 Torr y 200 Torr , 1 h en aire.

Subsecuentemente la estructura SnS/Se se sometió en tratamientos térmicos en una atmósfera de aire, con el objetivo de identificar los límites de conversión para obtener SnO<sub>2</sub>, SnS<sub>2</sub> o alguna otra solución sólida. Persistió el crecimiento del pico (001) correspondiente a el SnSe<sub>2</sub> hexagonal en  $2\theta=14.42^\circ$ . El crecimiento de dicho material se percibió en las películas de SnS/Se sin tratamiento térmico, mientras que las películas de Se/SnS al ser sometidas a tratamientos térmicos presentaron la formación de cristales de SnSe<sub>2</sub>. La cantidad de éstos disminuyó conforme a el aumento de temperatura de tratamiento térmico, disminuyendo así la intensidad del pico (001) y con ello la cantidad de cristales de SnSe<sub>2</sub>.

El pico con mayor intensidad obtenido en el XRD de la muestra SnS/Se sometida a tratamiento térmico se observa en la fig. 2.7. El pico corresponde a el plano (001) de la fase hexagonal del SnSe<sub>2</sub>. Las intensidades corresponde a 56.5% cuando se hornea a 200 Torr y a 100% cuando se hornea a 300 Torr, disminuyendo de tal manera la cantidad de cristales contenidos en la muestra. El tamaño de cristal fue de 12.1 nm y de 15 nm, respectivamente. Por otro lado, la presencia del SnS cúbico se mantiene persistente en todos los patrones de DRX de las muestras horneadas a 300 °C.



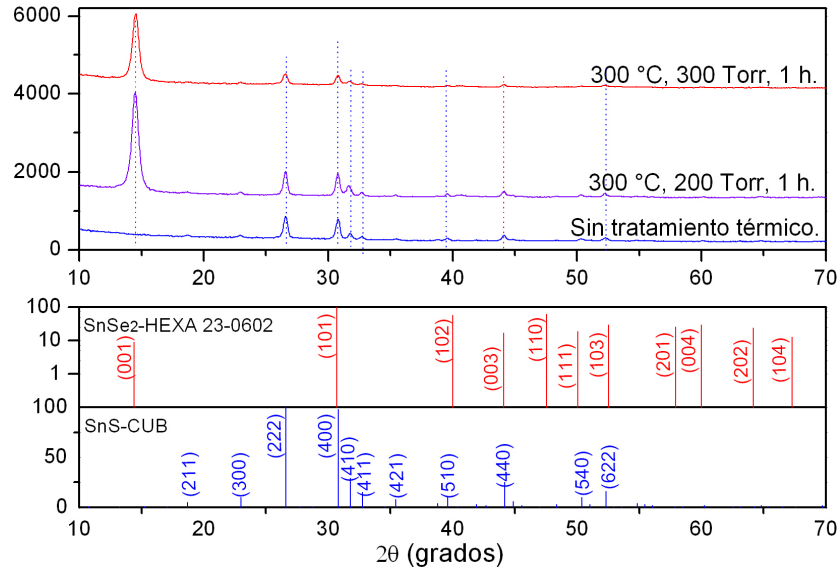


Figura 2.7: Patrones de DRX correspondientes a las películas delgadas de SnS/Se horneadas en una atmósfera de aire medidas en  $\delta=0.5^\circ$ .

- Tratamiento térmico de la película SnS/Se a 400 °C, 350 °C y 300 °C, 30 Torr, 30 min en N<sub>2</sub>.

Las muestras involucradas en los tratamientos térmicos descritos en este tópico se desarrollaron a partir de la experimentación descrita en la sección 2.2.5. El DRX sugiere que cuando la muestra es calentada a 350 °C durante 30 minutos inicia el crecimiento de cristales de SnSe<sub>2</sub> en fase hexagonal, mostrando así la presencia de un pico(001). No obstante, lo anterior se revierte cuando dicha temperatura es incrementada a 400 °C.

Lo anterior sugiere que la atmósfera de nitrógeno no interviene en el crecimiento cristalino cuando la muestra se somete en un intervalo de calentamiento entre los 300 °C y los 400 °C.

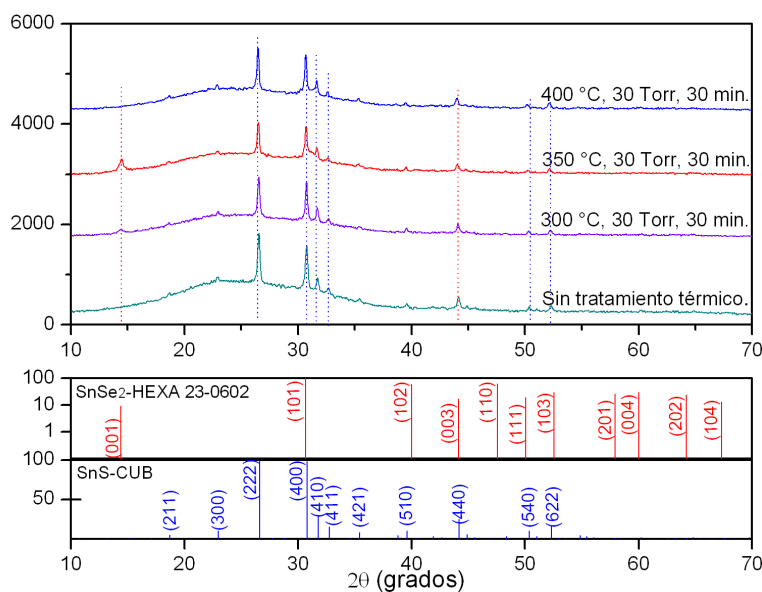


Figura 2.8: Patrones de DRX correspondientes a las películas delgadas de SnS/Se horneadas en una atmósfera de N<sub>2</sub> y bajo distintas condiciones de temperatura, medidas en forma estándar.

- Tratamiento térmico de la película SnS/Se a 400 °C, 350 °C y 300 °C, 30 min en el equipo Rapid Thermal Annealing en N<sub>2</sub>.

La cristalinidad de las películas de SnS/Se sometidas a tratamientos térmicos en el equipo RTA, muestran valores similares al de las muestras con tratamientos térmicos en el equipo MTI. Se observa de nuevo la presencia del pico en el plano (001) que corresponde a el SnSe<sub>2</sub> hexagonal en los patrones de la muestra sometida a 400 °C, la intensidad del pico es de 100%. Posteriormente al incrementar la temperatura de horneado el pico desaparece, indicando así la salida del Se contenido en la muestra, dejando únicamente cristales de SnS en fase cúbica.

La tabla 2.5 muestra el comportamiento de los tamaños de grano calculados en el pico con mayor intensidad para la muestra sin ser sometida en tratamiento térmico (plano 400) correspondiente a la fase cúbica del SnS. Po la anchura a una altura media del pico, es posible observar que el tamaño de cristal disminuye conforme el aumento de temperatura del tratamiento térmico. Sin embargo, la altura incrementa lo que sugiere una mayor formación de cristales de SnS en fase cúbica.

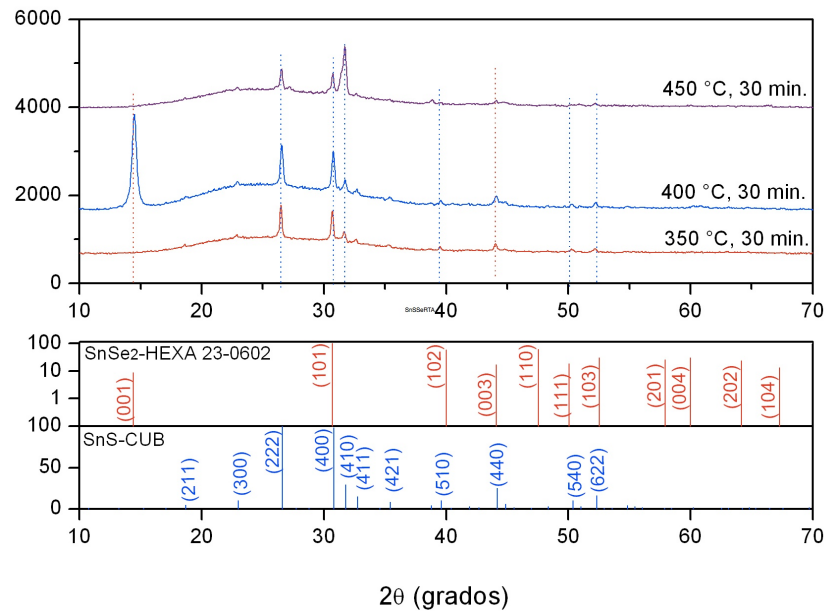


Figura 2.9: Patrones de DRX correspondientes a las películas delgadas de SnS/Se horneadas en el equipo RTA en una atmósfera de N<sub>2</sub> y bajo distintas condiciones de temperatura, medidas en forma estándar.

Tabla 2.5: Propiedades del tamaño de grano del cristal para el pico (400) en las muestras sometidas a tratamientos térmicos en el equipo RTA.

Tratamiento térmico	Altura	Intensidad [%]	FWHM	Tamaño de grano [nm]
350 °C	866	41.7	0.27	33.0
400 °C	628	83.6	0.208	48.3
450 °C	1056	100	0.33	26.8

- Tratamiento térmico de la película SnS/SnSe a 300 °C, 200 Torr, 1 h, 30 min en aire y en N<sub>2</sub>.

Con el objetivo de incorporar las estructuras analizadas en el presente capítulo en una celda solar, se procedió con el desarrollo y análisis de la estructura SnS/SnSe interviniendo tratamientos térmicos como estrategia para la modificación de las fases cristalinas obtenidas. Los tratamientos térmicos incorporados involucran atmósferas de aire y de N<sub>2</sub>, además de diferentes tiempos para las mismas condiciones de presión y temperatura.

La fig. 2.10 muestra las curvas de DRX obtenidas para el análisis de la estructura. Se observó un crecimiento de cristales correspondiente a el SnSe<sub>2</sub> hexagonal a través de la presencia del pico del plano (001) cuando la muestra es sometida al tratamiento térmico durante 30 minutos. No obstante, esta fase es revertida si el intervalo de tiempo

se extiende a 1 hora; todas las muestras presentan cristales correspondientes a el SnSe ortorrómbico y SnSe cúbico tomando en cuenta que éstos últimos tienen una intensidad menor. Lo anterior, sugiere el cambio de fase cristalina del SnSe cuando se hace crecer sobre un material cuya cristanilidad sea cúbica.

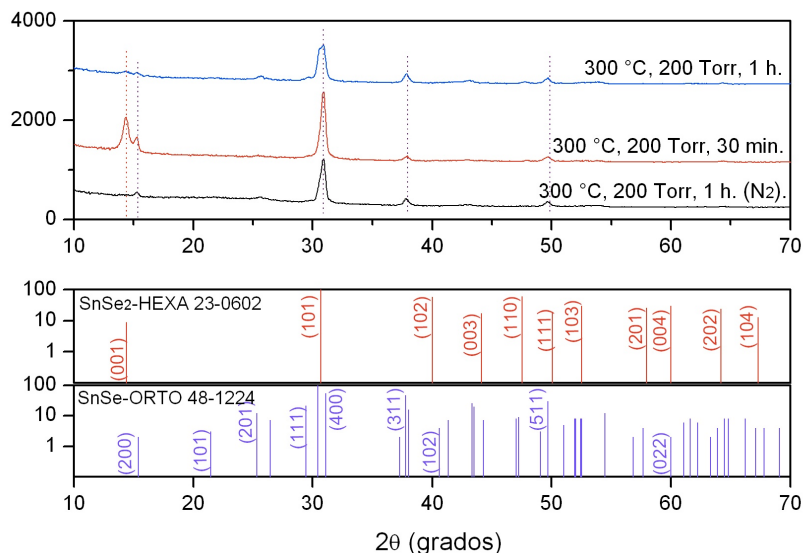


Figura 2.10: Patrones de DRX correspondientes a las películas delgadas de SnS/SnSe en distintas atmósferas y bajo distintas condiciones de temperatura, medidas en  $\delta=0.5^\circ$ .

#### 2.4.3 Coeficiente de absorción y brecha de energía

- Películas delgadas de Se/SnSe.

En la fig. 2.11 se observan los espectros ópticos ( $T(\lambda)$  y  $R(\lambda)$ ) de la película Se/SnSe. Es perceptible que el  $E_g$  corresponde a un valor de 1.23 eV para una transición directa prohibida. Anteriormente, valores reportados afirman que el  $E_g$  del SnSe sin tratamiento térmico es de 1.14 eV [21]. Con respecto al coeficiente de absorción es posible ajustar el comportamiento de la curva a una recta de primer grado por medio del método de regresión de mínimos cuadrados, de tal forma que al extrapolarse a la intersección con el eje x se obtenga el valor aproximado de  $E_g$  [31].

Al depositar SnSe sobre sustratos con recubrimiento de Se el  $E_g$  presenta un ligero aumento con respecto a las muestras que sólo contienen SnSe. La presencia del selenio representa una modificación con respecto a las propiedades ópticas de la muestra debido a la absorción de un menor intervalo del espectro electromagnético.

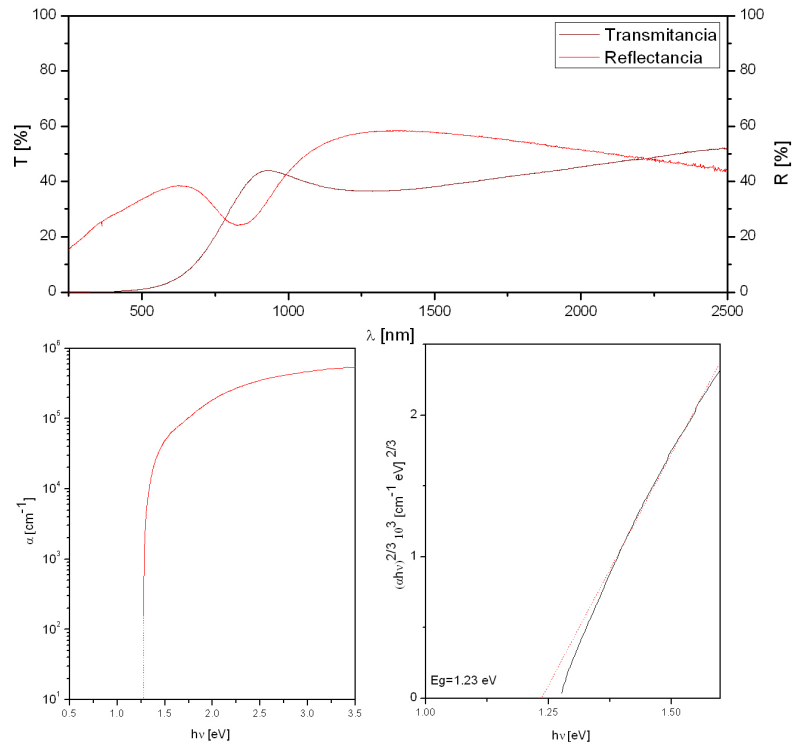


Figura 2.11: Coeficiente de absorción (derecha) y  $E_g$  en transición directa prohibida (izquierda) para la estructura Se/SnSe.

- Películas delgadas de Se/SnS y SnS/Se.

En la fig. 2.12 se muestra el comportamiento de los espectros ópticos ( $T(\lambda)$  y  $R(\lambda)$ ) de las películas Se/SnS y SnS/Se. Mientras que en la fig. 2.11 se observa que comportamiento de  $\alpha$ , el cual muestra un valor de  $E_g$  de 1.76 eV para las muestras que contienen sólo SnS. La incorporación de Se antes y después provoca una disminución en el valor que corresponde a 1.47 eV para la película Se/SnS y 1.49 eV para la película SnS/Se. Lo anterior puede ocurrir a que el Se favorece la absorción del SnS(Cub) en el espectro electromagnético.

El coeficiente de absorción tiene un orden de magnitud de  $10^5$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] para las tres películas discutidas anteriormente. No obstante, el comportamiento de la estructura Se/SnS presenta una curvatura más pronunciada que el resto, de tal manera que es más evidente el comportamiento de la transición directa prohibida en el material.

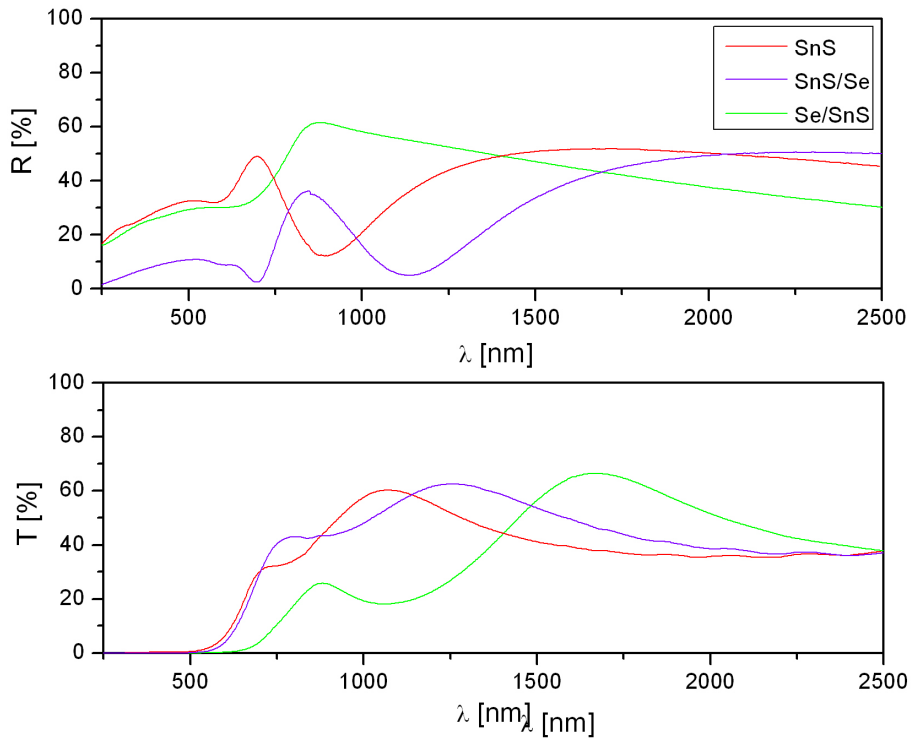


Figura 2.12: Espectros ópticos de las películas Se/SnS, SnS/Se en comparación con SnS.

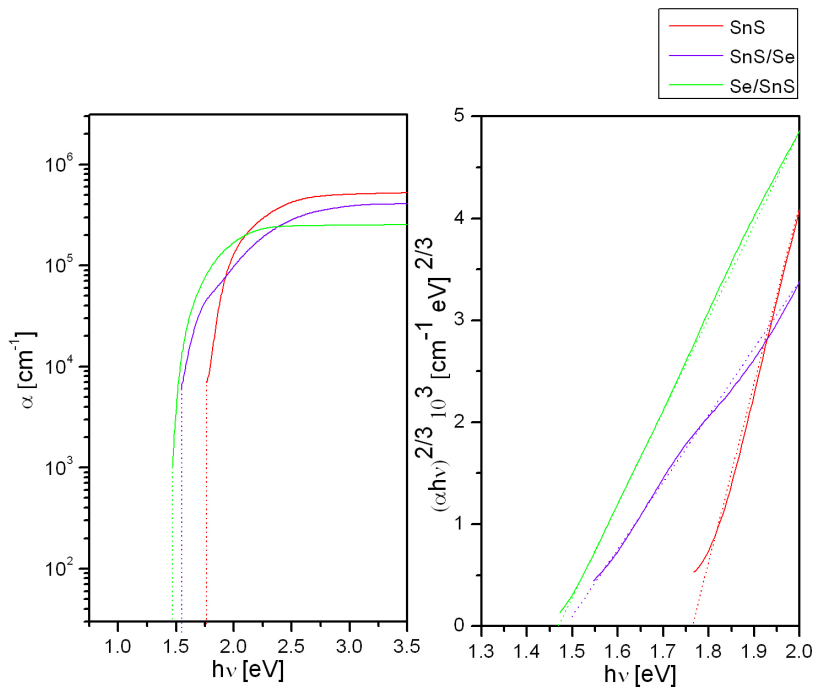


Figura 2.13: Coeficiente de absorción (derecha) y  $E_g$  en transición directa prohibida (izquierda) para las películas Se/SnS, SnS/Se en comparación con SnS.

En la figura 2.14 se observan los espectros ópticos de las películas sometidas a tratamientos térmicos en el horno MTI mientras que en la tabla 2.6 se presentan las brechas de energía calculadas a partir de tales espectros. La luz se incidió sobre la última película depositada, las cuales fueron el Se y SnSe en cada respectivo caso. Encontrándose así que el  $E_g$  de la muestra aumenta cuando se involucra una atmósfera de  $N_2$  y el tiempo de horneado se limita a 30 min.

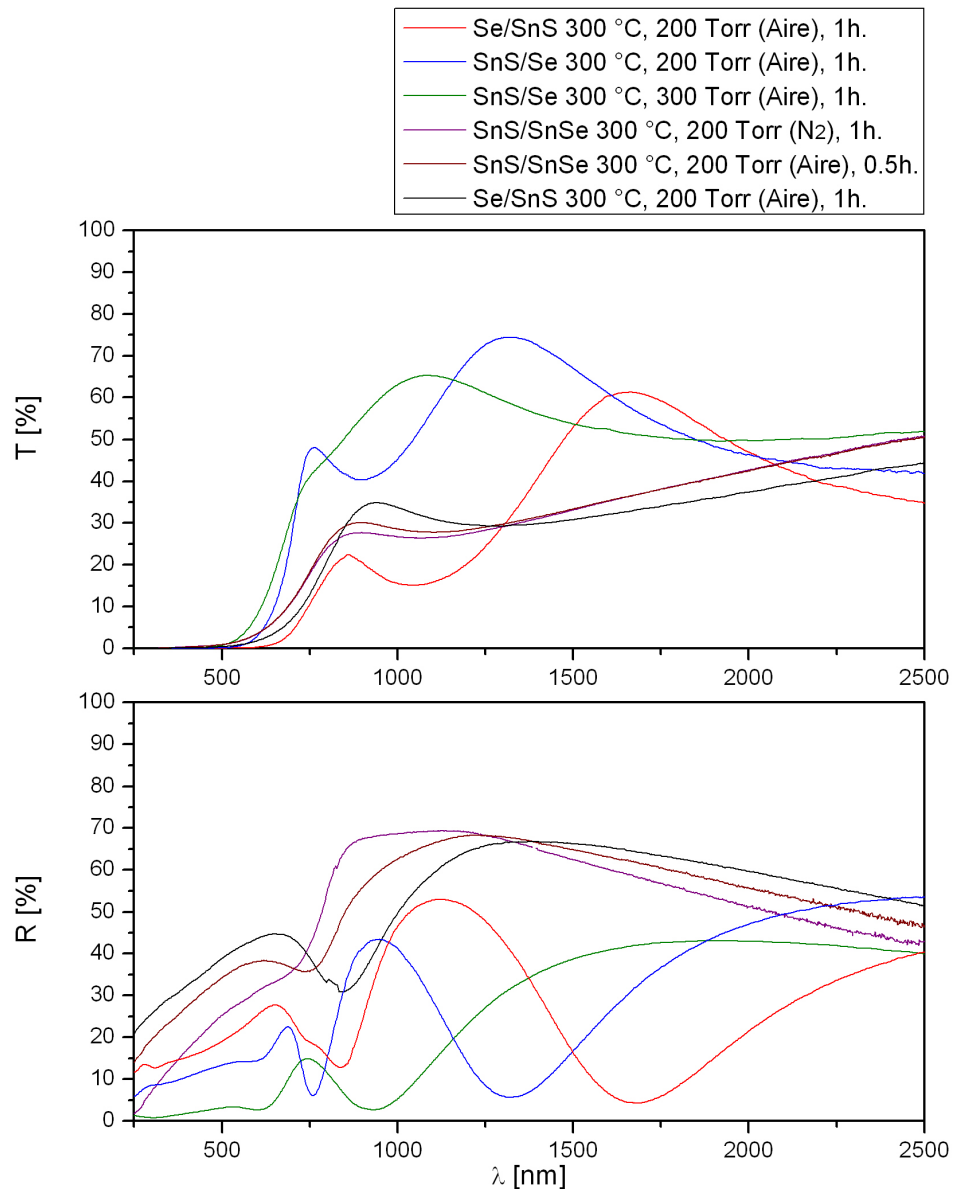


Figura 2.14: Espectros ópticos de distintas películas sometidas a tratamientos térmicos en  $N_2$  y aire.

Los espectros de reflectancia (R [%]) y transmitancia (T [%]) pueden clasificarse por su similitud en dos grupos: las películas con incorporación del Se y por otro lado las películas con incorporación de SnSe. Se observó una variación significativa en  $E_g$  con respecto a al valor característico del SnS(Cub) (1.76 eV).

Tabla 2.6: Brechas de energía de distintas películas sometidas a tratamientos térmicos en  $N_2$  y aire.

Película	Atm.	Tratamiento térmico	Tiempo [h]	$E_g$ [eV]
Se/SnS	Aire	300 °C, 200 Torr	1	1.48
SnS/Se	Aire	300 °C, 300 Torr	1	1.33
SnS/Se	Aire	200 °C, 300 Torr	1	1.31
SnS/SnSe	$N_2$	300 °C, 200 Torr	1	1.50
SnS/SnSe	Aire	300 °C, 200 Torr	0.5	1.24
SnS/SnSe	Aire	300 °C, 200 Torr	1	1.39

#### 2.4.4 Conductividad eléctrica

- Películas delgadas de Se/SnSe.

Las películas delgadas de Se/SnSe y SnSe presentaron una conductividad ( $\sigma$ ) del orden de  $10^{-2} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$  como se ve en la figura 2.15. La preincorporación del selenio incrementó ligeramente la fotocorriente generada por la muestra; mostrando así una conductividad de  $1 \times 10^{-2} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$ . La muestra de SnSe presentó  $0.8 \times 10^{-2} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$ .

La forma triangular de la curva sugiere una cantidad considerable de trampas de electrones. Lo anterior podría ser analizado en trabajos posteriores, tras tratamiento térmicos.



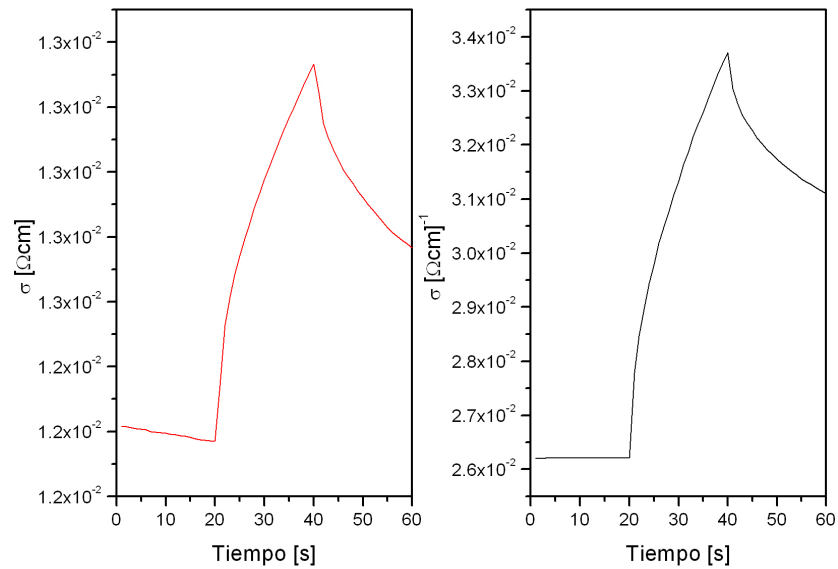


Figura 2.15: Conductividad eléctrica de las películas de Se/SnSe (derecha) y de SnSe (izquierda).

- Películas delgadas de Se/SnS y SnS/Se.

La fig. 2.16 muestra la respuesta de fotocorriente de las películas de Se/SnS Y SnS/Se. Se observa que la película Se/SnS muestra un aumento de  $\sigma_{light}$  presentando un orden de magnitud de  $10^{-5} [\Omega cm]^{-1}$ . No obstante, la curva obtenida no presenta estabilidad bajo iluminación lo que sugiere la posible presencia de trampas de electrones en el material.

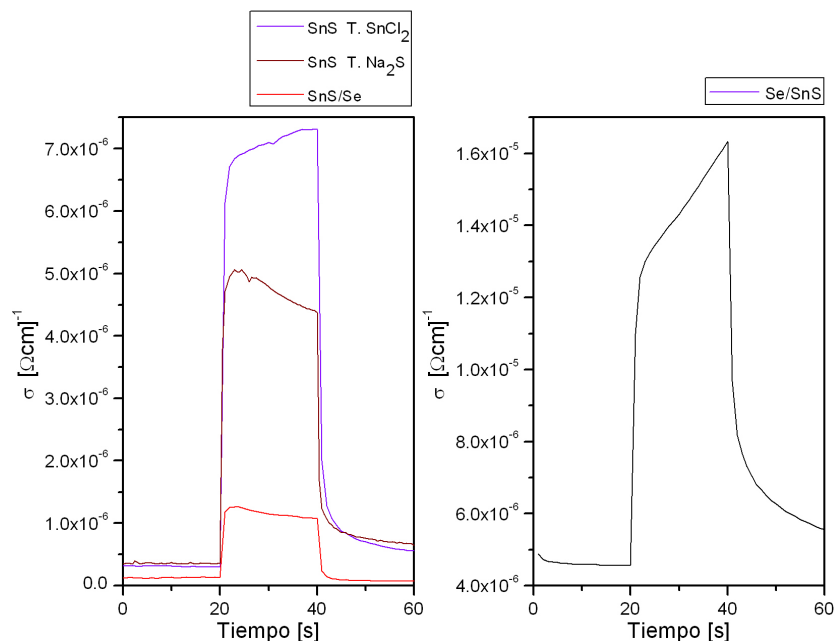


Figura 2.16: Conductividad eléctrica de las películas de Se/SnS (derecha) y de SnS/Se (izquierda).

La muestra de SnS depositada sobre sustratos tratados previamente con solución de SnCl<sub>2</sub> presenta una conductividad mayor en comparación con la muestra tratada con Na<sub>2</sub>S. Sin embargo, el incremento es mínimo, debido a que se sigue manteniendo el mismo orden magnitud. La incorporación de Se después del SnS disminuye la conductividad, pero presenta un comportamiento con mayor estabilidad para los intervalos de conductividad eléctrica en iluminación  $\sigma_{dark}$  y conductividad eléctrica en oscuridad  $\sigma_{light}$ , lo anterior ocurre posiblemente a que la concentración de los electrones disminuye mientras que su movilidad aumenta y la conductividad se mantiene en el mismo orden, con base a la ec. (2.7).

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (2.7)$$

En la ecuación anterior  $q$  representa la carga de un electrón ( $1.6 \times 10^{-19}$  C),  $n$  y  $p$  es la concentración de electrones y huecos [ $\text{cm}^{-3}$ ], mientras que  $\mu_n$  y  $\mu_p$  representa la movilidad de electrones y huecos [ $\frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ ].

En la tabla 2.7 se muestran las conductividades en iluminación y oscuridad correspondientes a las películas que fueron sometidas a tratamientos térmicos. Se observa que la mayor variación se produce en la película SnS/SnSe incrementando la conductividad de  $1.8 \times 10^{-5}$  a  $3.9 \times 10^{-3}$  [ $\Omega\text{cm}^{-1}$ ] después de ser sometida a tratamientos térmicos, lo que demuestra el favorecimiento de las propiedades eléctricas tras el tratamiento térmico.

Tabla 2.7: Conductividades eléctricas de distintas películas sometidas a tratamientos térmicos en N<sub>2</sub> y aire.

Película	Atm.	Tratamiento térmico	Tiempo [h]	$\sigma_{light}$ [ $\Omega\text{cm}$ ] <sup>-1</sup>	$\sigma_{dark}$ [ $\Omega\text{cm}$ ] <sup>-1</sup>
Se/SnS	Aire	300 °C, 200 Torr	1	$4.44 \times 10^{-4}$	$4.44 \times 10^{-4}$
SnS/Se	Aire	300 °C, 300 Torr	1	$1.96 \times 10^{-4}$	$3.27 \times 10^{-4}$
SnS/Se	Aire	300 °C, 200 Torr	1	$1.93 \times 10^{-3}$	$2.09 \times 10^{-3}$
SnS/Se	N <sub>2</sub>	400 °C, 30 Torr	0.5	$3.82 \times 10^{-6}$	$9.01 \times 10^{-7}$
SnS/Se	N <sub>2</sub>	350 °C, 30 Torr	0.5	$4.58 \times 10^{-6}$	$1.84 \times 10^{-6}$
SnS/Se	N <sub>2</sub>	300 °C, 30 Torr	0.5	$4.44 \times 10^{-6}$	$9.54 \times 10^{-7}$
SnS/SnSe	N <sub>2</sub>	300 °C, 200 Torr	1	$6.8 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-4}$
SnS/SnSe	Aire	300 °C, 200 Torr	0.5	$1.4 \times 10^{-6}$	$8.1 \times 10^{-7}$
SnS/SnSe	Aire	300 °C, 200 Torr	1	$3.9 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-3}$

## 2.5 CONCLUSIONES

- Películas delgadas de Se/SnSe.

Una variación en el valor de  $E_g$  de un semiconductor puede representar cambios en las propiedades eléctricas y ópticas. Cuando se trata de un semiconductor que es transparente en la región infraroja, el aumento de  $E_g$  puede volverlo transparente también en una parte de la región visible. Las propiedades eléctricas puede ser afectadas relacionando la disminución de la conductividad eléctrica con el aumento del  $E_g$ . Para un absorbedor que es incorporado a una celda solar, el incremento de  $E_g$  representaría una absorción menor en el espectro electromagnético. Sin embargo, el valor de  $E_g$  óptimo para un absorbedor en una celda solar es de 1.5 eV.

La incorporación de un elemento semimetálico como el selenio amorfo antes del material semiconductor SnSe, representa la posible formación de SnSe cúbico. La conductividad eléctrica muestra el mismo comportamiento tipo p y el orden de magnitud ( $10^{-2} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$ ). El  $E_g$  de la película presenta un ligero incremento manteniendo el mismo tipo de transición y el mismo orden de coeficiente de absorción ( $10^5 [\text{cm}]^{-1}$ ).

- Películas delgadas de Se/SnS y SnS/Se.

La adherencia entre el sustrato y el material depositado en conjunto con las reacciones químicas producidas en su superficie, tienen influencia en parámetros característicos del material depositado (propiedades eléctricas, estructurales, eléctricas, morfológicas etc.). La adherencia es un factor principal en el depósito químico, ya que limita las aplicaciones de las películas delgadas. Es necesario mejorar la adherencia del Se, para obtener una mayor uniformidad en la película Se/SnS y hacer posible la reproducibilidad de la experimentación.

Las películas Se/SnS y SnS/Se presentaron una conductividad eléctrica tipo p con un orden de magnitud de diferencia, el coeficiente de absorción fue el mismo en comparación con las muestras de SnS ( $10^5 [\Omega \text{ cm}]^{-1}$ ). Se observó una disminución ligera de  $E_g$  en transición directa prohibida (1.47 eV para Se/SnS y 1.49 para SnS/Se).

- Tratamientos térmicos.

El sometimiento de las distintas películas a los tratamientos térmicos permite la modificación de las propiedades eléctricas, ópticas, estructurales y físicas del semiconductor. Lo anterior permite la variación del  $E_g$  y de las conductividades eléctricas de tal manera que sea posible considerar las mejores condiciones de horneado para ser incorporadas a una estructura fotovoltaica.

En el caso de las muestras sometidas a tratamientos térmicos en el equipo RTA resulta conveniente utilizar las condiciones de horneado que dieron como resultado un mayor tamaño de grano (350 °C, 30 min.) debido a que facilitará el movimiento de electrones y con ello su velocidad.

La intensidad del pico (001) aumenta cuando interviene  $T > 300$  °C en los tratamientos térmicos aplicados. Sin embargo, es posible eliminar la presencia del pico, cuando  $T > 400$  °C debido a que la cantidad de Se presente en la muestra sale en forma de vapor, permitiendo así la conversión total del material a SnS (Cub).



## SIMULACIÓN DE CELDAS SOLARES EN SCAPS-1D

---

### 3.1 INTRODUCCIÓN.

SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator por sus siglas en inglés) es un software desarrollado por Marc Burgelman en la Universidad de Gante en Bélgica. Proporciona los parámetros eléctricos teóricos correspondientes a estructuras fotovoltaicas con el fin de ser comparados con datos experimentales. Al simular el modelo fotovoltaico teórico es posible comprender el efecto de diversos perfiles, entre los que destaca el band gap, el coeficiente de recombinación, la concentración de portadores, etc.

En la presente sección, se muestran los resultados obtenidos para la simulación teórica desarrollada a partir de estructuras fotovoltaicas en configuración superestrato: • TCO/CdS(Hex)/SnS(Cub)/Se(a), •TCO/CdS(Hex)/SnS(Cub) T.T./SnS(Cub)/Se(a), •TCO/CdS(Hex)/SnS(Cub)/Se(a)/SnS(Orto) T.T.

### 3.2 CONDICIONES DE SIMULACIÓN.

Las simulaciones se realizaron en condiciones de iluminación. Se utilizaron las condiciones estándar de prueba definidas en el simulador, las cuales se enuncian a continuación:

- Espectro de masa de aire igual a 1.5 (A.M. 1.5).
- Irradiancia de  $1000 \frac{W}{m^2}$ .
- Temperatura de la celda igual a 300 K.
- No se considera la presencia de resistencias en serie y en paralelo en la celda solar, tomando estos como 0 e infinito respectivamente.

La incorporación de múltiples materiales absorbedores a una estructura fotovoltaica puede resultar benéfico para los parámetros eléctricos característicos de la celda solar. En la simulación teórica presentada en la actual sección se consideró el uso de tres materiales distintos como capa absorbidora, cuyas propiedades se muestran en la tabla 3.1.

Cabe mencionar que la afinidad electrónica ( $\chi$ ) [eV], así como la densidad de estados efectiva de la banda de conducción ( $N_c$ ) [ $\text{cm}^{-3}$ ] y la banda de valencia ( $N_v$ ) [ $\text{cm}^{-3}$ ] fueron obtenidos de la literatura [32], [33].

Tabla 3.1: Parámetros requeridos para la simulación en SCAPS-1D correspondientes a distintos materiales absorbedores.

Parámetros	SnS(Cub) T. T.	SnS(Orto) T. T.	SnS(Cub)/Se(a) T
$E_g$ (eV)	1.48	1.35	1.44
$\chi$ (eV)	4.2	4.2	4.2
$\epsilon_r$	16	10.91	9.7
$N_c$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	8.9E18	8.9E18	8.9E18
$N_v$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	1E18	1E18	1E18
$\mu_n$ ( $\frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ )	55.6	7.44	68
$\mu_p$ ( $\frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ )	13.9	1.86	17
$n_p$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	1E10	1E10	1E10
$p_p$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	1.56E16	1.22E15	3.25E13
Tipo de carga	$p$	$p$	$p$

Los tres materiales anteriores se han desarrollado y caracterizado dentro del grupo Nair en el Instituto de Energías Renovables ubicado en Temixco, Mor. e El SnS cúbico y ortorrómbico fueron sometidos a tratamientos térmicos en condiciones de 500 °C 30 Torr y 400 °C 30 Torr, respectivamente. Dicha experimentación fue realizada anteriormente por el grupo.

Los materiales considerados como contacto frontal y capa ventana fueron el CdS hexagonal y el SnO<sub>2</sub>:F respectivamente, sus características se muestran en la tabla 3.2. Las características correspondientes a el SnO<sub>2</sub>:F se obtuvieron conforme a la literatura [34].

### 3.3 ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS CON LA INCOPORACIÓN DE SnS/Se

Se analizaron tres estructuras fotovoltaicas en configuración superestrato con el objetivo de encontrar el mejor rendimiento teórico y posteriormente observar el comportamiento con respecto a la curva J-V, el diagrama de bandas y la eficiencia cuántica obtenida en cada una. Tales estructuras se muestran en la figura 3.1, así como también el espesor involucrado en cada material. Los espesores fueron elegidos a partir del máximo rendimiento obtenido en la simulación, tras varias pruebas en las que se definió de manera sistemática los espesores de los materiales.

Tabla 3.2: Parámetros requeridos para la simulación en SCAPS-1D correspondientes a distintos materiales .

Parámetros	CdS(Hex)	SnO <sub>2</sub> :F
$E_g$ (eV)	2.5	3.8
$\chi$ (eV)	4.4	4.5
$\epsilon_r$	9	10
$N_c$ (cm <sup>-3</sup> )	2.2E18	1.2E20
$N_v$ (cm <sup>-3</sup> )	1E19	7E20
$\mu_n$ ( $\frac{cm^2}{V-s}$ )	100	100
$\mu_p$ ( $\frac{cm^2}{V-s}$ )	25	20
$n_n$ (cm <sup>-3</sup> )	1E18	3.5E20
$p_n$ (cm <sup>-3</sup> )	1E10	1E10
Tipo de carga	n	n

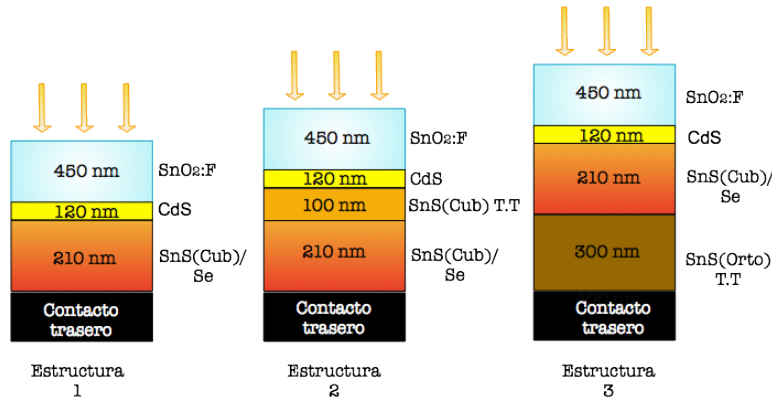


Figura 3.1: Estructuras consideradas para la simulación en SCAPS-1D

### 3.3.1 Obtención del diagrama de bandas

Dentro de la física de los semiconductores el diagrama de bandas de energía constituye una parte importante para el análisis de las propiedades eléctricas de la celda, ya que muestra la representación gráfica de los niveles de energía que tienen los electrones con respecto al espesor de la estructura fotovoltaica.

Para el caso de la simulación en SCAPS 1-D, el diagrama obtenido muestra el comportamiento de las bandas de conducción y de valencia ( $E_c$  y  $E_v$  respectivamente), así como también de los cuasi niveles de fermi para electrones ( $F_n$ ) y huecos ( $E_p$ ) en función del espesor de los diferentes componentes de la celda. Estos últimos representan la población de electrones por separado en la banda de conducción y en



la banda de valencia, cuando sus poblaciones están desplazadas del equilibrio.

A continuación se presenta el diagrama de bandas obtenido para cada estructura. SCAPS-1D permite observar el comportamiento de las bandas de energía y cuasi niveles de Fermi desde el semiconductor tipo p.

En la fig. 3.2 se observa la alineación de bandas con un escalón hacia arriba en la banda de conducción denominado "spike"(2). Esto ocurre en la interfaz formada por el TCO y el CdS, lo cual evita el transporte de electrones y por ende la eficiencia de conversión disminuye. La inclinación de la banda de conducción muestra una difusión de electrones deficiente (1), lo cual puede limitar el flujo de los portadores de carga.

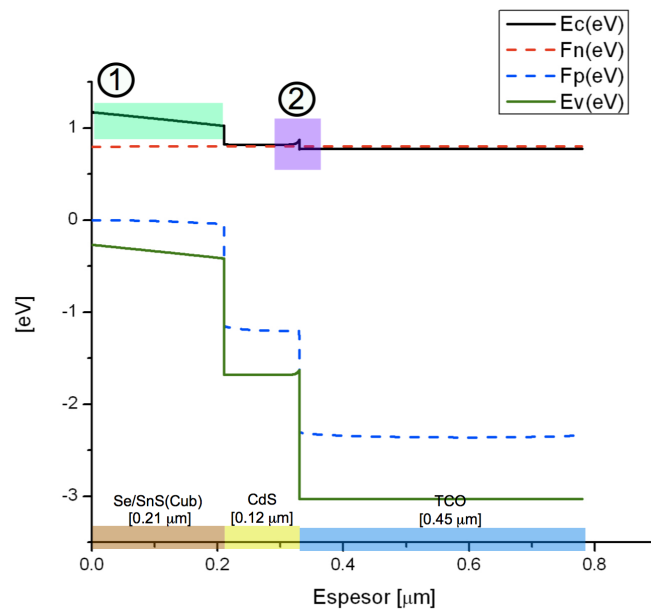


Figura 3.2: Diagrama de bandas de la estructura TCO/CdS/SnS(Cub)/Se obtenida en la simulación teórica de SCAPS-1D.

Para la incorporación del SnS cúbico tratado térmicamente, en la fig. 3.3 se observa que la pendiente negativa de la banda de conducción aumenta en comparación con la estructura anterior (1). Mejorando así, la difusión de electrones y con ello la eficiencia de conversión de la celda solar.

Por el contrario, en la fig. 3.4 se observa que la incorporación del SnS ortorrómbico en el estructura fotovoltaica provoca la alineación de la banda de conducción con un escalón hacia abajo en la banda de valencia en donde ocurre la unión de las dos absorbentes (3), lo anterior ocurre debido a la variación de  $E_g$  de los materiales. Por el contrario, la pendiente de la banda de conducción tipo p es adecuada

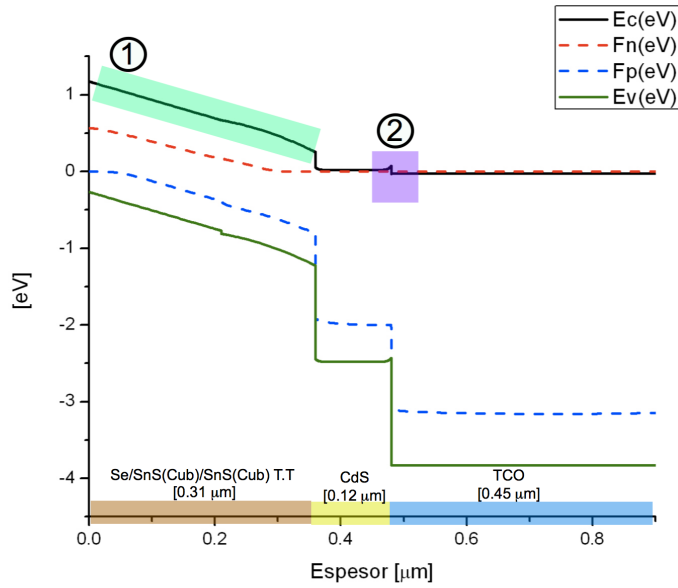


Figura 3.3: Diagrama de bandas de la estructura TCO/CdS/SnS (Cub) T.T./SnS(Cub)/Se obtenida en la simulación teórica de SCAPS-1D.

debido a que promueve la transporte de electrones (1), a pesar de la presencia del spike en la unión TCO/CdS (2).

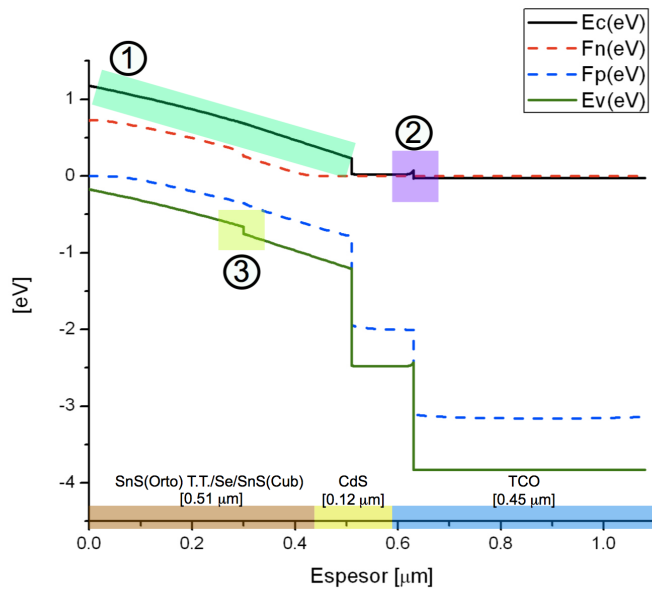


Figura 3.4: Diagrama de bandas de la estructura TCO/CdS/SnS (Cub)/Se/SnS(Orto) T.T. obtenida en la simulación teórica de SCAPS-1D.

### 3.3.2 Comportamiento de la curva J-V

Los características eléctricas obtenidas en la simulación para cada estructura se muestran en la tabla 3.3; la eficiencia más alta corresponde a la incorporación del SnS ortorrómbico al final de la estructura. Sin embargo el FF con el comportamiento ideal se obtiene en la estructura 1.

Tabla 3.3: Parámetros obtenidos en la simulación teórica en SCAPS-1D.

Estructura	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [ $\frac{mA}{cm^2}$ ]	FF	$\eta$ [%]
1	0.7703	22.719	85.18	14.91
2	0.8271	26.65	78.49	17.3
3	0.838	29.69	83.32	20.48

Con lo anterior se demuestra que el uso de una capa absorbedora con mayor conductividad en la estructura fotovoltaica como por ejemplo el SnS (Orto), permite la absorción de un intervalo más amplio de longitudes de onda de la radiación mejorando la eficiencia de conversión de la celda.

En la fig. 3.5 se muestra la curva I-V de las celdas simuladas en SCAPS-1D. Para el cálculo de la corriente se consideró un área de electrodo de  $0.16 \text{ cm}^2$ . Se observa que los valores de FF con mayor valor corresponden a la estructura 1 y la estructura 3. La mayor  $\eta$  se asocia con la incorporación del SnS (Orto) en la estructura fotovoltaica.

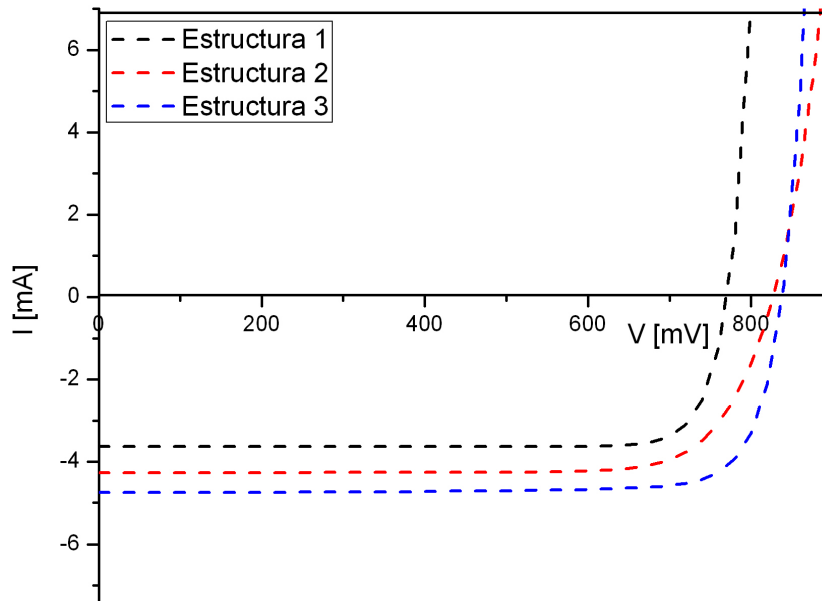


Figura 3.5: Curvas I-V obtenidas en la simulación teórica en SCAPS-1D.

En las curvas J-V correspondientes a las estructuras simuladas se puede apreciar que el FF tiene un comportamiento similar al del diodo Schottky, tales curvas se muestran en la fig. 3.6. La incorporación del SnS ortorrómbico a la estructura TCO/CdS(Hex.)/Sns (Cub.)/Se(a) disminuye ligeramente el FF. Sin embargo, los parámetros correspondientes a el  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$  se ven beneficiados.

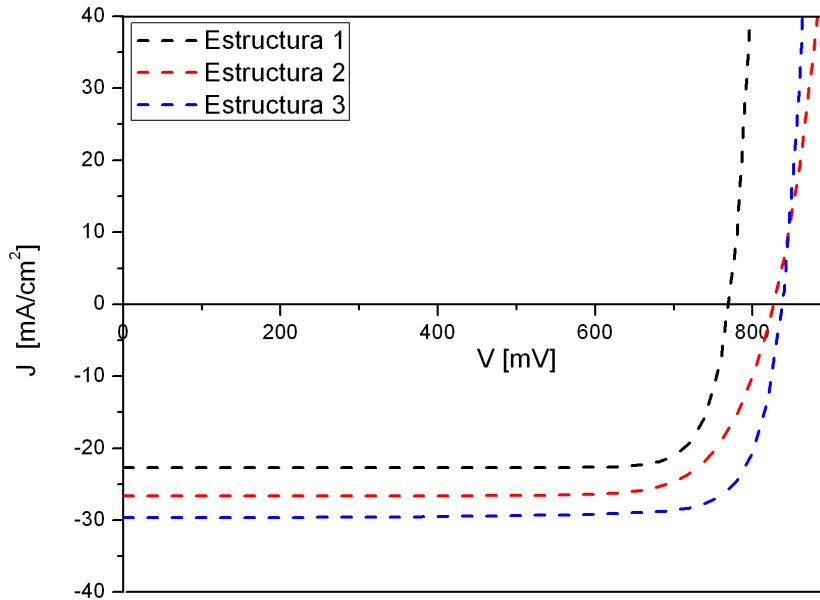


Figura 3.6: Curvas J-V obtenidas en la simulación teórica en SCAPS-1D.

### 3.3.3 Curva de eficiencia cuántica.

Una forma de caracterizar la recolección de los fotones en distintas longitudes de onda es mediante la medición de la eficiencia cuántica externa EQE de la celda solar. Tal parámetro se define como el cociente definido por la cantidad de fotones colectados entre la cantidad de fotones incidentes en la superficie de la estructura fotovoltaica.

La fig. 3.7 demuestra que la incorporación del SnS ortorrómbico con tratamiento térmico (Estructura 3) proporciona una mayor recolección de electrones en comparación con el resto. Por el contrario para la película absorbedora SnS/Se (Estructura 1) la eficiencia cuántica externa sólo alcanza una extracción alta de electrones en un intervalo de longitud de onda de la radiación aproximado de 345 nm a 500 nm.

Debido a que la corriente fotogenerada se encuentra relacionada con la eficiencia cuántica, es necesario su incremento para mejorar el rendimiento de la celda solar [35]. Desde un análisis teórico la eficiencia cuántica corresponde a una respuesta espectral que determina

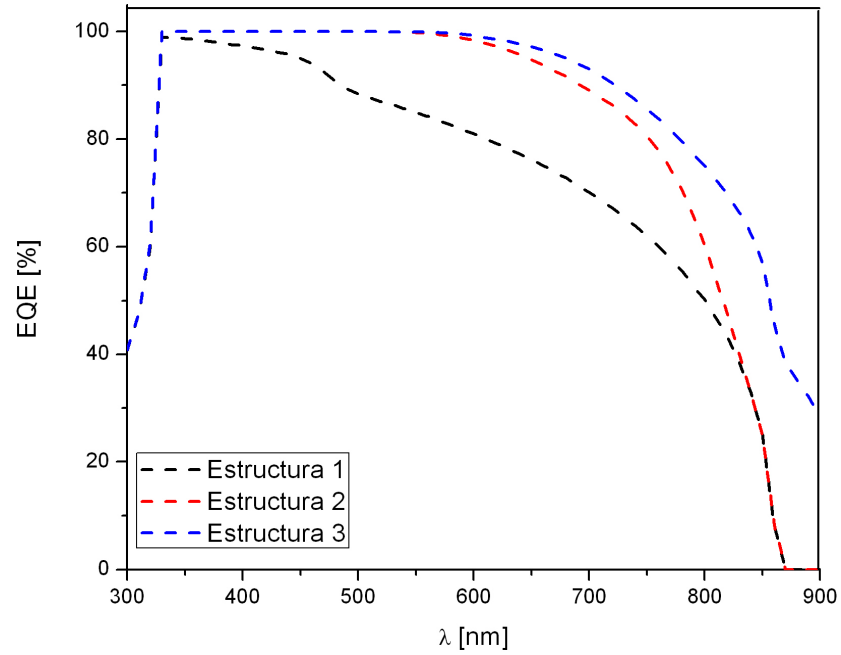


Figura 3.7: Curvas de eficiencia cuántica obtenidas en la simulación teórica de SCAPS-1D.

la distribución espectral de la corriente en cortocircuito. Por lo anterior, se concluye que el SnS ortorrómbico contribuye a la recolección de portadores de carga y en consecuencia podría generar una mayor corriente fotogenerada en comparación con las demás películas absorbedoras.

#### 3.4 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES DE LA CAPA ABSORBEDORA SnS/Se

Con el objetivo de realizar un análisis acerca del efecto que produce la variación de distintos parámetros en el rendimiento final de la celda, se prosiguió a realizar las siguientes simulaciones. Por otro lado, la misma estructura se discute en el siguiente capítulo obteniendo los valores reales de la celda solar.

### 3.4.1 Espesores

La determinación de los espesores de las películas que constituyen una estructura fotovoltaica, es de gran importancia en la fabricación de los dispositivos.

Cuando se aumenta el espesor del absorbedor, los portadores de carga pueden moverse libremente entre las capas vecinas y moverse en toda la materia en dos dimensiones. Conocer el comportamiento de la calidad de la celda con respecto al espesor, permite conocer el espesor crítico en el cual se creará el máximo voltaje en la interfaz de la celda [36].

En la figura 3.8 puede observarse el comportamiento de la eficiencia en función del espesor de la capa absorbedora de SnS/Se. Se percibe una correspondencia proporcional entre ambas variables, por lo que la máxima eficiencia se obtiene cuando se alcanzan los 400 nm de espesor. Cabe mencionar que este espesor sería el obtenido a partir de dos depósitos consecutivos de SnS cúbico, seguido de dos depósitos de Se amorfo. El análisis no continuó con espesores mayores debido a que físicamente el depósito de Se precipita a partir de 150 nm.

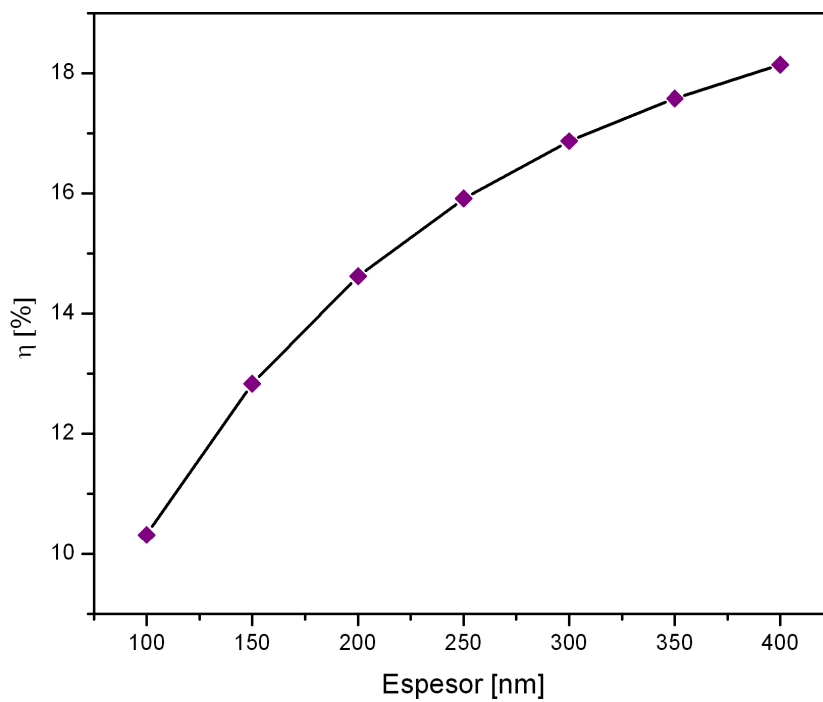


Figura 3.8: Variación de la eficiencia de la celda solar en función del espesor de la capa absorbedora.

Debido a que es posible alcanzar los 400 nm de espesor en condiciones reales y sin desprendimiento de la película en el sustrato, se utilizó tal espesor para las simulaciones descritas a continuación.

### 3.4.2 Concentración de portadores

Cuando los portadores de carga contenidos en la banda de conducción y de valencia se encuentran sin ser sometidos a una polarización externa, la cantidad de cargas contenidas se conoce como concentración de portadores en equilibrio. Cuando dicha concentración es igual al número de portadores intrínsecos más el número de portadores libres añadidos por el dopaje la concentración se conoce como concentración de portadores mayoritarios. Por el contrario, los portadores minoritarios son aquellos que se encuentran en menor proporción (electrones para semiconductores tipo p y huecos para semiconductores tipo n).

El comportamiento de los portadores en el equilibrio, corresponde al producto de la concentración de los portadores mayoritarios y minoritarios lo cual se describe en la ec. (3.1).

$$n_i^2 = n_{p0} \cdot p_{p0} \quad (3.1)$$

en donde  $n_i$  corresponde a la concentración de portadores intrínsecos,  $n_{p0}$  a la concentración de electrones en material tipo-p y  $p_{p0}$  a la concentración de huecos en material tipo-p.

Por otro lado, las concentraciones de los portadores mayoritarios y minoritarios se dan como:

- Semiconductor tipo n.

$$n_{no} = N_D, n_{po} = \frac{n_i^2}{N_D} \quad (3.2)$$

- Semiconductor tipo p.

$$p_{po} = N_A, p_{no} = \frac{n_i^2}{N_A} \quad (3.3)$$

en donde  $N_D$  muestra la concentración de sitios donadores de carga y  $N_A$  es la concentración de sitios aceptores de carga,  $p_{no}$  es la concentración de huecos en material tipo-n y  $n_{po}$  respecta a la concentración de electrones en material tipo-p. Es importante mencionar que todo lo anterior ocurre en condiciones de equilibrio.

Se ha demostrado que las características de absorción óptica de los semiconductores como. Por ejemplo, el Germanio depende fuertemente de la densidad de población de portadores y de la naturaleza de cualquier impureza presente. Por lo anterior, el coeficiente de absorción muestra una fuerte dependencia ligada a la concentraciones de portadores libres en el material [37].

Para la presente sección se analizó el comportamiento del absorbedor cuando la concentración de los portadores mayoritarios se encuentra entre  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  y  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , de manera que en la fig. 3.9 se aprecia que la concentración de carga favorece al rendimiento de la celda fotovoltaica; obteniéndose así un  $V_{oc}$  de 0.8 V, un  $J_{sc}$  de  $22.719 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ , un FF de 0.85 y  $\eta$  igual a 15.54 % para el punto con mayor eficiencia el cual corresponde a un  $p_p$  de  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

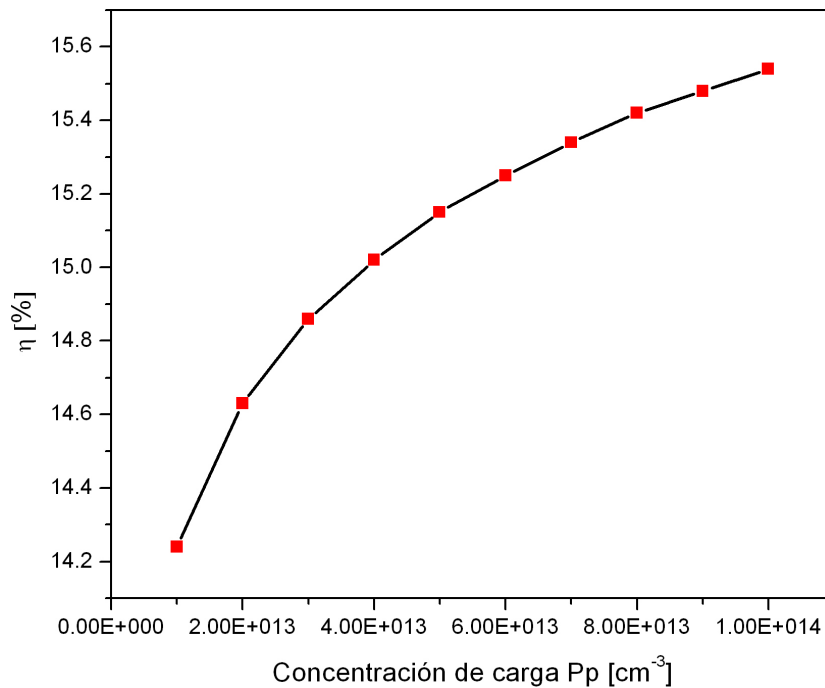


Figura 3.9: Variación de la eficiencia de la celda solar en función de la concentración de portadores de cargas mayoritarios.

### 3.4.3 Tiempo de vida

El tiempo de vida es un concepto que se asocia con el tiempo promedio con el que un portador de carga minoritario es capaz de pasar en estado excitado después de la generación de un electrón-hueco antes de que se recombine, regularmente es denotado por  $\tau$ .

Un tiempo "largo" de vida en los portadores minoritarios implica que la estructura fotovoltaica sea más eficiente. Cuando a dicha estructura se le incide energía externa (como radiación solar), la cantidad de portadores minoritarios se incrementa por encima del nivel del equilibrio de tal manera que los que se encuentran en exceso son equilibrados a través del proceso de recombinación. Por lo anterior, la tasa de recombinación se encuentra ampliamente ligada a el tiempo de vida. Sin embargo, su magnitud es dependiente de la concentración de portadores minoritarios.



El comportamiento teórico del rendimiento de la celda en función del tiempo de vida de los portadores minoritarios se muestra en la fig. 3.10, en donde se percibe que la eficiencia incrementa notablemente cuando el tiempo de vida se encuentra entre los 10 ps y 40 ps; posteriormente la razón de incremento de  $\eta$  disminuye aumentando así la pendiente definida entre ambas variables.

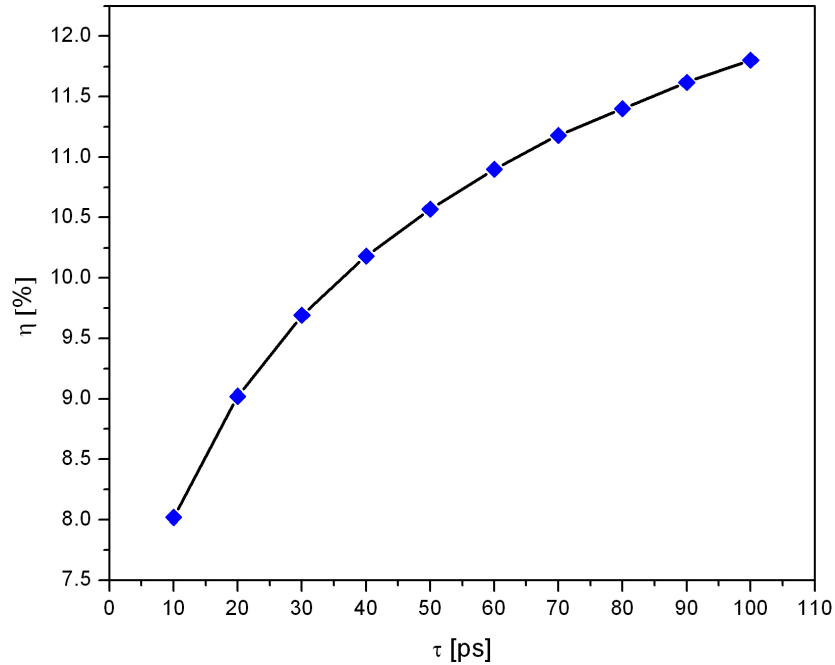


Figura 3.10: Variación de eficiencia con tiempo de vida de portadores de cargas mayoritarias en el material absorbedor.

El tiempo de vida fue considerado en la simulación, conforme al coeficiente de recombinación de los portadores  $Rec$  que se describe en la ec. (3.4).

$$Rec = \frac{1}{N_A \bullet \tau} \quad (3.4)$$

en donde  $N_A$  es la concentración de aceptores y  $\tau$  es el tiempo de vida de los portadores mayoritarios contenidos en el material semiconductor. Para este caso tal concentración fue de  $3.25 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , tal y como se menciona en la tabla 3.1

#### 3.4.4 Defectos

La calidad y el rendimiento de una celda solar se encuentran asociados con la calidad de las interfaces formadas en las heterouniones, así como también de la formación de defectos en la estructura cristalina, la concentración de portadores mayoritarios y minoritarios, los

efectos de iluminación, las fronteras de grano, etc. [38]. Es necesario tomar en cuenta el efecto que produce la presencia de tales defectos en la física del semiconductor. De tal manera que en la presente sección se procede a realizar una breve revisión sobre la intervención de los defectos ( $N_t$ ) en la celda fotovoltaica, durante la simulación en SCAPS 1-D.

Los parámetros eléctricos se ven afectados notablemente con la presencia de los defectos, para el presente análisis se consideró un intervalo de densidad de defectos entre  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  y  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . En la fig. 3.11 se observa la correspondencia del  $J_{sc}$  y del  $V_{oc}$ , por lo que se le asocia un comportamiento lineal negativo que sugiere la correspondencia inversamente proporcional entre los defectos y los parámetros eléctricos obtenidos para la celda.

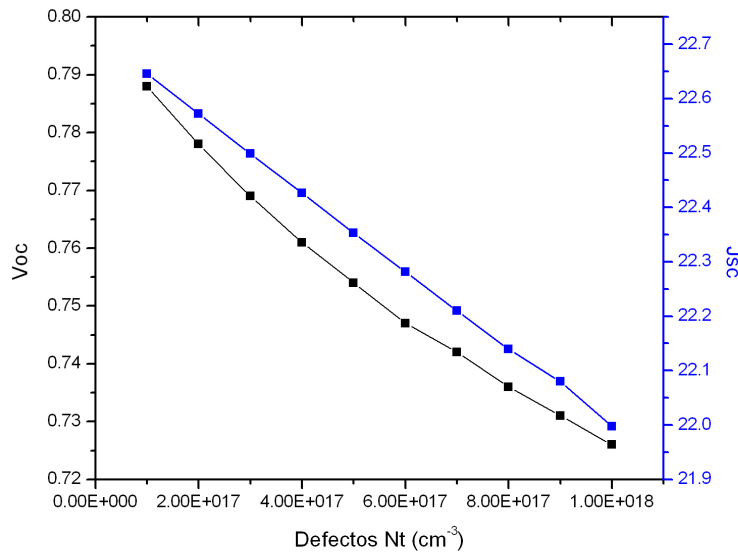


Figura 3.11: Dependencia de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  de la concentración de defectos en el material absorbedor, para la estructura  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{SnS}(\text{Cub})/\text{Se}$ .

Por otro lado, la fig. 3.12 demuestra que la eficiencia de la celda disminuye conforme al incremento de la concentración de defectos contenida en el material, en consecuencia también el FF se muestra afectado disminuyendo su valor notablemente. Los parámetros eléctricos obtenidos para la eficiencia más alta corresponden a un  $V_{oc}$  de 0.7703 mV, un  $J_{sc}$  de  $22.645 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ , FF de 0.80 y  $\eta$  igual a 14.91 % mientras que la eficiencia más baja se asocian a un  $V_{oc}$  de 0.726 mV, un  $J_{sc}$  de  $21.997 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ , FF de 0.66 y  $\eta$  igual a 10.7 %.

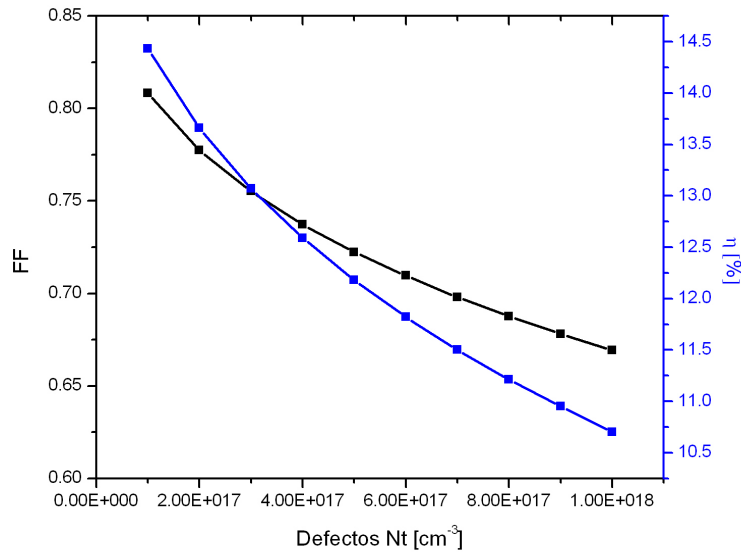


Figura 3.12: Dependencia de FF y  $\eta$  de la concentración de defectos en el material absorbente, para la estructura SnO<sub>2</sub>:F/CdS/SnS(Cub)/Se.

### 3.5 CONCLUSIONES

La simulación teórica en SCAPS-1D permitió conocer la máxima eficiencia de las estructuras fotovoltaicas propuestas. Se observó que la incorporación del SnS ortorrómbico tratado térmicamente contribuye a la difusión de electrones, además que incrementa el  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  en comparación con el SnS cúbico con tratamiento térmico.

En la celda solar con estructura TCO/CdS(hex)/SnS(cub)/Se(a) en donde no se consideran pérdidas ópticas y eléctricas del material se obtiene una eficiencia máxima de 18.14% con respecto a los 400 nm de espesor. Por otro lado, considerando la recombinación de los portadores de carga con un tiempo de vida de 10 ps la eficiencia de la celda disminuye hasta 8.02%. A pesar de que no se consideraron defectos para la capa ventana, además de las características en los contactos trasero y frontal, la concentración de defectos en el material absorbente disminuye la eficiencia hasta 10.7%.

Aunque no resulta fácil modificar los parámetros anteriores en la elaboración de la celda, es posible disminuir la cantidad de defectos con tratamientos térmicos correspondientes y la optimización de la metodología de depósito.

## CELIDAS SOLARES INCORPORANDO PELÍCULAS DELGADAS DE Se, SnS Y SnSe

---

### 4.1 INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se muestran las estructuras desarrolladas para la elaboración de celdas solares en configuración superestrato, utilizando como óxido conductor SnO<sub>2</sub>:F y como capa buffer CdS. Las capas absorbedoras se encuentran conformadas por las estructuras discutidas en el capítulo 2. Las celdas fueron sometidas a tratamientos térmicos en atmósferas de N<sub>2</sub> con el objetivo de mejorar las conductividad de los electrodos.

### 4.2 CELIDAS SOLARES EN CONFIGURACIÓN SUPERESTRATO

Las celdas solares se desarrollaron en configuración superestrato con la intención de iniciar el análisis relacionado a la incorporación del Se en la estructura fotovoltaica, ya que anteriormente se han reportado valores de  $\eta$  alrededor de 0.11 % con un  $V_{oc}$  de 0.350 V para la estructura TCO/CdS/SnS(Cub)/Ag [39]. Por lo que los siguientes resultados servirán como fundamento teórico para experimentaciones futuras; las estructuras desarrolladas son las siguientes:

- TCO/CdS(Hex)/SnS(Cub)/Se(a).
- TCO/CdS(Hex)/SnS(Cub)/Se(a)/SnSe(Orto).

Una breve descripción de las celdas solares se resume en la fig. 4.1, las condiciones de los tratamientos térmicos aplicados se mencionarán en las siguientes secciones.

Las principales estructuras analizadas se muestran en la fig. 4.2. El material absorbedor corresponde a la incorporación del Se antes y después del SnS. El material de los contactos colocados fue grafito además de que se analizó el comportamiento de los valores eléctricos con la adición de pintura de plata (silver paint).

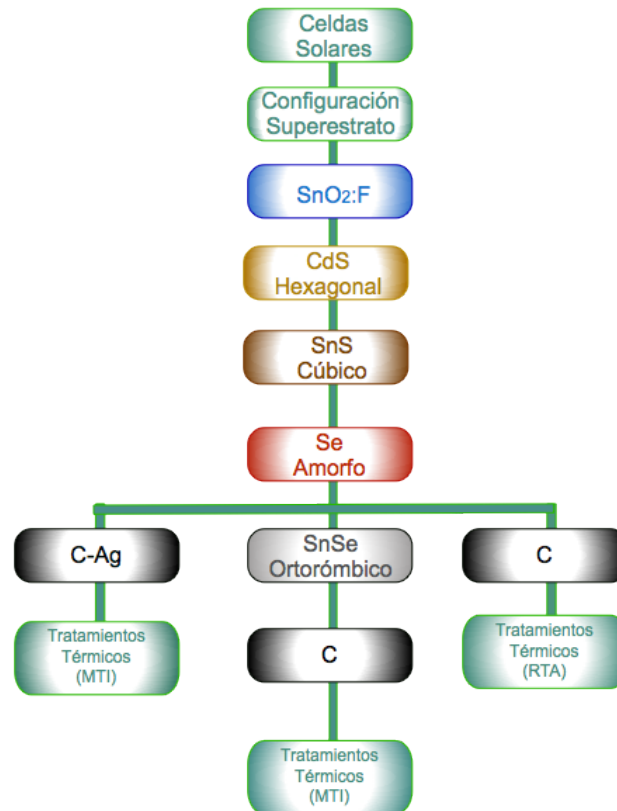


Figura 4.1: Esquema de las celdas solares elaboradas en configuración superestrato

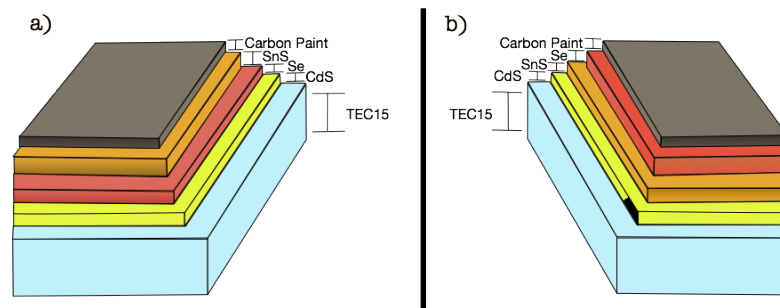


Figura 4.2: Estructura de las celdas solares propuestas en configuración superestrato: SnS/Se (a) y Se/SnS (b).

#### 4.2.1 Materiales empleados

Los principales reactivos utilizados para el depósito de las capas contenidas en las celdas solares desarrolladas fueron: nitrato de cadmio ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), tiourea ( $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ), además reactivos mencionados en la sección 2.2.1 para el depósito de las capas absorbedoras.

Para las celdas solares desarrolladas en el presente trabajo de investigación se utilizaron sustratos de vidrio con recubrimiento conductor transparente de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO-TEC15, Pilkington Toledo) de dimensiones 25 mm x 75 mm x 3.25 mm. Para los electrodos se utilizó pintura de carbón de la marca SPI supplies y plata coloidal marca DuPont PV428.

#### 4.2.2 Caracterización del TCO

Para el desarrollo de las celdas solares discutidas en las siguientes secciones, se utilizó el  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (óxido de estaño dopado con Fluor) de un espesor de 500 nm depositado sobre un vidrio de 7.6 cm de longitud, 2.5 cm de ancho y 0.3 cm de espesor. La fig. 4.3 muestra los espectros ópticos correspondientes a transmitancia  $T(\lambda)$  y reflectancia  $R(\lambda)$  en un intervalo de longitud de onda de 250 nm a 2500 nm.

La sección sombreada muestra el comportamiento de los espectros en el intervalo del visible (400 nm -700 nm), en dicha sección se obtiene el mayor porcentaje de transmitancia que corresponde alrededor del 80 %, es importante destacar que el valor no llega al 100 % debido a la opacidad del vidrio lo que representa un principal defecto para la eficiencia final de la celda.

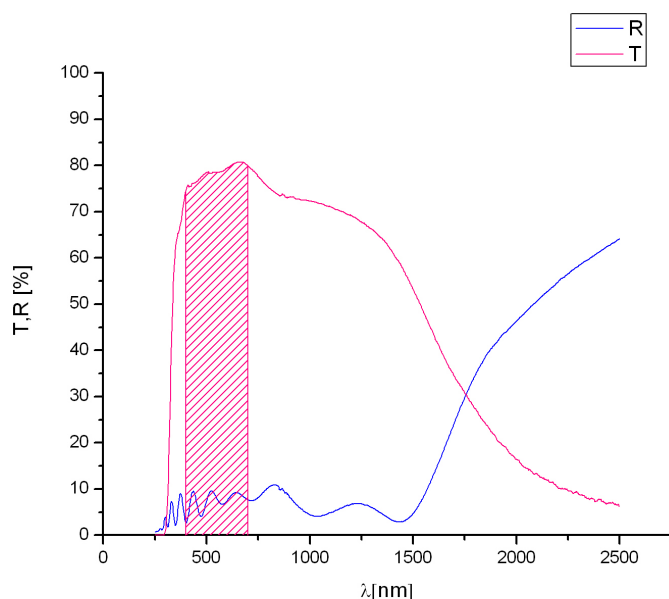


Figura 4.3: Espectros ópticos del  $\text{SnO}_2:\text{F}$  de 450 nm colocados sobre el vidrio.

#### 4.2.3 Depósito químico de la capa de CdS

El material utilizado como capa buffer en las celdas solares desarrolladas en el presente estudio fue el CdS en fase cristalina hexagonal. Se hizo crecer el material sobre los sustratos de vidrio que contienen la capa conductora de SnO<sub>2</sub>:F. El lavado de sustratos fue tal y como se describe en la sección 2.2.1.

Para preparar 80 ml de solución para el depósito químico de CdS se agregaron 10 ml de nitrato de cadmio seguido de 16 ml de citrato de sodio (el citrato de sodio forma complejo con el Cd(II), el cual al ser disociado lentamente forma iones de Cd<sup>2+</sup> [40]). Posteriormente se realiza una agitación ligera para evitar la reacción entre los reactivos y se agrega el resto de los reactivos mostrados en la tabla 4.1. Finalmente se agita de nuevo la solución obtenida.

Tabla 4.1: Fórmula de composición química para el depósito de películas delgadas de CdS.

Reactivo	Molaridad [M]	Cantidad [ml]
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> • 4 H <sub>2</sub> O (Nitrato de cadmio)	0.1 M	10
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> • 2 H <sub>2</sub> O (Citrato de sodio)	1	16
NH <sub>4</sub> OH (Hidróxido de Amonio)	36.05	10
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS (Tiourea)	1	10
H <sub>2</sub> O (Agua desionizada)		34

Los sustratos se colocaron de manera vertical con la película conductora sobre las paredes internas del vaso de precipitados de 100 ml, la duración de depósito fue de 55 minutos a una temperatura de 80 °C en un baño de recirculación marca PolyScience.

Posteriormente los sustratos son retirados de la solución y son sumergidos en agua destilada dentro de un vaso de precipitados de 100 ml durante 30 s. Un algodón mojado se pasa sobre la superficie de la película para remover el precipitado formado y finalmente son enjuagados con agua destilada y secados con una pistola de aire.

En particular, la capa buffer ofrece un acople mecánico entre la capa absorbadora y el contacto eléctrico superior. Sin embargo, cuando el E<sub>g</sub> del material es reducido (inferior a 2.5 eV) se presentan pérdidas de fotocorriente en longitudes de onda cercanas a la región ultravioleta [9]. Por lo anterior, la disminución del espesor de la capa buffer puede producir mejores resultados con respecto a la heterounión con la capa absorbadora.

El CdS hexagonal presenta un  $E_g$  en transición directa permitida de 2.6 eV, una conductividad tipo n en iluminación del orden  $10^{-1} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$  y de  $10^{-8} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$  en oscuridad. El tamaño de cristal aproximado es de 14 nm y el espesor utilizado para todas las celdas reportadas en las siguientes secciones fue de 80 nm aproximadamente.

#### 4.2.4 Depósito químico de la capa SnS(Cub)-Se(a)-SnSe(Orto)

Se consideraron las estructuras SnS(Cub)/Se(a) y SnS(Cub)/Se(a)/SnSe(Orto) como capas absorbedoras debido a las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales analizadas durante la caracterización de las muestras representativas. La incorporación del Se antes del SnS representaba un obstáculo principal, debido a el difícil crecimiento del calcogenuro sobre una estructura amorfa. La fig. 4.4 muestra un análisis realizado para la estructura CdS/Se/SnS, en donde se involucra el espesor de la capa absorbedora, el tiempo de depósito y la uniformidad de la película.

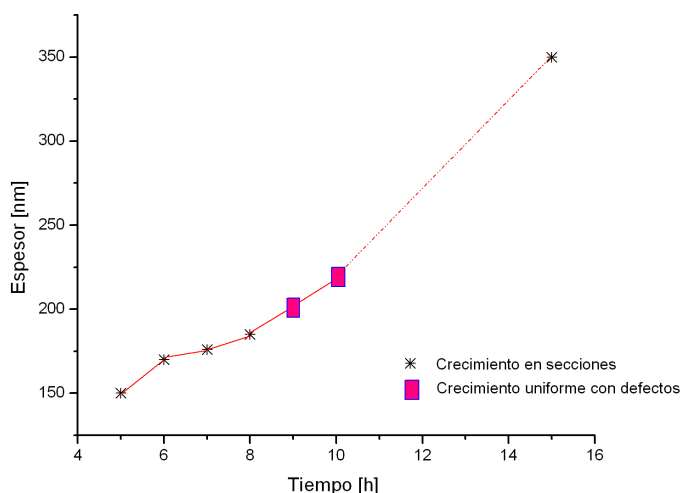


Figura 4.4: Perfil del crecimiento de la capa absorbedora Se/SnS sobre CdS hexagonal.

En un intervalo de 5 a 8 horas de depósito la película de SnS obtenida sobre sustratos recubiertos con CdS/Se solo crecía por secciones del sustrato, es decir que no existía uniformidad en la película. Cuando el tiempo de depósito se encontraba entre las 9 y 10 horas la uniformidad del espesor se mantenía sobre toda el área. Sin embargo, la muestra contenía una gran cantidad de hoyos "pin holes" lo que representaba un defecto principal e impedía su uso en la celda. Posteriormente, comenzaba la fase de desprendimiento y cuando se alcanzaban las 16 horas de depósito el espesor máximo alcanzado co-



respondía a 350 nm, no obstante no existía uniformidad por lo que se descartó el uso de esta estructura para su incorporación como capa absorbadora.

Las películas de las capas absorbadoras fueron depositadas sobre sustratos con recubrimiento de CdS, siguiendo el procedimiento que se describió en las secciones 2.2.3, 2.2.4 y 2.2.5.

Las estructuras fotovoltaicas se sometieron a tratamientos térmicos con el objetivo de reducir la resistencia de los contactos y mejorar la cristalinidad formada en las heterouniones, de tal manera que se facilitará la movilidad de electrones. Los equipos empleados para los tratamientos térmicos fueron un horno de vacío MTI modelo EQ-VBF-1200X y un equipo de calentamiento rápido Rapid Thermal Annealing (RTA) modelo MILA-5000.

El SnSe (100nm) se adicionó posterior a la capa absorbadora SnS/-Se debido a su  $E_g < 1.3$  eV, lo cual representaba una mayor capacidad para la generación de portadores en iluminación, además de un mayor espesor que proporcionaría una mejor correspondencia con respecto al efecto fotovoltaico.

#### 4.2.5 Contactos de grafito.

Cuando un metal hace contacto con un semiconductor, se crea una barrera en la interfaz que es responsable de la cantidad de la corriente, voltaje y capacitancia que atraviesa la unión. Entonces, la energía de barrera se define con la ec. (4.1)

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi_S \quad (4.1)$$

Donde  $\Phi_M$  corresponde a la función de trabajo del metal y  $\chi_S$  es la afinidad electrónica del semiconductor. La función de trabajo se define como la cantidad de energía mínima necesaria para extraer un electrón de la superficie de un metal. Esta diferencia de potenciales también es conocido como potencial de barrera de Schottky.

El contacto puede ser óhmico o rectificador. En el primer caso el contacto ofrece una resistencia despreciable al flujo de corriente y por lo tanto el efecto de la barrera se hace despreciable. Para el segundo caso se genera una barrera de potencial que dificulta el paso de los electrones del metal al semiconductor y en viceversa, de tal manera que se crea una unión rectificante.

Cuando el contacto es rectificante aumenta la barrera de potencial para electrones en el semiconductor, es decir que la corriente conduce en una sola dirección y se bloquea el paso de corriente con polariza-

ción inversa. De tal manera que cuando  $\Phi_B$  se reduce al punto de hacerse despreciable, entonces es posible considerar a el contacto como tipo óhmico.

Para el caso de las celdas solares de película delgada, un material comumente empleado como contacto posterior es la pintura de carbón ya que resulta ser un candidato prometedor debido a que su función de trabajo ( $\Phi_C = 5$  eV) realiza una buena alineación de bandas que permite la recolección de portadores de carga. Un estudio demuestra que los rendimientos de las celdas solares de  $\text{CuInS}_2$  fueron mayores al emplear grafito como contacto, obteniendo así una resistencia de cuadro menor en comparación con contactos de aluminio, cobre y oro. Los valores reportados para la mejor celda obtenida fueron de  $J_{sc} = 10.36 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ ,  $V_{oc} = 0.50$  V,  $\text{FF} = 0.44$  y  $\eta = 2.30\%$  [41].

En el caso de las celdas solares reportadas en el presente capítulo, se utilizó pintura de carbón como contacto posterior variando el área de aplicación desde  $0.09 \text{ cm}^2$  hasta  $1 \text{ cm}^2$ , con la intención de analizar el efecto que proporcionaba sobre los valores eléctricos de la celda. Su aplicación fue a través de la ayuda de un pincel sobre la superficie de la celda y posteriormente se dejó secar a temperatura ambiente.

Se colocó en una de las celdas (TCO/CdS/SnS/Se) un electrodo coloidal de plata sobre la superficie de carbón, con la intención de aumentar los valores correspondientes a  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ .

#### 4.2.6 Tratamientos térmicos y de luz

- Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos consisten en la aplicación de energía en forma de calor a la estructura fotovoltaica, lo anterior contribuye a favorecer el aumento de corriente en corto circuito y el voltaje en circuito abierto. Anteriormente, se ha demostrado que el tratamiento térmico puede favorecer la uniformidad de la estructura fotovoltaica disminuyendo así la presencia de poros en la superficie, además que beneficia el tamaño de grano consecuentando la disminución de defectos en las fronteras [42].

Para la estructura TCO/CdS(80 nm)/SnS(120nm)/Se(60nm) se realizaron dos tratamientos térmicos en el equipo RTA modelo MILA-5000. Debido a la reducida área del soporte de cuarzo para colocar la muestra, se procedió a realizar muestras de 1.5 cm de longitud por 2 cm de ancho, de forma que se tomaron dos muestras de un mismo sustrato (TCO).

Se consideraron dos temperaturas máximas para la cristalización de la pintura de carbón en la estructura fotovoltaica (200 y 250 °C),

con el objetivo de incrementar la conductividad en el electrodo posterior. Las temperaturas fueron elegidas a partir de los parámetros eléctricos obtenidos tras pruebas iniciales con temperatura de 300 °C y tratamiento de luz (tablas 4.2, 4.3 y 4.4)

- Tratamiento de luz.

Con la finalidad de mejorar la recolección de portadores de carga fotogenerados que ocurre en las celdas solares cuando incide sobre ellas la radiación solar, se sometió a la estructura fotovoltaica a un tratamiento de luz en el cual se utilizó una lámpara de tungsteno-halógeno, de tal manera que se hizo incidir un haz de luz sobre la estructura fotovoltaica, siguiendo los siguientes pasos:

-15 minutos en iluminación manteniendo una distancia de aproximadamente 15 cm. desde la lámpara a la superficie del sustrato.

-15 minutos en reposo, enfriando las celdas con ayuda de un ventilador de escritorio.

Se repiten los pasos anteriores, formando un intervalo de tiempo de una hora en total.

#### 4.2.7 Caracterización de celdas

La medición se realizó con la incidencia de la iluminación proporcionada por una lámpara de tungsteno que simulaba los  $800 \frac{W}{m^2}$ . Las características I-V de las celdas bajo iluminación, se midieron utilizando una fuente de voltaje Keithley 230 y definiendo un intervalo de medición entre -0.2 V a 0.6 V con incremento de 0.01 V. La corriente generada para cada voltaje se midió con un amperímetro Keithley 619. Se utilizó también un simulador solar que contiene una fuente de voltaje Keithley-230 y un amplificador de onda Thorlabs-SR810DSP.

La estructura cristalina de un material puede ser modificada por tratamientos térmico o por tratamientos que impliquen radiación electromagnética, además de campos eléctricos y magnéticos. Por tal motivo se realizó un análisis acerca de la variación de los valores  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  con el sometimiento de la estructura fotovoltaica en tratamiento térmico y tratamiento de luz. Se realizó también una prueba rápida para la obtención de  $V_{oc}$  e  $I_{sc}$  colocando las puntas de prueba de un multímetro Steren-288 sobre los electrodos de la celda bajo iluminación, comprobando así la presencia del efecto fotovoltaico en la estructura.

## 4.3 RESULTADOS Y DISCUSIONES

## 4.3.1 A) TCO/CdS/SnS/Se T.T. MTI

La fig. 4.5 muestra el comportamiento de cada electrodo en la estructura TCO/CdS/SnS/Se sin ser sometida a tratamientos térmicos, es posible observar que el promedio de  $V_{oc}$  obtenido es de alrededor de 0.254 V mientras que el  $I_{sc}$  frecuenta un valor de 0.01 mA. Los electrodos colocados corresponden solo a pintura de carbón.

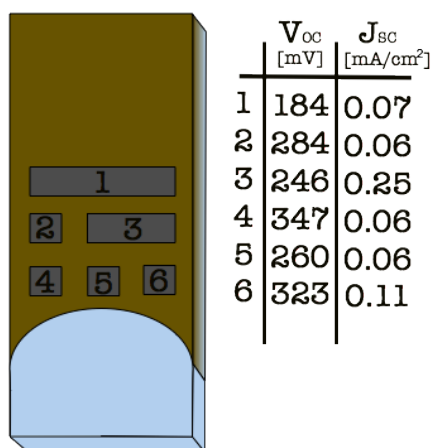


Figura 4.5: Diagrama correspondiente a los valores medidos con el multímetro de la celda solar con la estructura TEC15/CdS/SnS/Se con electrodos de pintura carbón, bajo iluminación.

-Tratamiento térmico  $T > 300$  °C en atmósfera de  $N_2$  a 30 Torr, 30 min.

La tabla 4.2 muestra los valores obtenidos correspondientes a  $V_{oc}$  e  $I_{sc}$  para cada electrodo de la celda. Es posible observar un decaimiento en el voltaje. Sin embargo el aumento de corriente se ve favorecido con la mejora de transporte de los portadores fotogenerados, además de la posible disminución de la resistencia generada por los contactos posteriores de carbón,. Es posible que el tratamiento térmico mejore la compactación de la estructura fotovoltaica permitiendo la movilidad de los electrones.

La tabla 4.3 muestra los valores finales obtenidos después del tratamiento térmico y de luz. En general los valores de  $V_{oc}$  e  $I_{sc}$  fueron favorecidos.

Tabla 4.2: Valores medidos bajo iluminación de la estructura TEC15/CdS/SnS/Se sometida a un tratamiento térmico de 300 °C y 30 torr. Los electrodos colocados corresponden a pintura de carbón y plata.

Eléctrodo	Área [cm <sup>2</sup> ]	V <sub>oc</sub> [mV]	I <sub>sc</sub> [mA]
1	0.90	56	0.12
2	0.26	100	0.03
3	0.45	106	0.12
4	0.16	135	0.04
5	0.16	85	0.04
6	0.09	80	0.04

Tabla 4.3: Valores medidos bajo iluminación de la estructura TEC15/CdS/SnS/Se sometida a un tratamiento térmico de 300 °C y 30 torr y un tratamiento de luz. Los electrodos colocados corresponden a pintura de carbón y plata.

Eléctrodo	Área [cm <sup>2</sup> ]	V <sub>oc</sub> [mV]	I <sub>sc</sub> [mA]
1	0.90	60	0.18
2	0.16	115	0.04
3	0.45	127	0.15
4	0.16	144	0.03
5	0.16	94	0.04
6	0.09	87	0.03

#### • Curva I-V

Una de las características principales que mejor describen una celda fotovoltaica es la relación corriente-voltaje (I-V). Los parámetros que afectan a la curva formada en tal relación son la radiación solar incidente, la temperatura de las celdas y las cargas eléctricas.

La fig. 4.6 muestra el comportamiento de tres electrodos medidos en el simulador solar. Se aplicó pintura de plata en uno de los electrodos con el objetivo de observar el comportamiento de los valores obtenidos. Se observa un decremento para I<sub>sc</sub> que puede corresponder a la variación de tasa de portadores fotogenerados y/o a la variación de longitud de difusión, según la ec. (4.2).

$$I_{sc} = qAG(L_n + L_p) \quad (4.2)$$

donde q es la carga del electrón ( $1.6 \times 10^{-19}$  C), A es el área del electrodo, G es la tasa de generación [ $m^{-3}s^{-1}$ ], L<sub>n</sub> y L<sub>p</sub> son las longitudes de difusión del electrónes y huecos [m], respectivamente.

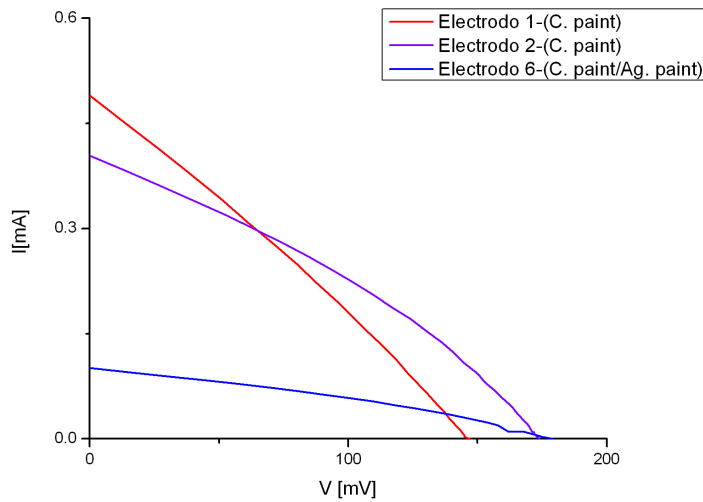


Figura 4.6: Curva I-V de la celda solar TEC15/CdS/SnS/Se sometida a un tratamiento térmico de 300 °C, con diferentes materiales incorporados como electrodos.

Se observa que los valores de  $V_{oc}$  son similares para dos de los electrodos, lo que muestra que la celda puede proporcionar valores de  $V_{oc}$  aproximados a 160 mV y 0.45 mA en electrodos de carbón.

- Densidad de corriente

Cuando todos los portadores fotogenerados son colectados por la heterounión (suponiendo una eficiencia de colección de 100% en la celda), la generación de dichos portadores en el material causará un desequilibrio termodinámico incrementándose así el voltaje en circuito abierto y por consiguiente la corriente en corto circuito [43]. El cociente entre este último valor y el área del electrodo da como resultado un valor conocido como densidad de corriente.

La tabla 4.4 muestra los parámetros eléctricos involucrados con los electrodos medidos así como el área utilizada para cada uno.

Tabla 4.4: Características de la estructura fotovoltaica TCO/CdS/SnS/Se sometida a un tratamiento térmico de 300 °C y 30 torr; además de un tratamiento de luz, con electrodos de pintura carbón y plata.

Eléctrodo	Área [cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [mV]	$I_{sc}$ [mA]	FF	$J_{sc}$ [ $\frac{mA}{cm^2}$ ]	$\eta$ [%]
1	0.85	147	0.49	0.28	0.58	0.02
2	0.16	174	0.40	0.32	2.52	0.14
6	0.09	179	0.10	0.33	1.11	0.06

La eficiencia fue calculada a partir de la ec. (4.3), en la que se tomó en cuenta el área del electrodo. El valor de  $P_{in}$  equivale a  $1000 \frac{W}{m^2}$  y respecta a la potencia solar incidente sobre el área de la celda.

$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (4.3)$$

Donde FF es el factor de forma que corresponde a la cuadratura de la curva que muestra la máxima potencia que puede ser alcanzada por la celda solar y su cálculo corresponde a la ec. (4.4), en el que  $V_m$  e  $I_m$  intervienen como el voltaje máximo y la corriente máxima respectivamente.

$$FF = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc}}{V_m \cdot I_m} \quad (4.4)$$

La fig. 4.7 muestra el comportamiento de la densidad de corriente para los electrodos medidos. es posible observar que se obtiene una densidad de corriente máxima aproximada a los  $2.5 \frac{mA}{cm^2}$ , mientras que la intervención de la plata provoca una disminución interceptando los  $0.57 \frac{mA}{cm^2}$ . Es importante observar que la correspondencia de los ejes es similar para la fig. 4.6

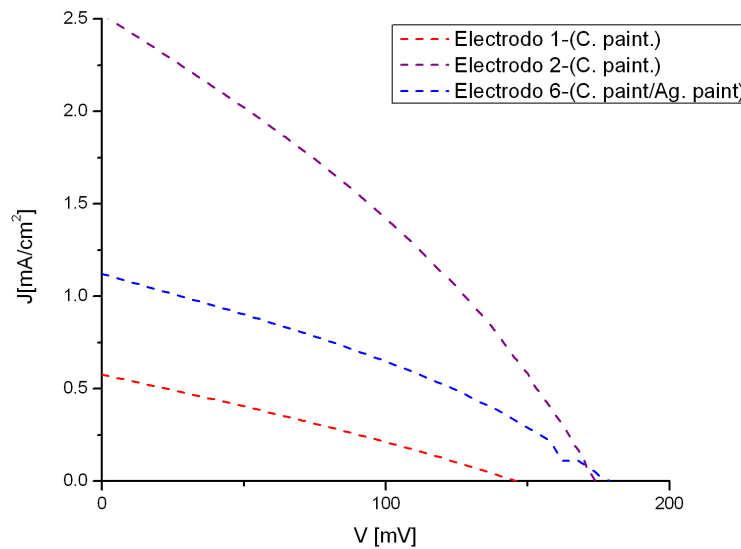


Figura 4.7: Densidad de corriente de la celda solar con estructura TEC15/CdS/SnS/Se sometida a un tratamiento térmico de 300 °C y 30 Torr, con diferentes materiales incorporados como electrodos.

## 4.3.2 B) TCO/CdS/SnS/Se T.T. RTA

- Tratamiento térmico  $T > 200$  °C en atmósfera de  $N_2$  a presión atmosférica, 30 min.

Los parámetros característicos para la muestra sometida al tratamiento térmico se muestran en la tabla 4.5. Se observa un valor máximo de  $V_{oc}$  de 240 mV y de  $I_{sc}$  de  $2.93 \times 10^{-2}$  mA. No obstante, los valores obtenidos para los demás electrodos presentaron una variación significativa sobre todo para el FF, alcanzando un margen de error de 53.57% considerando los valores límites. Lo anterior muestra posiblemente una baja estabilidad asociada a la resistencia de los electrodos para tal temperatura.

Los tratamientos térmicos aplicados a la estructura TCO/Cds/SnS/-Se/SnSe se asocian a una temperatura menor a 300 °C con la finalidad de evitar la formación del SnSe<sub>2</sub> hexagonal.

Tabla 4.5: Características de la estructura fotovoltaica TCO/CdS/SnS/Se sometida a un tratamiento térmico de 200 °C, 30 min; con electrodos de pintura carbón.

Electrodo	Área [cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [mV]	$I_{sc}$ [mA]	FF	$J_{sc}$ [ $\frac{mA}{cm^2}$ ]	$\eta$ [%]
1	0.20	118	$2.99 \times 10^{-2}$	0.19	0.15	$3.34 \times 10^{-3}$
2	0.16	240	$6.03 \times 10^{-2}$	0.28	0.38	0.02
3	0.16	37.	$3.01 \times 10^{-2}$	0.13	0.19	$9.06 \times 10^{-3}$
4	0.20	24	$2.93 \times 10^{-2}$	0.27	0.15	$1.02 \times 10^{-3}$

- Tratamiento térmico  $T > 250$  °C en atmósfera de  $N_2$  a presión atmosférica, 30 min.

Los parámetros eléctricos correspondientes a tales tratamientos se muestran en la tabla 4.6. Los valores obtenidos para la estructura fotovoltaica sometida a 250 °C muestran un porcentaje de variación de 34.78% con respecto a los límites de valores obtenidos para FF. Además de lo anterior se observó un incremento en el  $V_{oc}$  e  $I_{sc}$ , mostrando así que el presente tratamiento favorece a la estructura. Sin embargo, los valores con respecto a la eficiencia se encuentran en el orden de  $10^{-3}$ %, debido a las pérdidas involucradas con los defectos, electrodos, estabilidad, etc.



Tabla 4.6: Características de la estructura fotovoltaica TCO/CdS/SnS/Se sometida a un tratamiento térmico de 250 °C, 30 min; con electrodos de pintura carbón.

Electrodo	Área [cm <sup>2</sup> ]	V <sub>oc</sub> [mV]	I <sub>sc</sub> [mA]	FF	J <sub>sc</sub> [ $\frac{mA}{cm^2}$ ]	$\eta$ [%]
1	0.16	173	7.43x10 <sup>-2</sup>	0.46	0.47	0.03
2	0.16	126	8.56x10 <sup>-2</sup>	0.53	0.53	0.03
3	0.16	168	4.84x10 <sup>-2</sup>	0.30	0.30	0.01
4	0.16	141	7.01x10 <sup>-2</sup>	0.43	0.44	0.02

• Curva I-V

La curva I-V mostrada en la fig. 4.8 hace referencia a la estructura fotovoltaica sometida al último tratamiento térmico explicado en la anterior sección, Se observa un V<sub>oc</sub> máximo de 173 mV y un I<sub>sc</sub> de 0.085 mA. Incrementar la duración del tratamiento térmico probablemente estabilizaría los valores, proporcionando así una mayor uniformidad entre las curvas para cada electrodo.

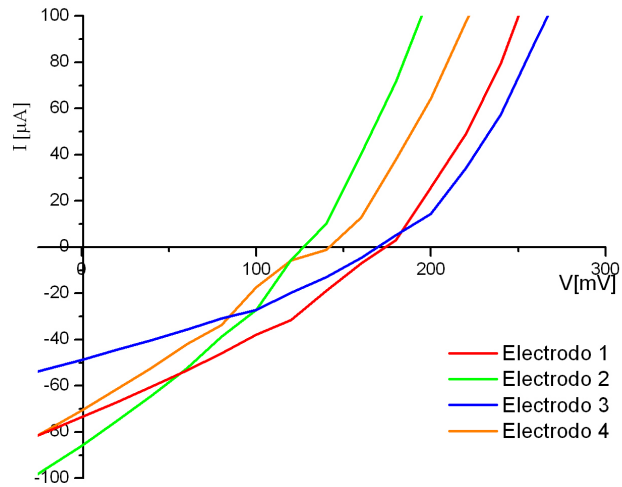


Figura 4.8: Curva I-V de la celda solar TCO/CdS/SnS/Se sometida a un tratamiento térmico de 250 °C, 30 min en el equipo Rapid Thermal Annealing

- Densidad de corriente

Las curvas descritas para la densidad de corriente presentan un comportamiento asimétrico entre sí. En la fig. 4.9 es posible observar que a pesar de que el área del electrodo fue igual para cada celda, las curvas no son uniformes. Por lo que es importante variar el tiempo de tratamiento térmico para las posteriores experimentaciones relacionadas, manteniendo los 250 °C como temperatura máxima.

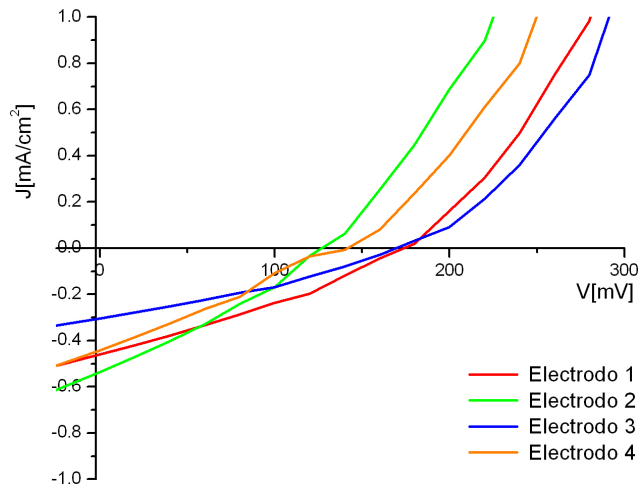


Figura 4.9: Curva I-V de la celda solar TEC15/CdS/SnS/Se sometida a un tratamiento térmico de 250 °C, 30 min en el equipo Rapid Thermal Annealing.

#### 4.3.3 C) TCO/CdS/SnS/Se/SnSe T.T. MTI

En la tabla 4.7 se observa el efecto del tratamiento térmico sobre los parámetros eléctricos de la celda. El  $V_{oc}$  máximo alcanzado es de 301 mV con un  $I_{sc}$  de  $7.22 \times 10^{-2}$  mA además de que el factor de forma muestra una mejora con respecto a los valores reportados en la sección 3.4.

- Tratamiento térmico  $T > 200$  °C en atmósfera de  $N_2$ , 30 Torr, 30 min.

Tabla 4.7: Características de la estructura fotovoltaica TCO/CdS/SnS/-Se/SnSe sometida a un tratamiento térmico de 200 °C, 30 min, 30 Torr; con electrodos de pintura carbón.

Eléctrodo	Área [cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [mV]	$I_{sc}$ [mA]	FF	$J_{sc}$ [ $\frac{mA}{cm^2}$ ]	$\eta$ [%]
1	0.09	258	$4.45 \times 10^{-2}$	0.34	0.49	0.04
2	0.09	65	$5.60 \times 10^{-2}$	0.28	0.62	0.01
3	0.09	262	$3.27 \times 10^{-2}$	0.41	0.36	0.04
4	0.09	301	$7.22 \times 10^{-2}$	0.49	0.80	0.01

- Tratamiento térmico  $T > 150$  °C en atmósfera de  $N_2$ , 30 Torr, 30 min.

Al disminuir la temperatura de horneado a 150 °C, se observó una mayor estabilidad en el FF, de manera que los electrodos mostraron un comportamiento similar entre sí sugiriendo una reducción uniforme de resistencia sobre toda la estructura fotovoltaica. El  $V_{oc}$  promedio obtenido en tal tratamiento es de 273 mV y un  $I_{sc}$  promedio de 4.82 mA. Este resultado muestra que el tratamiento aporta un mayor acople mecánico entre las heterouniones contenidas en la estructura, los parámetros eléctricos correspondientes a cada electrodo se muestran en la tabla 4.8.

Tabla 4.8: Características de la estructura fotovoltaica TCO/CdS/SnS/-Se/SnSe sometida a un tratamiento térmico de 150 °C, 30 min, 30 Torr; con electrodos de pintura carbón.

Eléctrodo	Área [cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [mV]	$I_{sc}$ [mA]	FF	$J_{sc}$ [ $\frac{mA}{cm^2}$ ]	$\eta$ [%]
1	0.09	276	$5.05 \times 10^{-2}$	0.39	0.56	0.06
2	0.12	275	$4.38 \times 10^{-2}$	0.44	0.36	0.01
3	0.09	280	$5.56 \times 10^{-2}$	0.48	0.61	0.08
4	0.12	261	$4.30 \times 10^{-2}$	0.42	0.35	0.04

- Curva I-V

La estabilidad del FF observado en la curva I-V de la fig. 4.10 corresponde a un comportamiento con mayor similitud a el comportamiento ideal de un diodo Schottky. Lo cual podría sugerir una mayor presencia de mecanismos que causan pérdidas menores de portadores de carga fotogenerados y un mayor aprovechamiento de la energía cinética contenida en los electrones.

Resulta conveniente realizar un análisis posterior acerca de la incorporación de distintos materiales en conjunto con diferentes métodos de depósito para los electrodos frontales. De tal forma que sea posible observar el efecto que esto produce sobre los parámetros eléctricos obtenidos en la celda fotovoltaica. Anteriormente, se reportó el incremento de eficiencia para una celda solar de  $\text{CuInS}_2$  en configuración superestrato al utilizar diferentes materiales como electrodos frontales, entre los cuales destacan Al, Cu, Mo, Au y C obteniendo así una eficiencia de 1.96 %, 2.17 %, 2.08 %, 1.87 % y 2.35 % respectivamente [41].

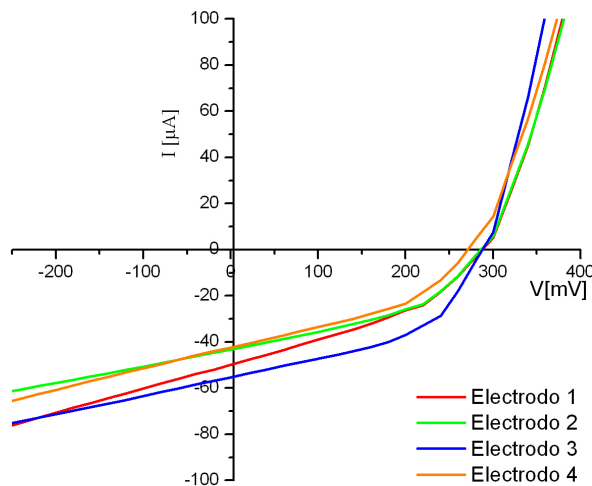


Figura 4.10: Curva I-V de la celda solar TEC15/CdS/SnS/Se/SnSe sometida a un tratamiento térmico de 150 °C, 30 min, 30 Torr.

- Densidad de corriente

La máxima  $J_{sc}$  asociada a la estructura TCO/CdS (80 nm)/SnS(120 nm)/Se(60 nm)/SnSe(100 nm) sometida al tratamiento térmico discutido anteriormente fue de  $0.61 \frac{mA}{cm^2}$  con un  $V_{oc}$  de 280 mV. La fig. 4.11 muestra el comportamiento de  $J_{sc}$  para electrodos con dos áreas distintas ( $0.09 \text{ cm}^2$  y  $0.12 \text{ cm}^2$ ). Es posible observar que existe una ligera pérdida en el FF entre las curvas asociadas a cada electrodo.

La pérdidas en el FF puede ser una posible consecuencia del incremento de la resistencia en serie ( $R_s$ ) contenida en la celda solar. Existen distintos tipos de resistencias que pueden generarse entre las cuales destacan la resistencia volumétrica, la resistencia en la última capa semiconductor, resistencia entre el electrodo y el semiconductor, entre otras. Es claro que la  $R_s$  debe de corresponder a un valor

menor al de  $1 \Omega$  debido a que la máxima potencia transferida no tendría lugar si hubiese una caída de tensión apreciable en  $R_s$ .

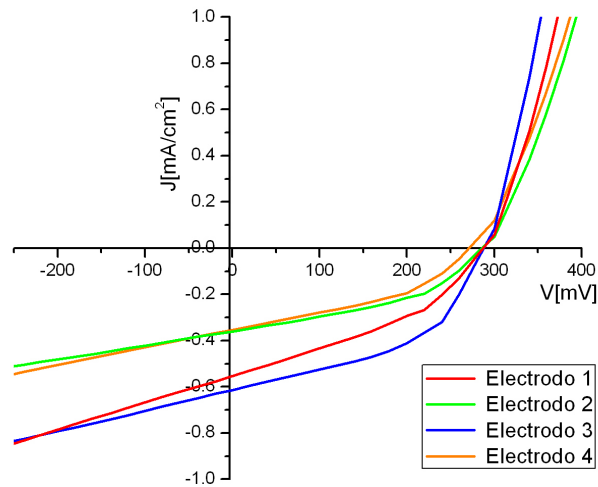


Figura 4.11: Curva J-V de la celda solar TEC15/CdS/SnS/Se/SnSe sometida a un tratamiento térmico de 150 °C, 30 min, 30 Torr.

#### 4.4 CONCLUSIONES

El efecto combinado del tratamiento térmico y la incidencia de luz sobre la superficie de la celda produce una disminución de las barreras de potencial intragranos que se refleja en la disminución de la resistividad de las películas. Lo anterior muestra un aumento de  $J_{sc}$  y mejora en el FF de la estructura fotovoltaica. Sin embargo, el voltaje a circuito abierto se ve afectado lo que sugiere disminuir la temperatura de horneado.

Por otro lado las celdas no presentaron uniformidad en las curvas correspondientes entre electrodos. Lo anterior pudo haber sucedido principalmente porque los electrodos pudieron haber alcanzado un máximo ajuste en el acople mecánico de la unión Se/C para posteriormente presentar pérdidas por defectos intersticiales, además de que la aplicación del electrodo coloidal de plata no favoreció a la recolección de portadores.

Las condiciones de horneado correspondientes a 250 °C y 30 min en el equipo Rapid Thermal Annealing favorecieron notablemente a la estructura fotovoltaica, ya que se observó el aumento de  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  y FF. No obstante, la eficiencia obtenida todavía resulta baja en comparación con los valores actualmente reportados, por lo que se requiere

disminuir los defectos presentes en la estructura para favorecer el acople mecánico de las heterouniones. Además de lo anterior, resulta imprescindible favorecer el FF, por lo que extender el tiempo de tratamiento térmico puede contribuir a la retención de los portadores de carga.

La introducción del SnSe en la estructura aumentó considerablemente el FF lo cual se puede asociar con un aumento de calidad de la celda. Sin embargo, los valores que corresponden a un valor bajo de  $I_{sc}$  pueden atribuirse principalmente a el número de fotones absorbidos, además de la variación de las longitudes de difusión y de la recombinación superficial de los portadores de carga. Una posible estrategia para beneficiar lo anterior es realizar electrodos con menor resistencia. Lo anterior posiblemente produciría un aumento en el  $V_{oc}$  y con ello un mejor FF.

El sometimiento de la estructura a un tratamiento térmico de luz posterior al tratamiento térmico bajo las condiciones de 150 °C, 30 min, 30 Torr, también podría producir ventajas en los parámetros eléctricos de la celda para ambas estructuras.



## TRABAJO FUTURO

---

Con la intención de mejorar la eficiencia obtenida en la celda con estructura TCO/CdS/SnS/Se se proponen las siguientes recomendaciones.

- Disminuir la resistencia eléctrica de la capa de CdS, reduciendo el espesor y sometiéndola a tratamientos térmicos. Lo anterior aumentaría los valores de  $J_{sc}$ .
- Realizar una análisis experimental que involucre la eficiencia de la celda en función del espesor de la capa absorbadora. Lo anterior comprobaría que el  $V_{oc}$  y el  $J_{sc}$  se verían beneficiados con el incremento del espesor del absorbedor.
- Variar las concentraciones de selenosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ) en el depósito químico de Se, analizando así el efecto que produce en el rendimiento de la celda. También resultaría conveniente el depósito de Se sobre el SnS a través de otro métodos, como por ejemplo la evaporación térmica.
- Realizar el análisis teórico en SCAPS-1D, variando las  $r_s$  de los electrodos y del CdS, además de evaluar por métodos experimentales los parámetros característicos de la capa absorbadora. Esto permitiría obtener un resultado más realista del alcance de la celda.
- Desarrollar una investigación acerca del desempeño de los materiales empleados como electrodos de tal forma que se logre reducir la barrera de contacto. Lo anterior puede realizarse a partir de la reducción del espesor del contacto, la elaboración de la pasta de grafito con diferentes cantidades de solvente, etc.
- Continuar con la optimización de las condiciones de horneado para obtener soluciones sólidas de Sn-S-Se con diferentes espesores.





## APÉNDICES

---

### A.1 APLICACIONES DEL EFECTO FOTOVOLTAICO

El efecto fotovoltaico es el principio fundamental de las celdas solares. Se requiere de una cantidad determinada de celdas solares para poder realizar una función. Para lograr lo anterior, las celdas pueden ir conectadas en serie o en paralelo, de tal manera que se forme un módulo con una determinada capacidad. A su vez los módulos también son conectados en serie o paralelo formando un arreglo fotovoltaico capaz de suministrar una determinada cantidad de energía eléctrica.

Los sistemas fotovoltaicos pueden ser clasificados como autónomos o conectados a la red eléctrica. En el primero la energía eléctrica acumulada se almacena en un banco de baterías, generalmente este tipo de sistemas suele ser utilizado en zonas rurales o en sistemas donde se requiere una baja capacidad, como por ejemplo encender una lámpara, energizar una bomba de agua, etc. En el segundo la energía que es generada por los módulos fotovoltaicos es suministrada a la red de distribución eléctrica, lo cual evita el costo del banco de baterías. No obstante, requiere de un permiso para poder ser instalado según la resolución No. RES/085/2007 de la Secretaría de Energía (México) (SENER).

Ambos sistemas tienen aplicaciones en múltiples áreas, éstas dependen de una determinada capacidad de instalación fotovoltaica, de las dimensiones del terreno disponible para la instalación, de la radiación promedio diaria de la zona en donde se planea desarrollar, etc. Entre las aplicaciones que más destacan se encuentran las siguientes:

- Sistema eléctrico para una zona rural.

Instalaciones generalmente autónomas de baja capacidad requeridas para lugares de difícil acceso, implementadas en lámparas, abastecimiento eléctrico de viviendas o albergues, bombeo de agua, etc.

- Sistema eléctrico para una zona urbana.

Las instalaciones de este tipo comúnmente son interconectadas a la red debido a que su principal uso es el alumbrado público, además del abastecimiento de energía eléctrica de grandes instalaciones como hospitales, escuelas y edificios.

- Sistema eléctrico para una zona doméstica

En este tipo de clasificación entran los sistemas de mediana capacidad, de tal manera que la energía suministrada sea la suficiente como para abastecer comunidades y/o viviendas unifamiliares, además de microempresas a nivel local.

- Telecomunicaciones terrestres

Instalaciones fotovoltaicas que suministran la energía eléctrica para interconectar los sistemas de comunicación, entre los cuales se encuentran la comunicación terrestre (telefonía móvil y local), la comunicación marítima, la comunicación aérea, los transmisores de radio y los receptores de televisión.

- Telecomunicaciones espaciales

Los satélites utilizados para comunicaciones requieren de suministro eléctrico para su función, por lo que los módulos fotovoltaicos son aplicados para tal función. Sin embargo, las características de los módulos utilizados en el área terrestre son distintos a los utilizados en el área espacial debido a la radiación directa que incide sobre su superficie.

- Seguridad y señalización

Son dispositivos de baja potencia que se requieren en condiciones de seguridad y señalización en instalaciones, entre los dispositivos más usados se encuentran las alarmas, la señalización por LEDS, los semáforos, faros, etc.

## A.2 MERCADO ACTUAL EN EL MUNDO

En la actualidad, el mercado de las energías renovables ha incrementado debido a los bajos costos que han alcanzado, de tal manera que la factibilidad de reducir los impactos producidos por el consumo eléctrico en exceso es viable a partir de las tres fuentes de energías renovables: hidráulica, eólica y solar fotovoltaica.

En general, la intervención de energías renovables a nivel mundial ha generado un ímpetu significativo, desarrollando así nuevas infraestructuras diseñadas para su incorporación.

En la tabla A.1 se muestra el incremento de capacidad energética a nivel mundial correspondiente a las energías renovables. En el 2014 la energía solar fotovoltaica solo contaba con 177 GW de capacidad energética instalada. Sin embargo, para el 2015 la cifra aumentó a 227 GW, de tal manera que el mercado de la energía solar fotovoltaica

aumentó el 25%, es decir que su capacidad incrementó 10 veces con respecto a la última década.

Tabla A.1: Capacidad energética por fuentes renovables en GW a nivel mundial en el 2014 y 2015 [44].

Capacidad mundial por energías renovables		
Sector energético	2014	2015
Capacidad por energías renovables total	1071	1849
Capacidad por energía hidráulica	1036	1064
Capacidad por bioenergía	101	106
Capacidad por energía geotérmica	12.9	13.2
Capacidad por energía solar FV	177	227
Energía solar térmica de concentración	4.3	4.8
Capacidad por energía eólica	370	433

La Unión Española Fotovoltaica (España) (UNEF) reporta que para el 2015 el mercado fotovoltaico se centralizaba principalmente en países europeos y asiáticos. Es decir, que Reino Unido contaba con 3.5 GW, Alemania con 1.5 GW y Francia con 0.9 GW. Por otro lado, China contaba con 12.5 GW de capacidad instalada mientras que en Japón se encontraban 11 GW instalados [45]. A lo anterior, la incorporación del mercado fotovoltaico favoreció la industria, debido a la creación de nuevas empresas principalmente en América Latina, el Medio Oriente y la India.

La energía solar fotovoltaica ha experimentado un amplio crecimiento con respecto a la potencia instalada, costos y eficiencia energética, por lo que en su contexto actual se espera un continuo crecimiento en el mercado.

### A.3 MERCADO ACTUAL EN MÉXICO

En México la producción de energía fotovoltaica ha ido aumentando gracias a la incorporación de fuentes de energía alternas que contribuyen. En el 2015, hubo un incremento de producción de 2.3% con respecto a la producción en el 2014, ascendiendo a 1,117.26 PJ. Esto es posible debido a la integración de centrales eléctricas públicas, centrales de productores privados y públicos de energía que cuentan con un permiso otorgado por la Comisión Reguladora de Energía (México) (CRE) [46], dentro de los cuales se encuentran los sistemas FV autónomas e interconectados.

La tabla A.2 muestra la producción de energía eléctrica por fuentes de energía renovable. En particular la energía solar (solar FV y solar

por concentración) aumentó un 16.26 % con respecto a la producción en el 2014.

Tabla A.2: Producción de energía por fuentes renovables en PJ a nivel nacional [46].

Producción nacional por energías renovables		
Sector energético	2014	2015
Producción de energía renovable total	666.97	649.09
Producción de energía hidráulica	140.01	111.21
Producción de energía geotérmica	129.88	134.53
Producción de energía solar	8.73	10.15
Producción de energía eólica	23.13	31.48
Producción de energía por biogás	1.93	1.87
Producción de bioenergía	363.28	252.84

En el 2015 México contaba con 9 centrales de energía solar FV distribuidas a lo largo de la república mexicana. Su producción equivalía a un 56 MW de capacidad instalada y a una generación de 78 GWh de energía eléctrica.

Según lo que reporta la prospectiva de energías renovables 2016-2030, la energía solar FV adquirió un amplio mercado a partir de la segunda subasta eléctrica, tras ganar el 54 % del total requerido (4,836.6 GWh). Por lo que se espera que al finalizar el 2019, sean adicionados 5,400 MW de capacidad instalada, es decir 20 veces más de la capacidad actual.

La International Energy Agency (IEA) espera que los costos de generación eólica terrestre disminuyan 15 % en promedio para el 2021, mientras que los costos de energía solar fotovoltaica se prevé que disminuyan en 25 % [47]. Lo que le permitirá a México exportar energía primaria derivada de la energía solar fotovoltaica.

Actualmente en México se desarrolla investigación basada en fundamentos teóricos de energía solar fotovoltaica, capaz de ser incorporada como nuevas alternativas. Los organismos encargados de gestionar los proyectos relacionados son la Asociación Nacional de Energía Solar (México) (ANES) y el Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (México) (CeMIE–Sol).

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] Y. Gurevich, M. Meléndez-Lira. (2013) *Fenómenos de contacto y sus aplicaciones en celdas solares* 9-15 Fondo del Cultura Económica (México). 1
- [2] M. Fernández-Barrera (2010) *Energía Solar: Electricidad Fotovoltaica* Editorial Liber Factory. 2, 3
- [3] A. Ferrer-Soria, E. Ros-Martínez (2005) *Física de partículas y de astropartículas* Universitat de València. 3
- [4] P. V. Education (2018) Polarización en uniones p n. Consultado: 16 abril 2018.  
URL <http://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/polarizacion-en-unionen-pn> 3
- [5] D. Abou-Ras, T. Kirchartz, U. Rau, J. Wiley (2011) *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells* volume 1 Wiley-VCH. 8
- [6] (2014) Solar cells in superstrate configuration. Consultado: 16 abril 2018.  
URL <http://www.superstrate.net/pv/superstrate.html> 8
- [7] A. D. G. Pérez-Santiago, Y. Gochi-Ponce, F. Paraguay-Delgado (2013) Caracterización de películas delgadas de SnO<sub>2</sub> obtenidas sobre vidrio por aspersión pirolítica intermitente para celdas solares tipo Grätzel *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materia* 26(2). 9
- [8] T. Minami (2005) Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes *Semiconductor Science and Technology* 20(4). 9
- [9] W. A. Vallejo-Lozada (2012) Síntesis de capas buffer para celdas solares de película delgada *Revista Elementos* 2(1). 10, 62
- [10] R. H. Bube. (1998) *Series on Properties of Semiconductor Materials* volume 1 Imperial College Press (London). 10
- [11] J. A. Andrade-Arvizu, M. Courel-Piedrahita, O. Vigil-Galán (2015) SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years. Consultado: 16 abril 2018. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 26(7) 4541–4556.  
URL <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-015-3050-z> 10, 11

- [12] A. R. García-Angelmo, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2014) Evolution of crystalline structure in SnS thin films prepared by *Solid State Sciences* 30(26). 11
- [13] N. Sato, M. Ichimura, E. Arai, Y. Yamazaki (2005) Characterization of electrical properties and photosensitivity of SnS thin films prepared by the electrochemical deposition method *Solar Energy Materials and Solar Cells* 85(153). 11
- [14] M. T. S. Nair, A. R. García-Angelmo, M. R. Aragón-Silva, E. Barrios-Salgado, J. Campos, P. K. Nair (2011) Chemically deposited tin chalcogenides as absorbers in thin film solar cells *Chalcogenides* 41(4) 177–183. 11
- [15] P. Sinsersuksakul, L. Sun, S. W. Lee, H. H. Park, S. B. Kim, C. Yang, R. G. Gordon (2014) Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells *Adv. Energy Mater* 4(1400496). 11
- [16] C. Zhang (2014) Two-dimensional tin selenide nanostructures for flexible all-solid-state supercapacitors *ACS Nano* 8(4). 11
- [17] U. Northwestern (2014) Surprising material could play huge role in saving energy: Tin selenide is best at converting waste heat to electricity.  
URL <https://www.sciencedaily.com/releases/2014/04/140417124519.htm> 12
- [18] W. Albers, C. Haas (1960) The preparation and the electrical and optical properties of SnS crystals *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 15 306–310. 12
- [19] E. P. Mukhokosi, S. B. Krupanidhi (2017) Band gap engineering of hexagonal SnS<sub>2</sub> nanostructured thin films for infra-red photo-detection *Scientific Reports* 7(15215). 12
- [20] N. R. Mathews (2012) Electrodeposited tin selenide thin films for photovoltaic applications *Solar Energy* 86(1010-1016). 12
- [21] E. Barrios-Salgado, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2014) Chemically deposited SnSe thin films: Thermal stability and solar cell application *Journal of Solid State Science and Technology* 3(8). 12, 22, 35
- [22] P. K. Nair, E. Barrios-Salgado, M. T. S. Nair (2016) Cubic-structured tin selenide thin film as a novel solar cell absorber *Physica Status Solidi* 8(213). 12, 28
- [23] FILMETRICS (2012) Thin-film measurement. Consultado: 16 abril 2018.  
URL <http://www.che.ufl.edu/unit-ops-lab/experiments/SC/Filmetrics-Tutorial.pdf> 12

- [24] (2016) Evaporación térmica en vacío. Consultado: 16 abril 2018.  
URL <http://www.icmm.csic.es/fis/espa/evaporacion.html>  
13
- [25] A. Jiménez-González (2015) Técnica de depósito químico sol-gel. Consultado: 16 abril 2018.  
URL <http://www.cie.unam.mx/lifycs/ITaller2011/Sesiones/9Marzo-Characterizacion-y-Materiales/Sesion6-Sintesis-de-MaterialesII/> 14
- [26] D. Avellaneda, G. Delgado, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2007) Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells *Thin Solid Films* 515 5771–5776. 18, 21
- [27] K. Bindu, M. T. S. Nair, P. K. Nair. (2006) Chemically deposited Se thin films and their use as a planar source of selenium for the formation of metal selenide layer *Journal of The Electrochemical Society*. 153(7). 19
- [28] R. Kikuchi (1967) Theory of nucleation and growth of a thin film. ii. application of the path-probability method *The Journal of Chemical Physics* 47(1653). 19
- [29] L. Prat-Viñas, J. Calderer (2010) *Dispositivos electrónicos y fotónicos: fundamentos* volume 1 Ediciones Universidad Politècnica de Catalunya. 26
- [30] R. Schlaf, C. Pettenkofer, W. Jaegermann (1999) Band lineup of a SnS<sub>2</sub>/SnSe<sub>2</sub>/SnS<sub>2</sub> semiconductor quantum well structure prepared by van der waals epitaxy *Journal of Applied Physics* 85(6550). 29
- [31] B. D. Vriezicke, S. Patel, B. E. Davis, D. P. Birnie (2015) Evaluation of the tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system *Phys. Status Solidi* 8(252) 1700–1710. 35
- [32] S. Benabbas, Z. Rouabah, H. Heriche, N. Chelali (2016) A numerical study of high efficiency ultra-thin CdS/ CIGS solar cells *African Journal of Science, Technology, Innovation and Development* 8(4) 340–342. 46
- [33] A. Verma, P. Asthana (2014) Modeling of thin film solar photovoltaic based on ZnO / SnS oxide - absorber substrate configuration *Journal of Engineering Research and Applications*. 4(12-18). 46
- [34] M. Mostefaoui, H. Mazari, S. Khelifi, A. Bouraiou, R. Daboua (2015) Simulation of high efficiency CIGS solar cells with SCAPS-1D software *Energy Procedia* 74(736-744). 46



- [35] W. J. Yang, Z. Q. Ma, X. Tang, C. B. Feng, W. G. Zhao, P. P. Shi (2008) Internal quantum efficiency for solar cells *Solar Energy* 2(82). 51
- [36] C. Vargas-Hernández (2005) *Interacciones fotónicas en películas semiconductoras y su caracterización* Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. 53
- [37] D. of Commerce National Bureau of Standards (1982) *Laser Induced Damage in Optical Materials: 1982* American Society for Testing and Materials. 54
- [38] J. Nelson (2003) *The Physics of Solar Cells (Properties of Semiconductor Materials)* Imperial College Press. 57
- [39] A. R. Garcia-Angelmo, R. Romano-Trujillo, J. Campos, O. Gomez-Daza, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2015) Thin film solar cell of SnS absorber with cubic crystalline structure *Physica Status Solidi* 212(10). 59
- [40] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro, E. A. Meyers (1994) Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction. *Journal of Crystal Growth* 75(3) 1557–1564. 62
- [41] D. C. Nguyen, K. Takehara, T. Ryo, S. Ito. (2011) Back contact materials for superstrate CuInS<sub>2</sub> solar cells. *SciVerse ScienceDirect* 10 49–54. 65, 75
- [42] O. Vigil-Galván, G. Santana-Rodríguez, J. Vidal-Larramendi, G. Contreras-Puente, R. Mendoza-Perez, M. Hernández-Bojórquez, A. Morales-Acevedo (2003) Influencia del tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> sobre las características finales de las celdas solares CdS/CdTe<sub>2</sub> procesadas por transporte de vapor en espacio cercano *Revista Mexicana de Física* 50(4). 65
- [43] A. Morales-Acevedo. (1996) Límites para la máxima eficiencia de celdas solares de silicio: efectos debidos a la generación auger y a niveles profundos *Revista Mexicana de Física* 42(3). 69
- [44] REN21 (2016) Energías Renovables 2016 - Reporte de la situación mundial. Consultado: 16 abril 2018.  
URL <http://www.ren21.net/status-of-renewables/global-status-report-xxi>, 83
- [45] UNEF (2016) El tiempo de la energía solar fotovoltaica. Reporte de la situación mundial. Consultado: 16 abril 2018.  
URL [https://unef.es/wp-content/uploads/dlm\\_uploads/2016/08/Informe-Anual-UNEF-2016-El-tiempo-de-la-energia-solar-fotovoltaica.pdf](https://unef.es/wp-content/uploads/dlm_uploads/2016/08/Informe-Anual-UNEF-2016-El-tiempo-de-la-energia-solar-fotovoltaica.pdf) 83

- [46] SENER (2016) Prospectiva de energías renovables 2016-2030.  
Consultado: 16 abril 2018.  
URL [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/177622/Prospectiva\\_de\\_Energ\\_as\\_Renovables\\_2016-2030.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/177622/Prospectiva_de_Energ_as_Renovables_2016-2030.pdf)  
xxi, 83, 84
- [47] IEA (2017) Renewables 2017.  
URL <https://www.iea.org/publications/renewables2017/> 84