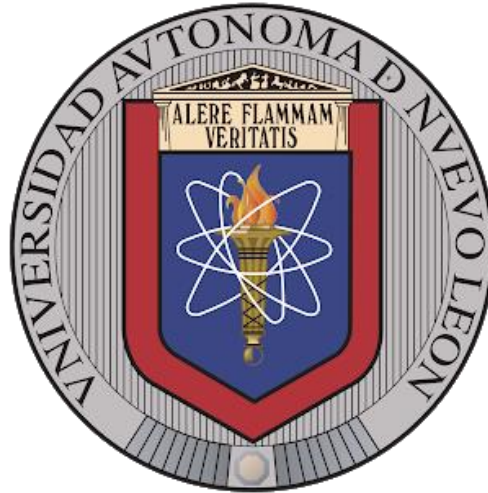


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**“DESARROLLO DE PELÍCULAS DELGADAS DE SULFO SELENURO
DE ANTIMONIO USANDO NANOCOLOIDES DE SELENIO PARA
APLICACIONES FOTOVOLTAICAS”**

POR

DIANA MARÍA BORUNDA CORRAL

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN
EN MATERIALES**

JULIO 2023

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“DESARROLLO DE PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO SELENIURO
DE ANTIMONIO USANDO NANOCOLOIDES DE SELENIO PARA
APLICACIONES FOTOVOLTAICAS”**

POR

DIANA MARÍA BORUNDA CORRAL

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN
MATERIALES**

JULIO 2023

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis "Desarrollo de películas delgadas de sulfuro de selenio de antimonio usando nanocloides de selenio para aplicaciones fotovoltaicas", realizada por el estudiante Diana María Borunda Corral, con número de matrícula 2081670, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis


Dra. Bindu Krishnan
Director

Dr. David Avellaneda Avellaneda
Revisor

Dr. Josué Amilcar Aguilar Martínez
Revisor

Dra. María Isabel Mendivil Palma
Revisor

Vo.Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 557546

Acta Núm. 4208

Ciudad Universitaria, a 07 de agosto del 2023.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), en específico a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, por la oportunidad que me dieron de recibirme en esta casa de estudios para el uso de las instalaciones, de los maestros que me educaron y por permitirme cumplir mis sueños.

A Conacyt, México, por financiarme mis estudios por beca de maestría y la oportunidad de independizarme, cumpliendo así mis metas y sueños.

Al Dr. Azael Martínez por su paciencia y perseverancia al ayudarnos en época de pandemia.

To Dr. Bindu Krishnan, since I saw you in the university page, I knew... I knew you were going to change my life and you have. I'll always be thankful to you for believing in me. Giving me the chance of being here, has taught me so much, not only for the field but also, for life. You've given me the impulse I've always wanted.

To Dr. Sadasivan Shaji, the first time I saw you (You wouldn't remember) I was afraid of you. I was afraid of not being as good as you would want me to be. But I've learned that you too are learning, you're always learning... You taught me that. You taught me, the best lesson in life. That is, to never stop learning.

Al Dr. David Avellaneda, ningún maestro me había hecho cuestionarme el comportamiento de una ecuación matemática en la vida real. Usted y la ecuación de Schrödinger se irán conmigo por el resto de la vida.

A mi papá... Siempre has tenido razón, no cualquiera se dedica a la ciencia... Sólo los locos nos dedicamos a eso. Gracias por enamorarme de la ciencia, por enseñarme a ser una buena persona, por tu apoyo incondicional y por tu eterno amor.

A mi mamá... Nunca ha sido fácil, pero me has enseñado el valor de la perseverancia, de la resiliencia y de la disciplina. Nunca me has soltado de la mano y me has apoyado incluso cuando yo no creo en mí misma. Soy fruto de tu vientre y parte de ti, te llevaré a todos lados conmigo porque negarte es negarme a mí misma. Gracias por amarme incluso cuando yo no lo hacía.

A mis compañeros del grupo de investigación, en especial a Katia, Albert, Akshana y Aiswarya. Su apoyo, sus enseñanzas y su cariño, los llevo toda la vida conmigo.

A la próximamente también M.C. Anna Catalina Salinas, si no hubiera coincidido contigo en esta etapa de mi vida, yo definitivamente no sería la persona que soy ahorita.

A la M.C. Samantha Espinoza, gracias por tu constante apoyo y cariño, te convertiste en mi hermana.

Al M.C. Alejandro Camacho, gracias por los boletos del Pal Norte y por siempre haber estado presente.

Este nuevo logro se lo quiero dedicar principalmente a Dios, al Universo, a la vida por darme la maravillosa oportunidad de crecer como persona y como profesionalista.

CONTENIDO

Resumen.....	1
Abstract	15
1. Planteamiento de investigación: materiales emergentes absorbedores para celdas solares de película delgada.....	17
1.1. Introducción	17
1.2. Dispositivo fotovoltaica.....	19
1.2.1. Celda solar y sus componentes	21
1.3. Celdas solares de película delgada	22
1.4. Materiales absorbentes emergentes	25
1.4.1. Sulfuro de antimonio Sb ₂ S ₃	26
1.4.2. Seleniuro de antimonio Sb ₂ Se ₃	26
1.5. Estatus y problemáticas actuales.....	27
1.6. Hipótesis	29
1.7. Justificación.....	29
1.8. Objetivo general.....	30
1.9. Objetivos específicos	30
2. Fundamentos de técnicas de depósito y de caracterización.....	31
2.1. Introducción	31
2.2. Películas delgadas y sus técnicas de depósito	31
2.2.1. Baño químico	32
2.2.2. Recubrimiento por centrifugación.....	35
2.3. Técnicas de caracterización.....	37
2.3.1. Difracción de rayos X (XRD)	37
2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	41
2.3.3. Conductividad	45
2.3.4. Fotoconductividad	49
2.3.5. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).....	50
3. Experimental (Síntesis y caracterización de películas delgadas de sulfo seleniuro de antimonio)	53
3.1. Introducción.....	53
3.2. Preparación de películas delgadas Sb ₂ (Se, S) _{3-x}	54
3.2.1. Preparación de películas delgadas Sb ₂ S ₃	55
3.2.2. Preparación de nano coloides de Se.....	56

3.2.3. Selenización	60
3.2.4. Calentamiento	63
4. Resultados y discusiones	65
4.1. Estructura.....	65
4.2. Morfología	69
4.3. Propiedades ópticas (UV-Visible	72
4.4. Propiedades eléctricas (foto respuesta	75
4.5. Estructura fotovoltaica	77
5. Conclusión	80
6. Bibliografía	82

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Fig. 1.2.1.</i> Esquema de corriente, potencia y voltaje de una celda solar.....	18
<i>Fig. 1.5.1.</i> Representación gráfica de la estructura de una celda solar de película delgada de CdTe.....	22
<i>Fig. 1.5.2.</i> Representación gráfica de la estructura de una celda solar de película delgada de CIGS.....	22
<i>Fig. 1.5.2 A y B.</i> Presenta la estructura cristalina del Sb ₂ S ₃ con permiso Elsevier....	26
<i>Fig. 2.2.1.1.</i> Esquema del CdS y su mecanismo ion por ion: A) Los iones en disolución de Cd y S son adheridos al sustrato. B) Durante el proceso de nucleación de iones, la nucleación de CdS es permitida. C) Por absorción los iones se adhieren a los centros de nucleación permitiendo el crecimiento. D) El crecimiento de CdS procede, y estos son adheridos por medio de las fuerzas de Vander Waals.....	32
<i>Fig. 2.2.1.2.</i> Esquema de agrupación de hidróxido para el CdS: A) Generándose difusión de las partículas coloidales de hidróxido hacia el sustrato, siendo adheridos, B) Se reaccionan con los iones de S. Esta reacción es el resultado del intercambio de hidróxidos por sulfuros, se inicia en la superficie y avanza hacia dentro, C) La reacción puede realizarse sobre la superficie del coloide absorbido y dentro de la solución en forma de dispersión. Puede continuar hasta que la mayoría de los hidróxidos se convertidos en sulfuros, D) Las partículas primarias de CdS podrían ser adheridas a otras formando agregados de películas, E) Las partículas cuales no fueron absorbidas pueden ser agregadas y ser precipitados fuera de la solución.....	33
<i>Fig. 2.2.1.3.</i> Esquema de descomposición de los complejos para el CdS: El complejo (Cd-S-L, donde un ligante es L o parte de las que forman al S) Es descompuesto en CdS en el sustrato (posiblemente catalizado por el sustrato) y, en menor grado, en la solución homogénea (A, B). Los núcleos de CdS que son formados, crecen por medio de absorción y descomposición de más especies complejas, C) Hasta que un cristal agregado forma películas, D) De manera parecida como los dos procesos similares.....	34
<i>Fig. 2.2.2.1.</i> Esquema del mecanismo de deposición por centrifugado. a) La solución de un material es depositado en la superficie de un sustrato plano. b y c) Rotación del sustrato aplicando una fuerza centrífuga en la solución dispersándola sobre la superficie. d) Se forma una película delgada salida del solvente por medio de	

evaporación mientras que el sustrato rota a una velocidad constante.....	35
<i>Fig. 2.3.1.1.</i> Condición geométrica de difracción de los planos interplanares.....	37
<i>Fig. 2.3.1.2.</i> Conos de difracción en transmisión y reflexión ocurriendo en un material policristalino.....	38
<i>Fig. 2.3.1.3.</i> Pico de difracción y contenido de información que puede ser extraída....	39
<i>Fig. 2.3.2.1.</i> Pistola de electrones.....	41
<i>Fig. 2.3.2.2.</i> Lentes electromagnéticas.....	42
<i>Fig. 2.3.2.3.</i> Detector de electrones.....	42
<i>Fig. 2.3.2.4.</i> Componentes del SEM.....	42
<i>Fig. 2.3.2.5.</i> Esquema del SEM.....	43
<i>Fig. 2.3.2.6.</i> SEM HITACHI SU8020 ubicado en la FIME, UANL.....	43
<i>Fig. 2.3.3.1</i> Representación de la inversa de la pendiente de voltaje vs corriente obteniendo resistencia	45
<i>Fig. 2.3.3.2.</i> Esquema representativo de la figura izquierda de la sonda de 2 puntos y de la figura derecha una sonda de arreglo colinear de 4 puntos con un espacio equidistante.....	48
<i>Fig. 2.3.3.3.</i> Esquema representativo de un ejemplo de dos configuraciones para medir la fotoconductividad utilizando un láser He-Ne	49
<i>Fig. 3.1.1.</i> Diagrama de proceso de formación del calcogenuro ternario $Sb_2(S,Se)_3$	52
<i>Fig. 3.2.1.1.</i> Imagen del lado izquierdo, muestra la película delgada de Sb_2S_3 . Imagen del lado derecho, muestra la inmersión de los sustratos en solución dentro del baño químico a $25^\circ C$	55
<i>Fig. 3.2.2.1.</i> Imagen de la solución de Se después de 10 minutos en el ultrasónico....	56
<i>Fig. 3.2.2.2.</i> Gráfica de absorbancia minuto de irradiación láser en agua destilada.....	57
<i>Fig. 3.2.2.3.</i> Gráfica de absorbancia comparativa de los diferentes solventes utilizados.....	57
<i>Fig. 3.2.2.4.</i> Imagen representativa de los nano coloides de selenio después de 10 minutos de irradiación láser.....	58

<i>Fig. 3.2.2.4.</i> Imagen representativa de los nano coloides de Se en alcohol isopropílico después de 10 minutos de irradiación láser	58
<i>Fig. 3.2.3.1.</i> Imagen representativa de la deposición por goteo de los nano coloides de selenio sobre una placa caliente.....	59
<i>Fig. 3.2.3.2.</i> Imagen representativa de la deposición de los nano coloides de selenio y evaporación a temperatura ambiente.....	61
<i>Fig. 3.2.3.3.</i> Imagen representativa de la película Sb ₂ S ₃ posicionada en el equipo antes de ser depositada con los nano coloides.....	63
<i>Fig. 3.2.4.1.</i> Horno convencional al vacío marca T-M VACUUM Products Inc, con el modelo V/IG-803-14.....	63
<i>Fig. 3.2.4.2.</i> Imagen representativa de la película delgada de Sb ₂ (S,Se) _{3-x} de lado izquierdo y con un tratamiento térmico de 350°C y de lado derecho de 375°C.....	64
<i>Fig. 4.1.1.</i> Gráfica representativa de la difracción de rayos X de los compuestos de Sb ₂ S ₃ y de Sb ₂ (S,Se) ₃ a 350°C.....	66
<i>Fig. 4.1.2.</i> Gráfica representativa de la difracción de rayos X de los compuestos de Sb ₂ S ₃ y de Sb ₂ (S,Se) ₃ a 375°C.....	66
<i>Fig. 4.1.3.</i> Gráfica representativa de la difracción de rayos X de los compuestos de Sb ₂ S ₃ y de Sb ₂ (S,Se) ₃ de los investigadores de Jiang C, et al.....	68
<i>Fig. 4.2.1.</i> Imágenes SEM de las muestras de Sb ₂ S ₃ y Sb ₂ (S,Se) ₃ a 350°C.....	69
<i>Fig. 4.2.2.</i> Imágenes SEM de las muestras de Sb ₂ S ₃ y Sb ₂ (S,Se) ₃ a 375°C.....	69
<i>Fig. 4.2.3.</i> Imágenes SEM de las muestras de Sb ₂ (S,Se) _{3-x} en FTO a 350°C y a 375°C.....	70
<i>Fig. 4.3.1.</i> Gráfica de representación de la reflectancia y transmitancia del Sb ₂ S ₃ a 350°C.....	71
<i>Fig. 4.3.2.</i> Gráfica de representación de la reflectancia y transmitancia del Sb ₂ (S,Se) _{3-x} a 350°C.....	71
<i>Fig. 4.3.3.</i> Gráfica de representación de la reflectancia y transmitancia del Sb ₂ (S,Se) _{3-x} a 375°C.....	71
<i>Fig. 4.3.4.</i> Gráfica de la brecha de energía del Sb ₂ S ₃ a 350°C con un E _g =1.55 eV.....	72

<i>Fig. 4.3.5.</i> Gráfica de la brecha de energía del $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_{3-x}$ a 350°C con un $E_g=1.49$ eV.....	72
<i>Fig. 4.3.6.</i> Gráfica de la brecha de energía del $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_{3-x}$ a 375°C con un $E_g=1.54$ eV.....	74
<i>Fig. 4.3.7.</i> Gráfica de conductividad eléctrica obtenido del análisis de foto respuesta de la película de Sb_2S_3 a 350°C y 375°C	75
<i>Fig. 4.3.8.</i> Gráfica de conductividad eléctrica obtenido del análisis de foto respuesta de la película de $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ a 350°C y 375°C	75
<i>Fig. 4.5.1.</i> Representación esquemática de la estructura fotovoltaica.....	77
<i>Fig. 4.5.2.</i> Curva J-V de la estructura fotovoltaica vidrio/FTO/CdS/ Sb_2S_3 /C/Ag a 375°C	78
<i>Fig. 4.5.3.</i> Curva J-V de la estructura fotovoltaica vidrio/FTO/CdS/ $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_{3-x}$ /C/Ag a 375°C	78
<i>Fig. 4.5.3.</i> Imágenes representativas de la estructura siendo iluminada.....	79

ÍNDICE DE ECUACIONES

<i>Ec. 1.2.1</i> Ecuación para el cálculo de la eficiencia de conversión	18
<i>Ec. 2.3.1.1</i> Principio de difracción de los rayos X	37
<i>Ec. 2.3.1.2.</i> Suma de las intensidades difractadas	38
<i>Ec. 2.3.3.1.</i> Ley de Ohm	44
<i>Ec. 2.3.3.2.</i> Relación entre la conductividad de un semiconductor intrínseco y temperatura absoluta	44
<i>Ec. 2.3.3.3.</i> Relación entre la resistividad con la resistencia	45
<i>Ec. 2.3.3.4.</i> Área transversal	46
<i>Ec. 2.3.3.5.</i> Resistividad	46
<i>Ec. 2.3.3.6.</i> Conductividad	47
<i>Ec. 2.3.3.7.</i> Técnica del método de 4 puntos para resistividad	48
<i>Ec. 2.3.5.1.</i> Transmitancia Ley de Beer-Lambert	49
<i>Ec. 2.3.5.2.</i> Relación entre el coeficiente de absorción, transmitancia y espesor	50
<i>Ec. 2.3.5.3.</i> Relación entre transmitancia y absorbancia en muestras no reflectivas ...	50
<i>Ec. 2.3.5.4.</i> Relación entre transmitancia y absorbancia en muestras reflectivas	50

<i>Ec. 2.3.5.5. Relación entre absorbancia y transmitancia, si la reflectancia es igual en superficies posterior y frontal</i>	51
<i>Ec. 4.1.1. Ecuación de Scherrer</i>	67
<i>Ec. 4.3.1. Ecuación para el cálculo de coeficiente</i>	73
<i>Ec. 4.4.1. Gráficos de conductividad eléctrica del Sb_2S_3 a 350°C y 375°C</i>	71
<i>Ec. 4.4.2 Gráficos de conductividad eléctrica del $Sb_2(S,Se)_3$ a 350°C y 375°C</i>	72

Resumen

Las celdas solares de película delgada son la segunda generación de celdas solares que se encargan de trabajar con dispositivos usando películas de tamaños muy pequeños (nm, μm) cuáles buscan sustituir las energías de combustibles fósiles que se usan en la actualidad, sin embargo, las investigaciones recientes buscan aumentar el porcentaje de conversión solar a energía eléctrica. El presente trabajo de investigación, se enfoca en la preparación y caracterización de películas delgadas de sulfuro seleniuro de antimonio $Sb_2(S, Se)_3$ para aplicaciones de estructuras fotovoltaicas. Es un material poco estudiado y por lo mismo es de interés la variación del proceso de selenización para obtener un material con propiedades optoelectrónicas ajustables y también mejorar en las propiedades de la celda obtenida.

La metodología utilizada fue depósito por baño químico de sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) sobre la cual se depositan los nano coloides de seleniuro sintetizados por medio de irradiación láser de polvo de selenio y posteriormente tratamiento térmico

La síntesis de los nano coloides de selenio fue llevada a cabo variando las cantidades de polvo de selenio, diferentes solventes y tiempos de irradiación de láser, para obtener nano coloides estables. Los nano coloides se caracterizaron por diferentes técnicas de caracterización, tales como absorbancia óptica, microscopia electrónica de transmisión y microscopía electrónica de barrido.

Los nano coloides de seleniuro obtenidos se depositaron sobre una película de Sb_2S_3 obtenido por baño químico usando solución de cloruro de antimonio y tiosulfato de sodio; posteriormente se sometió a un tratamiento térmico en vacío a diferentes temperaturas. Obteniendo como resultados comparativos, para el Sb_2S_3 a 350°C una brecha de energía de $E_g = 1.55$ eV, mientras que para el $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$, una brecha de energía de $E_g = 1.49$ eV a 350°C y a 375°C , una $E_g = 1.54$ eV. Así mismo, se obtuvieron las conductividades de ambas películas a 350°C y a 375°C , para el Sb_2S_3 de $\sigma = 3.3 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^{-1}$ y $\sigma = 1.6 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^{-1}$. Mientras que para el $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ a las mismas temperaturas, se obtuvieron $\sigma = 2.7 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^{-1}$ y $\sigma = 4.2 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^{-1}$, respectivamente.

Las películas de $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ que se obtuvieron se integraron en una estructura fotovoltaica usando sulfuro de cadmio como capa ventana, en la cual se obtuvo la curva J-V. De la misma manera, se integró la película de Sb_2S_3 para poder obtener los resultados y compararlos. Para la película de Sb_2S_3 a 375°C , se obtuvieron $J_{\text{SC}} = 1.27 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{OC}} = 326.4$ mV y $\eta = 0.11\%$. Y de la misma manera, para la película de $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ los resultados fueron $J_{\text{SC}} = 11.19 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{OC}} = 406.2$ mV y $\eta = 1.2\%$.

Abstract

Thin film solar cells are the second-generation photovoltaics that uses thin films of thickness (nm - μm) to replace the fossil fuels however, intense research is required towards developing new materials and technologies to improve the percentage of solar conversion efficiency to meet with conventional electric energy. The present work is focused on the preparation and characterization of antimony sulfo- selenide thin films for photovoltaic applications. It's a material not much investigated and that's the main reason for the interest, specifically to obtain a material with adjustable optoelectronic properties and to improve the properties of the obtained cell.

In our research group, there has been ongoing research to develop cells using the absorbing layer of antimony sulfide Sb_2S_3 , however, high resistivity of the material to limit the respective device performance.

In the present work, we incorporate selenium into chemical bath deposited Sb_2S_3 using selenium nano colloids to modify its electrical and optical properties. The selenium nano

colloids synthesized by laser irradiation in liquid with several variations on the selenium powder concentrations, so as in the solvent until reaching the absorbance stability minute by minute without obtaining precipitations after irradiation, producing selenium nano colloids. Thus, an optimal concentration of 20 mg of selenium powder in 40 ml of isopropyl alcohol was obtained. These nano colloids were characterized by different measurements such as optical absorbance, transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscope (SEM).

The selenium nano colloids were deposited on the Sb_2S_3 from a chemical bath containing antimony chloride and sodium thiosulfate, after that the film was subjected to thermal treatment at different temperatures. The films obtained at different temperatures were analyzed using different techniques. A comparative analysis showed that the films formed at 350°C , a bandgap of the Sb_2S_3 of $E_g = 1.55$ eV, in the other hand for the $\text{Sb}_2(\text{S, Se})_3$ a bandgap of $E_g = 1.49$ eV. While at 375°C , the obtained bandgap was of $E_g = 1.54$ eV. All the films were photoconductive, and the photo response increased in $\text{Sb}_2(\text{S, Se})_3$ thin films.

The $\text{Sb}_2(\text{S, Se})_3$ films that obtained were integrated into a photovoltaic structure using cadmium sulfide as window layer, in which the J-V curve was measured. Likewise, Sb_2S_3 film-based device was also fabricated for comparison. For the Sb_2S_3 film at 375°C , the results obtained were of $J_{\text{SC}} = 1.27 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{OC}} = 326.4$ mV and $\eta = 0.11\%$. On the other hand, for the $\text{Sb}_2(\text{S, Se})_3$ the obtained results were of $J_{\text{SC}} = 11.19 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{OC}} = 406.2$ mV and $\eta = 1.2\%$.

1. Planteamiento de investigación: materiales emergentes absorbedores para celdas solares de película delgada

1.1. Introducción

El requerimiento de energía mundial ha ido en ascenso. El incremento de energía demanda mucha presión sobre los métodos convencionales (aceite, gas y carbón). Pero las fuentes de energía proveniente de estos combustibles fósiles son limitadas en cantidad y además contribuyen a la contaminación, por lo tanto, hay una necesidad de fuentes de energía alternativa que puedan proveernos energía de una manera sustentable [1].

Las celdas solares y sus sistemas de electricidad se han convertido en importantes fuentes de energía a nivel mundial. Ya que el Sol provee una potencia de 1.8×10^{11} MW, representando miles de veces la potencia actual consumida proveniente de

todas las fuentes de energía, haciendo de la electricidad generada por las celdas solares la mejor forma y la más económica [2].

La fabricación y caracterización de un dispositivo fotovoltaico es presentado en este trabajo de investigación, también conocido como celda solar. En 1839, Edmond Becquerel descubrió el efecto fotovoltaico mientras experimentaba con dos placas de latón inmersas en líquido, estas generaban una corriente eléctrica a partir de la incidencia de luz solar [3]. Estas consisten en un dispositivo semiconductor de unión p-n, en el cual los fotones incidentes son absorbidos produciendo un par hueco-electrón, que al ser separado por la unión p-n genera un diferencial de corriente [2].

Los primeros dispositivos de silicio basados la unión p-n fueron desarrollados en 1954 por Daryl Chapin et al. a los cuáles se les llamó celda de primera generación, estos dispositivos contaban con un 6% de eficiencia de conversión de energía (PCE). [4] Actualmente, el reporte de eficiencia de conversión más alto de silicio monocristalino es de 26.7% para tecnologías fotovoltaicas comerciales [5]. El silicio cuenta con un valor de brecha de energía indirecta de 1.12 eV. Debido al tipo de brecha de energía es necesario obtener espesores grandes en estas celdas, los cuáles deberían de estar entre 200 y 300 μm , que en comparación con otras celdas solares, que oscilan entre 1 y 3 μm [6]. En consecuencia, de las grandes cantidades de desperdicios y del elevado costo de producción, nuevas técnicas se fueron buscando hasta que se optimizaran los recursos y bajaran los costos, dando así paso a la segunda generación, las películas delgadas. En estas, el espesor se disminuye permitiendo reducir costos de producción. Investigadores han desarrollado un prometedor PCE de hasta 29.1% a nivel laboratorio [5].

La estructura de las películas delgadas está conformada por dos materiales, el material tipo ventana o tipo n y el material tipo absorbedor o tipo p. Estas celdas llevan el nombre de acuerdo con el material absorbedor que se utilice, por ejemplo, telurio de cadmio (CdTe), seleniuro de cobre indio y galio (CIGS) y cobre zinc estaño y azufre (CZTS) [1].

La tercera generación abarca a las celdas solares orgánicas (OSC) con un PCE de 18.2%, las celdas solares de tinta sensibilizadora (DSC) con un PCE reportado de 12.25% y las celdas solares de perovskita (PSC) con un PCE de 25.8% [5]. Estas celdas caracterizadas por alcanzar valores teóricos superiores a las de silicio reportadas.

Unas de las principales razones para estudiar nuevos materiales para películas delgadas son: el disminuir el costo de producción y el aumento de eficiencia, esto haciendo uso de materiales que sean abundantes en la naturaleza, aunados a procesos menos complejos. De la misma manera también es necesario que los materiales utilizados no sean dañinos para la salud.

1.2. Dispositivo fotovoltaico

Las tecnologías fotovoltaicas son una de las mejores estrategias para la producción sustentable de energía basada en recursos renovables. Las celdas solares cosechan la energía incidente de los fotones (partículas energías provenientes del Sol) para producir electricidad con la más alta eficiencia de conversión posible (PCE). Este se mide bajo un estándar para comparar el comportamiento de los dispositivos fotovoltaicos.

Es medido mediante la extracción del máximo de potencia de salida (P_{salida}) de la densidad-voltaje de corriente medida (J-V) bajo la iluminación estándar incidente del Sol ($P_{\text{entrada}}= 100 \text{ mW cm}^{-2}$ del espectro global AM1.5) a 25°C. El valor P_{salida} puede ser expresado en términos de corriente de cortocircuito en su densidad (J_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y el factor de llenado (FF) de la J-V iluminada [7].

$$PCE = \frac{P_{salida}}{P_{entrada}} = \frac{V_{oc} * J_{sc} * FF}{P_{entrada}}$$

Ec. 1.2.1. Ecuación para el cálculo de la eficiencia de conversión.

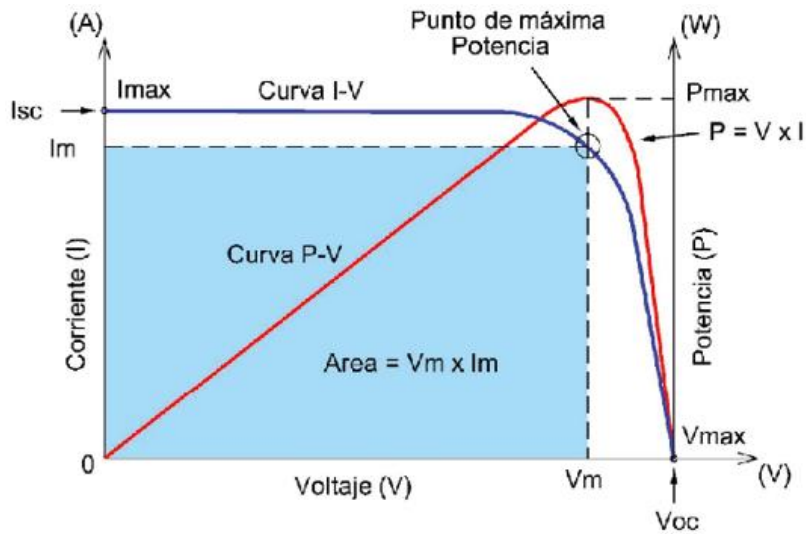


Fig. 1.2.1. Esquema de corriente, potencia y voltaje de una celda solar [13].

Stephen Fonash determina 4 pasos para el proceso de conversión:

- Al absorberse la luz se genera un proceso que genera un traspaso en un material del estado básico al estado excitado.
- Se provoca una conversión a un par de portadores de carga libre desde un estado excitado, positivo y negativo.
- Se genera un mecanismo de transporte, donde los portadores de carga libre negativos se dirigen hacia una dirección, generando así el punto de contacto conocido como cátodo. Mientras que, los portadores de carga libre positivos se mueven en la dirección contraria, este punto es llamado ánodo. Los portadores de cargas libres negativos son conocidos como electrones. Los electrones se aprovechan y viajan a través de una trayectoria, en la cual pierden energía hasta regresar al ánodo.
- Al combinarse con los portadores de carga positivos, regresando al material absorbedor a su estado basal. [8]

1.2.1. Componentes de una celda solar

Las celdas solares de película delgada consisten generalmente de diferentes materiales en forma de película delgada, tales como el sustrato, el óxido conductor transparente (TCO), el material tipo ventana (tipo “p” o “n”), la capa absorbidora y los electrodos de contacto. Cada material componente tiene propiedades físicas y químicas diferentes que afectan el comportamiento general del dispositivo. Son sumamente importantes las interfaces creadas entre estas capas. Dado que cada capa tiene diferente estructura cristalina, constante de red, afinidad electrónica, microestructura, coeficiente de expansión térmica, afinidad y movilidad química, coeficiente de difusión, etc., las interfaces pueden causar estrés, defectos, superficies de recombinación, reflexión de fotones, inter-difusión, cambios químicos, con los correspondientes cambios opto eléctricos.

Algunas de las características de los componentes de las celdas solares de las películas delgadas son:

- **Material ventana:** Es necesario que pasen la mayoría de los fotones, para que estos se muevan hasta el material absorbedor. Es necesario que tenga una brecha de energía elevada, siendo así que los fotones con menor energía no serán absorbidos. El valor es encontrado normalmente alrededor de 2.5 eV, siendo mayor en ocasiones. Este material es conocido por ser el conductor tipo n.
- **Material absorbedor:** O también conocido como material semiconductor tipo p. Es un material que permite absorber los fotones incidentes en la celda, el cuál aprovecha la energía de estos para excitar los electrones encontrados en la banda de valencia de los átomos, pasándolos a la banda de conducción. Estos fotones tuvieron que pasar a través del material tipo ventana hacia el material absorbedor produciendo un par hueco-electrón y generando la separación de los portadores de carga, tanto negativos como positivos dentro de la unión p-n. Es recomendado

que el valor de dicha energía sea de 1.5 eV. [9]. También es necesario que cuente con un coeficiente de absorción elevado, en el rango de 10^4cm^{-1} a 10^5cm^{-1} .

- **Electrodos de contacto:** Estos son los que permiten tomar y extraer a los portadores de carga libres, que permiten utilizar la energía que tienen. En estos, la corriente y el voltaje son tomados para ser utilizados y deberían de contar con una función de trabajo que concuerde a los materiales de la celda.
- **Óxido conductor transparente:** Es un material muy conductivo, que actúa como electrodo de recolección. Este es utilizado solamente para las celdas solares de película delgada. Además, debe contar con una transmitancia alta, que permita el paso de la luz sin ser absorbida, esto lo obliga a tener una brecha de energía de 3.0 eV o superior. [6]

1.3. Celdas solares de película delgada

Debido a la crisis energética de la actualidad, se han buscado nuevas fuentes de energía para sustituir a las energías fósiles. Aprovechar la energía del Sol ha demostrado ser una fuente de energía prometedora e ilimitable. Sin embargo, el dispositivo para convertir en energía eléctrica la luz solar debe de ser fiable y rentable para competir con las energías convencionales. Dentro de las tecnologías de celdas solares, están las de oblea, de película delgada y las orgánicas. Estas han sido investigadas obteniendo buenos resultados de rentabilidad, confiabilidad y alta eficiencia, siendo el claro ejemplo el silicio cristalino, el cuál ha sido exitoso desde el laboratorio hasta el nivel comercial y constituye el 90% del mercado fotovoltaico mundial. [10] Si bien el uso de obleas es capaz de cumplir con los objetivos de eficiencia, se ha quedado obsoleto al momento del aumento de esta. Por esto, se han buscado nuevos materiales que mejoren las propiedades, que sean abundantes en la naturaleza y costeables.

Las películas delgadas han entrado en la investigación para cumplir los objetivos previamente establecidos para las celdas solares deseadas. Siendo el CdTe y CIGS las películas delgadas más comercializadas para celdas solares, teniendo en común entre ellos su brecha de banda directa [11]. En las figuras 1.5.1 y 1.5.2 se muestran las estructuras correspondientes de las celdas solares de CdTe y CIGS.

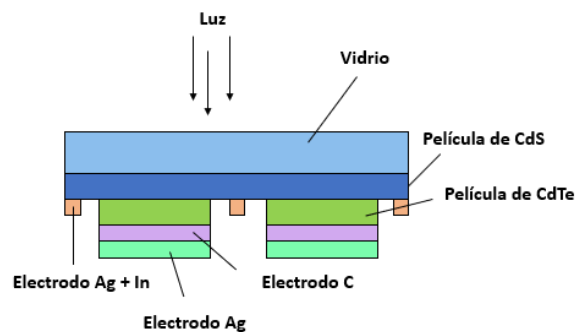


Fig. 1.3.1 Representación gráfica de la estructura de una celda solar de película delgada CdTe [17].

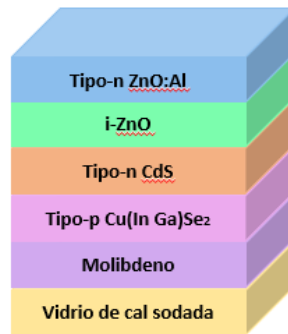


Fig. 1.3.2 Representación gráfica de la estructura de una celda solar de película delgada CIGS [17].

En teoría se supone que cualquier material semiconductor podría ser tomado para fabricar las celdas solares, sin embargo, la problemática reside en buscar

materiales que provean una buena eficiencia de conversión de luz solar a energía eléctrica. Dentro de los requisitos que se toman en consideración para que los materiales sean utilizados en celdas solares son:

- Debe de contar con una brecha de energía que esté en el rango de 1 a 1.5 eV.
- El coeficiente de absorción debe de ser alto, con un aproximado de 10^4 a 10^6 cm^{-1} .
- Es necesario que los portadores de carga tengan una tasa de recombinación baja.
- Los portadores de carga generados deberán contar con una longitud de difusión alta.
- Los materiales deben de tener una alta disponibilidad, que se puedan reproducir fácilmente y que no sean tóxicos [6].

Una película delgada es definida como la nucleación aleatoria y como el proceso de crecimiento por condensación individual/reactiva atómica/iónica/molecular de las especies encontradas en un sustrato. Las propiedades químicas, estructurales, metalúrgicas y físicas de estas películas dependen de cómo fueron los parámetros por los cuáles fueron depositados. Estos parámetros también dependen del espesor de las películas, los rangos pueden variar de entre nanómetros hasta micrómetros por lo que se define una película delgada en términos de proceso de producción del espesor.

Dentro de los materiales que interesan están los del grupo II-IV de la tabla periódica, tales como el telurio de cadmio (CdTe) y el selenuro de indio, cobre (CuInSe₂). Han causado gran interés debido a su brecha de energía directa y a su sencillez para depositar en forma policristalina. También la estructura química de estos materiales como la superficie interna y externa han sido pasivadas, esto conlleva a una recombinación muy baja de portadores de carga en las superficies. Con esta característica se pueden

realizar celdas solares con altas eficiencias, inclusive si el material presenta una cualidad policristalina.

Dentro de las razones por las que se prefieren utilizar las películas delgadas se presentan las siguientes ventajas:

Bajo consumo de material: En consecuencia, a la fabricación de celdas solares de película delgada con espesores entre 1 a 3 μm , la cantidad de material utilizado es significativamente menor a la empleada por las celdas solares de oblea con espesores de entre 200 μm . Siendo así que al utilizar menos material de construcción es generado un menor costo de fabricación.

Corto periodo de recuperación de energía: Es referido al tiempo en que la celda estará operando en el campo durante el cual pueda generar la cantidad de energía necesaria para su producción. [12]

Dentro de las desventajas conocidas están que algunos elementos pueden ser tóxicos, difíciles de conseguir y/o manejar, así mismo como que su costo puede ser muy elevado.

1.4. Materiales absorbentes emergentes

La reducción de la dependencia global de los combustibles fósiles, y la realización de efectivas tecnologías de energía renovable son muy óptimas después de la consciencia actual generada. La construcción de sistemas de energía limpia son un objetivo clave y central, para esto es la necesidad de desarrollar materiales más eficientes que aprovechen la energía solar para alimentar nuestra creciente necesidad de energía mundial. El mercado actual para los materiales absorbentes está dominado por el Si y el CdTe. Estos materiales, no son los ideales para el propósito; el Si posee una brecha de energía indirecta, por lo tanto, no es un material eficiente, y el CdTe está

compuesto por elementos tóxicos (Cd) y raros (Te), por esto tampoco son ideales para la generación a gran escala. La búsqueda está, en encontrar materiales abundantes en el planeta, con buenas eficiencias para superar el reto que presenta la sustitución de las energías fósiles [13].

Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 son compuestos casi isomorfos, que cristalizan en una estructura cristalina ortorrómbica [14].

1.4.1. Sulfuro de antimonio Sb_2S_3

El sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) es uno de los calcogenuros de más interés y sus películas delgadas son consideradas por la industria de semiconductores para detectores infrarrojos, diodos, dispositivos con efecto Hall, películas altamente reflejantes, dispositivos microondas, fotocatalisis, etc [15]. Las películas delgadas de Sb_2S_3 depositadas por métodos químicos son incorporadas como capa absorbidora en diferentes heterouniones de estructuras fotovoltaicas. Son materiales prometedores por su alto coeficiente de absorción ($\alpha \sim 10^5 \text{cm}^{-1}$) y la brecha de energía varía entre 1.7-2.5 eV [16][17].

1.4.2. Seleniuro de antimonio Sb_2Se_3

El seleniuro de antimonio (Sb_2Se_3) ha sido explorado como una alternativa para materiales fotovoltaicos absorbedores, debido a sus excelentes propiedades optoeléctricas. Cuenta con una brecha de energía de 1.1 eV, un coeficiente de absorción de $\alpha \sim 10^5 \text{cm}^{-1}$ y una composición simple en comparación a otras

películas delgadas. Las eficiencias alcanzadas en los últimos años rondan alrededor del 7.5%.

Han sido reportados varios métodos de deposición por ejemplo, evaporación térmica, deposición por baño químico, pulverización catódica de magnetrón, recubrimiento por centrifugación, sublimación en espacios cercanos, etc. [18]–[20].

1.5. Estatus y problemáticas actuales

Como se menciona anteriormente, debido al éxito de los metales calcogenuros en las tecnologías fotovoltaicas de CIGS y CdTE, intensas investigaciones han sido realizadas para explorar nuevos metales calcogenuros compuestos de elementos abundantes y no tóxicos en el planeta. Algunos de estos son, el sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) y el seleniuro de antimonio (Sb_2Se_3), con bandas de energía de (E_g) 1.88 y 1.1 eV. Sin embargo, se han sugerido nuevos alcances en la producción de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ con un E_g intermedio para celdas solares, combinando ambos, los cuales cristalizan en una estructura ortorrómbica respectivamente [21].

El $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_{3-x}$ es un material que ha sido reportado con características apropiadas para aplicaciones fotovoltaicas [14], [22], sin embargo no se han realizado estudios extensivos sobre este material como la síntesis de nano coloides de Se, por lo que en esta investigación se realizará la caracterización e incorporación de estos materiales a dispositivos fotovoltaicos. El material absorbedor con el que se trabajará, es un material binario conocido como Sb_2S_3 , la figura 1.5.A presenta la estructura cristalina del compuesto, la cual está formada por cadenas infinitas $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$ a lo largo de la dirección [001]. La celda unitaria consta de dos estructuras

tetragonales de SbS_3 y de dos cúbicas de SbS_5 , los cuales forman la cadena principal ^A de Sb_2S_3 .

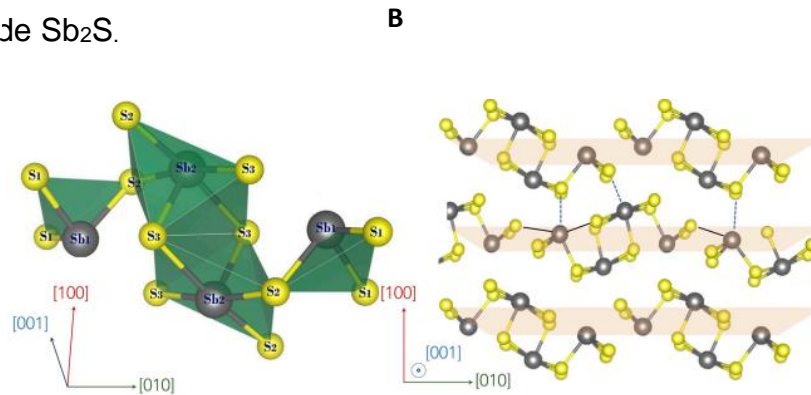


Fig. 1.5 Estructura cristalina del Sb_2S_3 [9].

A su vez, las cadenas están unidas entre sí y forman láminas zigzag perpendiculares a un plano (100) como se muestra en la figura 1.5B. [23] Ahora bien, los átomos selenio (Se) que no destruyen ni deforman la estructura se les conocen como solución sólida. Los átomos de S y de Se, son reemplazados entre ellos, o se encuentran presentes de manera intersticial, provocando cambios en el material y sus propiedades.

Ha sido comprobado que los materiales obtienen mejores propiedades tal como la conductividad, después de la aplicación de calor por tiempos cortos y con una alta rampa de calentamiento constante. En comparación con el tratamiento térmico convencional, el calentamiento térmico rápido o procesamiento térmico rápido (PTR) tiene como ventaja que se puede llevar a cabo por lapsos cortos de tiempo, lo cual tiene una gran importancia en el caso de procesos térmicos bajos, reduce el tiempo de producción de las celdas solares de película delgada. Además, PTR tiene un control mejor sobre el procesamiento y sus parámetros en películas delgadas y a la vez mejor control de la morfología sin perder a los precursores [12]. También ha habido reportes para los casos de uniones P-N, donde los centros de recombinación son eliminados, las pérdidas ópticas son reducidas, así como la mejoría de contactos óhmicos [24]. De la misma manera, con el PTR se procede a la eliminación de fases superficiales no deseadas en

películas delgadas y al incrementar las velocidades de calentamiento se da la suavización de las superficies. [25]

La selenización es realizada bajo diferentes métodos, los más comunes son la evaporación por medio de spincoating de selenio/etilenidiamida en la película de Sb_2S_3 [14], sumerción en solución de selenio de la película de Sb_2S_3 con posterior evaporación [12], Se, S y Sb, disueltos en solución de hidracina aplicados en el sustrato por medio de spincoating [14][26]. En este trabajo se busca implementar la realización del nano partículas de Se realizadas mediante irradiación láser para una posterior deposición por spincoating en película de Sb_2S_3 . La irradiación láser tiene como fin el modificar a menor tamaño la partícula por medio de la incidencia del láser el cuál es continuo y permite llegar a todas las partículas de Se en la solución mediante una placa magnética y un agitador magnético. Disminuyendo así el tamaño de partícula para poder ser integrado de una manera más óptima y permitir formar una película más uniforme de $Sb_2(S,Se)_{3-x}$ [27]

1.6. Hipótesis

Incorporación de Se en la película de Sb_2S_3 usando nano coloides de Se por irradiación láser resultará en la formación del compuesto ternario de $Sb_2(S, Se)_{3-x}$ con propiedades optoelectrónicas ajustables.

1.7. Justificación

En la actualidad, las celdas solares más comercializadas son las de silicio. Estas llevan un alto costo de producción, por lo que se busca encontrar nuevos materiales

en fase de desarrollo que tengan las mismas o mejores propiedades y mejores costos de producción que las que se manejan en la actualidad.

En este proyecto se trabajará con el calcogenuro de sulfo seleniuro de antimonio en forma de películas delgadas. Teniendo como base el trabajo previo realizado en el grupo de investigación sobre el sulfuro de antimonio, obteniendo así este calcogenuro binario previamente estudiado por sus buenas propiedades opto eléctricas e implementando sobre el mismo nanopartículas de selenio, las cuales han sido reportadas por un semiconductor de banda indirecta que exhibe buenas propiedades foto eléctricas y de alta fotoconductividad. Proporcionando también un nuevo método de obtención de selenización, utilizando la irradiación láser, el cuál maneja menores tiempos y menores costos de producción. Haciendo prometedores los resultados de este proyecto.

1.8. Objetivo general

Obtener compuestos ternarios de sulfo seleniuro de antimonio, mediante la incorporación de nano coloides de selenio en películas delgadas de sulfuro de antimonio y evaluar sus propiedades opto eléctricas.

1.9. Objetivos específicos

- Sintetizar películas delgadas de Sb_2S_3 por baño químico y tratamiento térmico rápido y nano coloides de Se por irradiación láser.
- Evaluar las propiedades ópticas de los nano coloides mediante UV-Vis.

- Incorporar Se por medio de la técnica de spin coating en las películas de Sb_2S_3 .
- Comparar la estructura, morfología y composición variando el contenido de Se en Sb_2S_3 .
- Evaluar las propiedades optoelectrónicas de las películas delgadas.
- Análisis comparativo de la estructura, morfología y propiedades de las películas Sb_2S_3 y $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_{3-x}$.
- Fabricar la celda solar con la película delgada que presente las mejores propiedades usando CdS como capa ventana.
- Evaluar los parámetros fotovoltaicos.

2. Fundamentos de técnicas de depósito y de caracterización

2.1. Introducción

En este capítulo se muestran las diferentes técnicas de depósito utilizadas en este proyecto, el proceso térmico rápido realizado a diferentes temperaturas, así como las diferentes técnicas de caracterización aplicadas.

2.2. Técnicas de depósito de películas delgadas

Han sido reportadas en la literatura varias técnicas para el depósito de películas delgadas, entre los cuales se encuentran:

Métodos químicos

- Sol gel
- Baño químico
- Fotoquímico
- Rocío pirolítico
- Electrodeposición
- SILAR

Métodos físicos

- Evaporación térmica
- Evaporación por haz de electrones
- Sputtering
- Laser pulsado
- Spincoating

En el desarrollo de esta investigación, se empleó la técnica de baño químico y la de recubrimiento por centrifugación o mejor conocida como spin coating. La primera es una técnica barata, reproducible fácilmente y escalable. Por el otro lado, la segunda permite tener un control de la uniformidad de la película depositada, rapidez al momento del depósito y un área mayor de recubrimiento.

2.2.1. Baño químico

Existen mínimo tres mecanismos en que se puede realizar la deposición química [28-29]:

a) Mecanismo de ion por ion:

Este se define por la lenta liberación de los respectivos complejos en solución, los cuáles van a reaccionar y se depositarán sobre el sustrato, siguiendo los

mecanismos de nucleación, la formación de la microestructura, difusión y crecimiento de grano, hasta cubrir el área por completo.

La presencia de una superficie origina cierto grado de heterogeneidad el cual hace que la nucleación sea más fácil, siendo esta el catalizador de la nucleación. Más iones tienen la posibilidad de ser absorbidos por las existentes aglomeraciones, llevando a cabo el crecimiento de estas, esto debido a que es mejor que las superficies nucleadas sean depositadas en lugar de superficies limpias.

Para una nucleación homogénea es conveniente una súper saturación. Siendo la fuerza de Van der Waals la principal fuerza involucrada.

Este crecimiento de los cristales podría continuarse hasta ser detenido por algún proceso, puede ser el efecto por cristales cercanos, este de podría describir como el bloqueo generado por la influencia de un grupo funcional de una molécula en una reacción química.

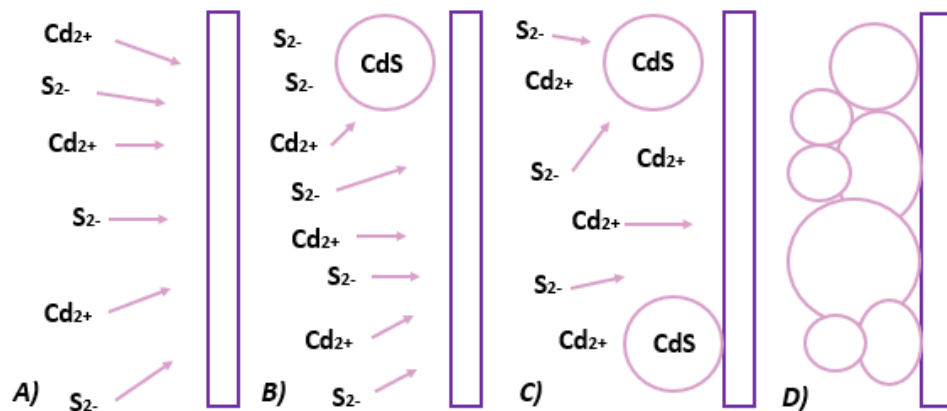


Fig. 2.2.1.1 Esquema del método ión por ión del CdS. a) La solución de un material es depositado en la superficie de un sustrato plano. b y c) Rotación del sustrato aplicando una fuerza centrífuga en la solución dispersándola sobre la superficie. d) Se forma una película delgada salida del solvente por medio de evaporación mientras que el sustrato rota a una velocidad constante [28-29].

b) Mecanismo de agrupación de hidróxido:

Es más sencillo el proceso de nucleación en los calcogenuros, puesto que la fase sólida, como en el presente caso un hidróxido metálico, lleva a cabo un proceso de reacción de sustitución en fase sólida. Primeramente, se da la adhesión del hidróxido en el sustrato. Después, los iones libres se adhieren a los hidróxidos, al avanzar el proceso se incrementan los iones y logran penetrar por difusión o convección a los aglomerados generando el compuesto deseado.

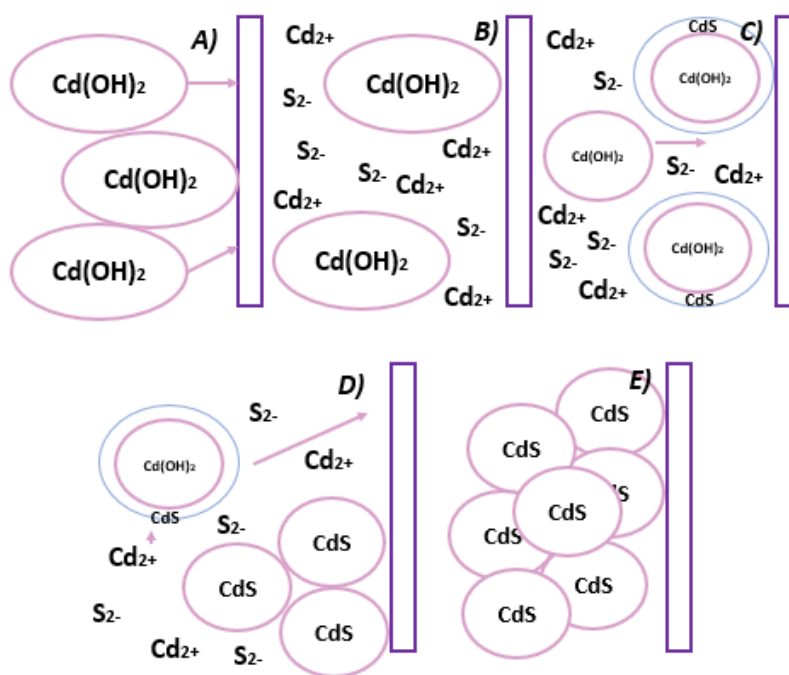
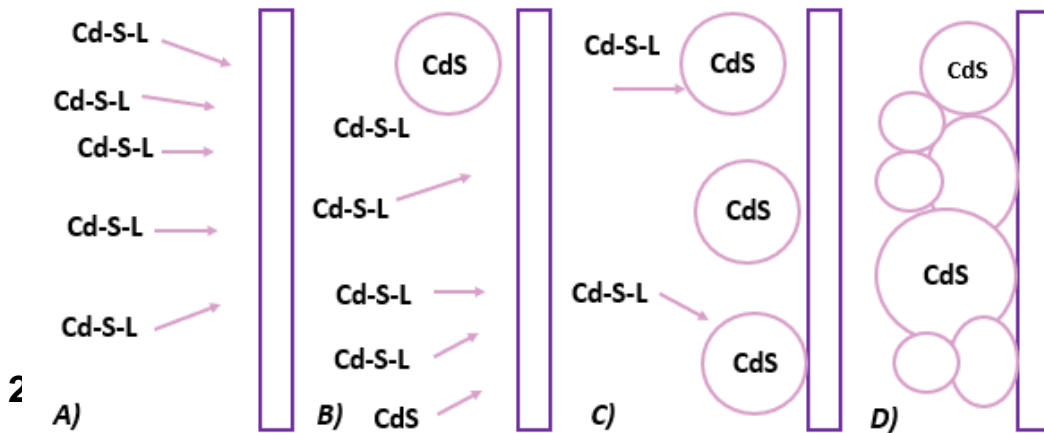


Fig. 2.2.1.2 Esquema de agrupación de hidróxido para el CdS: A) Generándose difusión de las partículas coloidales de hidróxido hacia el sustrato, siendo adheridos, B) Se reaccionan con los iones de S. Esta reacción es el resultado del intercambio de hidróxidos por sulfuros, se inicia en la superficie y avanza hacia dentro, C) La reacción puede realizarse sobre la superficie del coloide absorbido y dentro de la solución en forma de dispersión. Puede continuar hasta que la mayoría de los hidróxidos se convertidos en sulfuros, D) Las partículas primarias de CdS podrían ser adheridas a otras formando agregados de películas, E) Las partículas que no fueron absorbidas pueden ser agregadas y ser precipitados fuera de la solución [28-29].

c) Mecanismo de descomposición del complejo:

En procesos así un complejo está presente en el ligante, este se encarga de realizar la función de que los elementos depositados permanezcan unidos. El complejo es descompuesto sobre el sustrato formando el compuesto deseado, siendo el catalizador el sustrato. Los núcleos formados crecen por absorción y descomposición en especies complejas hasta formar una película de cristales, de manera parecida a los otros mecanismos.



recubrimiento por centrifugación
 Figura 2. Mecanismo de descomposición de los complejos para el CdS: El complejo (Cd-S-L, donde un ligante es L o parte de las que forman al S) Es descompuesto en CdS en el sustrato (posiblemente catalizado por el sustrato) y, en menor grado, en la solución homogénea (A, B). Los núcleos de CdS que son formados, crecen por medio de absorción y descomposición de más especies complejas, C) Hasta que un cristal agregado forma películas. D) De manera parecida como los dos procesos similares, películas uniformes en sustratos planos. Es un proceso típico que involucra el [28-29].

El depósito de una cantidad de fluido pequeña en el centro de un sustrato y luego girarlo a alta velocidad (aproximadamente 3000 rpm). La fuerza centrífuga causará que el fluido se disperse ocasionando sobre la superficie una película delgada. Finalmente, el espesor de la película y otras propiedades dependerán de las propiedades del fluido (viscosidad, porcentaje de sólidos, rango de secado, tensión superficial, etc.) y los parámetros escogidos para el proceso de centrifugación. Factores tales como velocidad de rotación, aceleración, y escape

de humos contribuyen a las propiedades definidas de las películas. El equipo utilizado para este proceso en inglés es conocido como spin coater [29].

La rotación continúa mientras el fluido gira fuera de los bordes del sustrato, hasta producir el espesor deseado. El solvente suele ser volátil, por lo que al mismo tiempo se evapora. Así que, a mayor velocidad aplicada, más delgada será la película. El espesor de la película también dependerá de la concentración de la solución y del solvente [30].

Uno de los factores más importantes en el recubrimiento por centrifugación es la repetibilidad. Variaciones sutiles en los parámetros pueden provocar variaciones drásticas en la película [31].

Tiene como ventajas principales, el control fácil y el fácil manejo de productos químicos y sustratos, y fabricación de películas delgadas a altas velocidades.

En la figura 2.2.2.1 se muestra un esquema del funcionamiento de la técnica de deposición por centrifugado o spin coating en inglés [32].

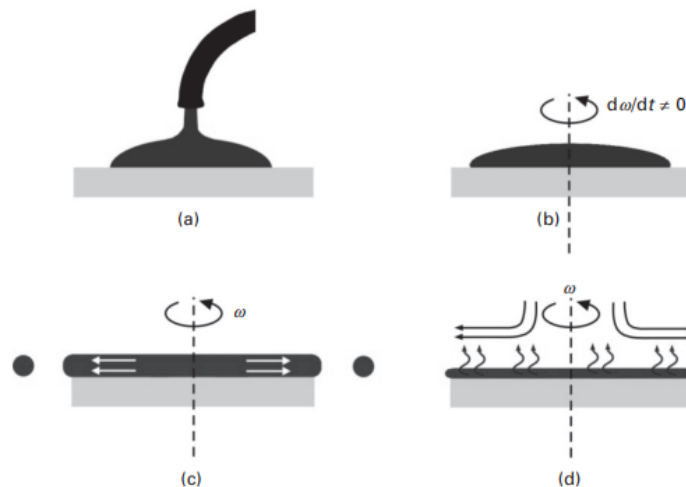


Fig. 2.2.2.1 Esquema del mecanismo de deposición por centrifugado. a) La solución de un material es depositado en la superficie de un sustrato plano. b y c) Rotación del sustrato aplicando una fuerza centrífuga en la solución dispersándola sobre la superficie. d) Se forma una película delgada salida por la evaporación del solvente mientras que el sustrato rota a una velocidad constante [30].

2.3. Técnicas de caracterización

En esta parte son presentadas las diferentes técnicas de caracterización utilizadas para el desarrollo de las películas delgadas, estas utilizadas para caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas del material absorbedor, así se podrán analizar los diferentes cambios que se presentan en dicho material. Las diferentes técnicas de caracterización utilizadas son difracción por rayos X (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia ultravioleta-visible y medición de conductividad y fotoconductividad.

2.3.1. Difracción de rayos X (XRD)

El descubrimiento de los rayos X en 1895 por Wilhelm Conrad Roentgen permitió importantes innovaciones en todas las aplicaciones científicas, llevando al desarrollo de nuevas técnicas aplicadas al área de medicina. En particular, la búsqueda de la difracción de rayos X por cristales inició por Laue, Friedrich, and Knipping en 1912, que permitió abrir nuevas posibilidades de estudio de los materiales cristalinos. Desde entonces, estos métodos han sido más desarrollados para convertirse en poderosas herramientas en los campos de la ciencia de materiales y de la ingeniería. Los métodos experimentales basados en los rayos X pueden ser divididos en tres categorías principales:

- La espectroscopía fluorescente de rayos X es usada ampliamente para análisis químicos cualitativos y cuantitativos, principalmente en microscopios de electrones.
- La radiografía de rayos X es una técnica de imagen basada en el registro de la intensidad que pasa por un objeto usando películas o detectores

que permiten que la estructura interna sea visible debido a la variación local de la absorción.

- Los métodos que son basados en la habilidad de los cristales de difractar los rayos X de manera característica, permitiendo un estudio preciso de la estructura cristalina y sus fases. Los patrones obtenidos contienen contribuciones de muchas propiedades micro y macro estructuras de una muestra. Con la intensidad del pico, composición química, o análisis cualitativo de fases. La forma del pico da información de tensión microestructural y del tamaño de cristal.

El principio de la difracción de los rayos X por materiales cristalinos consta de la difracción de los planos atómicos y el ángulo de energía que resuelve en la detección de la señal difractada. Esta interpretación geométrica del XRD la realizó por W.L. Bragg [33], [34].

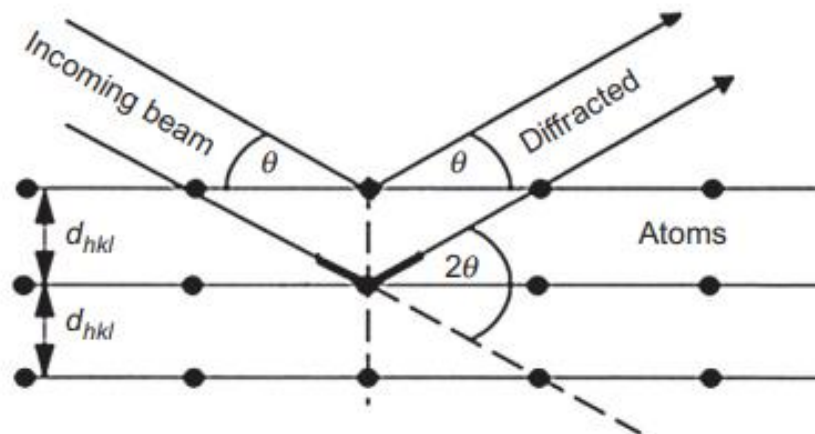


Fig. 2.3.1.1. Condición geométrica de difracción de los planos interplanares [31].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Ec. 2.3.1.1. Principio de difracción de los rayos X.

En la ecuación, n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda del rayo incidente en nm, d_{hkl} es el espacio interplanar en nm y θ es el ángulo del rayo difractado en grados. En un material policristalino, un material sin textura con granos finos ocurre la difracción para cada espacio inter planar y la dirección que satisface la ley de Bragg es la interferencia constructiva. Esto resulta en la ocurrencia de los conos de difracción que aparecen en forma de los anillos Debye o anillos de difracción si logran ser detectados por un detector de planos, mostrado en la figura 2.3.1.2.

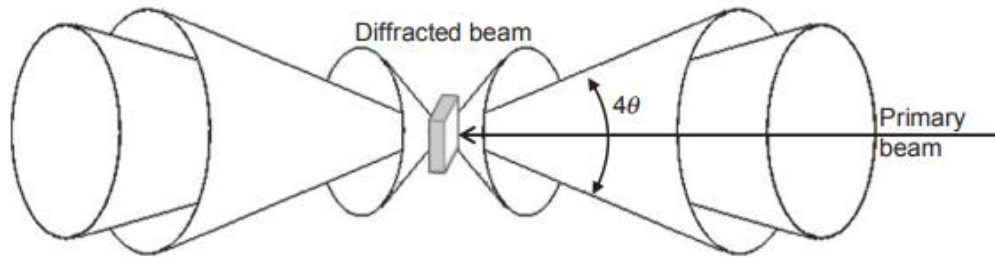


Fig. 2.3.1.2. Conos de difracción en transmisión y reflexión ocurriendo en un material policristalino [31].

El total de la intensidad difractada por una celda unitaria considerada es descrito por la suma de la intensidad dispersa por átomos individuales. Las intensidades difractadas $I_{(khl)}$ son directamente proporcionales al cuadrado del factor de la estructura cristalográfica $F_{(khl)}$, el cual es una cantidad compleja.

$$F_{(khl)} = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))$$

Ec. 2.3.1.2. Ecuación de la suma de las intensidades difractadas.

En la cual f_j es el factor forma o el factor de dispersión atómica de un átomo j , hkl son los planos difractados con el índice de Miller y xyz son las posiciones atómicas relativas en la celda unitaria. La sumatoria de j corre alrededor de todos los átomos de una celda unitaria.

Como los materiales reales siempre contienen imperfecciones, la intensidad de distribución de la señal difractada considerando la familia de los planos hkl puede ser alterada. La forma de la señal difractada puede ser influenciada por diferentes factores, y el resultado de la señal final es la convolución de las siguientes contribuciones:

- La ampliación instrumental que depende de la fuente de los rayos X, ópticos primarios y secundarios, detectores, etc.
- Composición heterogénea de los cristales analizados (llevando a la distribución de constantes interplanares y a una posible ampliación).
- El tamaño de los dominios difractados (también llamado tamaño cristalino)
- Los defectos del cristal como dislocaciones, fallas de apilamiento, etc.

En general, los datos de difracción son representados por la intensidad de distribución en función al ángulo 2θ . El contenido de información está representado en la figura 2.3.1.3.

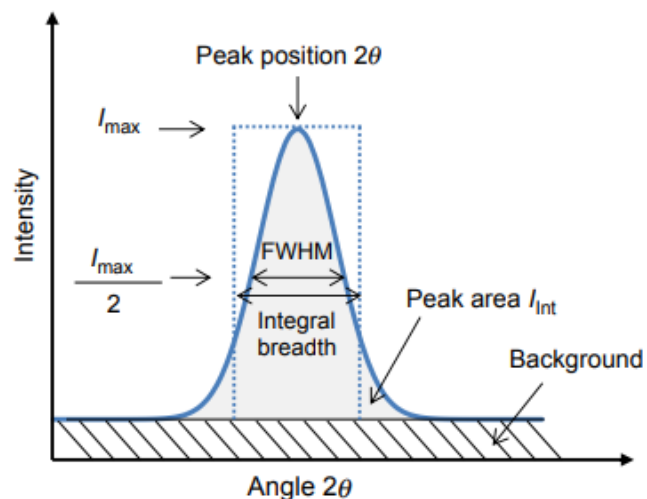


Fig. 2.3.1.3 Pico de difracción y contenido de información que puede ser extraída [31].

El pico de mayor intensidad es definido como I_{max} que también puede ser definido como la integración de la intensidad I_{int} (área debajo del pico). La posición del pico puede ser determinada por diferentes métodos (centros de gravedad, ajuste de diferentes funciones matemáticas, etc.). El ancho del pico puede ser caracterizado generalmente ya sea por el medio máximo del ancho completo (MMAC) que corresponde a la abertura del pico con mayor intensidad, o por la integral de amplitud (IA) que corresponde al ancho del rectángulo de esta máxima y la intensidad integrada considerada como pico. Dependiendo del propósito de las medidas, diferentes parámetros de picos pueden ser utilizados [33].

2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM), se usa para análisis morfológicos de materiales orgánicos o inorgánicos en escalas desde nanométricas hasta micrométricas (μm).

Los principales componentes del SEM:

- Una fuente para generar electrones de alta energía, que es llamado pistola de electrones, como se muestra en la figura 2.3.2.1
- Una columna que baje para el movimiento de los electrones a través de dos o más lentes electromagnéticos, como se muestra en la figura 2.3.2.2
- Un sistema de deflexión que consiste en bobinas de escaneo.
- Un detector de electrones para el retro dispersado y los electrones secundarios, como se muestra en la figura 2.3.2.3.
- Una cámara para la muestra, mostrada en la figura 2.3.2.4

- Un sistema computacional que consiste en ver la pantalla que muestra las imágenes escaneadas y un teclado para controlar el rayo de electrones, mostrado en la figura 2.3.2.5 [35].

Siendo el SEM un dispositivo altamente avanzado y versátil el cuál funciona con electrones de alta energía y los electrones/rayos X salientes son analizados. Estos proveen información topográfica: morfología, composición, orientación de los granos, información cristalográfica, etc. de un material. La morfología indica la forma y tamaño, mientras que la topografía indica las características de la superficie de un objeto o bien “cómo luce”, su textura, suavidad o rugosidad. El SEM es un aparato que es capaz de lograr una imagen visual detallada de una partícula con resolución de alta calidad y espacial de 1 nm. Las magnificaciones de este tipo de aparatos pueden ser extendidas hasta 300,000 veces. Sin embargo, SEM es usado simplemente para visualizar las imágenes de la superficie de un material y no proporciona ningún tipo de información interna, se sigue considerando como un instrumento poderoso que puede ser utilizado para la caracterización cristalográfica, características magnéticas y eléctricas y en determinar si la partícula presencia cambios morfológicos después de haber sido modificada la muestra de la superficie con otras moléculas. [36]

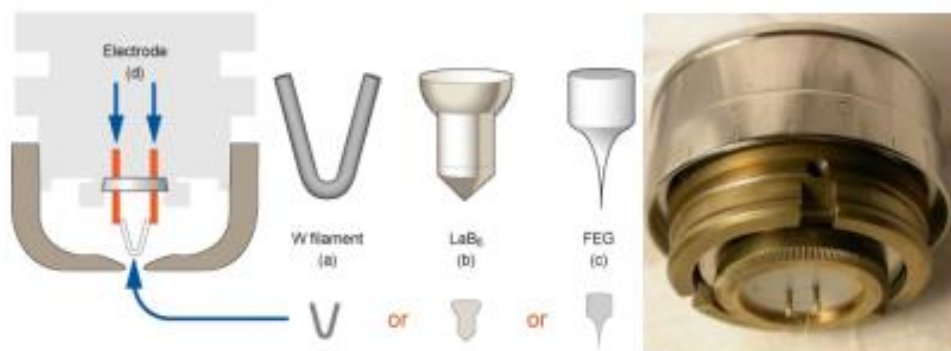


Fig. 2.3.2.1 Pistola de electrones [35].

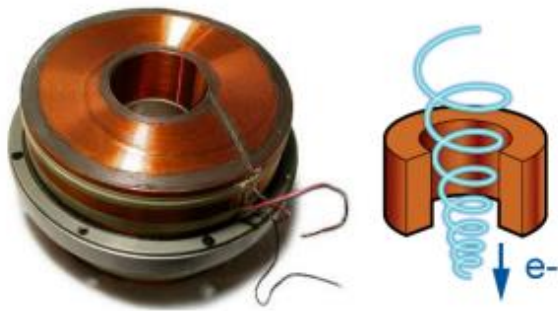


Fig. 2.3.2.2 Lentes electromagnéticas [35].

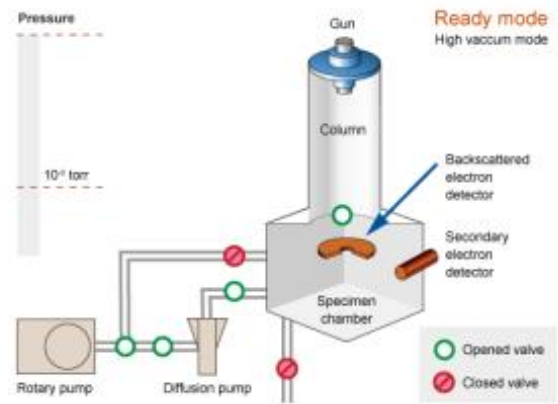


Fig. 2.3.2.3 Detector de electrones [35].



Fig. 2.3.2.4 Componentes del SEM [35].

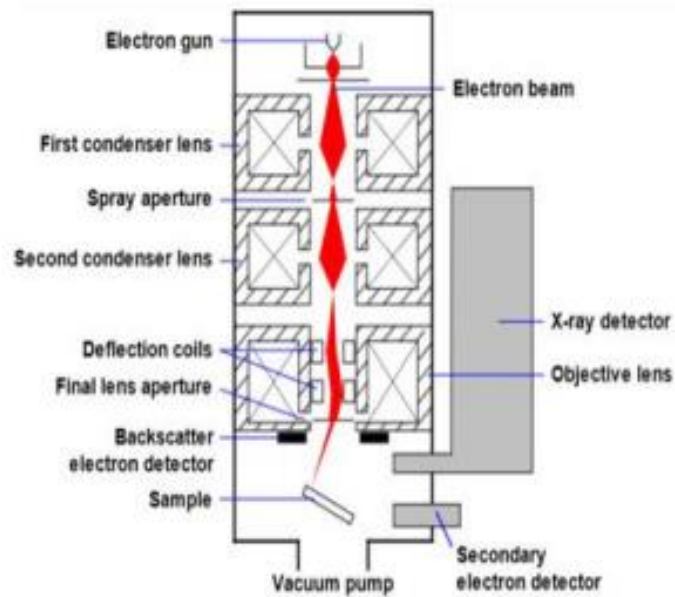


Fig. 2.3.2.5 Esquema del SEM [35].

En la figura 2.3.2.6 se muestra el SEM que se encuentra en las instalaciones de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctica (FIME) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Es un modelo SEM HITACHI SU8020 con detectores triples y una resolución máxima de 1.0 nm (Vacc 15kV, WD=4mm), 1.3 nm (Voltaje aterrizado de 1kV, WD=1.5mm)



Fig. 2.3.2.6 SEM HITACHI SU8020, ubicado en la FIME, UANL.

2.3.3. Conductividad

La resistencia de un material (R) es definida como la oposición al flujo de la corriente eléctrica. La ley de Ohm es la que involucra la relación entre voltaje y corriente en una resistencia, la cual menciona que la corriente es proporcional al voltaje e inversamente proporcional a la resistencia [37].

$$I = \frac{V}{R}$$

Ec. 2.3.3.1. Ecuación de la ley de Ohm.

Donde:

I= Corriente (Ámperes)

V= Voltaje (Volts)

R= Resistencia (Ohms)

La relación entre la conductividad(ρ), de un semiconductor intrínseco y la temperatura absoluta involucra la siguiente ecuación:

$$\ln \sigma \approx C - \frac{E_g}{2kT}$$

Ec. 2.3.3.2 Ecuación de la relación entre la conductividad de un semiconductor intrínseco y la temperatura absoluta.

Donde:

C= Constante independiente de la temperatura

Eg = Brecha de energía del semiconductor

k= Es la constante de Boltzmann

T= Temperatura

El valor de la resistencia es obtenido a partir del inverso de la pendiente de la gráfica de la corriente (I) contra el voltaje (V) como se muestra en la figura 2.3.3.1.

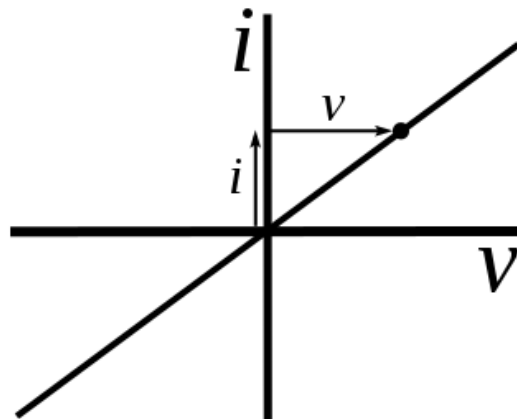


Fig. 2.3.3.1 Representación de la inversa de la pendiente de voltaje vs corriente obteniendo resistencia.

La resistividad es la resistencia eléctrica específica de un determinado material. Se designa por la letra griega (ρ) y se mide en $\Omega \cdot m$.

La fórmula utilizada para relacionar la resistividad con la resistencia es la siguiente:

$$R = (\rho)\left(\frac{l}{A}\right)$$

Ec. 2.3.3.4. Ecuación de la relación entre la resistividad con la resistencia.

En la cual:

$$A = (b)(t)$$

Ec. 2.3.3.5. Ecuación para el área transversal.

Al sustituir el área de la sección transversal en la ecuación de la resistencia para despejar la resistividad obtenemos:

$$\rho = \frac{(R)(b)(t)}{l}$$

Ec. 2.3.3.6. Ecuación para la resistividad.

Donde:

R = Es la resistencia del material (Ω)

ρ = Resistividad $\Omega (cm^{-1})$

l = Longitud del conductor (cm)

b= El ancho del conductor (cm)

t = Espesor (cm)

La resistividad de una película delgada se mide utilizando pintura de plata para crear los contactos óhmicos. Después se procede a la medición de la corriente y voltaje utilizando un multímetro con fuente de voltaje. Posteriormente, se realiza la gráfica de corriente contra el voltaje y se obtiene la pendiente de donde se

obtiene el inverso de la resistencia. Una vez obteniendo estos valores, se obtiene la resistividad. Y el valor de conductividad (σ), está dado por el inverso de la resistividad, y está dada en unidades de $(\Omega cm)^{-1}$.

$$\sigma = \rho^{-1}$$

Ec. 2.3.3.7. Ecuación para la conductividad.

Comúnmente se utiliza el método de los 4 puntos para medir la resistividad, el cual también es conocido como el método four probe. Para este método, 2 probadores (sondas) suministran corriente y los otros 2 probadores miden el voltaje. Por la utilización de este método se eliminan errores de medición que llegar a ser ocasionados por la resistencia de los probadores y la resistencia que es generada por el contacto entre el probador metálico y el material semiconductor. Al utilizar esta técnica los 4 probadores, igualmente espaciados entre ellos, son colocados en contacto con el material semiconductor. Posteriormente, a través de los probadores externos se realiza la aplicación de la corriente, mientras en los probadores internos es medida la caída de potencial a través de la muestra. La técnica permite obtener la resistividad por medio de[38]:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right) \left(\frac{V}{I}\right) (t) (k)$$

Ec. 2.3.3.8. Ecuación para la técnica del método de 4 puntos para resistividad.

En donde:

V= Es el voltaje medido

I= Corriente aplicada

t= Espesor de la muestra

k = Factor de correlación basado en la relación del espaciado entre probadores y diámetro de la oblea, y en la relación entre el espesor de la oblea y el espaciado de los probadores. [39]

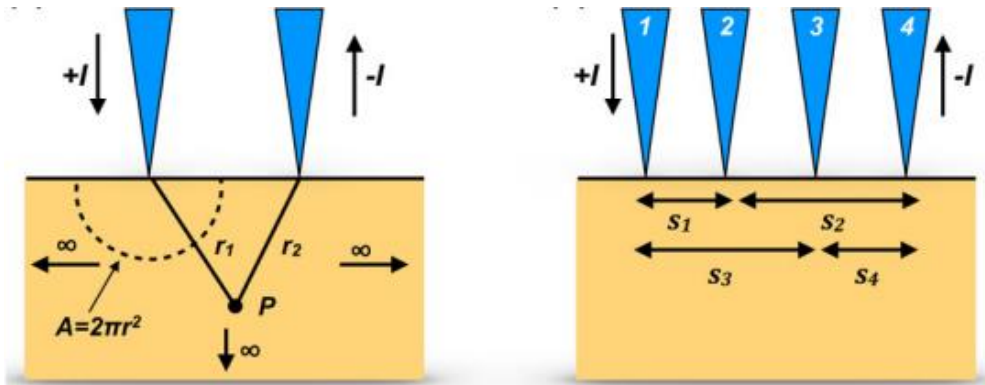


Fig. 2.3.3.1 Esquema representativo de la figura izquierda de la sonda de 2 puntos y de la figura derecha una sonda de arreglo colineal de 4 puntos con un espacio de contacto equidistante. [39]

2.3.4. Fotoconductividad

La fotoconductividad es conocida porque un material es más conductivo a causa de la absorción de la radiación electromagnética, por ejemplo, la luz visible, ultravioleta o infrarroja. Es así, que, al ser absorbida la luz por el material semiconductor, se generan pares hueco-electrón, que ocasionan el aumento de la conductividad eléctrica del semiconductor. Para que la excitación sea posible, la luz incidente sobre el semiconductor debe tener la suficiente energía (mayor o igual a E_g) para mover a los electrones a través de la brecha de energía [40].

Estas mediciones son realizadas en condiciones de oscuridad y de iluminación.

En la figura 2.3.4.1 se muestra un ejemplo de dos configuraciones para medir la fotoconductividad utilizando un láser de He-Ne enfocado en la muestra con la

ayuda de un espejo (M). En la primera se mide la corriente continua con un electrómetro, mientras que en la segunda se modula el haz con un cópser (Ch) a una baja frecuencia, para obtener una señal alterna cuyo primer armónico se mide con un amplificador lock in para la determinación de la foto conductividad. [41]

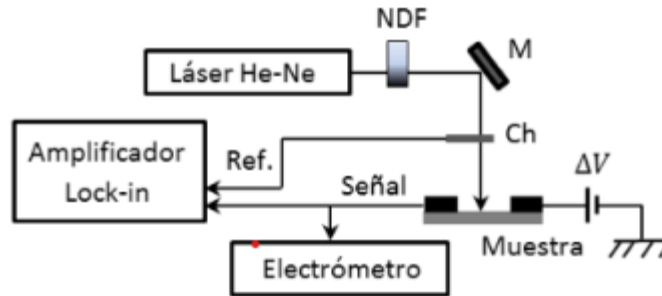


Fig. 2.3.4 Esquema representativo de un ejemplo de dos configuraciones para medir la fotoconductividad utilizando un láser He-Ne. [41]

2.3.5. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

Es una técnica que ayuda a determinar la cantidad de radiación absorbida, reflejada y transmitida por una muestra, la cual puede ser sólida o líquida, en el rango de 190 a 1200 nm, este rango puede variar dependiendo del equipo utilizado. Un espectrofotómetro de UV-Vis trabaja bajo la ley de Beer-Lambert, esta ley nos dice que la transmitancia es la razón entre la intensidad de radiación que atraviesa la muestra y la intensidad de radiación incidente sobre esta [42].

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Ec. 2.3.5.1. Ecuación para obtener la transmitancia bajo la ley de Beer-Lambert.

Donde:

T= Transmitancia

I= Intensidad emergente

I_o= Intensidad incidente

La relación entre el coeficiente de absorción, transmitancia y el espesor del material está dado por:

$$T = e^{-at}$$

Ec. 2.3.5.2. Ecuación de la relación entre el coeficiente de absorción, transmitancia y espesor del material.

Donde:

α= Es el coeficiente de absorción del material

t= Espesor del material

*La transmitancia se expresa comúnmente en porcentaje, por lo que el resultado se multiplica por 100.

La relación entre absorbancia y transmitancia está dada por:

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Ec. 2.3.5.3. Ecuación de la relación entre absorbancia y transmitancia en muestras no reflectivas.

La conversión dada entre absorbancia y transmitancia funciona solamente cuando la muestra no muestra reflexión, como en las soluciones claras. Pero para el caso de las muestras reflectivas, la ecuación es la siguiente:

$$T = (1 - R_1)e^{-\alpha t}(1 - R_2)$$

Ec. 2.3.5.4. Ecuación de la relación entre absorbancia y transmitancia en muestras reflectivas.

En donde:

R_1 = Reflectancia en la superficie frontal

R_2 = Reflectancia en la superficie posterior

t = Espesor de la muestra

α = Coeficiente de absorción

Si la reflectancia es igual en las superficies posterior y frontal, la ecuación es la siguiente:

$$T = (1 - R_1)e^{-\alpha t}$$

Ec. 2.3.5.5. Ecuación de la relación entre absorbancia y transmitancia si la reflectancia es igual en superficies posterior y frontal

Es así como, se puede determinar el coeficiente de absorción del material por medio de los valores de transmitancia y reflectancia.

3. Experimental (Síntesis y caracterización de películas delgadas de sulfuro seleniuro de antimonio)

3.1. Introducción

En este capítulo se presenta la metodología utilizada para la preparación y caracterización de películas delgadas de sulfuro seleniuro de antimonio $Sb_2(S, Se)_3$, estas serán el material absorbedor de la celda solar. En el siguiente diagrama 3.1.1 se presenta el procedimiento utilizado para la formación del calcogenuro ternario.

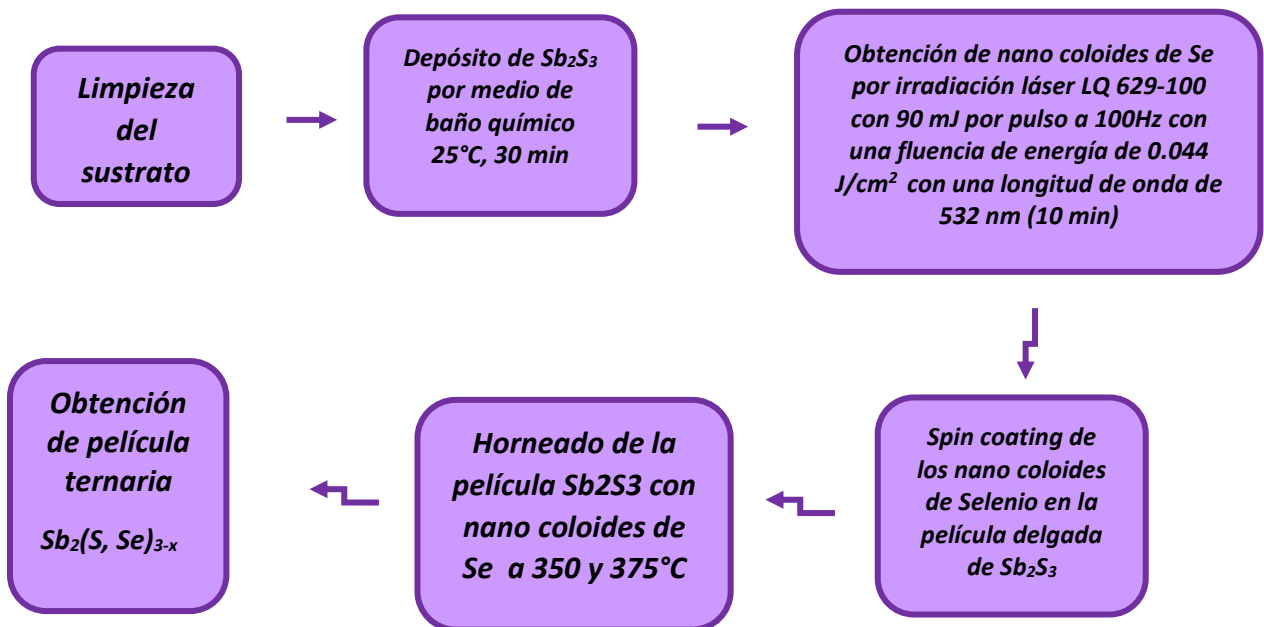


Fig. 3.1.1 Diagrama de proceso de formación del calcogenuro ternario $Sb_2(S, Se)_{3-x}$

3.2. Preparación de películas delgadas $Sb_2(Se, S)_{3-x}$

El proceso utilizado para la preparación de las películas delgadas de $Sb_2(S, Se)_3$ consiste en la deposición secuencial de capas de Sb_2S_3 y nano coloides de Se obtenidos previamente por irradiación láser, para posterior tratamiento térmico. Las películas de Sb_2S_3 se depositan por baño químico y después nano coloides de Se por recubrimiento centrifugado, una vez obtenida la secuencia deseada, es aplicado un tratamiento térmico en vacío.

La secuencia implementada para la realización de esta investigación consto de, baño químico de Sb_2S_3 a 25°C por 30 minutos, después se realizó la deposición por recubrimiento centrifugado (spin coating) de los nano coloides de selenio previamente obtenidos de la irradiación por 10 minutos en solvente de alcohol isopropílico y finalmente se realizaron los tratamientos térmicos a 350 y 375°C.

Para la deposición de las películas, lo principal es el sustrato, se utilizaron sustratos de vidrio de la marca Fisher premium de dimensiones 72 x 25 x 1.1 mm. Éstos tienen que estar muy limpios, es un paso primordial ya que la mayoría de las películas delgadas son muy sensibles a las partículas ajenas al material utilizado. Se lavaron con jabón neutro líquido y agua destilada, para sumergirse en el ultrasónico por 10 minutos para que las partículas que se encontraban en el sustrato se cayeran del mismo, después fueron 10 minutos en agua destilada en el ultrasónico, 10 minutos en acetona/alcohol para finalizar con otros 10 minutos en el ultrasónico con agua desionizada. Fueron enjuagados con agua desionizada y

secados con aire caliente proveniente de una secadora. El ultrasónico fue utilizado para remover las partículas que se encontraban sobre el sustrato.

El proceso general para la preparación de las películas delgadas de $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ se realizó de la siguiente manera:

1. Se depositaron películas delgadas de sulfuro de antimonio Sb_2S_3 mediante baño químico sobre los sustratos de vidrio previamente lavados por 30 minutos a 25°C .
2. Se realizó la irradiación láser por 10 minutos a la solución de Se en solvente de alcohol isopropílico, para la obtención de los nano coloides de Se.
3. Se depositaron los nano coloides de selenio sobre el sustrato de Sb_2S_3 , mediante la técnica de recubrimiento por centrifugado.
4. Y para finalizar se aplicaron tratamientos térmicos a la estructura multicapa de sustrato/ Sb_2S_3 /Se a 350°C y 375°C en vacío para poder obtener la película ternaria de $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$

3.2.1. Preparación de películas delgadas Sb_2S_3

Para la preparación de las películas de sulfuro de antimonio, se utilizó el método de deposición por baño químico [43]. Primero se disolvieron 0.325 mg de tricloruro de antimonio SbCl_3 , 1.2 ml de acetona, 12.5 ml de tiosulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y finalmente 32.5 ml de agua desionizada.

Los sustratos se pusieron de forma horizontal en una caja de vidrio, para posteriormente verter la solución. Se dejó en baño químico por media hora (30 min) a una temperatura ambiente de 25°C .



Fig. 3.2.1.1 Imagen del lado izquierdo, muestra la película delgada de Sb_2S_3 . Imagen del lado derecho, muestra la inmersión de los sustratos en solución dentro del baño químico a 25°C.

3.2.2. Preparación de nano coloides de Se

Para la preparación de los nano coloides, empezamos variando concentraciones basándonos en el artículo de Singh y col. Donde irradiaron partículas de selenio en diferentes soluciones bajo determinado tiempo. [44]

Se empezó utilizando 1 gramo de selenio en polvo de la marca ACROS ORGANICS con una pureza del 99.5% en 50 ml de diferentes solventes, tales como agua destilada, agua desionizada, acetona y alcohol isopropílico. Esta solución antes y después de ser irradiada, mostraba una alta concentración e incluso una sobresaturación de la solución, generando precipitados y una mezcla no homogénea.

Por lo tanto, se fueron variando las concentraciones hasta llegar a la óptima de 20 mg en 40 ml de alcohol isopropílico como se muestra en la siguiente figura 3.2.2.1. Mientras que los otros solventes, aunque presentaban buenas características de absorción al ser analizadas en el UV-Vis, el alcohol isopropílico fue el que presentaba mejores características para la deposición y evaporación del solvente, así como que generaba una mejor uniformidad en la película final.



Fig. 3.2.2.1 Imagen de la solución de Se después de 10 minutos en el ultrasónico.

Posteriormente se fue midiendo la absorbancia, minuto por minuto de irradiación del láser en la solución de selenio, hasta observar que se estabilizaba la curva de la absorción, es decir, que la curva obtenida no aumentaba de longitud que las anteriores, si no que se estabilizaba o disminuía. Esto significaba que las partículas irradiadas al tiempo de irradiación graficadas en la curva obtenida habían disminuido su tamaño, esto se consideró como el tiempo óptimo de irradiación para la formación de nano coloides de Se. En la figura 3.2.2.2. se muestra el nano coloide obtenido en agua destilada, quedando como tiempo óptimo de 10 minutos de irradiación. También se muestran otras pruebas que se

hicieron en su espectro de absorción para comparar la solución de nano coloides con una mejor absorción, se tomaron como base la absorción de agua destilada, la solución de selenio sin irradiación y la solución de agua destilada con selenio después de haber pasado por el ultrasónico. Mientras que en la figura 3.2.2.3 se puede observar la absorbancia de los diferentes solventes empleados, siendo el alcohol isopropílico el que mostraba mejores condiciones en la curva de absorbancia manteniendo una alta absorbancia de entre 2 a 4 a.u. haciendo hincapié en el rango de longitud de onda de entre 200 y 300 nm

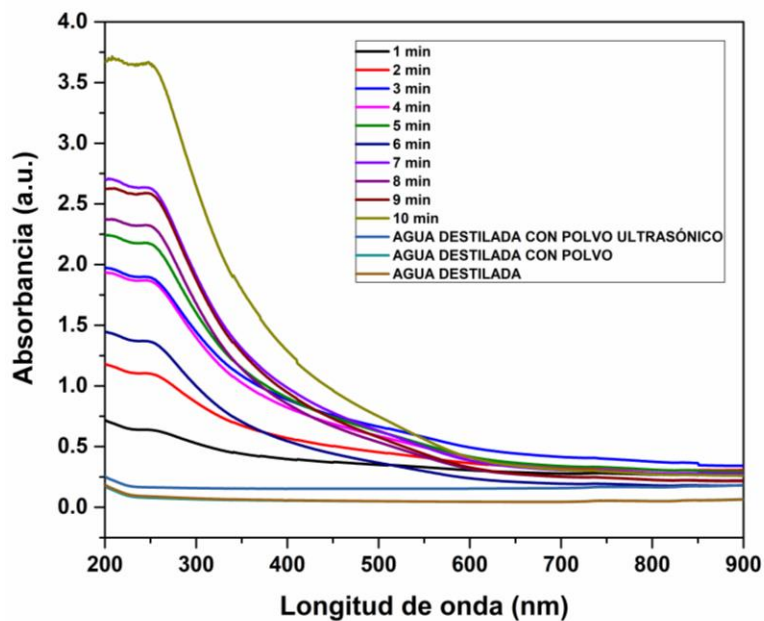
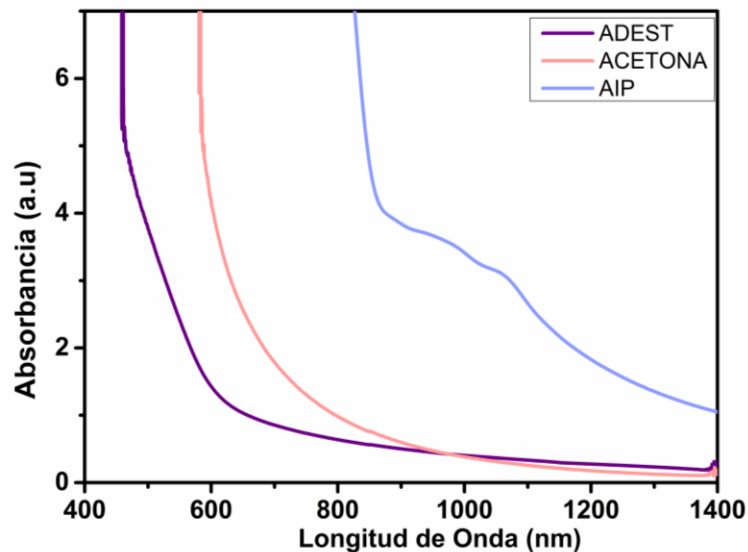


Fig. 3.2.2.2. Gráfica de absorbancia minuto a minuto de irradiación láser en agua destilada.



Se logró observar como iba pasando el tiempo de irradiación que el color de la solución iba cambiando de negro, a naranja cobrizo, esto debido a que la irradiación láser provocaba la disminución del tamaño de partícula.

Existen 4 factores que influyen en la interacción entre el láser y la superficie del material.

1. La longitud de onda proporcionada por el haz de radiación láser.
2. La energía emitida por pulso por unidad de área normal al haz, esta es conocida como densidad de energía del láser o fluencia. Esta multiplicada por el número total de pulsos es la fluencia total.
3. La energía incidida sobre la superficie del material por unidad de tiempo recibe el nombre de potencia o flujo de energía. El flujo de energía radiante incidente por unidad de área recibe el nombre de densidad de potencia del láser.
4. El tiempo de interacción que abarca el tiempo de duración del pulso por el número total de pulsos.

En este caso ocurre un mecanismo térmico puesto que cuando la duración del láser es de picosegundos o más y la densidad es menor que $\sim 1\text{MW}/\text{cm}^2$. [45] Siendo el láser utilizado de $4.4 \times 10^{-8} \text{MW}/\text{cm}^2$.

En la figura 3.2.2.4 se muestran los principales procesos físicos que pueden ocurrir en un mecanismo térmico.

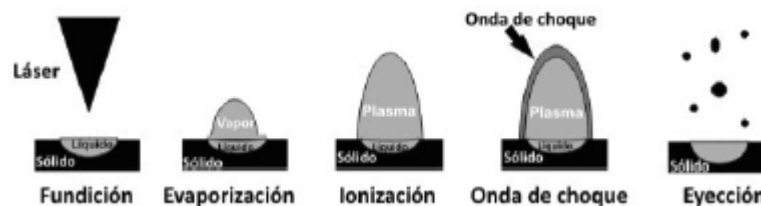


Fig. 3.2.2.4. Imagen representativa de los principales procesos físicos de un mecanismo térmico.

En la figura 3.2.2.5, se logra observar la solución de nano coloides de Selenio después de 10 minutos de irradiación.



Fig. 3.2.2.5. Imagen representativa de los nano coloides de Se en alcohol isopropílico después de 10 minutos de irradiación láser.

3.2.3. Selenización

Para el procedimiento de depósito de los nano coloides en la película delgada de Sb_2S_3 , se realizaron varios métodos, empezando por la deposición por gota y secado sobre placa caliente, sin embargo, debido a que la transferencia de calor no era uniforme a lo largo del sustrato, no se generaba una deposición uniforme de los coloides sobre la película de Sb_2S_3 , tal como se muestra en la

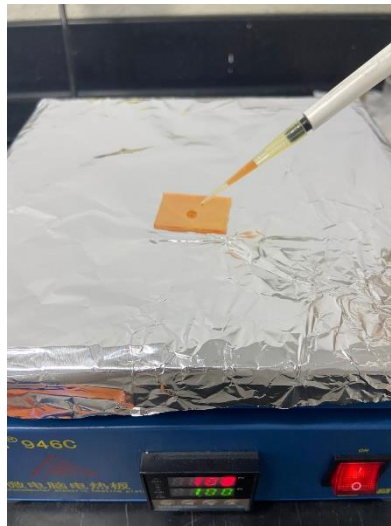


figura 3.2.3.1.

Fig. 3.2.3.1. Imagen representativa de la deposición por goteo de los nano coloides de selenio sobre una placa caliente.

Posteriormente, buscando la optimización de la deposición de los nano coloides de selenio, se hizo la prueba de depositar por goteo en los diferentes solventes y dejar que el solvente evaporará por sí solo, buscando que se generará una película uniforme. Como se muestra en la figura 3.2.3.2. Sin embargo, la evaporación era tardada y esto generaba que fuera poco eficiente el proceso de deposición. En este intento de deposición, se logró observar que la acetona tenía la capacidad de evaporarse más rápido, en cuestión de segundos; siguiéndole el alcohol isopropílico que duraba unos minutos y al final quedaba el agua destilada que tardaba incluso días en evaporarse, esto dependiendo claramente de la temperatura ambiente del laboratorio en el que se trabajaba y de las propiedades de los solventes para tender a evaporarse más fácilmente.



Fig. 3.2.3.2. Imagen representativa de la deposición por goteo de los nano coloides de selenio y evaporación a temperatura ambiente.

Haciendo una búsqueda en la literatura, se determinó que el siguiente método por el que se debería probar la deposición de los nano coloides era el método de recubrimiento por centrifugado [46], [47].

Este método de deposición se realizó depositando 30 ml de solución aproximadamente por goteo en el sustrato con la película de Sb_2S_3 previamente depositada, a una velocidad de 500 rpm por 30 segundos y con la aplicación de aire caliente externo (secadora) 10 segundos mientras se realizaba la centrifugación.

En la figura 3.2.3.3. se logra apreciar la película de Sb_2S_3 posicionada en el equipo antes de ser depositada, mientras que en la figura 3.2.3.4. se visualiza del lado izquierdo la película en su primera etapa con sulfuro de antimonio y en la derecha la película ya con las nano partículas de selenio incorporadas, formando la película de Sb_2S_3 -Se, con una deposición uniforme lista para el tratamiento térmico posterior.



Fig. 3.2.3.3. Imagen representativa de la película Sb_2S_3 posicionada en el equipo antes de ser depositada con los nano coloides.

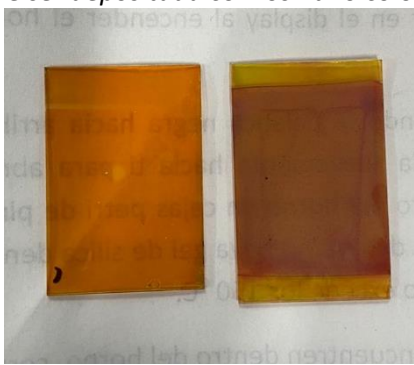


Fig. 3.2.3.4. Imagen representativa de las películas preparadas de Sb_2S_3 y Sb_2S_3 -Se.

3.2.4. Calentamiento

Para el tratamiento térmico de las películas se utilizó el horno de vacío de la marca T-M VACUUM PRODUCTS, INC; con el modelo V/IG-803-14, mostrado en la figura 3.2.4.1.

El tratamiento térmico de las películas es de suma importancia puesto que es el que permite mejorar la calidad de la superficie, ocurre la nucleación que permite mejorar el tamaño de grano. Por lo tanto, se genera un cambio en la morfología de la superficie que puede reducir los defectos observados [48].



Fig. 3.2.4.1. Horno convencional al vacío marca T-M VACUUM PRODUCTS, INC; con el modelo V/IG-803-14

El tratamiento térmico de una película delgada puede tener diferentes consecuencias dependiendo de la naturaleza de la película delgada. Por ejemplo, si la película delgada fue depositada epitaxialmente en un sustrato, el tratamiento térmico podrá aliviar la tensión debido al desajuste de la red y también modificar la morfología de la superficie. El tratamiento térmico como regla debe de ser 1/3 del punto de fusión del material en bulto, debería en principio mejorar las asperezas de las superficies. En algunos casos, el tratamiento térmico puede favorecer a la formación de fases estructuralmente específicas. También puede ser posible que el proceso de difusión sea desencadenado por el tratamiento térmico. [49]

Siendo así que se realizaron tratamientos térmicos a las películas delgadas, tanto de Sb_2S_3 como de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Se}$ empezando por temperaturas bajas de 200°C observando si había alguna reacción por la temperatura sobre la película con selenio depositado, fue así que se descartó que el selenio se volatizara a esa temperatura pero tampoco generaba el compuesto ternario en la película delgada, así se fueron realizando varios tratamientos térmicos, hasta llegar a 350 y 375°C las temperaturas óptimas utilizadas para la creación del calcogenuro ternario de $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$, como se muestran en la figura 3.2.4.2. Siendo las muestras seleccionadas para presentar los tratamientos las de 350°C y 375°C , confirmando que a mayor temperatura se permite obtener una uniformidad e integración de los compuestos mejor a la que se presenta a bajas temperaturas. Confirmando posteriormente también por medio del XRD que ambos compuestos Sb_2S_3 y $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ tenían estructuras cristalinas ortorrómbicas.

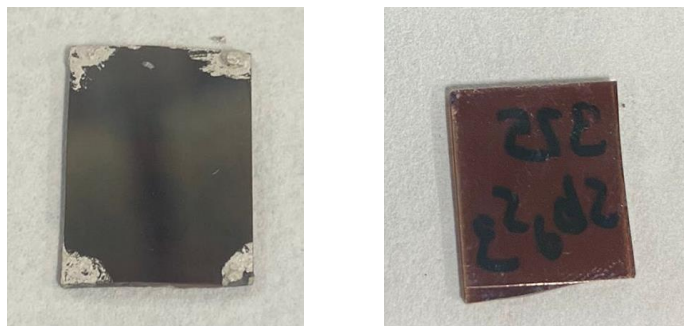


Fig. 3.2.4.2. Imagen representativa de la película delgada de $Sb_2(S, Se)_{3-x}$ de lado izquierdo con un tratamiento térmico de $350^\circ C$ y del lado derecho de $375^\circ C$.

4. Resultados y discusiones

4.1. Estructura

Mediante la técnica de caracterización de difracción de rayos X se analizaron las estructuras formadas de Sb_2S_3 y $Sb_2(S, Se)_3$ a las temperaturas de tratamiento térmico de 350 y $375^\circ C$, puesto que ha sido comprobado que presentan mejores propiedades después de tratamientos térmicos que sin ellos, identificando así los compuestos correspondientes contrastados con los datos estándares provenientes

de las hojas JPDCS. Para la obtención de los patrones de difracción de rayos x, fue utilizado el difractómetro Empyrean Panalytical, en un rango de escaneo de 2θ de 10° a 70° utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$), bajo el haz de Bragg-Bentano.

La figura 4.1.1. muestra la gráfica de difracción de rayos x mostrando la comparación de las intensidades de los dos compuestos utilizados Sb_2S_3 y $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_{3-x}$ a las temperaturas de 350°C , logrando ubicar las posiciones de los picos según el ángulo con el índice de Miller correspondiente (set de planos).

Los datos correspondientes según la carta JPDCS con número de referencia 00-042-1393 del material de Sb_2S_3 , esta figura presenta los principales ángulos 2θ difractados y sus correspondientes planos, respectivamente: 15.62° , 17.44° , 24.89° , 22.19° , 29.23° , 32.38° , 35.55° , (202), (120), (130), (220), (211), (221), (240).

La figura 4.1.2. muestra la gráfica de difracción de rayos x mostrando la comparación de intensidades de los dos compuestos Sb_2S_3 y $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ a las temperaturas de 375°C , logrando ubicar las posiciones de los picos según el ángulo con el índice de Miller correspondiente (set de planos).

Los datos correspondientes según la carta JPDCS con número de referencia 00-042-1393 Sb_2S_3 , esta figura presenta los principales ángulos 2θ difractados y sus correspondientes planos, respectivamente: 15.62° , 17.5190° , 24.89° , 28.26° , 32.41° , 35.48° , (020), (120), (130), (211), (240).

Esto demuestra la conformación de la solución sólida al añadirse selenio a la película delgada. Siendo las intensidades obtenidas de los picos en los planos 130, 220, 202, 120, 221 y 240 de las líneas de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}$ a temperaturas de 200°C y posteriormente a 350°C . De la misma manera la película directamente tratada a 350°C muestra una dirección levemente más hacia la izquierda confirmando la presencia de selenio en la película delgada.

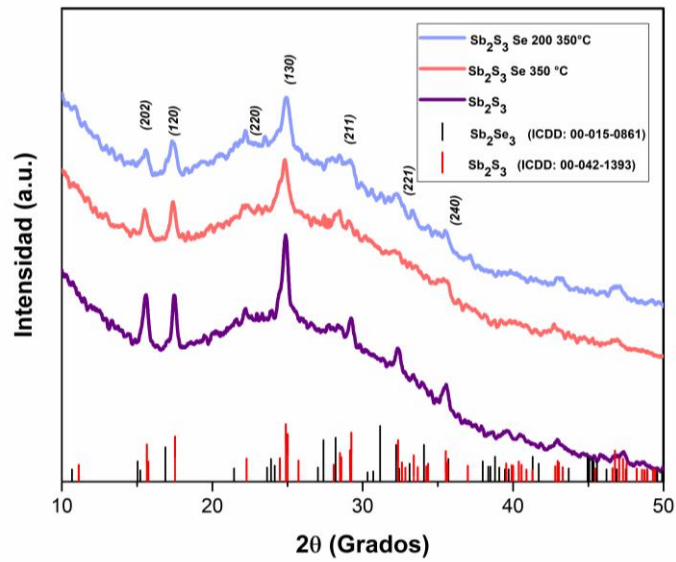


Fig. 4.1.1 Gráfica representativa de la difracción de rayos X de los compuestos de Sb_2S_3 y de $Sb_2(S, Se)_3$ a $350^\circ C$.

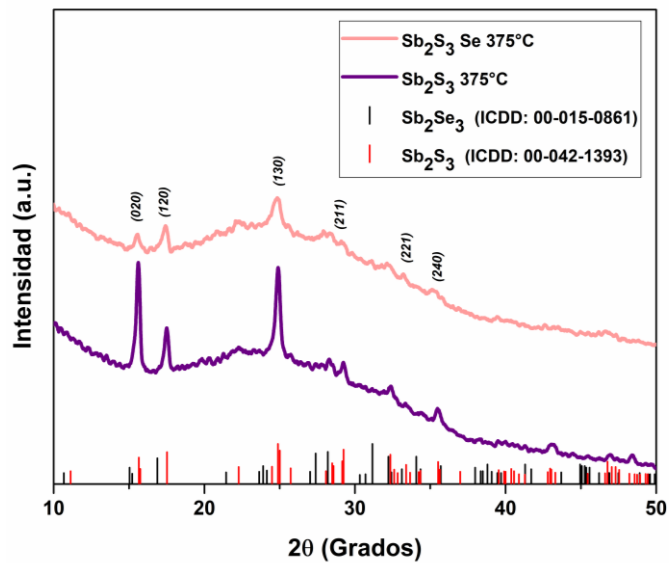


Fig. 4.1.2 Gráfica representativa de la difracción de rayos X de los compuestos de Sb_2S_3 y de $Sb_2(S, Se)_3$ a $375^\circ C$.

Así mismo se hizo el cálculo del tamaño de grano por medio de la ecuación de Scherrer la cual consta de:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Ec. 4.1.1. Ecuación de Scherrer.

Donde:

$K= 0.94$

$\lambda=1.5406\text{\AA}$

$\beta=\text{FWHM}$

$\theta= \text{ángulo en radianes}$

Obteniendo como resultados a 350°C para el Sb_2S_3 de 20.0 nm y para el $\text{Sb}_2(\text{S, Se})_3$ de 13 nm, comprobando de esta manera que al añadirse el selenio como nano partícula disminuye el tamaño de grano.

Según Jiang, C. et al. Las investigaciones realizadas demostraron que al comparar Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 los resultados obtenidos obtuvieron con el XRD la figura 4.1.3 [50] En esta figura se obtuvo el análisis de los picos de los compuestos mostrados, los cuáles se asemejan a los presentados en este proyecto, si bien ambos compuestos de $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ fueron obtenidos a partir de diferentes métodos de síntesis y deposición al compararlos comprueban la presencia de los elementos y compuestos buscados.

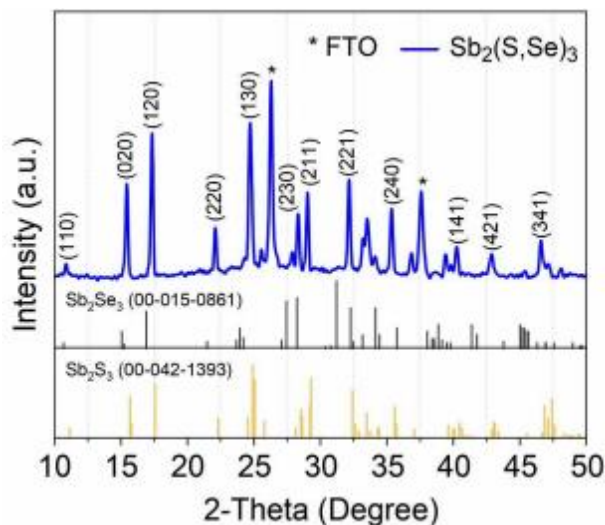


Fig. 4.1.3 Gráfica representativa de la difracción de rayos X de los compuestos de Sb_2S_3 y de $Sb_2(S, Se)_3$ de los investigadores de Jiang C, et al. [48].

4.2. Morfología

Para comparar la morfología de las muestras, se analizaron por medio del microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Las muestras analizadas fueron de Sb_2S_3 y $Sb_2(S, Se)_3$ (para comparar y contrastar los cambios en el material absorbedor) en vidrio a las temperaturas de 350 y 375°C usando nano coloides en alcohol isopropílico, así como las muestras finales de la película deseada de $Sb_2(S, Se)_3$ en FTO (Flúor óxido de estaño dopado, por sus siglas en inglés), el cual es el más común usado para películas delgadas por su bajo costo, resistencia térmica y compatibilidad electrónica, aunado a que es un sustrato altamente conductor que evita la combinación de cargas y esto ayuda al compuesto puesto que es altamente resistivo, también demuestra tener una superficie homogénea con un tamaño de grano promedio de 190 nm, siendo también transparentes a en la zona visible y exhiben una alta reflectancia cerca de la región infrarroja [51], 350 y 375°C.

La figura 4.2.1. muestra las micrografías SEM con la comparación entre las muestras de Sb_2S_3 del lado izquierdo y $Sb_2(S, Se)_3$ del lado derecho a 350°C. Mostrando las superficies uniformes y compactas. La superficie de Sb_2S_3 consiste granos en forma de esferas mientras que en las películas de $Sb_2(S, Se)_3$ formadas a 350°C que muestran granos más grandes, compactos y con mayor uniformidad al haber integrado el Selenio.

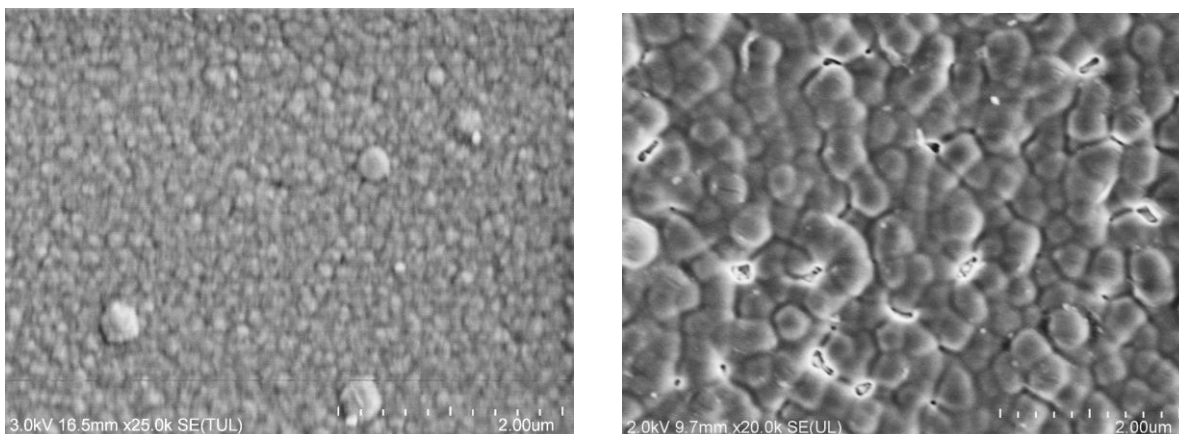


Fig. 4.2.1. Imágenes SEM de las muestras de Sb_2S_3 y $Sb_2(S, Se)_3$ a $350^\circ C$.

La figura 4.2.2 muestra la comparación entre las muestras de Sb_2S_3 del lado izquierdo y $Sb_2(S, Se)_{3-x}$ del lado derecho a $375^\circ C$. Mostrando una uniformidad en la película y la formación esférica del grano obtenido.

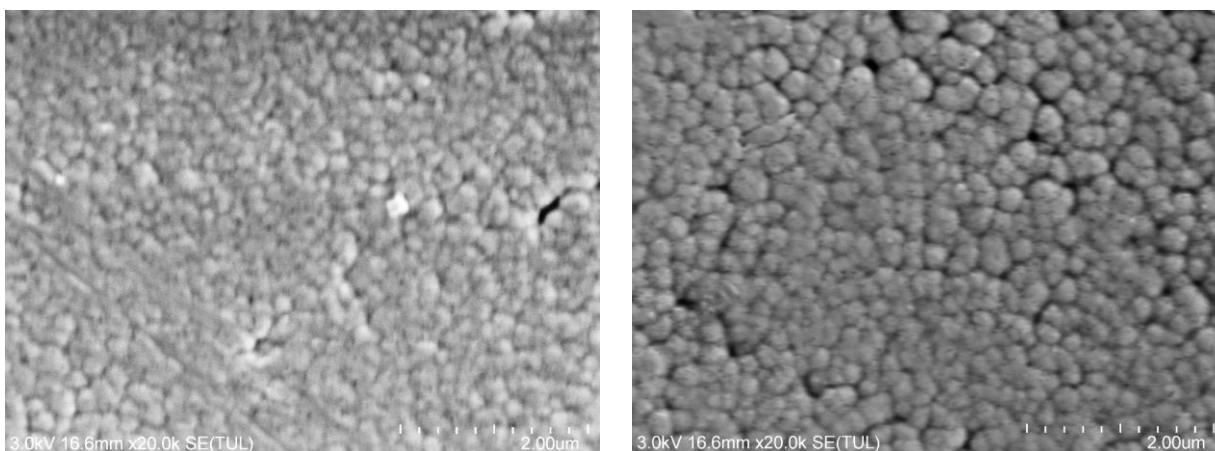


Fig. 4.2.2. Imágenes SEM de las muestras de

En la figura 4.2.3 se muestra la comparación de la morfología de la película final deseada de $Sb_2(S, Se)_{3-x}$ en FTO a 350 y 375°C, demostrando con claridad la uniformidad de la película y así mismo, la formación de grano de forma esférica

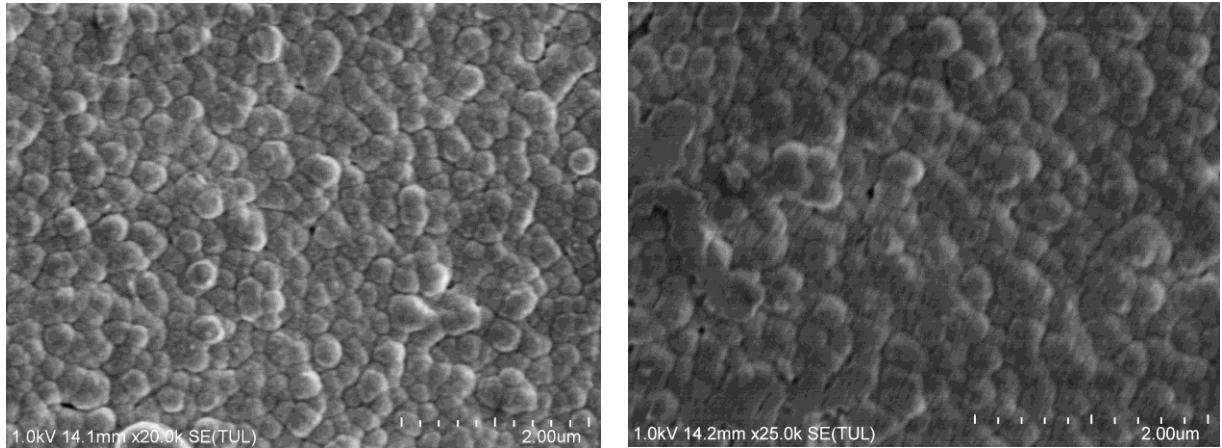


Fig. 4.2.3. Imágenes SEM de las muestras de $Sb_2(S, Se)_{3-x}$ en FTO a 350°C y 375°C

En otras investigaciones, hechas por Xu Xiaobo, et al. [52] comparó así mismo el material de Sb_2S_3 con el $Sb_2(S,Se)_{3.x}$

Es notable que al incrementar la temperatura en los tratamientos de las películas delgadas permite que el tamaño de los granos incremente y generen una uniformidad entre ellos. Esta información visual (topografía/textura) de la capa más superficial es obtenida gracias al detector de electrones secundarios generados en el material por la interacción del haz de electrones. [35].

4.3. Propiedades ópticas (UV-Visible)

Se analizaron las propiedades ópticas de los nano coloides y de las películas delgadas post tratamiento térmico a 350 y 375 °C. El espectro de absorbancia fue analizado en el rango de la longitud de 300-1100 nm. Las figuras 4.3.1, 4.3.2, y 4.3.3. Representan la transmitancia y reflectancia de las películas de Sb_2S_3 a 350°C y de $Sb_2(S, Se)_3$ a 350°C y 375°C, respectivamente.

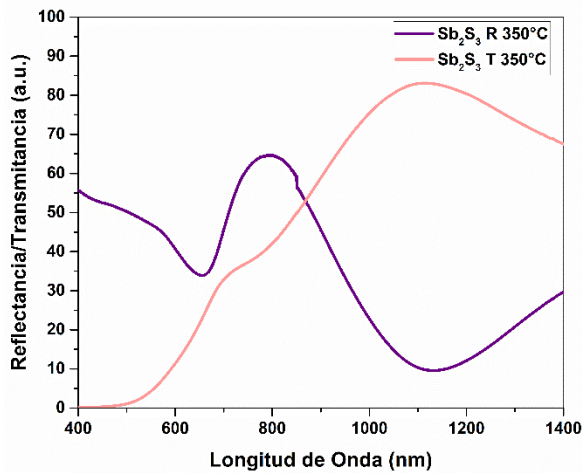


Fig. 4.3.1. Gráfica de representaci3n de la reflectancia y transmitancia del Sb_2S_3 a 350°C

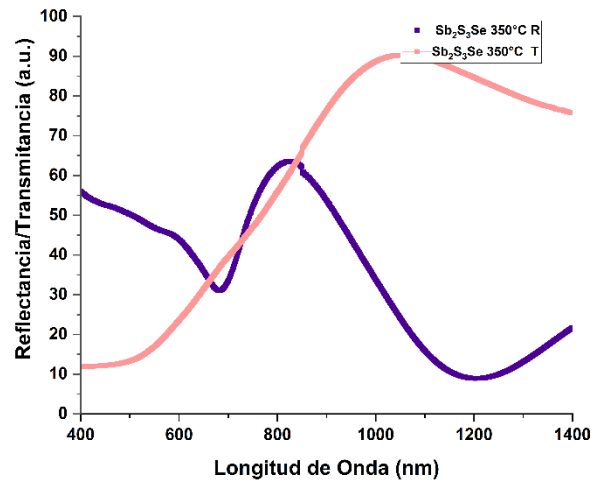


Fig. 4.3.2. Gráfica de representaci3n de la reflectancia y transmitancia del $Sb_2(S, Se)_{3-x}$ a 350°C

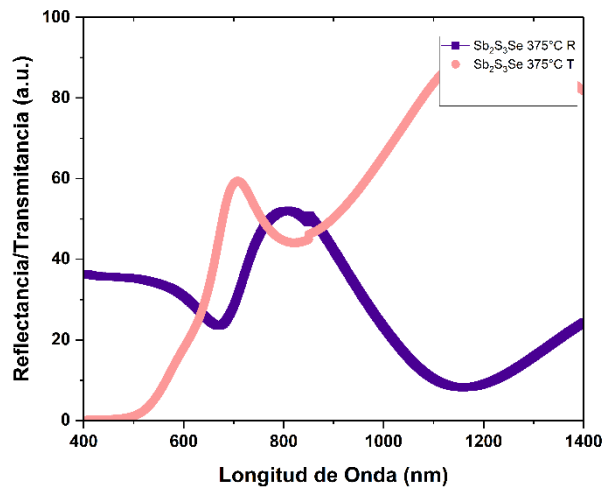
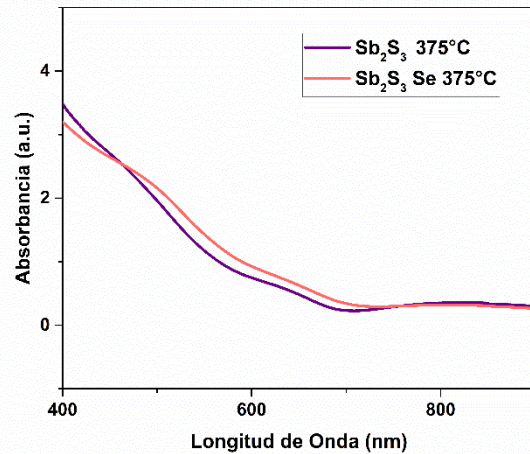
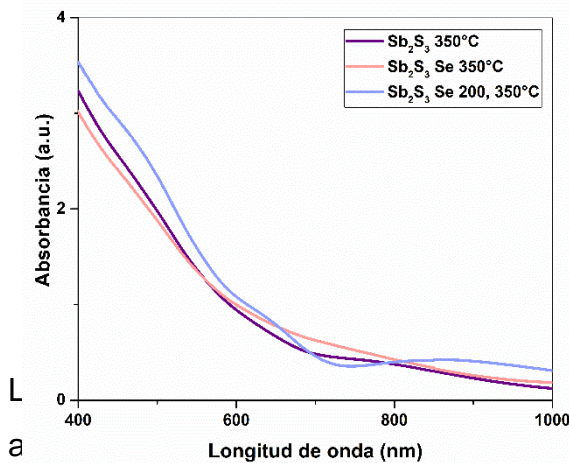


Fig. 4.3.3. Gráfica de representaci3n de la reflectancia y transmitancia del $Sb_2(S, Se)_{3-x}$ a 375°C

Y en las figuras 4.3.6, 4.3.7 y 4.3.8, se muestran las gráficas correspondientes a la brecha de energía del Sb_2S_3 a $350^\circ C$ para la comparación posterior con la adición de las nanopartículas con una E_g de 1.55 eV, del $Sb_2(S, Se)_3$ a $350^\circ C$ con una E_g de 1.49 eV y finalmente la de $Sb_2(S, Se)_{3-x}$ a $375^\circ C$ con una E_g de 1.54 eV, demostrando que con una mayor temperatura y a con la adición de las nano partículas de selenio se disminuye la brecha de energía del sulfuro seleniuro de antimonio $Sb_2(S, Se)_3$ logrando la meta de la investigación deseada. La interferencia de T y R en la región que no absorbe, se indica uniformidad de las películas.

Mientras que en las figuras 4.3.4 y 4.3.5 muestran las curvas de absorbancia de ambas muestras de Sb_2S_3 y $Sb_2(S, Se)_3$ a las temperaturas correspondientes de $350^\circ C$ y $375^\circ C$.



s brechas de energía fueron calculadas a partir del espesor de la película los cuales son para el Sb_2S_3 de 180 nm y para el $Sb_2(S, Se)_3$ de 220 nm, se calculó la absorbancia del Sb_2S_3 y Sb_2S_3Se a $350^\circ C$ y a $200^\circ C$ posteriormente $350^\circ C$ el coeficiente de absorción (α) para cada longitud de onda para posteriormente evaluar el valor de brecha de energía. El espesor fue calculado por medio del método de “cross section” o corte en transversal en conjunto con mi compañera (Aiswarya Nadukkandy) de equipo de investigación con la cual se hizo el proyecto en colaboración.

El cálculo del coeficiente fue calculado a partir de la ecuación:

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

Ec. 4.3.1. Ecuación para el cálculo de coeficiente.

Donde:

d= es el promedio del espesor de la película en cm

T= es la transmitancia

R=Reflectancia

Para la estimación del valor E_g se utilizó el método de Tauc obteniendo:

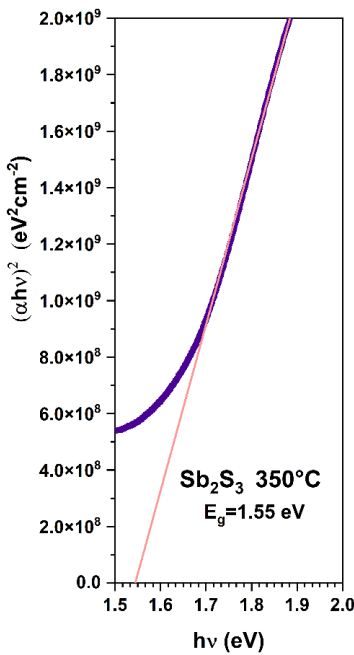


Fig. 4.3.6. Gráfica de la brecha de energía del Sb_2S_3 a $350^\circ C$ con un $E_g = 1.55$ eV

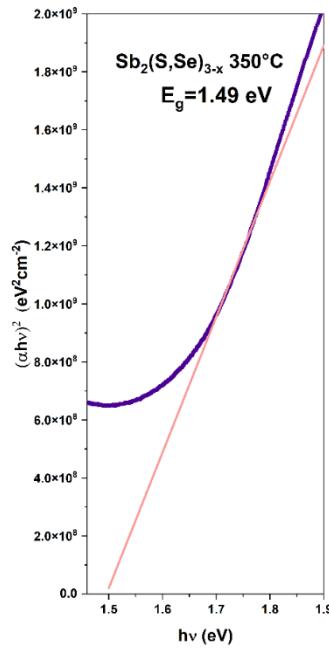


Fig. 4.3.7. Gráfica de la brecha de energía del $Sb_2(S, Se)_3$ a $350^\circ C$ con un $E_g = 1.49$ eV

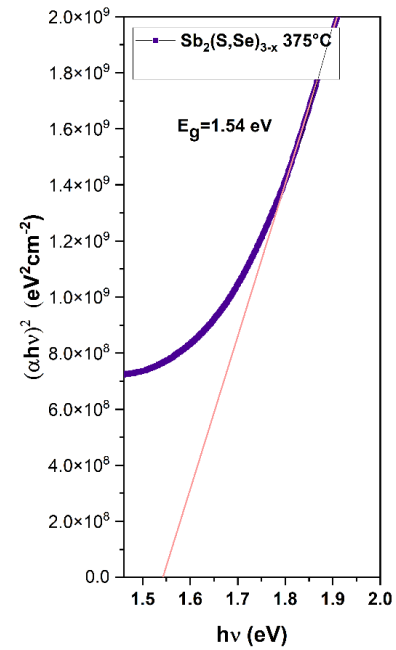


Fig. 4.3.8. Gráfica de la brecha de energía del $Sb_2(S, Se)_3$ a $375^\circ C$ con un $E_g = 1.54$ eV

En la figura, se puede ver E_g disminuye ligeramente con la incorporación de Se en la película de Sb_2S_3 por aumento de parámetro de red.

4.4. Propiedades eléctricas (foto respuesta)

La foto respuesta de las películas fue analizada, obteniendo la conductividad de estas primero en oscuridad y posteriormente en iluminación. Las pruebas se realizaron utilizando una lámpara de 60W, un multímetro y una fuente de fusionados en el equipo Keithley 6487 de dos puntas. Colocándose dos electrodos de pintura de plata sobre la muestra a una distancia equidistante, aplicándose un voltaje constante, se tomaron las mediciones de corriente por un periodo de 20 segundos sin iluminación para posteriormente medirse con iluminación y finalmente nuevamente sin iluminación, sumando una corrida de 60 segundos en total. Los datos graficados a partir de lo anterior fueron corriente (A) vs tiempo (segundos) En la figura 4.4.1 se muestra la conductividad eléctrica del Sb_2S_3 a 350 y 375 °C, mientras que en la figura 4.4.2 se muestra la conductividad del $Sb_2(S, Se)_{3-x}$ a 200-350°C, 350°C y 375°C.

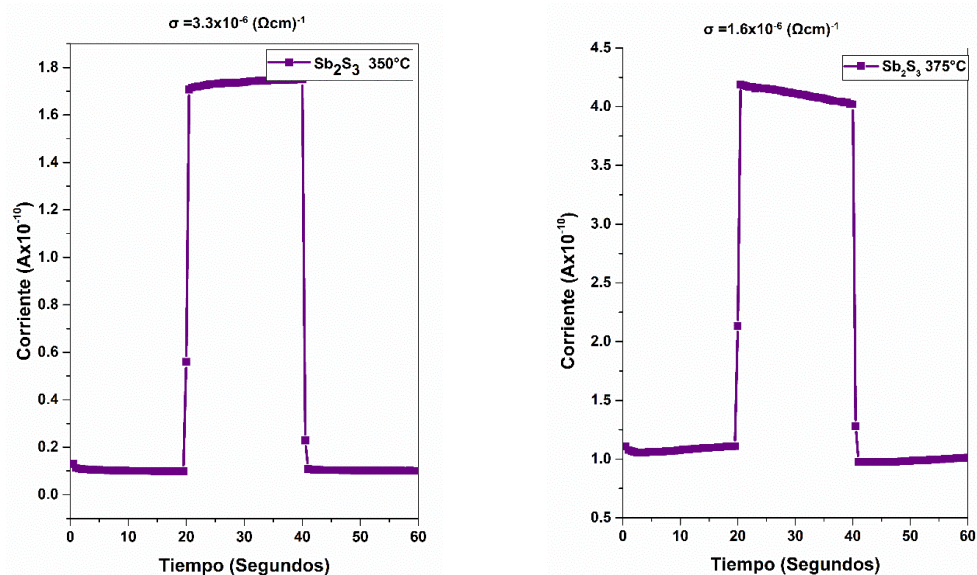


Fig. 4.4.1. Gráficas de conductividad eléctrica obtenidas del análisis de foto respuesta de la película de Sb_2S_3 a 350 y 375°C.

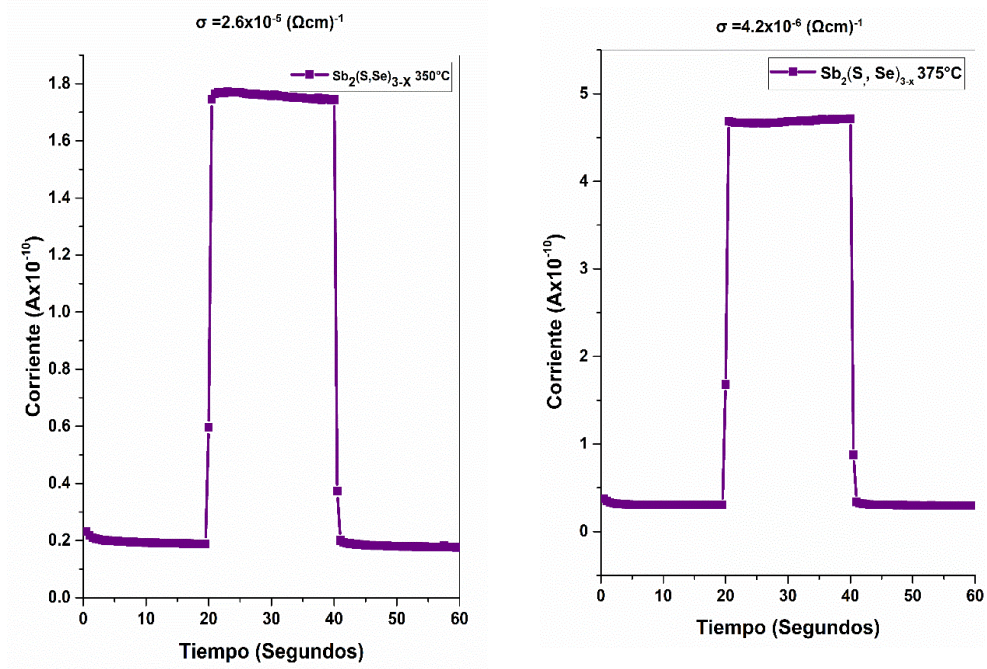


Fig. 4.4.2. Gráficas de conductividad eléctrica obtenidas del análisis de foto respuesta de la película de $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ a 350 y 375°C.

Las conductividades fueron calculadas mediante la ecuación 2.3.3.6 de:

$$\sigma = \frac{I}{V * t}$$

Ec. 2.3.3.6. Ecuación de conductividad.

Donde:

I= es la corriente

V= es el voltaje aplicado

t= es el espesor de la película, para el Sb_2S_3 es de 180×10^{-7} cm y para el $\text{Sb}_2(\text{S, Se})_3$ es de 220×10^{-7} cm.

Las conductividades de las películas obtenidas de Sb_2S_3 de $\sigma = 3.3 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^{-1}$ a 350 °C y $\sigma = 1.6 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^{-1}$ a 375°C. Por el otro lado las conductividades

obtenidas para las películas de $Sb_2(S, Se)_3$ $\sigma = 2.7 \times 10^{-5} \Omega cm^{-1}$ a 200, 350°C, $\sigma = 2.7 \times 10^{-5} \Omega cm^{-1}$ a 350°C y de $\sigma = 4.2 \times 10^{-5} \Omega cm^{-1}$ a 375 °C, comprobando que a mayor temperatura de tratamiento térmico de la película deseada se obtiene una mayor conductividad, siendo así una de las mejoras de propiedades buscadas.

4.5. Estructura fotovoltaica

Se realizó la fabricación de una estructura fotovoltaica usando como película delgada $Sb_2(S, Se)_{3-x}$ como material absorbedor, y para el material ventana se empleó la película delgada CdS, de un espesor aproximado 100 nm.

Las películas de sulfuro de cadmio (CdS), han sido empleadas como material tipo ventana en dispositivos fotovoltaicos, permitiendo crear la heteroestructura del dispositivo solar, dado que se conoce como zona de deserción o agotamiento. La deposición de películas delgadas de CdS, se hizo por medio de baño químico. El procedimiento consistió en realizar una mezcla de 5 ml de cloruro de cadmio ($CdCl_2$), 4 ml de trietanolamina ($N(CH_2CH_2OH)_3$), posteriormente se agregaron 5 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH), 2.5 ml de tiourea ($SC(NH_2)_2$) y finalmente 32.5 ml de agua desionizada. El baño químico fue realizado a una temperatura de 70°C por 20 minutos; una vez que se obtuvo la película se le realizó un tratamiento térmico a 400°C por 1 hora. Este procedimiento basado en la metodología previamente implementada por el grupo de investigación. [17]

En la figura 4.5.1. se representa una configuración de la celda con las diferentes capas; el depósito se realizó sobre vidrio conductor FTO. [17] La estructura consistió en la deposición de la película de CdS, seguida de la deposición de Sb_2S_3 , seguida de la deposición de los nano coloides de Se, una capa de carbono y finalmente los electrodos de plata.

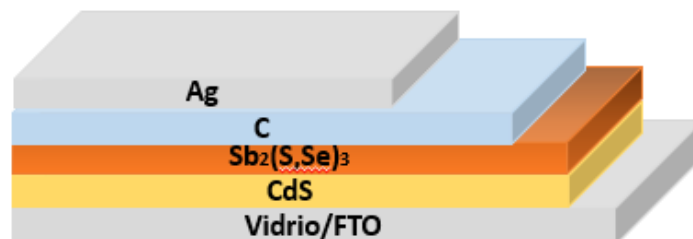


Fig. 4.5.1. Representación esquemática de la estructura fotovoltaica.

La figura 4.5.2. muestra la curva característica J-V de la estructura fotovoltaica vidrio/FTO/CdS/Sb₂S₃/C/Ag y la figura 4.5.3 de la estructura fotovoltaica de vidrio/FTO/CdS/Sb₂(S, Se)₃/C/Ag medidas bajo condición de iluminación. El nombre del simulador utilizado es "Solar Simulator Oriel" bajo una radiación de AM1.5 de una intensidad de 100 mW/cm², usando un pico amperímetro/voltaje con fuente Keithley de 6487. Los valores para la estructura fotovoltaica de Sb₂S₃ formada a 375°C fueron: J_{sc}= 1.27 mA/cm², V_{oc}=326.4mV y una eficiencia de conversión η=0.11%. Mientras que los valores para la estructura fotovoltaica de Sb₂(S, Se)_{3-x} a 375°C fueron de: J_{sc}=11.19 mA/cm², V_{oc}=406.2 mV y una eficiencia de conversión η=1.2%.

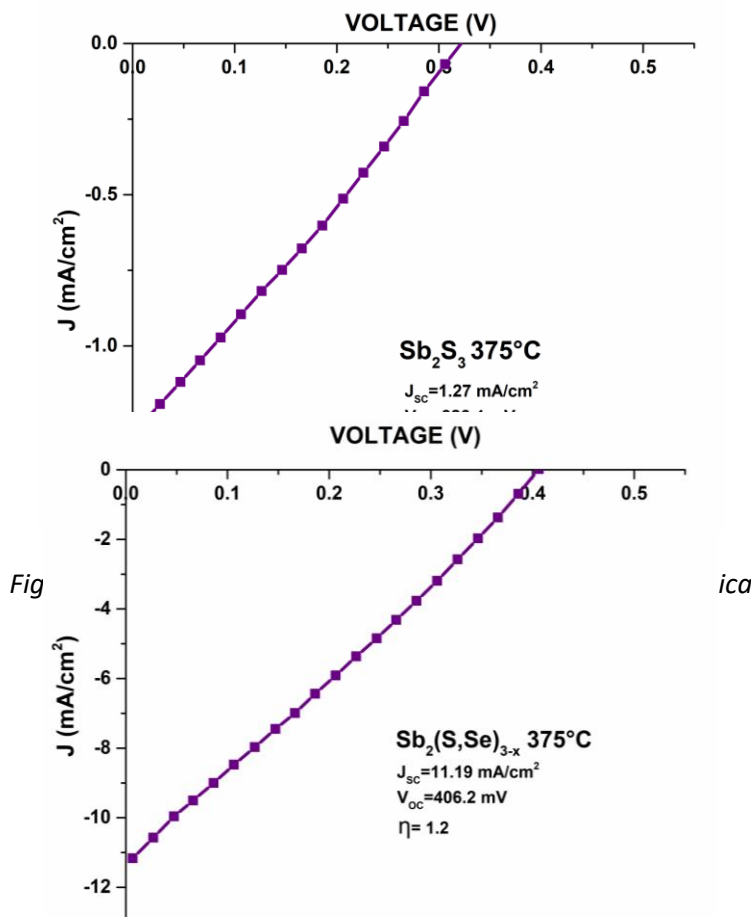


Fig. 4.5.3. Curva característica J-V de la estructura fotovoltaica vidrio/FTO/CdS/Sb₂(S,Se)_{3-x}/C/Ag a 375°C

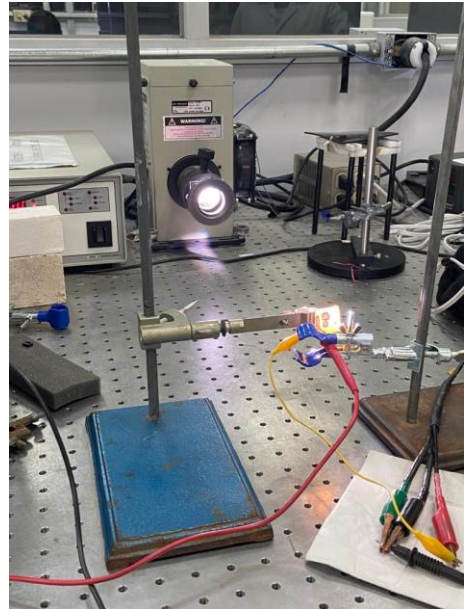


Fig. 4.5.4. Imágenes representativas de la estructura siendo iluminada.

5. Conclusión

En este trabajo de tesis, se presentó la preparación de películas delgadas de $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$, utilizando baño químico como deposición de la película de Sb_2S_3 , la síntesis de nano coloides de Se por medio de irradiación láser para posteriormente la deposición de estas por el método de spin coating. Después se les realizó a las películas el método de post tratamiento térmico rápido.

La secuencia implementada para la realización de esta investigación consto de, baño químico de Sb_2S_3 a 25°C por 30 minutos, para la posterior deposición por recubrimiento centrifugado de los nano coloides de selenio irradiados por 10 minutos en solvente de alcohol isopropílico y finalmente se realizaron los tratamientos térmicos a 350 y 375°C .

Los nano coloides de seleniuro fueron depositados sobre Sb_2S_3 obtenido por baño químico usando solución de cloruro de antimonio, tiosulfato de sodio, posteriormente se sometió a un tratamiento térmico en vacío a diferentes temperaturas. Obteniendo como resultados comparativos, para el Sb_2S_3 a 350°C una brecha de energía de $E_g = 1.55$ eV, mientras que para el $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$, una

brecha de energía de $E_g = 1.49$ eV a 350°C y a 375°C , una $E_g = 1.54$ eV. El rango de valores obtenido de las brechas de energía es encontrado dentro del rango adecuado para que sea funcional como material absorbedor ($E_g = 1 - 1.5$ eV).

Así mismo, se obtuvieron las conductividades de ambas películas a 350°C y a 375°C , para el Sb_2S_3 de $\sigma = 3.3 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^{-1}$ y $\sigma = 1.6 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^{-1}$. Mientras que para el $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ a las mismas temperaturas, se obtuvieron $\sigma = 2.7 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^{-1}$ y $\sigma = 4.2 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^{-1}$, respectivamente.

Las películas de $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ fueron integradas en una estructura fotovoltaica usando sulfuro de cadmio como capa ventana, en la cual se obtuvo la curva J-V. De la misma manera, se integró la película de Sb_2S_3 para poder obtener los resultados y compararlos. Para la película de Sb_2S_3 a 375°C , se obtuvieron $J_{\text{sc}} = 1.27 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 326.4$ mV y $\eta = 0.11\%$. Y por el otro lado, para la película de $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ los resultados fueron $J_{\text{sc}} = 11.19 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 406.2$ mV y $\eta = 1.2\%$.

A través de las imágenes SEM, se pudo observar el cambio de la morfología de las muestras al momento de agregar el selenio en nano coloide a la película de Sb_2S_3 , mejorando a granos más grandes y definidos, así como una disminución de huecos. El mejoramiento de la superficie de las muestras ocasiona una mejor conductividad eléctrica, puesto que, aumentando el tamaño de grano, son reducidas las fronteras de estos, disminuyendo de esta manera la resistencia eléctrica, así como la eliminación de huecos, permitiendo que existan menos pérdidas por resistencia.

Es importante denotar que la selenización por este medio de irradiación láser es un método que conlleva un proceso más rápido e incluso menos costoso que los previamente investigados en la literatura, haciendo de esta investigación un trabajo de gran relevancia para futuras investigaciones.

6. Bibliografía

- [1] C. S. Solanki, *Solar photovoltaics: fundamentals, technologies and applications*. Phi Learning pvt, 2015.
- [2] L. Frass and L. Partain, *Solar Cells and Their Applications Wiley Series in Microwave and Optical Engineering*. 2010.
- [3] A. Bosio, S. Pasini, and N. Romeo, “The history of photovoltaics with emphasis on CdTe solar cells and modules,” *Coatings*, vol. 10, no. 4, 2020, doi: 10.3390/coatings10040344.
- [4] G. L. Chapin, D.M., Fuller, C.S., Pearson, “A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power,” *Semicond. Devices Pioneer. Pap.*, pp. 969–970, 1991.
- [5] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and X. Hao, “Solar cell efficiency tables (Version 58),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 29, no. 7, pp. 657–667, 2021, doi: 10.1002/pip.3444.
- [6] D. Rodríguez, “Estudio sobre los efectos del post-tratamiento para el desarrollo

- de estructuras fotovoltaicas usando sulfuro seleniuro de plata antimonio como material absorbedor,” Universidad Autónoma de Nuevo León, 2016.
- [7] O. Almora *et al.*, “Device Performance of Emerging Photovoltaic Materials (Version 1),” *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, no. 11, 2021, doi: 10.1002/aenm.202002774.
- [8] S. J. Fonash, *Solar Cell Device Physics*, 2nd Editio. New York Academic.
- [9] D. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices: Basic principles*, 4th editio. McGraw Hill, 2003.
- [10] K. L. Chopra, P. D. Paulson, and V. Dutta, “Thin-film solar cells: An overview,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 12, no. 2–3, pp. 69–92, 2004, doi: 10.1002/pip.541.
- [11] A. et al Shah, “Photovoltaic technology: the case for thin film solar cells,” 1999.
- [12] D. L. Rodriguez Vela, B. Krishnan, J. A. Aguilar Martinez, S. L. Loredó, and S. Shaji, “AgSb(SxSe1-x)2 thin films by rapid thermal processing of Sb2S3-Ag-Se thin films for photovoltaic applications,” *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 13, no. 1, pp. 47–52, 2016, doi: 10.1002/pssc.201510117.
- [13] A. Ganose, *Atomic-Scale Insights into Emergent Photovoltaic Absorbers*. Springer Nature, 2020.
- [14] X. Wang, R. Tang, C. Wu, C. Zhu, and T. Chen, “Development of antimony sulfide–selenide Sb₂(S, Se)₃-based solar cells,” *J. Energy Chem.*, vol. 27, no. 3, pp. 713–721, 2018, doi: 10.1016/j.jechem.2017.09.031.
- [15] R. Boughalmi, A. Boukhachem, M. Kahlaoui, H. Maghraoui, and M. Amlouk, “Physical investigations on Sb₂S₃ sprayed thin film for optoelectronic applications,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 26, no. 1, pp. 593–602, 2014, doi: 10.1016/j.mssp.2014.05.059.
- [16] M. Y. Versavel and J. A. Haber, “Structural and optical properties of amorphous and crystalline antimony sulfide thin-films,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 18, pp.

- 7171–7176, 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2007.03.043.
- [17] S. Shaji *et al.*, “Antimony sulfide thin films prepared by laser assisted chemical bath deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 393, pp. 369–376, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.10.051.
- [18] S. Messina, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, “Antimony Selenide Absorber Thin Films in All-Chemically Deposited Solar Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 5, p. H327, 2009, doi: 10.1149/1.3089358.
- [19] T. M. Razykov, A. X. Shukurov, O. K. Atabayev, K. M. Kuchkarov, B. Ergashev, and A. A. Mavlonov, “Growth and characterization of Sb₂Se₃ thin films for solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 173, no. July, pp. 225–228, 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.07.082.
- [20] K. Zeng, D. J. Xue, and J. Tang, “Antimony selenide thin-film solar cells,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 6, pp. 1–13, 2016, doi: 10.1088/0268-1242/31/6/063001.
- [21] F. De Bray-Sánchez, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, “Systematic Variation of Material Characteristics with Chemical Composition in Antimony Sulfide Selenide Thin Films and Its Relevance to Solar Cell Performance,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 218, no. 11, pp. 1–18, 2021, doi: 10.1002/pssa.202000822.
- [22] F. De Bray Sánchez, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, “Optimum chemical composition of antimony sulfide selenide for thin film solar cells,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 454, pp. 305–312, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.05.076.
- [23] R. Kondrotas, C. Chen, and J. Tang, “Sb₂S₃ Solar Cells,” *Joule*, vol. 2, no. 5, pp. 857–878, 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.04.003.
- [24] D. S. Chen *et al.*, “Performance improvement of CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells after rapid thermal annealing,” *Chinese Phys. B*, vol. 22, no. 1, 2013, doi: 10.1088/1674-1056/22/1/018801.
- [25] E. Aydin, M. Sankir, and N. D. Sankir, “Conventional and rapid thermal annealing of spray pyrolyzed copper indium gallium sulfide thin films,” *J. Alloys Compd.*, vol.

- 615, pp. 461–468, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.06.140.
- [26] P. K. Nair, F. De Bray-Sánchez, G. Vázquez-García, and M. T. S. Nair, “Antimony sulfide selenide prototype photovoltaic modules surpassing 4% conversion efficiency under the sun – A technological outlook,” *Sol. Energy*, vol. 188, no. June, pp. 1169–1177, 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.06.079.
- [27] V. A. Zuñiga-Ibarra *et al.*, “Synthesis and characterization of black TiO₂ nanoparticles by pulsed laser irradiation in liquid,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 483, no. September 2018, pp. 156–164, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.302.
- [28] S. C. Rojas, “Preparación de películas semiconductoras CdS/CdSe con potencial aplicación en paneles solares,” Instituto Politécnico Nacional, 2022.
- [29] M. D. Tyona, “A theoretical study on spin coating technique,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 2, no. 4, pp. 195–208, 2013, doi: 10.12989/amr.2013.2.4.195.
- [30] S. L. Hellstrom, “Published course work for physics 210,” *Stanford Univ.*, 2007.
- [31] A. K. Middleman, S. Hochberg, “Process Engineering Analysis in Semiconductor Devices Fabrication,” *McGraw HGill*, 1993.
- [32] J. Orava, T. Kohoutek, and T. Wagner, *Deposition techniques for chalcogenide thin films*. 2013. doi: 10.1533/9780857093561.1.265.
- [33] J. Epp, *X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization*. Elsevier Ltd, 2016. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3.
- [34] H. Khan, A. S. Yerramilli, A. D’Oliveira, T. L. Alford, D. C. Boffito, and G. S. Patience, “Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 98, no. 6, pp. 1255–1266, 2020, doi: 10.1002/cjce.23747.
- [35] A. Abdullah and A. Mohammed, “Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review,” *Int. Conf. Hydraul. Pneum.*, no. January, pp. 1–9, 2019.
- [36] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, and A. M. Asiri, *Scanning electron microscopy:*

- Principle and applications in nanomaterials characterization*. 2018. doi: 10.1007/978-3-319-92955-2_4.
- [37] C. S. Fadley, "X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 178–179, pp. 2–32, 2010.
- [38] "Measuring the Resistivity and Determining the Conductivity Type of Semiconductor Materials Using a Four-Point Collinear Probe and the Model 6221 DC and AC Current Source," *Keithley Appl. Note Ser.*.
- [39] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür, and C. Tegenkamp, "The 100th anniversary of the four-point probe technique: The role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 22, 2015, doi: 10.1088/0953-8984/27/22/223201.
- [40] S. Luque, Antonio. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, Inc, 2003.
- [41] L. Kopprio, "Desarrollo y optimización de técnicas basadas en la fotoconductividad para la caracterización de semiconductores con aplicaciones fotovoltaicas," Universidad Nacional del Litoral, 2019.
- [42] M. Fox, "Optical properties of solids," *Oxford Univ. Press*, pp. 1–4, 2001.
- [43] M. T. S. N. et Al., "Chemically Deposited Sb₂S₃ and Sb₂S₃ - CuS Thin Films," *Electrochem soc.*, vol. 145, 1998.
- [44] S. C. Singh, S. K. Mishra, R. K. Srivastava, and R. Gopal, "Optical properties of selenium quantum dots produced with laser irradiation of water suspended Se nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 41, pp. 17374–17384, 2010, doi: 10.1021/jp105037w.
- [45] C. Salas, P. Keyffer, J. Víctor, J. Fernandez-Rojas, F. Fernandez-Rojas, "Regímenes de ablación láser en la elaboración de películas delgadas," *Rev. Fac. Ing. UCV*, vol. 25, no. 4, pp. 121–126, 2010, [Online]. Available: http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0798-40652010000400012&lng=es&tlng=es.

- [46] S. W. Balogun, O. O. James, Y. K. Sanusi, and O. H. Olayinka, "Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using bashful (*Mimosa pudica*), leaf extract: a precursor for organic electronics applications," *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 1–8, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2127-3.
- [47] M. Shkir, A. Khan, A. M. El-Toni, A. Aldalbah, I. S. Yahia, and S. AlFaify, "Structural, morphological, opto-nonlinear-limiting studies on Dy:Pb12/FTO thin films derived facilely by spin coating technique for optoelectronic technology," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 130, no. February, pp. 189–196, 2019, doi: 10.1016/j.jpcs.2019.02.030.
- [48] J. Kashif, "Re: What is the effect of post annealing on thin film?," 2015.
- [49] R. Lukaszew, "Re: What is the effect of post annealing on thin film?," 2015. <https://www.researchgate.net/post/What-is-the-effect-of-post-annealing-on-thin-film/55f707b6614325da118b4593/citation/download>.
- [50] C. Jiang *et al.*, "9.7%-efficient Sb₂(S,Se)₃ solar cells with a dithieno[3,2-b:2',3'-d] pyrrole-cored hole transporting material," *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, no. 1, pp. 359–364, 2021, doi: 10.1039/d0ee02239j.
- [51] M. H. Asghar, F. Placido, and S. Naseem, "Preparation and characterization of sprayed FTO thin films," *Eur. Phys. Journal Applied Phys.*, vol. 38, no. 3, pp. 217–219, 2007, doi: doi:10.1051/epjap:2007090 10.1051/epjap:2007090.
- [52] X. Hu *et al.*, "Fabricating over 7%-efficient Sb₂(S,Se)₃ thin-film solar cells by vapor transport deposition using Sb₂Se₃ and Sb₂S₃ mixed powders as the evaporation source," *J. Power Sources*, vol. 493, no. December 2020, p. 229737, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229737.

