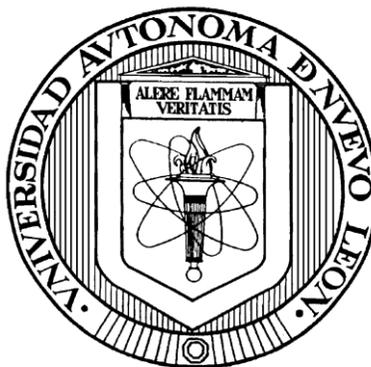


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DISEÑO DE CELDAS SOLARES EN PELÍCULA DELGADA USANDO CuInS_2 ,
 CuInSe_2 y AgInS_2 COMO CAPAS ABSORBEDORAS**

Por

SHADAI LUGO LOREDO

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTORADO EN CIENCIAS con Orientación en
Química de los Materiales**

Agosto, 2014

DEDICATORIA

Quiero dedicar este proyecto de tesis a mis padres:

Francisco y Rosalía

Por el apoyo incondicional en todo este proceso y ayudarme a completar
mis estudios.

¡¡Muchas Gracias!!

AGRADECIMIENTOS

Quiero dar las gracias antes que todo a mi Dios por darme la oportunidad, la fortaleza y la sabiduría para poder terminar este proyecto.

A mis padres Francisco Lugo Martínez y Rosalía Loredo Salazar, mis hermanos Francisco y Mayra por apoyarme siempre en todo el trayecto del doctorado y a toda mi familia por su incondicional amor y paciencia.

A mi asesora la Dra. Yolanda Peña Méndez por darme la oportunidad de seguir adelante en esta rama de investigación y por su apoyo y enseñanzas a lo largo de estos 3 años.

A CONACyT por la beca adquirida para desarrollar este trabajo de tesis y a la Facultad de Ciencias Químicas/Universidad Autónoma de Nuevo León por el lugar de trabajo para la realización de este proyecto.

Al Laboratorio de Innovación fotovoltaica y Caracterización de Celdas Solares. UNAM/Instituto de investigación en Energía. (No. Proyecto: 124177), Ciencia Básica CONACyT 2012 (No. proyecto: 178228), PAICYT 2012-2013 (Clave: IT669-11), por el apoyo financiero para la realización de esta tesis.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y a la Dra. Bindu Krishnan por dejarme utilizar los equipos para las mediciones eléctricas y el horno de vacío para poder avanzar con este trabajo.

Al Dr. David Avellaneda A. y la Dra. Sarah Messina, por su apoyo, consejos y correcciones sobre este proyecto. Al Dr. Tomás Hernández, al Dr. Luis Carlos Torres y Dr. Eduardo Sánchez por sus observaciones para el mejoramiento de este trabajo.

Al Dr. Edgardo Saucedo del Instituto de Investigación en Energía de Cataluña (IREC) por la oportunidad de realizar una estancia de Investigación y aprender mucho más acerca de las celdas solares.

Agradezco la colaboración de la M.C. María Luisa Ramón García del IER, UNAM por la mayoría de las mediciones de Difracción de Rayos X realizados para esta investigación.

A Yudenia Sánchez, Diouldé Sylla y Cristina Insignares por su amistad y apoyo en todo el tiempo de la estancia tanto fuera y dentro del IREC.

A mis amigos y compañeros del grupo de Investigación y del laboratorio de Materiales I por hacer más ligera la carga y su apoyo, en especial a Ángel Benítez, Erik Guajardo, César Macías, Andrea Nieto, Dena e Israel López por toda la ayuda y asesoría.

A Carolina Garzón, Farid González y la Red Sama por su amistad, su ayuda y su aliento al estar lejos de casa y para concluir estos estudios.

A mis amigas de IDEA: Maite Leija, Natalie González, Gloria Guajardo, Carolina González y Myrna Zapata por su amistad, apoyo y comprensión en todo el trayecto de la tesis y a mis pastores José Homero Ríos y Magaly Licea por todo su comprensión y aliento en todo tiempo.

¡¡Gracias!!

RESUMEN

M. C. Shadai Lugo Loredo

Fecha de Graduación: Agosto 2014

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: Diseño de celdas solares en película delgada usando el CuInS_2 , CuInSe_2 y AgInS_2 como capas absorbedoras.

Número de páginas: 169

Candidato para el grado de Doctorado
En Ciencias con Orientación en
Química de los Materiales

Área de Estudio: Química de Materiales y propiedades avanzadas de los materiales.

Propósito y Método de Estudio: En la actualidad, la búsqueda de nuevos materiales semiconductores ha sido de gran interés para desarrollar dispositivos que puedan ser utilizados dentro de una celda solar, usando métodos que sean viables para la generación de estos nuevos materiales y con el medio ambiente. En el presente trabajo se realizó la formación de celdas solares utilizando el CuInS_2 , CuInSe_2 y AgInS_2 , obtenidas por la técnica de depósito por baño químico (CBD).

Contribuciones y Conclusiones: Las películas de CuInS_2 , CuInSe_2 y AgInS_2 se realizaron a partir de una nueva metodología que consta en el depósito de una primera capa de In_2S_3 seguido de una capa de Cu_xS ó Ag_2S y tratamiento térmico para obtener el material ternario por la técnica de CBD. Para las celdas a partir de CuInS_2 en configuración sustrato utilizando el $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y una relación de $\text{Cu/In}:0.8$ se obtuvo $\eta=1.5$ % con los parámetros de $V_{oc}=529$ mV, $J_{sc}= 7.088$ mA/cm² y FF de 39.4 %. Utilizando el CdSO_4 en la celda se obtuvo una $\eta=2.3$ % con los parámetros de $V_{oc}=564$ mV, $J_{sc}= 7.352$ mA/cm² y FF de 39.4 %. Se obtuvieron celdas solares con el CuInSe_2 en configuración sustrato. A partir del $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ se obtuvo la mejor eficiencia con una relación $\text{Cu/In}:0.83$, obteniendo los valores de los parámetros básicos de la celda $V_{oc}=334$ mV, $J_{sc}= 16.054$ mA/cm², FF de 50.9 % y $\eta=2.7$ %. En el caso del CdSO_4 la $\eta=1.86$ % y los parámetros de $V_{oc}=344$ mV, $J_{sc}= 9.47$ mA/cm², FF de 57.23%. A partir de este proyecto de tesis se han obtenido celdas solares por la técnica de CBD ya que se utilizan bajas temperaturas de depósito así como de tratamiento térmico, además, que las celdas obtenidas son de espesores delgados lo que favorece su uso.

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Energía Solar Fotovoltaica.....	4
1.2 Radiación Solar.....	5
1.3 Celdas Solares en Película Delgada.....	8
1.4 Partes y Propiedades principales de la Celda Solar.....	10
1.4.1 Estructuras.....	10
1.4.2 Sustrato.....	12
1.4.3 Óxido Conductor Transparente (TCO).....	12
1.4.4 Capa Ventana.....	13
1.4.5 Capa Absorbedora.....	13
1.4.6 Contacto posterior.....	17
1.5 Funcionamiento de la Celda Solar.....	18
1.6 Ecuaciones Básicas de las Celdas Solares.....	23
1.7 Diagrama de Bandas Planas de la Celda Solar.....	30
1.8 Depósito por Baño Químico.....	32
2. ANTECEDENTES.....	38
2.1 CuInS_2 como película absorbadora en celdas solares.....	39
2.2 CuInSe_2 como película absorbadora en celdas solares.....	43
2.3 AgInS_2 como película absorbadora en celdas solares.....	46
2.4 Hipótesis.....	49
2.5 Objetivo General.....	49
2.6 Objetivos específicos.....	50
2.7 Metas.....	51

2.7.1	Metas científicas.....	51
2.7.2	Metas Académicas.....	51
3.	MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	52
3.1	Sustratos.....	53
3.2	Películas delgadas de CuInS_2	54
3.2.1	Reactivos químicos.....	54
3.2.2	Depósito Químico de CuInS_2	54
3.3	Películas delgadas de CuInSe_2	55
3.3.1	Reactivos químicos.....	55
3.3.2	Depósito Químico de CuInSe_2	56
3.4	Películas delgadas de AgInS_2	56
3.4.1	Reactivos químicos.....	56
3.4.2	Depósito Químico de AgInS_2	56
3.5	Tratamiento térmico de las películas delgadas.....	57
3.6	Depósito de las capas de la celda solar.....	58
3.6.1	Celdas solares formadas en configuración superestrato.....	58
3.6.2	Celdas solares formadas en configuración sustrato.....	59
3.7	Caracterización de las propiedades físicas de los materiales Y dispositivos fotovoltaicos.....	60
3.7.1	Difracción de Rayos X (XRD).....	60
3.7.2	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	64
3.7.3	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	66
3.7.4	Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (XRF).....	68
3.7.5	Espectroscopia UV-Vis.....	70
3.7.6	Caracterización eléctrica.....	72
3.7.7	Caracterización por Espectroscopia Raman.....	74
3.7.8	Caracterización de las celdas solares por las curvas I-V y su eficiencia cuántica (EQE).....	76

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	79
4.1 Películas delgadas de CdS.....	80
4.2 Películas delgadas de Sb ₂ S ₃	86
4.3 Películas delgadas de PbS.....	91
4.4 Películas delgadas de CuInS ₂	97
4.5 Películas delgadas de CuInSe ₂	104
4.6 Películas delgadas de AgInS ₂	111
4.7 Diagrama de bandas planas de las celdas solares.....	119
4.8 Celdas solares utilizando el CuInS ₂	123
4.8.1 Configuración Superestrato.....	123
4.8.2 Configuración Substrato.....	128
4.8.2.1 Celdas solares de CuInS ₂ a partir de CdSO ₄	128
4.8.2.2 Celdas solares de CuInS ₂ a partir de Cd(NO ₃) ₂	132
4.9 Celdas solares utilizando el CuInSe ₂	135
4.9.1 Celdas solares de CuInSe ₂ a partir de CdSO ₄	135
4.9.2 Celdas solares de CuInSe ₂ a partir de Cd(NO ₃) ₂	142
4.10 Celdas solares utilizando el AgInS ₂	149
5. CONCLUSIONES.....	154
6. BIBLIOGRAFÍA.....	160

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Incremento en la capacidad instalada de generación eléctrica de fuentes renovables al año 2025.....	3
2. Valores de χ (eV) y ϕ (eV) para los semiconductores utilizados En este trabajo.....	119
3. Espesores utilizados en las celdas de CuInS_2 de configuración Superestrato.....	123
4. Composición y valores de los parámetros de las celdas de CuInS_2 usando CdSO_4	128
5. Composición y valores de los parámetros de las celdas de CuInS_2 usando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	132
6. Composición y valores de los parámetros de las celdas de CuInSe_2 usando CdSO_4	136
7. Composición y valores de los parámetros de las celdas de CuInSe_2 usando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	143
8. Valores del OVC con respecto a cada muestra de CuInSe_2 usando el CdSO_4 y el $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	147
9. Espesores utilizados en las celdas de CuInS_2 de configuración Superestrato.....	149

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Espectro de la radiación solar de un espectro AM0 y AM1.5.....	7
2. Estructuras típicas de dispositivos en película delgada: a) celda de CdTe en configuración superestrato, b) celda de Cu(In, Ga)Se ₂ en configuración substrato, c) tándem de triple unión de a- Si:H.....	11
3. Estructura típica de la interconexión de una celda de película delgada.....	18
4. Formación de la región de carga espacial en la unión p-n por difusión de electrones y huecos.....	20
5. Principio de celda solar con el modelo de bandas de energía.....	21
6. Procesos optoelectrónicos en una celda solar irradiada.....	23
7. Esquema general de una celda solar.....	23
8. Curva característica I-V de una celda solar.....	25
9. Representación esquemática de un diagrama de bandas, para un material tipo-n (izquierda) tipo-p (derecha).....	31
10. Fundamento de la difracción de rayos X, según la ley de Bragg.....	62
11. Configuración básica de funcionamiento del AFM.....	65
12. Diagrama esquemático que muestra los componentes fundamentales del microscopio electrónico de barrido.....	67
13. Dispersión de Rayleigh, Raman Stokes y Raman Anti-Stokes.....	75
14. Eficiencia cuántica de una celda solar típica.....	78
15. Difractograma de rayos X de CdS con tratamiento térmico a 300 °C/ 1 h en N ₂	81
16. Espectro de Transmitancia y Reflectancia de películas delgadas de CdS tratadas térmicamente a 300 °C durante 1 h en atmósfera de N ₂	82

17. Energía de banda prohibida de la muestra de CdS 3 h de depósito con tratamiento térmico a 300 °C en N ₂ durante 1 h.....	83
18. Gráfica de fotorrespuesta para CdS a 300 °C/1 h en N ₂	84
19. Imágenes de AFM para la película de CdS (a) 2D y (b) 3D.....	85
20. Difractograma de rayos X del Sb ₂ S ₃ con tratamiento térmico a 300 °C/ 1 h en atmósfera de N ₂	87
21. Espectro de Transmitancia de Sb ₂ S ₃ , a) recién preparadas, b) 250 °C y c) 300 °C.....	88
22. Energía de banda prohibida d Sb ₂ S ₃ , a) recién preparadas, b) 250 °C y c) 300 °C.....	89
23. Gráfica de fotorrespuesta de la película de Sb ₂ S ₃ tratada térmicamente a 300 °C/ 1 h en N ₂	90
24. Difractograma de PbS, a) Sin TT, b) 200 °C, c) 300 °C.....	92
25. Espectro de transmitancia y reflectancia de PbS sin tratamiento térmico.....	93
26. Energía de banda prohibida de PbS sin TT.....	94
27. Gráfica de fotorrespuesta de las películas de PbS a) sin tratamiento, b) con tratamiento térmico a 250 °C y c) a 300 °C/ 1 h en N ₂	95
28. Micrografía de PbS sin tratamiento térmico.....	96
29. Difractograma de XRD de las películas de CuInS ₂ correspondientes a) 15 y b) 24 h de In ₂ S ₃ , y 2.5 h de Cu _x S, seguido de tratamiento térmico a 350 °C y 5x10 ⁻³ Torr durante 1 h.....	98
30. Gráfica (ah _v) ^{1/2} contra (h _v) de CuInS ₂ , a) 15 h, b) 24 h de depósito de In ₂ S ₃ y 2.5 h de Cu _x S a 350 °C.....	99
31. Gráfica de fotorrespuesta para las películas de CuInS ₂ a partir de a) 15 h y b) 24 h de In ₂ S ₃ con 2.5 h de CuxS a 350 °C/ 1 h en vacío.....	100
32. Imágenes AFM de películas de CuInS ₂ correspondientes a) 15 y b) 24 h del depósito de In ₂ S ₃ , y 2.5 h of Cu _x S, con tratamiento térmico a 350 °C y 5x10 ⁻³ Torr por 1 h.....	102

33. Imágenes de SEM de las películas CuInS_2 depositados para a) 15 y c) 24 h de depósito de In_2S_3 , y 2,5 h de baño Cu_xS , seguido de tratamiento térmico a 350°C con 5×10^{-3} Torr durante 1 h; y el espesor de la película de b) 15 d) 24 h de depósito de In_2S_3	103
34. Difractograma de XRD de CuInSe_2 a) recién preparadas, b) $450^\circ\text{C}/30$ min.....	105
35. Imágenes de SEM a) superficie de las recién preparadas, b) sección transversal de las recién preparadas, c) superficie después del tratamiento térmico, d) sección transversal de CuInSe_2	107
36. Espectro de Raman de los precursores $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_x\text{S}$ y el CuInSe_2	110
37. Difractograma de Rayos X del AgInS_2 ($\text{In}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{S}$, $400^\circ\text{C}/1$ h).....	112
38. Gráfica de %T y %R vs λ (nm) AgInS_2 ($\text{In}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{S}$, 400°C , 1 h).....	114
39. Gráfica de la energía de banda prohibida ($\text{In}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{S}$ a 400°C , 1 h).....	115
40. Gráfica de fotorrespuesta de la película de AgInS_2 a $400^\circ\text{C}/1$ h en N_2	116
41. Imágenes de AFM para películas de AgInS_2 (después del tratamiento térmico de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ en N_2 a $400^\circ\text{C}/1$ h).....	117
42. Imágenes de SEM para películas de AgInS_2 (después del tratamiento térmico de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ en N_2 a $400^\circ\text{C}/1$ h).....	118
43. Diagrama de bandas para las celdas en configuración superestrato Con estructura Vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2/\text{C:Ag}$	120
44. Diagrama de bandas para las celdas en configuración superestrato Con estructura Vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2/\text{PbS}/\text{C:Ag}$	120
45. Diagrama de bandas para las celdas en configuración sustrato con estructura $\text{Mo}/\text{CuInSe}_2/\text{CdS}/i\text{-ZnO}$, ZnO:Al	121
46. Diagrama de bandas para las celdas en configuración sustrato con estructura $\text{Mo}/\text{CuInS}_2/\text{CdS}/i\text{-ZnO}$, ZnO:Al	121
47. Curva J-V de la celda con estructura vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ (a)/ CuInS_2 (1).....	124
48. Curva J-V de la celda con estructura vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ (b)/ CuInS_2 (2).....	125

49. Curva J-V de la celda con estructura vidrio/SnO ₂ :F/CdS / Sb ₂ S ₃ (a)/CuInS ₂ (3).....	126
50. Curva J-V de la celda con estructura vidrio/SnO ₂ :F/CdS/ Sb ₂ S ₃ (b)/CuInS ₂ (1)/PbS.....	127
51. Curva J-V de las celdas con estructura vidrio/Mo/CuInS ₂ /CdS/ ZnO-ZnO:Al con diferentes tiempos de Cu _x S y usando CdSO ₄ para la capa de CdS.....	129
52. Gráficas de EQE de las celdas con estructura vidrio/Mo/CuInS ₂ /CdS/ ZnO-ZnO:Al con diferentes tiempos de Cu _x S y usando CdSO ₄ para la capa de CdS.....	131
53. Curva J-V de las celdas con estructura vidrio/Mo/CuInS ₂ /CdS/ ZnO-ZnO:Al con diferentes tiempos de Cu _x S y usando Cd(NO ₃) ₂ para la capa de CdS.....	133
54. Gráficas de EQE de las celdas con estructura vidrio/Mo/CuInS ₂ / CdS/ZnO-ZnO:Al con diferentes tiempos de Cu _x S y usando Cd(NO ₃) ₂ para la capa de CdS.....	134
55. Gráficas J-V de las celdas con estructura vidrio/Mo/CuInSe ₂ /CdS/ ZnO-ZnO:Al con diferentes tiempos de Cu _x S y usando CdSO ₄ para la capa de CdS.....	137
56. EQE de las celdas con estructura vidrio/Mo/CuInSe ₂ /CdS/ ZnO-ZnO:Al con diferentes tiempos de Cu _x S y usando CdSO ₄ para la capa de CdS.....	138
57. Espectros de Raman de las celdas de CuInSe ₂ con los diferentes tiempos de Cu _x S usando el CdSO ₄	139
58. Representación de la penetración del haz con longitud de onda de 532 y 785 nm.....	141
59. Imagen de SEM de la celda de CuInSe ₂ de 1 h 10 min con CdSO ₄	142
60. Curva J-V de las celdas con estructura vidrio/Mo/CuInSe ₂ /CdS/ ZnO-ZnO:Al con diferentes tiempos de Cu _x S y usando Cd(NO ₃) ₂ para la capa de CdS.....	144
61. Gráficas EQE de las celdas con estructura vidrio/Mo/CuInSe ₂ / CdS/ZnO-ZnO:Al con diferentes tiempos de Cu _x S y usando Cd(NO ₃) ₂ para la capa de CdS.....	145

62. Espectros de Raman de las celdas de CuInSe_2 con los diferentes tiempos de Cu_xS usando el $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	146
63. Imagen de SEM de la celda de CuInSe_2 de 55 min con $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	148
64. Curva J-V de la celda con estructura Vidrio/ SnO_2 :F/ $\text{CdS}/\text{AgInS}_2(1)/\text{PbS}$...	150
65. Curva J-V de la celda con estructura Vidrio/ SnO_2 :F/ $\text{CdS}/\text{AgInS}_2(2)/\text{PbS}$...	151
66. Curva J-V de la celda con estructura Vidrio/ SnO_2 :F/ $\text{CdS}/\text{AgInS}_2(3)/\text{PbS}$...	152

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta la justificación del proyecto de investigación y de los temas más relevantes como el concepto de energía solar, celda solar, la importancia de éstas, además, los aspectos básicos de la técnica de depósito por baño químico de películas delgadas semiconductoras para tecnología fotovoltaica, las propiedades de los materiales utilizados, así como las características principales de los compuestos CuInS_2 , CuInSe_2 y AgInS_2 .

La acción global frente al cambio climático es ineludible e impostergable. De acuerdo con la comunidad científica internacional, es necesario que todos los países reduzcan, de manera conjunta y decidida, las emisiones de gases y compuestos de efecto invernadero para evitar que los efectos se agraven. Para México, este desafío conlleva problemas sociales, económicos y ambientales que ya afectan a la población, infraestructura, sistemas productivos y ecosistemas. La evidencia científica permite concluir que muchos de los cambios observados en el sistema climático son provenientes de las actividades humanas, principalmente la quema de combustibles fósiles y la deforestación [1].

Debido al uso de combustibles fósiles y la contaminación que conlleva, es importante buscar otras fuentes alternas de energía que puedan satisfacer la demanda energética que se necesita pero teniendo en cuenta el cuidado del medio ambiente, es por ello que se necesita implementar el uso de energías renovables que puedan satisfacer las necesidades energéticas del país. En cuanto al tema de energía para los próximos 10 años, en México se pretende integrar tecnologías limpias al desarrollo productivo nacional, esquemas socioeconómicos que incentiven el uso de energías limpias, sistema de incentivos que promuevan las mayores ventajas del uso de combustibles no fósiles, la eficiencia energética, el ahorro de energía y el transporte público sustentable con relación al uso de los combustibles fósiles [2].

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

A febrero de 2012, México contó con 14,324 MW (11,603.4 MW de hidráulica, 1,214.7 MW de eólica, 959 MW de geotérmica y 547.9 MW de biomasa) de capacidad instalada de generación eléctrica basada en energías renovables, lo que representó el 22.3 % de la capacidad total de generación eléctrica del país. La meta del gobierno federal es alcanzar una capacidad instalada de tecnologías limpias de 35 % para el año 2024 y se estima que para el 2025 se incrementen 18,716 MW (Tabla 1) a la ya existente capacidad instalada para la generación de electricidad a partir de energías renovables, liderada por una mayor participación del sector eólico (60.3 %) e hidráulico (24.3 %), por lo que aún queda mucho por hacer [3,4].

Tabla 1. Incremento en la capacidad instalada de generación eléctrica de fuentes renovables al año 2025.

Tipo de energía	Servicio público	Autoabastecimiento	Generación distribuida	Total	% Part.
<i>Eólica</i>	2,023.0	8,264.2	991.0	11,278.2	60.3
<i>Geotérmica</i>	102.0	-	34.4	136.4	0.7
<i>Hidráulica</i>	3,531.0	575.1	435.2	4,541.3	24.3
<i>Solar</i>	-	-	-	2,241.6	12.0
<i>Fotovoltaica</i>	5.0	600.5	1,567.1	2,172.6	-
<i>Termosolar</i>	14.0	-	55.0	69.0	-
<i>Biomasa</i>	-	324.2	194.3	518.5	2.8
Total	5,675.0	9,764.0	3,277.0	18,716.0	100.0

1. 1 Energía Solar Fotovoltaica (PV)

Entre las energías renovables, la energía solar es de gran importancia ya que el Sol está en el origen de todas ellas (excepto en la geotérmica), por ejemplo, el calor provoca en la tierra diferencias de presión que dan origen a los vientos, fuente de la energía eólica; el sol ordena el ciclo del agua, que causa la evaporación y por lo tanto las lluvias, que procede para la energía hidráulica; también las plantas necesitan el Sol para realizar la fotosíntesis, vivir y crecer, lo que conlleva a la biomasa.

El uso directo de la energía solar se divide en térmica y fotovoltaica, siendo esta última la cual se centra este trabajo [5]. La energía fotovoltaica comprende la tecnología para convertir la luz solar directamente en electricidad. El término “foto” significa luz y “voltaica”, electricidad.

Entre las principales ventajas que presenta la energía solar fotovoltaica son [6-8]:

- Conversión directa de la radiación solar en electricidad.
- No tiene partes mecánicas móviles, por lo tanto no emite ruido y su mantenimiento es mínimo.
- Su proceso de conversión no involucra temperaturas altas.
- Ninguna contaminación.
- Los módulos fotovoltaicos tienen una vida útil muy larga (más de 20 años).
- La fuente de energía, el sol, es libre, ubicua e inagotable.

- La energía fotovoltaica (PV, por sus siglas en inglés) es una fuente de energía muy flexible, su poder desde micro watts a mega watts.

Y algunas desventajas son:

- Alta inversión de capital inicial.
- Almacenamiento de energía modular aumenta los costos.
- La falta de infraestructura y el acceso limitado a los servicios técnicos en áreas remotas.
- La producción de energía es intermitente, como todas las condiciones meteorológicas.

Es por ello, la constante búsqueda de nuevas alternativas de materiales y métodos para la reducción de costos y poder desarrollar ampliamente esta tecnología para hacer uso de energías limpias.

1.2 Radiación Solar

El sol tiene una temperatura superficial de 5762 K y su espectro de radiación puede ser aproximado por un cuerpo negro radiante a esa temperatura. Sin embargo, la gran distancia de la Tierra al Sol (aproximadamente 149.600.000 km) significa que sólo los fotones emitidos directamente en la dirección de la Tierra contribuyen al espectro solar tal como se observa desde la Tierra.

Por lo tanto, para fines prácticos, la luz que cae sobre la Tierra puede ser pensada como corrientes paralelas de fotones. Justo por encima de la atmósfera terrestre, la intensidad de la radiación, o constante solar, es de aproximadamente 1353 W/m^2 y la distribución espectral se conoce como espectro de radiación de masa de aire cero (AM0).

La Masa de Aire (AM) es una medida de cómo la absorción en la atmósfera afecta el contenido espectral y la intensidad de la radiación solar que alcanza la superficie de la Tierra. El número de masa de aire está dada por:

$$\text{Masa de Aire} = \frac{1}{\cos\theta} \quad (1)$$

Donde θ es el ángulo de incidencia ($\theta=0$ cuando el sol está directamente sobre el cenit). El número de AM es siempre mayor que o igual a 1 en la superficie de la Tierra. Una forma de estimar la Masa de Aire es a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Masa de Aire} = \sqrt{1 + (S/H)^2} \quad (2)$$

Donde S es la longitud de una sombra proyectada por un objeto de altura H.

Un estándar ampliamente utilizado para la comparación del rendimiento de una celda solar es el espectro AM1.5 normalizado a una densidad de potencia total de 1000 W/m^2 . En la figura 1 se observa el espectro de radiación solar para las condiciones AM0 y AM1.5 [9].

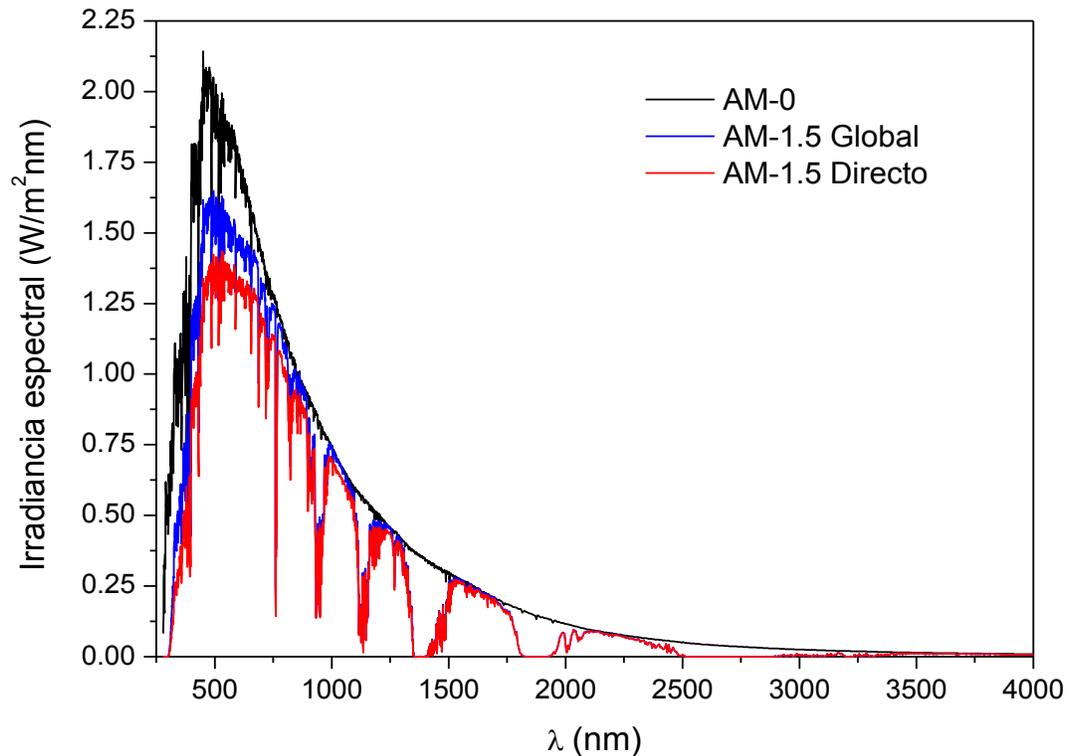


Figura 1. Espectro de la radiación de un espectro AM 0 y AM 1.5.

Según la teoría cuántica, la luz puede comportarse bien como onda o como partícula, dependiendo de la interacción específica de la luz con la materia, este fenómeno se conoce como dualidad onda-partícula de la luz. En la descripción de partícula, la luz está compuesta de partículas discretas (como paquetes de energía) llamados fotones. La luz solar contiene fotones con energías que reflejan la temperatura de la superficie del Sol; en unidades de energía de electrón-volts (eV), el rango de energía solar en fotones ($h\nu$) es de aproximadamente 3.5 eV (región ultravioleta) a 0.5 eV (región infrarroja). La energía de la región visible está en el rango de 3.0 eV (violeta) a 1.8 eV (rojo);

la potencia pico del sol se produce en la región del amarillo de la región visible, en alrededor de 2.5 eV.

1.3 Celdas solares en película delgada

La energía solar puede ser convertida directamente en energía eléctrica mediante el uso de las celdas solares, por medio del efecto fotovoltaico. Esta transformación siempre requiere de un material semiconductor que tiene su conductividad (σ) en el rango de $10^4 > \sigma > 10^{-8} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [10].

Los semiconductores poseen dos propiedades que mejoran notablemente su utilidad. La primera propiedad es que, a diferencia de aislantes y conductores cuya conductividad es esencialmente fija, es posible alterar la conductividad de una muestra dada de semiconductores. La alteración puede ser por varios órdenes de magnitud y se puede lograr por métodos relativamente simples. Por ejemplo, la conductividad del semiconductor comúnmente utilizado, silicio (Si), se puede variar fácilmente, desde 0.001-1000 $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Esta capacidad para la alteración permite una gran flexibilidad en el diseño y construcción de celdas solares. La segunda ventaja es que, en un semiconductor, la corriente eléctrica puede ser llevada ya sea por electrones cargados negativamente o por las partículas cargadas positivamente conocidos como huecos, o por ambos. Es esta propiedad que lleva a la habilidad para construir celdas solares, transistores y circuitos integrados [11].

El silicio es el semiconductor más empleado para celdas solares, sin embargo, el costo de purificación y la gran cantidad que se requiere para su obtención ha llevado a la búsqueda de nuevos materiales que puedan mejorar la eficiencia de las celdas, empleando así la tecnología en película delgada, ya que se requiere de mucho menos material y por lo tanto un menor costo.

Una película delgada está formada por un material creado mediante procesos de crecimiento y/o nucleación aleatoria a partir de compuestos (en forma atómica, iónica o molecular) que condensan o reaccionan sobre un sustrato. Las propiedades estructurales, químicas, metalúrgicas y físicas de las películas dependen de un gran número de parámetros de depósito y también de su espesor. Bajo la denominación de *película delgada* estamos incluyendo a dispositivos que presentan espesores de entre unos pocos nanómetros a decenas de micras y, por lo tanto, estarían mejor definidos en términos de los procesos que permiten crearlos que en términos del espesor final obtenido. Son precisamente esos procesos de crecimiento y nucleación aleatoria los que confieren propiedades novedosas a las películas delgadas, que los difieren de las de capas finas obtenidas mediante técnicas más convencionales (por ejemplo, adelgazando una capa gruesa, por serigrafía, aerosoles, etc.).

Lo que hace atractiva a este tipo de tecnología, es la flexibilidad de producir un mismo material por técnicas muy diversas, la variabilidad en crear estructuras cristalinas con órdenes de coherencia muy amplios (desde materiales amorfos y nanocristalinos a materiales micro y policristalinos)

cambiando simplemente los parámetros de depósito o el sustrato utilizado, o la posibilidad de crear estructuras muy complejas (en las que podemos variar gradualmente la composición, las constantes de red, la energía de banda prohibida, entre otras propiedades optoelectrónicas), se reduce el costo de material, además, que el peso de los módulos es menor y esto favorece su implementación [12].

La estrategia en el uso de estas tecnologías en el campo fotovoltaico se basa en el empleo de materiales con coeficientes de absorción muy elevados (del orden de $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$).

1.4 Partes y propiedades principales de la celda solar

1.4.1 Estructuras

En el campo de las tecnologías de película delgada, se han explorado estructuras de celdas basadas en homouniones, heterouniones o barreras Schottky, utilizando dispositivos mono celda o tándem multiunión, con uniones abruptas o graduales, y con materiales que presentan conductividades muy distintas. Sin embargo, los dispositivos con mejores eficiencias se han logrado con configuraciones en sustrato o en superestrato como las mostradas en la figura 2 [13].

En la estructura de una celda de película delgada podemos encontrar de forma convencional: un sustrato, un óxido conductor transparente (TCO, que forma el contacto frontal), una capa ventana, una capa absorbidora y una capa metálica (que sirve para realizar el contacto posterior).

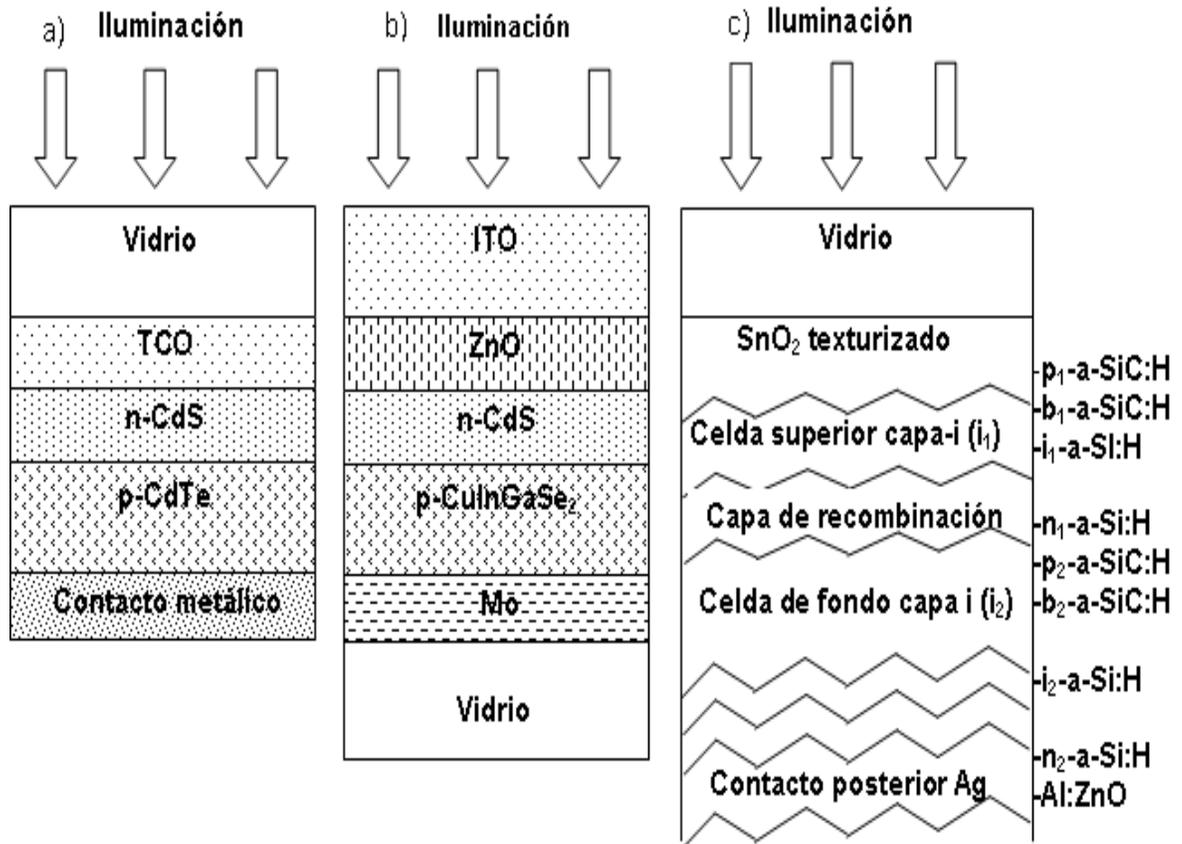


Figura 2. Estructuras típicas de dispositivos en película delgada: a) celda de CdTe en configuración superestrato [14], b) celda de Cu(In,Ga)Se₂ en configuración sustrato [15], c) tandém de triple unión de a-Si:H [16].

1.4.2 Sustrato

El sustrato es, en principio, un componente pasivo o inactivo en la estructura y debe ser estable a nivel mecánico, presentar un coeficiente de dilatación similar al de las capas depositadas y ser inerte químicamente durante el proceso de fabricación.

Para la configuración en superestrato, el sustrato debe ser transparente, y el contacto frontal se realiza mediante un óxido conductor transparente depositado sobre el sustrato. Para la configuración en substrato, éste puede ser un metal o una capa metálica depositada sobre un vidrio o un polímero que actúan como contacto posterior.

1.4.3 Óxido Conductor Transparente (TCO)

En general, los óxidos conductores transparentes son semiconductores de tipo-n con altos niveles de dopaje (degenerados) con altas conductividades eléctricas (lo que permite realizar contactos con baja resistencia de contacto) y alta transparencia en el rango visible del espectro (que asegura que buena parte de la luz incidente alcance la capa absorbadora). En principio, se persigue un incremento de la movilidad en esta capa, pero es preferible mejorar su cristalinidad en lugar de aumentar la concentración de portadores, porque esto reduce su transparencia. Algunos de los óxidos más investigados son el ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), el SnO_2 , o el $\text{ZnO}:\text{In}$, que muestran resistividades del orden de $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ y transmitancia por encima del 80%.

1.4.4 Capa ventana

La capa ventana realiza aproximadamente el papel del emisor en una unión p-n de una celda, pero con el requisito adicional de no absorber radiación para que la luz alcance la zona de la unión y la capa absorbedora. En esta capa, por tanto, no se produce corriente foto generada. Así, la energía de banda prohibida (E_g) de esta capa ventana debe ser tan alta como sea posible (para minimizar su absorción óptica) mientras que su espesor debe ser muy delgado para no incrementar la resistencia en serie. En cuanto a la unión, es importante que no aparezcan saltos o discontinuidades (o se reduzcan en lo posible) en la banda de conducción al formar una heteroestructura porque mejora las propiedades de transporte de los portadores.

1.4.5 Capa absorbedora

La capa absorbedora corresponde aproximadamente a la base de la unión p-n de la celda, la función principal de esta capa es la de absorber fotones de la radiación solar y convertir la energía electromagnética para generar pares electrón-hueco. Los principales requisitos de los materiales utilizados como capa absorbedora son:

- (1) La energía de banda prohibida del material debe coincidir con la región espectral en la que se espera que la celda vaya a operar.
- (2) El coeficiente de absorción óptico de la capa absorbedora tiene que ser alto con el fin de absorber la mayor parte de la radiación solar dentro de

la película delgada. El valor de la energía de banda prohibida (E_g) en semiconductores con transiciones indirectas, es en general, menor en comparación a materiales con E_g de transición directa, por lo general, muestran mucha menor absorción óptica y requieren un esquema complicado de luz-atrapamiento. Los semiconductores tipo calcopirita para aplicaciones en celdas solares como CuInSe_2 y CuInS_2 (CIS) son semiconductores que presentan transiciones directas, por lo que coeficientes de absorción grandes se pueden lograr con este tipo de materiales.

(3) Se requieren tiempos de vida y longitudes de difusión altos para los portadores de carga minoritarios, para lograr celdas solares con buenas eficiencias. Si bien, estos requisitos no son tan estrictos para celdas de película delgada en comparación con las de granel (bulto), debido a una distancia mucho menor a los portadores tienen que difundirse a través de la celda. Con el fin de lograr una gran longitud de difusión de portador, se deben evitar defectos e impurezas cristalinas, lo cual podría producir niveles de recombinación cerca de la mitad de la banda prohibida y también puede disminuir la movilidad del portador.

(4) Ninguna degeneración debería ser posible en el material, independientemente de los defectos, de otra manera, impurezas arbitrarias harán que el semiconductor degenerado y presente fenómenos de tunelamiento a través de estrecha región de carga

espacial, ocasionando cortocircuito en la estructura. En condiciones de producción realistas, ninguna degeneración puede ser alcanzada sólo si el nivel de Fermi es fijado en la energía de banda prohibida cerca del borde de la banda. Esta condición está en la competición con la anterior, limitando la elección de materiales convenientes considerablemente [17].

Los principales materiales utilizados como capa absorbedora son:

El **Silicio**, cristalino (y policristalino) tiene una energía de banda prohibida indirecta que resulta en un bajo coeficiente de absorción óptico, con la consecuencia de que las obleas tienen que ser mayor que 200 μm de espesor para absorber la mayor parte de la luz incidente. Las celdas solares de silicio de película delgada tienen las siguientes ventajas importantes en comparación con las celdas cristalinas: (i) El espesor de Si se puede reducir de manera drástica a 50 μm ; (ii) Las películas delgadas pueden depositarse sobre sustratos de bajo costo, (iii) Las películas delgadas se pueden fabricar en sustratos tamaño modular y en estructuras integralmente interconectados [18, 19]. Actualmente, el sector fotovoltaico está dominado por celdas solares de obleas de silicio, con una demanda en el mercado alrededor del 90 %, el otro porcentaje corresponde a las celdas solares con tecnología en película delgada [20].

El **CdTe**, Celdas solares de CdTe son un fuerte candidato de celdas solares en película delgada con eficiencia de las celdas de más de 16.5% y con la eficiencia de módulo de 10.9 % [21-25]. Durante los últimos 10-15 años, celdas solares de películas delgadas policristalinas de CdS/CdTe fabricadas en sustratos de vidrio se han considerado como uno de los candidatos más prometedores para aplicaciones a gran escala en el campo de la conversión de la energía fotovoltaica [26]. Las propiedades que presenta el CdTe es una banda prohibida directa de 1,45 eV y coeficiente de absorción óptica alto, lo que hace que sea un material atractivo para aplicaciones fotovoltaicas terrestres. Algunos de los aspectos a considerar sobre las celdas solares de CdS/CdTe es que no han existido progresos importantes en cuanto a una mayor eficiencia, por lo cual se necesita un mayor esfuerzo en la investigación de este material, además, de los problemas medioambientales por el uso de Cadmio ya que es uno de los materiales más tóxicos que existen [27].

CuInS₂/CuInGaSe₂ (CIS/CIGSe), Cada vez es más evidente que el mercado de celdas solares a base de silicio cristalino (c-Si) lucha para resolver la crisis de la energía del mundo, en gran parte debido al costo. Aunque el silicio es un elemento abundante, el procesamiento de alta calidad del c-Si necesario para las celdas solares eficientes es todavía costoso y consume elevadas cantidades de tiempo y energía. Competidores prometedores de silicio en el mercado de la energía solar se encuentran en menor costo materiales en película delgada incluyendo películas delgadas de calcopirita como diselenuro cobre indio galio (CIGSe).

Las celdas solares de calcopirita también tienen ventajas sobre las de base de silicio cristalino, debido a sus propiedades como materiales optoelectrónicos, en particular una energía de banda prohibida directa y elevado coeficiente de absorción (10^5 cm^{-1}). Películas de calcopirita de cobre de menos de $1 \mu\text{m}$ de espesor puede absorber una fracción sustancial de los fotones incidentes viables (con energías superiores a la brecha de banda óptica), que resulta en celdas que pueden ser extremadamente eficientes y también de peso ligero [28, 29].

1.4.6 Contacto posterior

En dispositivos policristalinos de CdTe y CIGS el contacto posterior se aplica en la capa absorbidora de tipo-p tanto en configuraciones en sustrato como en superestrato. Para formar un buen contacto óhmico, se requiere que el metal utilizado tenga una función de trabajo mayor que la del semiconductor tipo-p. En el caso del CIGS en configuración en sustrato, se ha utilizado molibdeno debido a su naturaleza inerte y al buen contacto óhmico resultado de la formación de una capa intermedia de MoSe_2 . En configuraciones en superestrato se utilizan películas de Pt o Ti para el contacto [30].

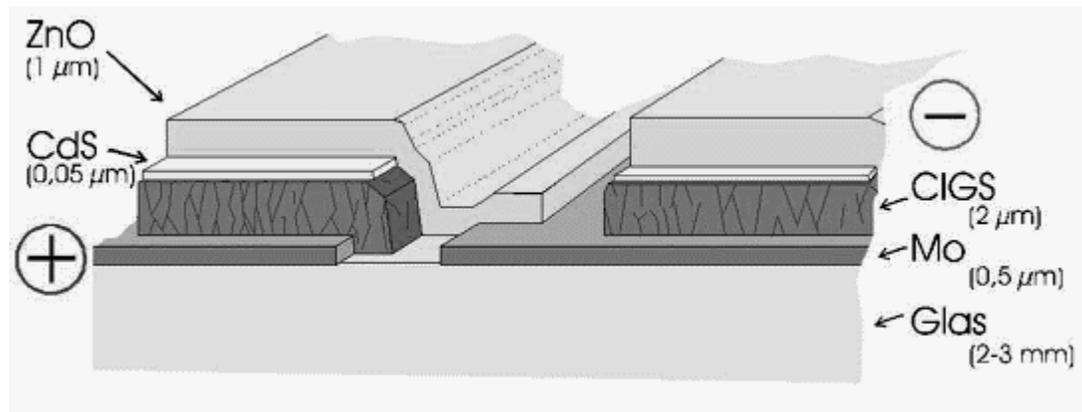


Figura 3. Estructura típica de la interconexión de una celda de película delgada.

1.5 Funcionamiento de la celda solar

Las celdas solares están hechas de materiales semiconductores, generalmente de silicio, y son especialmente tratados para formar un campo eléctrico con un lado positivo (lado posterior) y el otro lado negativo, hacia el sol. Cuando la energía solar (fotones) llega a la celda solar, los electrones son golpeados y sacados de los átomos en el material semiconductor, creando pares electrón-hueco. Si los conductores eléctricos están fijados a los lados positivo y negativo, formando un circuito eléctrico, los electrones son capturados en la forma de corriente eléctrica llamada fotocorriente (I_{ph}). Como puede entenderse a partir de esta descripción, en la oscuridad, la celda solar no está activa y funciona como un diodo, es decir, una unión p-n que no produce ninguna corriente o voltaje.

Sin embargo, si está conectado a una fuente de alimentación externa, se genera una corriente, llamado diodo o corriente en oscuridad (I_D) [31].

La generación de la corriente en una celda solar, conocida como la "corriente fotogenerada", implica dos procesos clave. El primer proceso es la absorción de fotones incidentes para crear pares electrón-hueco. Los pares electrón-hueco serán generados en la celda solar siempre que el fotón incidente tenga una energía igual o mayor que la de la banda prohibida. Sin embargo, los electrones (en el material tipo p), y los huecos (en el material tipo n) son metaestables y sólo existirán, en promedio, durante un período de tiempo igual al tiempo de vida de los portadores minoritarios antes de que se recombinen. Si los portadores se recombinan, entonces el par electrón-hueco fotogenerado se pierde y no hay corriente o potencia que pueda ser generada.

Si un semiconductor tipo-p y uno tipo-n se ponen en contacto, se crea la denominada unión p-n. Debido a los diferentes portadores mayoritarios, los electrones se difunden de la región-n a la región-p, y los huecos de la región-p a la región-n (Figura 4).

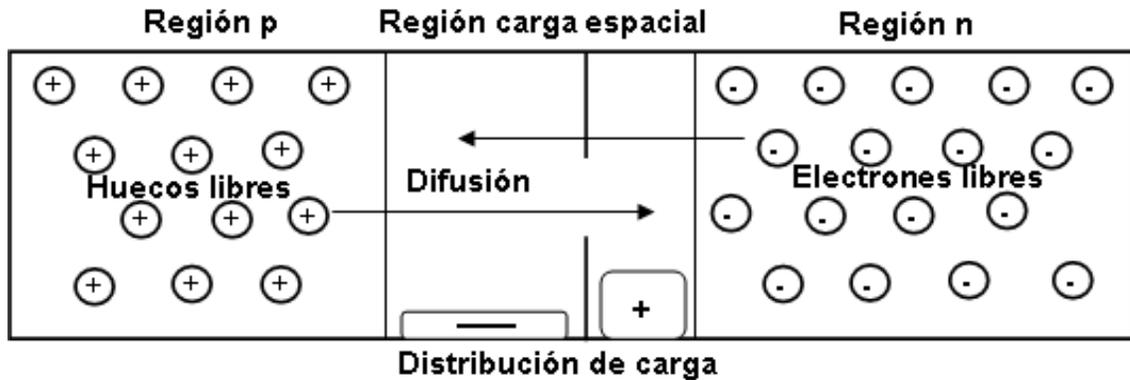


Figura 4. Formación de la región de carga espacial en la unión p-n por difusión de electrones y huecos.

Una región con muy pocos portadores de carga libres emerge en la frontera. Cuando los electrones se han difundido en la región-p, átomos ionizados positivamente permanecen. Ellos crean una región de carga espacial positiva. Cuando los huecos se han difundido en la región-n, átomos ionizados negativamente permanecen y crean una región de carga espacial negativa, creando así un campo eléctrico entre la región-n y la región-p, contrarrestando los portadores de carga y por lo tanto la difusión no puede continuar indefinidamente. Finalmente, se forma un voltaje V_{bi} que se denomina “auto-construido”.

Cuando los electrones son elevados de la banda de valencia a la banda de conducción y por lo tanto liberado del átomo en la zona de carga espacial, el campo eléctrico tendrá que tirar de ellos en la región-n. Del mismo modo, los huecos generados se trasladarán a la región-p. Esto se puede explicar en el modelo de banda de energía por la banda de flexión en la región de carga espacial (Figura 5).

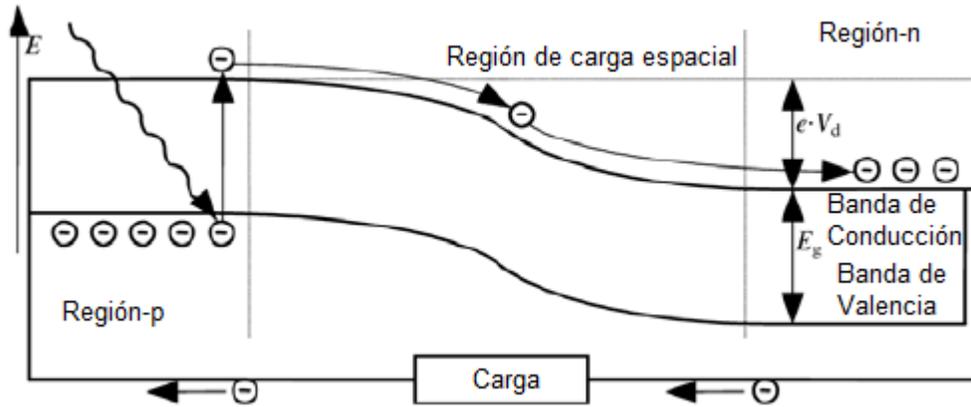


Figura 5. Principio de celda solar con el modelo de bandas de energía.

Un segundo proceso, la colección de estos portadores por la unión p-n, impide esta recombinación mediante el uso de ésta para separar espacialmente el electrón y el hueco. Los portadores son separados por la acción del campo eléctrico existente en la unión p-n. Si los portadores minoritarios fotogenerados alcanzan a la unión, se hace circular por el campo eléctrico, donde actualmente se encuentra un portador mayoritario. Si el emisor y la base de la celda solar están conectados entre sí (es decir, si la celda solar está en cortocircuito), los portadores fotogenerados fluyen a través del circuito externo [32].

La celda solar sólo puede convertir una parte de la energía de los fotones en corriente eléctrica. Para valores más pequeños de energía del fotón que el intervalo de la banda de energía, la energía no es suficiente para promover un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. Este es el caso de longitudes de onda por encima de:

$$\lambda_{\max} = \frac{h*c}{E_g} = \frac{1.24\mu m*eV}{E_g} \quad (3)$$

Donde h es la constante de planck, c la velocidad de la luz y la E_g es la energía de banda prohibida del semiconductor.

No toda la energía de los fotones con longitudes de onda cercanas a la banda de energía se convierte en electricidad. La superficie de la celda solar refleja una parte de la luz entrante, y alguna se transmite a través de la celda solar. Además, los electrones pueden recombinarse con los huecos. En otras palabras, pueden caer de nuevo a la banda de valencia antes de que se conviertan en electricidad [33]. La Figura 6 describe estos procesos.

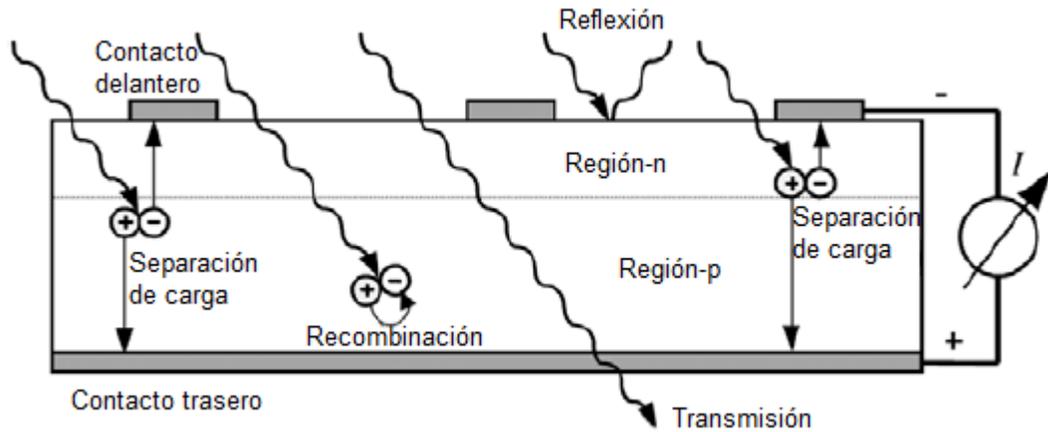


Figura 6. Procesos optoelectrónicos en una celda solar irradiada.

1.6 Ecuaciones básicas de celdas solares

Una celda solar por lo general es representada por un modelo eléctrico equivalente de un diodo, mostrado en la Figura 7. Este circuito puede ser usado para una celda individual, un módulo consiste en un número de celdas, o una matriz consiste en varios módulos [34].

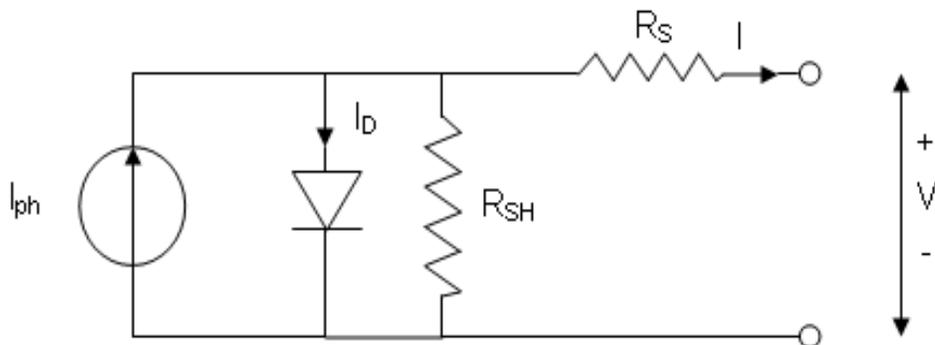


Figura 7. Esquema general de una celda solar.

Como se muestra en la Figura 7, el modelo contiene una fuente de corriente, I_{ph} , un diodo, y una resistencia en serie R_s , que representa la resistencia dentro de cada celda; el diodo tiene también una resistencia en paralelo de derivación interna. La corriente neta es la diferencia entre la fotocorriente, I_{ph} , y la corriente de diodo normal, I_D , dada por la ecuación (4):

$$I = I_{ph} - I_D = I_{ph} - I_o \left\{ \exp \left[\frac{e(V+IR_s)}{KT_C} \right] - 1 \right\} - \frac{V+IR_s}{R_{SH}} \quad (4)$$

Cabe señalar que la resistencia en paralelo es generalmente mucho más grande que una resistencia de carga, mientras que la resistencia en serie es mucho menor que una resistencia de carga, de modo que menos energía se disipa internamente dentro de la celda. Por lo tanto, ignorando estas dos resistencias, la corriente neta es la diferencia entre la fotocorriente (I_{ph}) y la corriente del diodo normal (I_D) dado por:

$$I = I_{ph} - I_D = I_{ph} - I_o \left[\exp \left(\frac{eV}{KT_C} \right) - 1 \right] \quad (5)$$

Donde:

k = Constante de Boltzmann = 1.381×10^{-23} J/K.

T_C = Temperatura absoluta de la celda (K).

e = Carga del electrón = 1.602×10^{-19} J/V.

V = Voltaje impuesto a través de la celda (V).

I_o = Corriente de saturación en oscuridad.

La Figura 8 muestra la curva característica I-V de una celda solar para una irradiación determinada (G_t) a una temperatura de la celda fija (T_c). La corriente de una celda fotovoltaica (PV) depende de la cantidad de luz solar sobre la celda. Cuando la celda está en cortocircuito, la corriente es máxima (corriente de cortocircuito, I_{sc}), y el voltaje a través de la celda es 0. Cuando la celda PV está en circuito abierto, lo que conduce a no hacer un circuito, el voltaje es máximo (voltaje de circuito abierto, V_{oc}) y la corriente es 0.

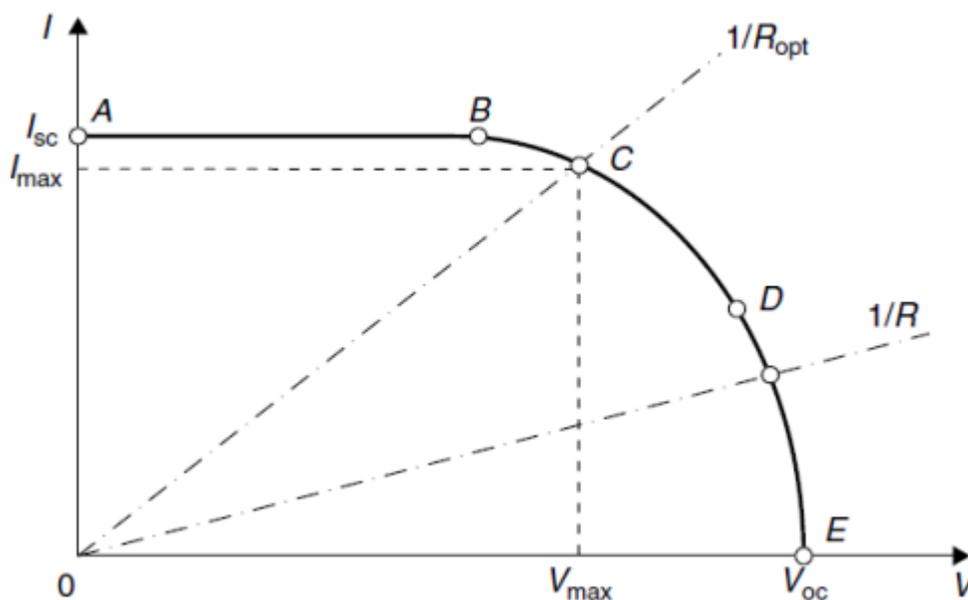


Figura 8. Curva característica I-V de una celda solar.

Entre circuito abierto y cortocircuito, la potencia de salida es mayor que 0. Como se muestra en la Figura 8 para una carga resistiva, la característica de carga es una línea recta con una pendiente de $1/V = 1/R$. Si la resistencia de carga es pequeña, la celda opera en la región AB de la curva, donde la celda se comporta como una fuente de corriente constante, casi igual a la corriente de corto-circuito. Por otro lado, si la resistencia de carga es grande, la celda opera en la región DE de la curva, donde la celda se comporta más como una fuente de voltaje constante, casi igual a la del voltaje de circuito abierto. La potencia puede ser calculada por el producto de la corriente y el voltaje. La potencia máxima pasa de un punto de máxima potencia (punto C en la Figura 8), punto en el cual la resistencia de carga es óptima (R_{opt}), y la potencia disipada en la carga resistiva es máxima y está dada por:

$$P_{max} = I_{max} \cdot V_{max} \quad (6)$$

El punto C es también llamado el punto de máxima potencia, que es el punto de funcionamiento P_{max} , I_{max} , V_{max} en el que se maximiza la potencia de salida. Dado P_{max} , un parámetro adicional, llamado el factor de llenado (FF), se puede calcular de manera que:

$$P_{max} = I_{sc}V_{oc}FF \quad (7)$$

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc}V_{oc}} = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{sc}V_{oc}} \quad (8)$$

El factor de llenado es una medida de la verdadera característica I-V. Las buenas celdas, poseen un valor de FF mayor que 0.7. El factor de llenado disminuye cuando aumenta la temperatura de la celda.

Otros parámetros fundamentales que se pueden obtener a partir de la Figura 8 son la corriente de corto-circuito y el voltaje de circuito abierto. La corriente de cortocircuito, I_{sc} , es el mayor valor de la corriente generada por la celda y se obtiene bajo condiciones de cortocircuito, es decir, $V=0$, y es igual a I_{ph} . El voltaje de circuito abierto corresponde a la caída de voltaje a través del diodo cuando es atravesado por la fotocorriente, I_{ph} , que es igual al I_D , cuando la corriente generada es $I=0$. Este es el voltaje de la celda durante la oscuridad y se puede obtener de la ecuación 5:

$$\exp\left(\frac{eV_{oc}}{KT_c}\right) - 1 = \frac{I_{sc}}{I_o} \quad (9)$$

Que puede ser resuelto para el V_{oc} :

$$V_{oc} = \frac{KT_c}{e} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_o} + 1\right) = V_t \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_o} + 1\right) \quad (10)$$

Donde V_t es el voltaje térmico, dado por:

$$V_t = \frac{KT_c}{e} \quad (11)$$

La potencia de salida (P), a partir de una celda fotovoltaica está dada por:

$$P = IV \quad (12)$$

La potencia de salida depende también de la resistencia de carga, R, y considerando que $V = IR$, resulta:

$$P = I^2R \quad (13)$$

Sustituyendo la ecuación 5 en la de 12 se obtiene:

$$P = \left\{ I_{sc} - I_o \left[\exp\left(\frac{eV}{KT_c}\right) - 1 \right] \right\} V \quad (14)$$

La ecuación 14 se puede diferenciar con respecto a V. Al establecer la derivada igual a 0, la tensión externa, V_{max} , que da la potencia de salida máxima de la celda se puede ser obtenida:

$$\exp\left(\frac{eV_{max}}{KT_c}\right) \left(1 + \frac{eV_{max}}{KT_c}\right) = 1 + \frac{I_{sc}}{I_o} \quad (15)$$

Esta es una ecuación explícita del voltaje V_{max} , lo que maximiza la potencia en función de la corriente de cortocircuito ($I_{sc} = I_{ph}$), la corriente de saturación en oscuridad (I_o), y la temperatura absoluta de la celda, T_c . Si los valores de estos tres parámetros se conocen, el V_{max} se puede obtener a partir de la ecuación anterior.

La corriente de carga, I_{max} , que maximiza la potencia de salida, se puede encontrar sustituyendo la ecuación 15 en la ecuación 5:

$$I_{max} = I_{sc} - I_o \left[\exp\left(\frac{eV}{KT_c}\right) - 1 \right] = I_{sc} - I_o \left[\frac{1 + \frac{I_{sc}}{I_o}}{1 + \frac{eV_{max}}{KT_c}} - 1 \right] \quad (16)$$

De lo que resulta de la ecuación (17):

$$I_{max} = \frac{eV_{max}}{KT_c + eV_{max}} (I_{sc} + I_o) \quad (17)$$

Sustituyendo la ecuación (17) en la ecuación 6:

$$P_{max} = \frac{eV_{max}^2}{KT_c + eV_{max}} (I_{sc} + I_o) \quad (18)$$

La eficiencia se define como la máxima salida de potencia eléctrica (P_{max}) dividida por la potencia de la radiación incidente (P_{in}). La eficiencia se reporta para la celda PV a una temperatura de 25 °C y la luz incidente con una intensidad de 1000 W/m² con un espectro AM1.5. Una mejora en la eficiencia de la celda está relacionada directamente a la reducción de costos en los sistemas fotovoltaicos.

$$\eta_{max} = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{max}V_{max}}{AG_t} \quad (19)$$

Donde A es el área de la celda (m²) [34].

1.7 Diagrama de Bandas Planas de la Celda Solar

Una heterounión es la unión de dos semiconductores diferentes (semiconductor tipo p y semiconductor tipo n) con diferente energía de banda prohibida (E_g). El diagrama de bandas planas de heterouniones de semiconductores, nos permite calcular el voltaje máximo en la unión (V_{bi}), que es la diferencia de las funciones de trabajo de los semiconductores ($\phi_p - \phi_n$). Para realizar este cálculo, se tiene que conocer la electronegatividad (EN), afinidad electrónica (χ), la energía de banda prohibida (E_g) y el nivel de fermi de los semiconductores (E_{Fn} y E_{Fp}).

Según la definición de la escala de Mulliken, la electronegatividad de un átomo neutral es proporcional al promedio de la afinidad electrónica (χ del átomo M) y la primera energía de ionización (E.I. del átomo M).

$$EN_M = \frac{EI_M + AE_M}{2} \quad (20)$$

La electronegatividad de un compuesto, es el promedio geométrico de las electronegatividades de los átomos que lo constituyen, dadas con la siguiente ecuación:

$$EN_{comp} = [(EN_M)^x (EN_N)^y]^{\frac{1}{x+y}} \quad (21)$$

Para un compuesto semiconductor la afinidad electrónica está dada con la siguiente ecuación:

$$\chi = EN_{comp} - E_g/2 \quad (22)$$

La función de trabajo de un material, es la energía requerida para remover un electrón desde la energía de Fermi hasta el vacío. Para un compuesto semiconductor tipo-p y tipo-n se define de la siguiente forma:

$$\phi_p = \chi_p + (E_{g_p} - E_{f_p}) \quad (23)$$

$$\phi_n = \chi_n + (E_{g_n} - E_{f_n}) \quad (24)$$

El esquema en general de los diagramas de bandas planas para semiconductores tipo-p y tipo-n, se muestra en la Figura 9 [35]:

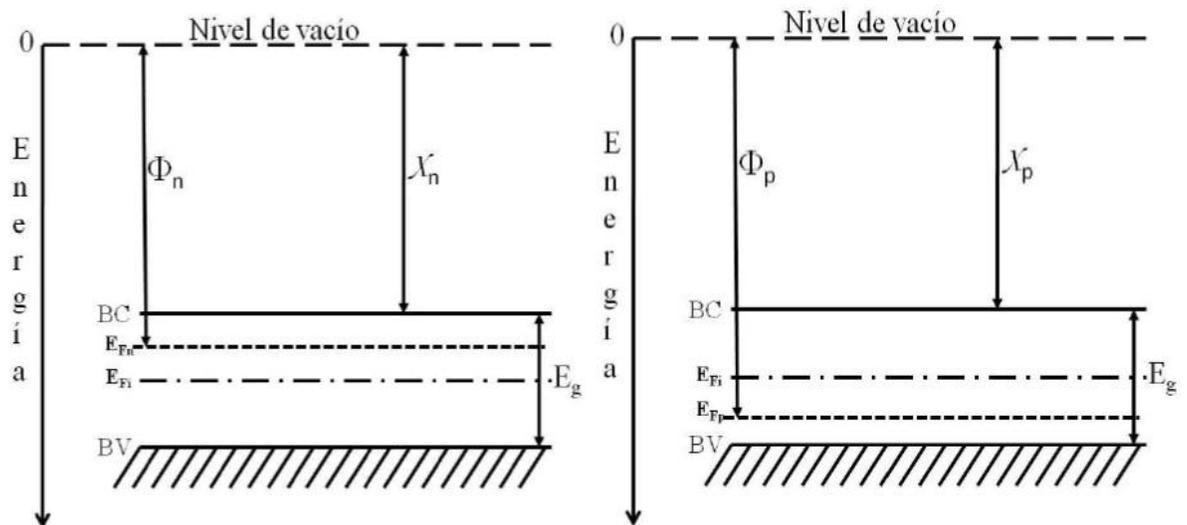


Figura 9. Representación esquemática de un diagrama de bandas, para un material tipo-n (izquierda) y tipo-p (derecha).

A partir de estos valores se determinará el diagrama de bandas planas para cada una de las celdas formadas en el trabajo.

1.8 Depósito por Baño Químico (CBD)

Actualmente existen diversas técnicas para obtener películas delgadas semiconductoras como co-evaporación [36], depósito químico en fase vapor de compuestos metal-orgánicos (MOCVD) [37], la capa de iones de gas de reacción (ILGAR) [38], sol-gel spin coating [39], electrodeposición [40], depósito por baño químico (CBD) [41], magnetron sputtering [42], entre otras.

En este trabajo se utilizó la técnica de depósito por baño químico ya que entre las ventajas que presenta se encuentran:

- Las temperaturas de crecimiento son mucho más bajas que las requeridas en otros métodos como la evaporación al vacío o el CVD (depósito químico en fase vapor), no superando los 100 °C lo que evita oxidación y corrosión cuando se utilizan sustratos metálicos.
- Permite el uso de sustratos de puntos de fusión bajos como el vidrio y medios con puntos de ebullición bajos como las soluciones acuosas.
- La estequiometría del producto es alcanzada por el producto de solubilidad, lo cual conduce a obtener películas homogéneas.
- Se pueden introducir fácilmente agentes para impurificar (proceso de *dopado*) como un proceso posterior.
- El proceso es simple, reproducible a gran escala y de bajo costo.

En principio, el proceso utiliza una reacción química controlada por efecto de depósito por precipitación. Los sustratos se sumergen en una solución que contiene la fuente calcogenuro, el ion metálico, se agrega ácido o base (para modificar el pH de la solución) y un agente quelante. Este último se utiliza para controlar la especiación (especialmente el grado de hidrólisis) del ion metálico. La tasa de depósito puede ser controlada mediante el ajuste de: la temperatura del baño, pH, velocidad de agitación y la relativa concentración de los reactivos dentro de la solución (fuente calcogenuro, agente quelante y/o iones metálicos). El depósito de la película se produce de la solución, el producto de solubilidad (K_{ps}) del compuesto en cuestión mantiene la estequiometría del material depositado. En general, los factores físico-químicos de control para el éxito del CBD son la sobresaturación de la solución y la cinética del proceso de crecimiento, este último especialmente en relación con la actividad catalítica de la superficie de la depósito. El equilibrio por lo general rápidamente es establecido dentro de las soluciones agitadas (la mayoría de los iones metálicos son lábiles) y por lo tanto los modelos termodinámicos son útiles en la evaluación de las etapas iniciales de depósito de tales baños químicamente reactivos. Los estudios de la especiación de metales en baños químicos también permiten determinar el grado inicial de sobresaturación en el sistema [43].

La técnica de CBD se puede utilizar para depositar cualquier compuesto que cumpla los cuatro requisitos básicos:

- 1) El compuesto se puede hacer por precipitación simple. Esto generalmente, aunque no exclusivamente, se refiere a la formación de compuesto estequiométrico formado por reacción iónica.
- 2) El compuesto debe ser relativamente (y preferiblemente alta) insoluble en la solución usada.
- 3) El compuesto debe ser químicamente estable en la solución.
- 4) Si la reacción procede vía del anión libre, este anión debe ser generado relativamente de forma lenta (para prevenir una rápida precipitación). Si la reacción es del tipo complejo-descomposición, entonces la descomposición del complejo metálico debe ocurrir similar con relativa lentitud.

Los parámetros de depósito utilizados (dependiendo del método para obtener películas) están involucrados con la calidad y propiedades que presenten las películas.

En el caso de CBD los parámetros que pueden controlarse son:

- Naturaleza de la sal. La fuente del ion metálico debe tener una alta solubilidad en agua.
- Tipo de agente complejante. Debe ser estable bajo ciertas condiciones de depósito para que permita la liberación lenta y gradual del ion metálico.
- pH. Es importante el estudio de este parámetro para observar las variaciones en el depósito.
- Temperatura. Su efecto se encuentra en la velocidad de reacción de la solución y también en la adhesión de la película (típicamente la temperatura usada es entre 25 y 80 °C). [43]
- Tiempo. Se relaciona con el espesor de las películas, por lo general hay un intervalo de tiempo óptimo para el crecimiento.
- Naturaleza del sustrato. Es importante este parámetro ya que existen varias características que pueden o no afectar el depósito de la película delgada, por ejemplo, la adhesión del material, su limpieza, rugosidad, si se refiere a un sustrato conductor o no como el vidrio, entre otras.

Se ha multiplicado el número de posibles materiales a ser producidos mediante esta técnica debido a la factibilidad de producir películas multicapas. Éstas, es posible obtenerlas con mayor estabilidad térmica y mejores propiedades opto-eléctricas [44] sometiéndolas bajo tratamiento térmico.

El proceso de CBD se lleva a cabo principalmente en cuatro etapas:

1) Incubación. Los reactivos formadores de la solución de reacción se ponen en contacto y llegan a un equilibrio químico, algunos compuestos se disocian y otros se acomplejan.

2) Nucleación. El sustrato es cubierto por una capa de núcleos de precipitado de hidróxido de metal estudiando cual funcionará como una superficie que promueve el crecimiento de la película semiconductor.

El proceso de nucleación homogénea está determinado por el mecanismo de ion por ion. La presencia de una superficie introduce un grado de heterogeneidad que facilita la nucleación; por esta razón, depósitos que ocurren vía ion por ion tienden a ocurrir principalmente sobre el sustrato u otras superficies. Una vez que la nucleación ha iniciado sobre un sustrato, generalmente es más fácil el crecimiento de la película.

3) Crecimiento. Ocurre un aumento relativamente rápido en el espesor de la película.

4) Final (o Terminación). El crecimiento de la película es más lento hasta que finalmente se detiene debido al agotamiento de los reactivos y al bajo coeficiente de adherencia por la formación de partículas grandes en la superficie del sustrato, lo que ocasiona que haya una capa polvosa sobre la superficie.

La finalidad del presente trabajo es el estudio del CuInS_2 , CuInSe_2 y AgInS_2 obtenido a partir de multicapas de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_x\text{S}$ o Ag_2S utilizando el método de depósito químico y tratamientos post-depósito; ya que por sus características optoelectrónicas estos materiales pueden ser utilizados en celdas solares como capa absorbadora, esto con la finalidad de bajar costos de producción y lograr una eficiencia lo más alta posible con la tecnología de película delgada.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

En este capítulo se presentan los antecedentes del presente proyecto, en el cual se muestran los trabajos más relevantes de los materiales utilizados como capa absorbedora en estudio como lo son el CuInS_2 , CuInSe_2 y el AgInS_2 en película delgada, además, se analiza la relevancia de este trabajo con los ya reportados. El capítulo finaliza con el planteamiento de los objetivos y alcances del presente proyecto de Tesis de Doctorado en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

Los compuestos ternarios del grupo I-III-VI₂ de la tabla periódica son una clase importante de materiales semiconductores de gran interés por su potencial en el campo de las celdas solares, dispositivos emisores de luz, pigmentos, entre otros [45]. Su aplicación en forma de película delgada en estructuras fotovoltaicas constituye la parte activa. Entre los compuestos semiconductores ternarios más estudiados se encuentran el CuInSe₂, CuInS₂ y AgInS₂, [46] ya que son materiales prometedores para aplicaciones fotovoltaicas, debido a la idoneidad de sus propiedades ópticas y eléctricas [47].

2.1 CuInS₂ como película absorbidora en celdas solares.

De los compuestos I-III-VI₂ la mayor energía de banda prohibida es propiedad del **CuInS₂** ($E_g = 1.5$ eV a temperatura ambiente), que se encuentra en la zona de respuesta óptima para la conversión fotovoltaica terrestre. El CuInS₂ ofrece algunas ventajas, ya que no requiere de ninguna adición de galio para tener una banda de energía mayor [48], un alto coeficiente de absorción en el espectro visible ($\alpha \sim 10^5$ cm⁻¹), una buena estabilidad térmica y eléctrica [49], alta eficiencia, bajo costo y se puede aplicar para área grande de producción [50]. Una variedad de métodos de depósito han sido investigados para el CuInS₂, pero eficiencias en el rango 10-12.5% se han obtenido sólo con tres fuentes de evaporación y procesos en dos pasos. Celdas solares con 9.5% de eficiencia y con estructura ITO/CuInS₂/In₂S₃/Ag fueron fabricadas por la técnica de spray pirolisis. La máxima eficiencia reportada para las celdas basadas en CuInS₂ es de 12.5% presentando la estructura Mo/CuInS₂/CdS/ZnO [51].

El sistema Mo/CuInS₂/ZnS se estudió por J. Sandino *et al.*, observando las interfaces por medio de TEM. El Mo fue depositado por pulverización catódica DC, la película de CuInS₂ por co-evaporación y la película de ZnS por medio de co-evaporación y depósito por baño químico (CBD). Posteriormente, la estructura Mo/CuInS₂/ZnS/TCO fue usada para la fabricación de celdas solares, obteniendo resultados de eficiencia de 7.8 % y 5.4 % para la celda utilizando ZnS por co-evaporación y CBD, respectivamente, observaron que por co-evaporación hay mayor difusión del ZnS en la película de CIS ya que se utilizan mayores temperaturas [52].

Películas de Cu-In se electrodepositaron tratando térmicamente éstas en atmósfera de azufre, a bajas temperaturas y cortos tiempos de tratamiento térmico. C. Broussillou, *et al.*, observaron fases no deseables de CuIn₅S₈ y Cu₇In₃ hasta que se utilizó la temperatura de 545 °C por 3 min, para obtener la fase CuInS₂. Con estas condiciones se formó la celda con estructura Mo/CuInS₂/CdS/i-ZnO, ZnO:Al, obteniendo los parámetros de $V_{oc}=721$ mV, $J_{sc}=20.7$ mA/cm², FF=73.6%, área activa=0.421 cm², $\eta=11$ % [53].

T. Todorov, *et al.*, depositaron películas delgadas de In₂S₃ como capa buffer en sustratos de CuInS₂/Mo/vidrio, completado con i-ZnO/ZnO:Al como capa ventana y contactos eléctricos de Ni:Al obteniendo un $V_{oc}= 660$ mV, un FF=51% lo cual limita el rendimiento de la celda obteniendo una eficiencia de 7.1 %. Ellos proponen que con la optimización de las soluciones de reacción y

el espesor de las películas se puedan mejorar los resultados que obtuvieron [54].

Celdas solares del tipo $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}/\text{ZnO}$ fueron elaboradas por B. Asenjo, *et al.*, las películas de CuInS_2 fueron depositadas sobre sustratos de Mo por evaporación térmica, seguido de un tratamiento en solución de KCN para eliminar el exceso de CuS en la película. La capa buffer de ZnS fue depositada por CBD con un espesor de 64 nm y la capa ventana de ZnO por pulverización catódica. Utilizaron contactos eléctricos de Al, evaporados sobre la capa superior de ZnO. Obtuvieron un $\text{FF}=44.3\%$, $V_{oc}=613\text{ mV}$, $I_{sc}=19.6$ y $\eta=5.3\%$. Esta eficiencia es baja en comparación con las celdas que utilizan el CdS como capa buffer en las que se obtienen eficiencias de alrededor del 10 % [55].

S. Seeger y K. Ellmer estudiaron por el método de pulverización reactiva con magnetrón en atmósfera de $\text{Ar}/\text{H}_2\text{S}$ para el depósito de películas absorbentes de CuInS_2 . Ellos obtuvieron una eficiencia del 14% y un V_{oc} de 745 mV, lo cual es el valor más alto reportado para celdas de CuInS_2 . Sin embargo, la reproducibilidad de las propiedades de las películas es baja. Además, las películas presentan defectos como orificios y grietas debido a la morfología de la película, dando lugar a corto circuito [56].

El efecto del espesor de la película de CdS depositado por CBD sobre el rendimiento de las celdas solares basadas en CuInS_2 fue estudiado por R. Naciri *et al.*, elaboraron diferentes heterouniones del tipo ITO/ZnO/CdS/ CuInS_2 /Hg con diferentes espesores de la capa de CdS. El ZnO y CuInS_2 fueron depositados por rocío pirolítico. Observando que al no introducir el CdS en la celda se obtenía una eficiencia de 0.72 %, mientras que al tener la capa de CdS de 60 nm se favorecía notablemente la eficiencia a 3.24 % [57].

En el 2013 C. Calderón *et al.*, prepararon celdas del tipo Mo/ CuInS_2 /buffer/ZnO. Las películas de CuInS_2 fueron crecidas mediante la evaporación secuencial de los precursores metálicos en presencia de azufre elemental en dos etapas. Estudiaron la capa buffer en la celda de In_2S_3 o ZnS depositados por la técnica de CBD y dando tratamiento térmico posterior en aire a 200 °C y una impregnación de luz (light soaking), obteniendo valores de eficiencia (%) de 7.8 y 6.5 para el ZnS y In_2S_3 , respectivamente [58].

2.2 CuInSe₂ como película absorbadora en celdas solares.

El **CuInSe₂** es un semiconductor con una energía de banda prohibida directa de 1,04 eV, además, el coeficiente de absorción de luz del CuInSe₂ excede el valor de silicio cristalino en dos órdenes de magnitud (CuInSe₂ $\alpha > 10^5$ cm⁻¹, Si $\alpha \sim 10^3$ cm⁻¹), lo que hace a este un material interesante para aplicaciones fotovoltaicas [59]. Recientemente, celdas solares utilizando el CuInSe₂ como capa absorbadora han producido eficiencias de hasta el 19,5% [60], ya que han demostrado una buena estabilidad térmica y el rendimiento del dispositivo estable. Además, para módulos se ha obtenido eficiencias del 16 % [61] lo cual lleva a seguir buscando llegar a la eficiencia teórica calculada alrededor del 25% [62].

En el 2012 Mahaprasad Kar, Hugh W. Hillhouse y Rakesh Agrawal depositaron películas delgadas de CuInSe₂ (CISe) y CuIn(S,Se)₂ (CISSe) con temperaturas de depósito de 300 °C. Las películas precursoras de Cu_xSe o Cu_yS depositadas se hicieron reaccionar con InCl₃ y Se en oleilamina (C₁₈H₃₇N) para formar el CISe o el CISSe. Las estructuras que se formaron fueron de Cu_xSe/Mo/Vidrio de soda lima (SLG, por sus siglas en inglés) obteniendo una eficiencia de 1.97 % y para la estructura Cu_yS/Mo/SLG se obtuvo una eficiencia de 2.02 % [63].

N. Touafek, M. S. Aida y R. Mahamdi calcularon la eficiencia de las celdas solares de CuInSe_2 (CISe)/CdS, observando la influencia del espesor y la energía de banda prohibida (E_g) del CdS y del CISe. Los resultados obtenidos indicaron que la eficiencia de la celda solar se puede mejorar reduciendo el espesor de CdS o aumentando el espesor de la capa CISe. Observando que la tasa de eficiencia se incrementa 0.01%/nm y 0.5%/nm para el espesor de la película de CdS y CuInSe_2 , respectivamente. Con los cálculos obtenidos llegaron a la conclusión que una eficiencia de 27% puede lograrse en celdas solares con CISe de $E_g=1.2$ eV y espesor de 2 μm y con 50 nm de espesor de la capa de CdS [64].

Películas delgadas de CuInSe_2 (CISe) se prepararon por la técnica de evaporación por haz de electrones sobre sustratos de $\text{SnO}_2\text{:F}$ (FTO) y variando las temperaturas del tratamiento térmico de 250, 300 y 350 °C por H. Abdullah y S. Habibi. Se depositó el ZnS por CBD. Mediciones de las curvas I-V indicaron que temperaturas más altas del tratamiento térmico aumentan la eficiencia de las celdas solares de $\text{CuInSe}_2/\text{ZnS}$ desde 0.99 % a 1.12 % para las recién depositadas y con el tratamiento térmico, respectivamente [62].

Películas de CuInSe_2 (CISe) fueron obtenidas por la selenización de los precursores binarios Cu_2Se e In_2Se_3 depositados por la técnica de sputtering. Una celda solar con estructura Al/AZO/i-ZnO/CdS/CISe (900 nm, $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{In}_2\text{Se}_3$ a 0.67 Pa) /Mo/vidrio SLG fue construida, obteniendo su eficiencia de

conversión del 4.6%, con 346 mV de V_{oc} , 30.5 mA/cm² de J_{sc} y FF del 43.5% [65].

En el 2011 se estudiaron celdas solares en superestrato con la estructura vidrio/SnO₂:F/In₂Se₃/CuInSe₂/Au, por la técnica de electrodeposición en un solo baño, se analizó la composición y la evolución de la microestructura de las películas delgadas de CuInSe₂ y utilizando el In₂Se₃ como capa buffer, para reemplazar al CdS, obteniendo los mejores valores de V_{oc} de 182 mV, J_{sc} de 18.7 mA/cm², FF de 29.3% y la eficiencia de 1.53 %, con una relación de $[Se^{4+}]/[Cu^{2+}]=1.52$ [66].

CuInSe₂ fue preparado por reacción directa de alta pureza de cobre, indio y selenio elemental y éste fue depositado sobre sustratos por la técnica de depósito de pared caliente. S. Agilan *et al.*, estudiaron las propiedades, la dependencia de la temperatura de la conducción de DC (observando que la energía de activación decrece al aumentar el espesor) y el efecto del contacto en las celdas con estructura X/CuInSe₂/CdS/Ag (X=Mo, Ta, Cr o W), obteniendo mejores resultados con el contacto de Mo con valores de V_{oc} de 259.84 mV, I_{sc} de 8.09 mA y FF de 0.701 [67].

Películas delgadas de CuInSe_2 fueron preparadas directamente sobre sustratos de Titanio por la técnica de depósito por baño químico asistido por hidrotermal (HCBD) a $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h, obteniendo la celda solar con $V_{oc}=275\text{ mV}$, $J_{sc}= 6.56\text{ mA/cm}^2$, $\text{FF}= 26.1$ y $\eta=0.47\%$. Este resultado demuestra que la técnica de HCBD posee potencial para formar la fase de CuInSe_2 a temperaturas menores que las reportadas por otros métodos [68].

2.3 AgInS_2 como película absorbadora en celdas solares.

El AgInS_2 puede cristalizar en dos fases diferentes conocidas como tetragonal (calcopirita) y ortorrómbica. Estas fases tienen valores de energía de banda prohibida directa en el intervalo de 1.86-2.04 eV. Los valores de energía de banda prohibida mencionados para cada una de las fases son mayores que la energía óptima para la capa absorbadora (1.45 eV) en la celda solar. Por lo tanto, el AgInS_2 puede ser nominado como un material como capa absorbadora adecuado en la longitud de onda más corta para ser aplicado en celdas solares [69-72].

A. Tadjarodi, A. H. Cheshmekhavar y M. Imani prepararon nanopartículas de AgInS_2 por microondas a 900 W por 5 min. Obteniendo mejor formación utilizando la tioacetamida como fuente de azufre con una E_g de 1.96 eV esto debido a la presencia de vacancias de azufre en la estructura ortorrómbica. Formaron una heterounión depositando sobre sustratos FTO la suspensión de

las nanopartículas de AgInS_2 como capa absorbadora, posteriormente una película de CdS depositada por CBD y finalmente una capa de CuInSe_2 . A partir de las curvas I-V obtuvieron los parámetros de desempeño de la celda solar como son un $\text{FF}=30\%$, $V_{oc}=189\text{ mV}$, $J_{sc}=0.028\text{ mA/cm}^2$, obteniendo una eficiencia de 1.58% [73].

W. Vallejo, C.A. Arredondo, G. Gordillo sintetizaron y caracterizaron películas delgadas de Zn(O,OH)S y AgInS_2 por CBD y co-evaporación, respectivamente. Las películas de AgInS_2 presentan una conductividad tipo p, un alto coeficiente de absorción (10^4 cm^{-1}) y $E_g=1.95\text{ eV}$. Las películas de Zn(O,OH)S presentan E_g de aproximadamente 3.89 eV . Por lo cual sugieren que estas capas posiblemente podrían ser utilizadas en Zn(O,OH)S y AgInS_2 como capa buffer y capa absorbente, respectivamente en una unión en celdas solares y/o como celda superior en una celda solar tipo tándem [74].

AgInS_2 fue sintetizado por Cheng *et al.*, para celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos. El electrodo de $\text{TiO}_2/\text{AgInS}_2$ sirve como foto ánodo. Prepararon además una celda como prueba obteniendo parámetros de V_{oc} y J_{sc} de 0.24 V y 0.49 mA/cm^2 , respectivamente, un FF de 42.5% y una eficiencia de 0.05% bajo iluminación solar [75].

Z. Aissa, A. Bouzidi, M. Amlouk obtuvieron películas delgadas de AgInS_2 por rocío pirolítico en sustratos de FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) utilizando una temperatura de sustrato de $420\text{ }^\circ\text{C}$. Estudiaron el diodo tipo Schottky de la estructura $\text{SnO}_2/\text{AgInS}_2/\text{Al}$ donde obtuvieron resistencia en serie baja ($R < 5$). El factor de idealidad A del diodo es mayor que 2, lo que indica que el proceso de transporte es gobernado por generación-recombinación y efecto túnel, por lo cual, este material podría ser probado dentro de una celda solar [69].

La preparación de películas delgadas de AgInS_2 sobre sustratos de vidrio modificados con 3-mercaptopropil-trimetioxisilano a partir del método de depósito químico, fue elaborado por Li-Hau Lin, *et al.* Observando que con mayor concentración de TEA presente en el baño tiende a la formación de AgInS_2 y sin TEA se da la formación de la fase AgIn_5S_8 . A las películas obtenidas se les dio tratamiento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo espesores en el rango de 500-700 nm, una E_g de 1.86 eV para la fase o- AgInS_2 y una resistividad eléctrica del orden de $10^4\ \Omega\cdot\text{cm}$ [76].

M. Calixto-Rodríguez, *et al.*, obtuvieron películas delgadas de AgInS_2 por el método de rocío pirolítico utilizando como precursores el acetato de plata, acetato de indio y la N, N-dimetiltiourea variando la composición y temperaturas de $250\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$. Por medio de XRD observaron que a temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ todas las películas formaban la fase Ag_2S independientemente de las relaciones molares empleadas. Utilizando la relación molar de $\text{Ag}:\text{In}:\text{S} = 1:1:2$ en la solución de partida y a temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ obtuvieron la fase de AgInS_2 [77].

En el 2014 Mehdi Mousavi-Kamazani y Masoud Salavati-Niasari sintetizaron vía microondas un nanocompósito de $\text{Ag}_2\text{S-AgInS}_2$. La película formada para la celda solar fue depositada por la técnica del doctor blade sobre sustratos de ITO, depositando posteriormente CdS por CBD. Obteniendo los parámetros de la celda de $V_{oc} = 0.22 \text{ V}$, $J_{sc} = 1.031 \text{ mA/cm}^2$ y $\text{FF} = 42\%$ [78].

A partir de la bibliografía consultada, se planteó el presente trabajo, obteniendo primeramente el material ternario a partir de capas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_x\text{S}$ ó Ag_2S por la técnica de depósito por baño químico y a partir de tratamiento térmico obtener el material de interés CuInS_2 , CuInSe_2 y AgInS_2 . Además, la formación de las celdas solares en configuración sustrato y superestrato implementando los materiales ternarios obtenidos como capa absorbadora.

2.4. Hipótesis

Se obtienen celdas solares incorporando películas delgadas de capas absorbadoras el CuInS_2 , CuInSe_2 o AgInS_2 , obtenidas por la técnica de depósito por baño químico.

2.5 Objetivo General

Desarrollar celdas solares de película delgada utilizando como capa absorbadora el CuInS_2 , CuInSe_2 o AgInS_2 a partir del método de depósito químico en sustratos de vidrio conductor.

2.6 Objetivos específicos

- Depositar películas delgadas de Sb_2S_3 , CdS , CuInS_2 , CuInSe_2 , AgInS_2 , PbS por separado en sustratos de vidrio por la técnica de depósito químico.
- Optimizar los espesores y tratamiento térmico en aire y N_2 de las películas obtenidas para obtener características adecuadas para su aplicación en las celdas solares.
- Caracterizar las películas obtenidas estructural, óptica y eléctricamente mediante Difracción de Rayos X de polvos, Espectroscopia UV-Vis, evaluar la Energía de Banda prohibida (E_g) y Conductividad Eléctrica.
- Desarrollar celdas solares usando las películas bajo las condiciones de depósito y tratamiento térmico anteriormente estudiados.
- Caracterizar por Microscopía electrónica de Barrido (SEM) la celda obtenida para observar las diferentes capas.
- Caracterizar la celda a partir de un simulador solar la celda fotovoltaica mediante la medición de la curva I-V, en donde se obtienen los parámetros básicos que definen las características de las celdas solares: Voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), el factor de forma (FF) y la eficiencia (η).

2.7 Metas

2.7.1 Metas científicas:

- Obtener los materiales ternarios de CuInS_2 , CuInSe_2 y AgInS_2 a partir de la técnica de depósito por baño químico, optimizando el tiempo de reacción y el espesor.

Incorporar los materiales ternarios como capas absorbedoras dentro de una estructura de celda solar en película delgada por depósito químico.

2.7.2 Metas académicas:

- Obtener el grado de Doctor(a) en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

- Publicar al menos un artículo en revista indexada.

CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARÁCTERIZACIÓN

CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Este capítulo trata los detalles del depósito de las películas delgadas de CuInS_2 , CuInSe_2 , AgInS_2 y de los componentes de las celdas solares desarrolladas por medio de la técnica de baño químico, incluyendo el tratamiento térmico, la caracterización estructural, óptica y eléctrica de las películas y de las celdas solares.

3.1 Sustratos

El depósito de las películas de CuInS_2 y AgInS_2 se realizó sobre sustratos de vidrio marca Corning, cuyas dimensiones son 2.5 cm x 7.5 cm x 0.1 cm. Éstos fueron sometidos a un proceso de limpieza el cual consistió en lavarlos utilizando una solución con detergente alcalino, se enjuagaron con suficiente H_2O y posteriormente con H_2O destilada. Hecho esto, los sustratos fueron secados y colocados dentro del correspondiente baño químico.

Los sustratos que se utilizaron para el depósito de las celdas en *configuración superestrato* fueron de vidrio de 3 mm recubiertos con una capa de $\text{SnO}_2:\text{F}$ (TEC-15 marca Pilkington). Éstos se lavaron en un baño de ultrasonido en una solución de CH_3COCH_3 por 15 min., posteriormente 15 min en $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y 15 min. de H_2O destilada. Para finalizar se lavan con jabón alcalino y H_2O destilada y son secados para su posterior uso.

Para las celdas en *configuración sustrato* se utilizaron sustratos de vidrio recubiertos con Mo depositado por la técnica de *Sputtering DC magnetron* (CT100 Alliance Concepts). Los sustratos fueron lavados con NH_3 10 %, H_2O destilada y secados con N_2 para su uso.

3.2 Preparación de películas delgadas de CuInS_2

3.2.1 Reactivos Químicos

Películas delgadas de In_2S_3

Los reactivos químicos empleados para el depósito de las películas delgadas de In_2S_3 fueron: $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de Indio hidratado, 99.99%, Aldrich), CH_3CSNH_2 (Tioacetamida, 99.8%, Fisher Chemical) y CH_3COOH (Ácido Acético, 99.9%, CTR Scientific).

Películas delgadas de Cu_xS

Los reactivos químicos utilizados para el depósito de las películas delgadas de Cu_xS fueron a partir de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cloruro de Cobre (II) dihidratado, 99%, Fisher Chemicals), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Tiosulfato de Sodio pentahidratado, 99.8%, J.T Baker) y $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ (1,3 dimetil-2-tiourea, 99%, Aldrich).

3.2.2 Depósito Químico de CuInS_2

La composición química para llevar a cabo el depósito de las películas delgadas de In_2S_3 en el baño químico consiste en agregar en un vaso de precipitado de 100 mL, la cantidad de 16 mL de CH_3CSNH_2 1 M, CH_3COOH 0.1 M (para tener un pH aproximadamente de 2.5), 10 mL de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M y la cantidad necesaria de H_2O destilada para completar un volumen de 100 mL.

CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Luego se introdujeron los sustratos en el vaso y se llevaron a un horno de convección (VWR International, modelo 1324) para controlar la temperatura a 35 °C. La duración del depósito de In_2S_3 se llevo a cabo por espacio de 12 a 26 h. Concluido el tiempo de depósito se sacaron las películas y se lavaron con H_2O destilada para quitar el exceso de precipitado, luego se secaron. Posteriormente fue removido uno de los lados depositados utilizando HCl diluido, conservando el otro lado para caracterizar las propiedades físicas de las películas. A partir de las películas obtenidas de In_2S_3 se les depositó otra capa de Cu_xS utilizando la composición del baño reportada previamente [79], la cual consta de 5 mL de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5 M, 9 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 M, 10 mL de $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ 0.5 M y H_2O necesaria para completar un volumen de 100 mL, por espacio de 2.5 h a 70 °C. Posteriormente, se lavaron con H_2O destilada para quitar el exceso de precipitado y enseguida se secaron.

3.3 Preparación de películas Delgadas de CuInSe_2

3.3.1 Reactivos Químicos

Se utilizaron los mismos reactivos empleados para la preparación de las películas delgadas de CuInS_2 , además de selenio en polvo para el tratamiento térmico en atmósfera de selenio (Se).

3.3.2 Depósito Químico de CuInSe_2

Se utilizó la misma metodología para las películas de CuInS_2 , solamente optimizando el depósito de In_2S_3 a 3 h 45 min a 55 °C, para aumentar el espesor final de las películas de CuInSe_2 .

3.4 Preparación de películas Delgadas de AgInS_2

3.4.1 Reactivos Químicos

Los reactivos utilizados para las películas de In_2S_3 fueron los mismos utilizados para las películas de CuInS_2 .

Los reactivos químicos empleados para la preparación de la película delgada de Ag_2S fueron AgNO_3 (Nitrato de plata, 99.74%, J.T. Baker), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Tiosulfato de Sodio pentahidratado, 99.8%, J.T. Baker) y $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ (1,3 dimetil-2-tiourea, 99%, Aldrich).

3.4.2 Depósito Químico de AgInS_2

Para depositar estos compuestos de composición ternaria, se parte de dos capas de películas binarias: se deposita una capa de In_2S_3 cuya composición ya fue mencionada (sección 3.2.2) y sobre ésta, se deposita una capa de Ag_2S reportada previamente [80] cuya composición es de 12.5 mL de

AgNO_3 0.1 M, 4.5 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 M y 5 mL de $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ 0.5 M y H_2O destilada necesaria para completar un volumen de 100 mL. El baño se mantuvo por espacio de 1 h a 70 °C. Posteriormente, las películas se lavaron con H_2O destilada para quitar el exceso de precipitado y enseguida se secaron.

3.5 Formación de compuestos ternarios mediante el tratamiento térmico de las películas delgadas

Para la formación del material CuInS_2 a partir de películas delgadas de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_x\text{S}$, se aplicó tratamiento térmico en un horno de alto vacío (High Vacuum Equipment, presión aprox. de 3×10^{-3} Torr) a 350 °C durante 1 h en vacío.

Para la formación del CuInSe_2 a partir de películas obtenidas de las capas de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_x\text{S}$ se coloca la muestra en una caja de grafito con 20 mg de Se en polvo para posteriormente introducirla en un horno tubular para realizar el tratamiento térmico utilizando una temperatura de 450 °C por 30 min con una rampa de calentamiento de 20 °C/min en atmósfera inerte de Ar a 1 bar.

A las películas de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ para la formación del AgInS_2 el tratamiento térmico fue en un horno tubular (Thermolyne 21100) a 400 °C durante 1 h en atmósfera de N_2 .

Después del tratamiento térmico las películas obtenidas de CuInS_2 y CuInSe_2 fueron sometidas en cianuro de potasio (KCN) para eliminar las impurezas presentes en la superficie de las películas referentes a fases presentes de Cu_xS .

3.6 Depósito de las capas semiconductoras utilizadas en el desarrollo de las celdas solares

3.6.1 Celdas solares formadas en configuración superestrato

Para las celdas solares formadas en *configuración superestrato* se utilizó CdS como capa ventana, Sb_2S_3 como capa buffer (reduce los efectos de fugas de corriente a través de la capa ventana), el CuInS_2 ó AgInS_2 como capa absorbadora y PbS como capa p^+ (ya que tiene mayor conductividad que los calcogenuros, participa también en la absorción de la luz, incrementando la fotogeneración de corriente).

El depósito de las películas delgadas de CdS fue de acuerdo en lo reportado por Nair, *et al.* [81] que consiste en la mezcla de 25 mL $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.1 M, 15 mL de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 1.0 M, 2 mL de NH_4OH 16 M y 5 mL de $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, y H_2O destilada para completar un volumen de 100 mL. El baño se mantuvo a 60 °C por 3 h, las películas se utilizaron sin tratamiento térmico en la celda, pero para sus propiedades individuales se realizó tratamiento térmico a 300 °C en N_2 por 1 h para observar las características estructurales, ópticas y eléctricas.

CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En el caso del Sb_2S_3 , se utilizó la composición propuesta por Nair, *et al.* [82], la cual consiste en disolver 650 mg de SbCl_3 en 2.5 mL de acetona, posteriormente se agregan 25 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 M y H_2O destilada para completar a 100 mL. El baño químico fue mantenido a una temperatura de 10 °C en un baño de recirculación por 1 y 2 h. A las películas obtenidas se dio un tratamiento térmico en atmósfera de N_2 a 300 °C por 1 h para obtener el material cristalino y favorecer sus propiedades ópticas y eléctricas.

Las películas de PbS se utilizaron como capa p^+ ; éstas fueron preparadas utilizando el método reportado por P.K Nair *et al.* [83], el cual consiste en mezclar 5 mL de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1 M, 20 mL de NaOH 1 M, 6 mL de $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 1M, 4 mL de $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ 1 M y H_2O destilada para completar un volumen de 100 mL. El baño se mantiene a 40 °C por 1 h.

3.6.2 Celdas solares formadas en configuración sustrato

Para las celdas en *configuración sustrato* se utilizaron dos composiciones diferentes de CdS, la primera a partir de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ mencionada anteriormente y la otra referencia [84] es a partir de CdCl_2 0.12 M, NH_4Cl 0.3 M, NH_4OH 2 M y $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 0.7 M para 100 mL. El baño se mantiene a 70 °C durante 7 min.

CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Como contacto eléctrico superior transparente en celdas en configuración sustrato se utilizaron películas delgadas de ZnO intrínseco (50 nm) y ZnO:Al (450 nm) depositadas por *sputtering DC magnetrón* (Conceptos CT100 Alliance).

Para los contactos utilizados para las celdas en *configuración superestrato* se pintaron sobre la capa de PbS o el material ternario primeramente grafito y sobre ellos el de plata (utilizando también pintura de Ag).

Para la configuración *sustrato* se utilizó Indio (In) fundiéndolo y aplicándolo con un cautín sobre el contacto posterior de Mo.

3.7 Caracterización de las propiedades físicas de los materiales y dispositivos fotovoltaicos

3.7.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Los rayos X, son radiaciones cuya longitud de onda oscila entre 0.02 Å a 100 Å y al igual que la luz ordinaria, se manifiesta en forma de energía radiante, siendo emitidos por los átomos debido a profundas perturbaciones en sus estructuras electrónicas. El fenómeno es de carácter electromagnético y de la misma naturaleza de la luz visible.

CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Cuando un haz de rayos X alcanza la superficie del compuesto a cualquier ángulo, una porción dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra a la segunda capa de átomos, donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la dispersión del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son: que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación, y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

Hay que distinguir dos modalidades diferentes de análisis llevados a cabo, difracción de rayos X convencional y difracción de rayos X con ángulos de incidencia rasantes.

En la difracción convencional la muestra en estudio varía su posición respecto de la fuente de rayos X, variando el ángulo de incidencia de éstos sobre la muestra. Para cada ángulo de incidencia θ del haz de rayos X respecto de la superficie de la muestra, se producirán múltiples difracciones con diferentes ángulos, debido a que en una muestra policristalina, con una distribución al azar de los microcristales que la componen, se produce un haz difractado por cada conjunto de planos cristalinos cumpliendo la condición de

CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Bragg que encuentra el haz incidente en su camino a través de la muestra. La ley de Bragg se expresa como:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (25)$$

Siendo n un número entero, λ la longitud de onda de los rayos X incidentes, d la distancia entre los planos cristalinos paralelos en condición de difracción y θ el ángulo de incidencia. En la figura 10 se observa los parámetros de la ley de Bragg.

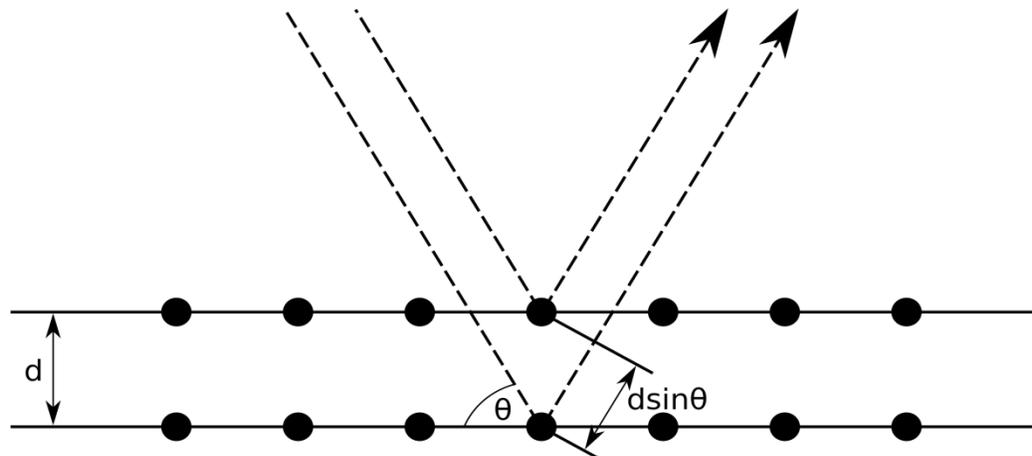


Figura 10. Fundamento de la difracción de rayos X, según la ley de Bragg.

Así, si el detector se coloca para cada ángulo de incidencia θ recibiendo sólo los rayos X difractados con un ángulo 2θ respecto de la dirección de incidencia (θ respecto de la superficie de la muestra), se detectarán sólo las difracciones correspondientes a planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra cuyo espaciado interplanar (d) cumpla con la condición de Bragg para ese ángulo θ .

CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En la modalidad de ángulos de incidencia rasantes, el ángulo de incidencia se mantiene constante y se hace tan pequeño como sea posible (normalmente existe un valor óptimo dependiendo del material analizado). El detector varía su posición respecto de la muestra y va recogiendo cada una de las difracciones que se producen. Este sistema da lugar a señales menos limpias (picos más anchos) que en la difracción convencional. Sin embargo, tiene la ventaja de que la cantidad de material analizado es mayor, ya que ésta es proporcional al recorrido del haz a través de la muestra, que será tanto mayor cuanto menor sea el ángulo de incidencia. Dado que la intensidad de los picos de difracción es proporcional a la cantidad de material, esta modalidad es especialmente interesante para el estudio de películas muy delgadas o con tamaños de grano muy pequeño [85].

La interpretación de los diagramas de difracción que se obtienen se realiza comparando las intensidades y los espaciados cristalinos de la muestra en estudio, que se calculan a partir del valor del ángulo θ a que aparecen los picos de difracción, conocida la longitud de onda de los rayos X incidentes (λ), con las fichas de difracción de patrones policristalinos en polvo de los materiales que se espera puedan estar presentes en la muestra (fichas ASTM del Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las medidas de XRD se registraron en un Difractómetro de Rayos X, Rigaku D-Max 2000, con radiación Cu-K α ($\lambda=1.5406$ Å) para obtener los patrones de difracción en modos estándar y ángulo de incidencia rasante. Se utilizó un ángulo de incidencia de 1.5° , la intensidad fue medida en el intervalo 2θ entre 10° y 70° con un paso de 0.05° .

También fue utilizado un difractómetro de Rayos X, marca Siemens D500 en configuración θ - 2θ .

3.7.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) consta esencialmente de una punta de Si₃N₄ montada sobre una lámina. Con esta punta se realiza un barrido sobre la superficie de la muestra., la cual se sitúa sobre un escáner piezoeléctrico. El funcionamiento del microscopio se basa en el control por un ordenador de la fuerza ejercida por la punta durante el barrido. En el modo denominado de contacto, la fuerza punta-muestra se mantiene constante mediante un sistema de retroalimentación basado en los siguientes puntos: 1) La variación de la fuerza punta-muestra se traduce en movimientos verticales y horizontales de la lámina que hacen variar la dirección de un rayo láser incidente sobre él. Estos cambios en la dirección del láser son recogidos por un fotodetector y analizados por un ordenador. 2) Los aumentos o disminuciones de fuerza compensados por el ordenador, que envía una señal al

CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

piezoeléctrico para que acerque o aleje la muestra a la punta. 3) Tanto las variaciones del haz luminoso como los movimientos controlados del piezoeléctrico son convertidos por el ordenador en un mapa topográfico de la superficie [86]. Una representación esquemática del funcionamiento del AFM se muestra en la figura 11 [87].

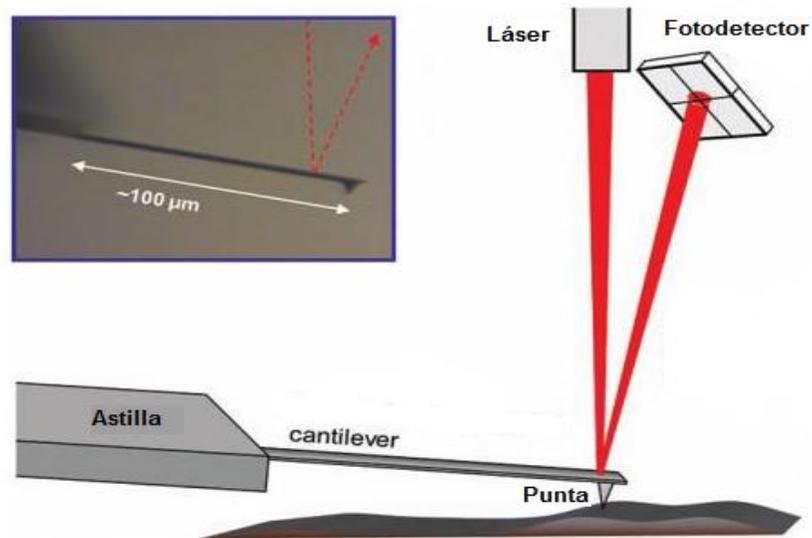


Figura 11. Configuración básica de funcionamiento del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

El equipo utilizado para las mediciones fue un microscopio de fuerza atómica (AFM) de Angstrom Advanced AA3000 en modo contacto.

3.7.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El Microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) proporciona imágenes y datos físico-químicos de la superficie de cuerpos generalmente opacos a los electrones, por medio de un delgado haz de electrones que recorre dicha superficie y de detectores que transducen las señales que de ella emanan, transformándolas en corrientes eléctricas que se emplean en formar una imagen en un monitor de televisión [88].

El principio operativo del SEM se puede resumir de la siguiente manera (como se muestra en la figura 12): Este equipo utiliza una fuente de electrones (con un voltaje operativo entre 0,1 y 30 kV y lentes electromagnéticas para enfocar, sobre una muestra un haz de electrones muy concentrado. Esta interacción haz-muestra, arranca electrones de la muestra (electrones secundarios) que son captados por detectores situados en la columna del microscopio. A partir de la información proporcionada por estos detectores, el sistema de control del microscopio elabora una imagen en escala de grises de la superficie de la muestra. Normalmente para visualizar las muestras en SEM se puede trabajar a bajos kV, dependiendo de la muestra a observar, de igual forma, el equipo tiene la capacidad de realizar análisis químico de la muestra por medio de un detector de energía dispersiva (EDX) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y

CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

de distribución de elementos en superficies, y en este caso debe trabajar con voltajes mayores, entre 15 y 30 kV [89].

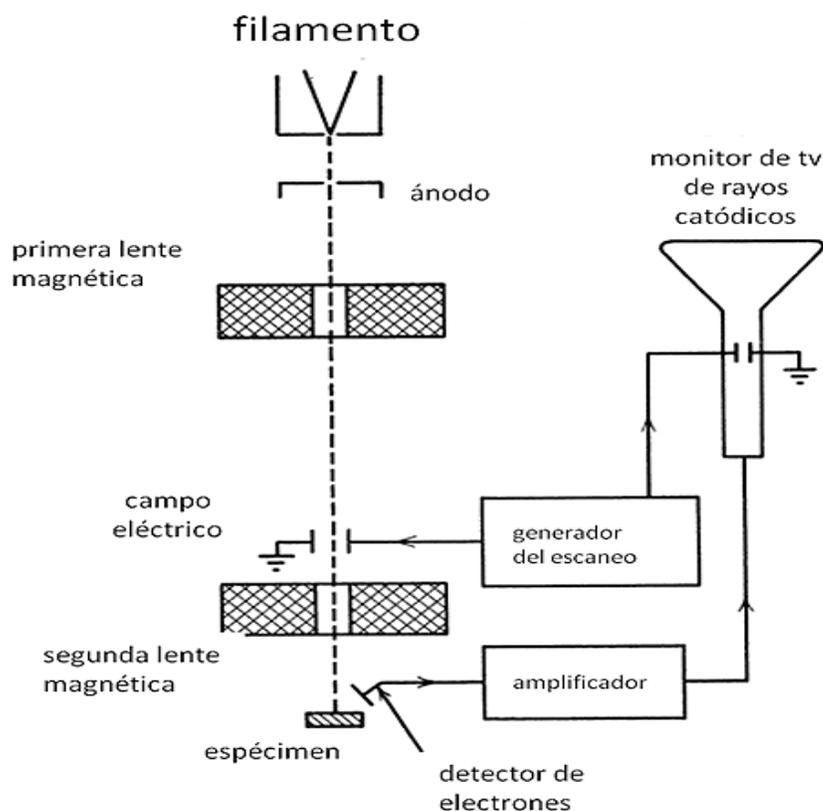


Figura 12. Diagrama esquemático que muestra los componentes fundamentales del microscopio electrónico de barrido [90].

La morfología de la superficie de las películas delgadas obtenidas fue analizada por SEM marca FEI NovaTM NanoSEM 230, usando un voltaje de operación de 5 kV. También se utilizó un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo marca Zeiss serie Auriga, para analizar la morfología y el corte transversal en películas y en las celdas solares.

3.7.4 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (XRF)

Para que se dé el proceso de fluorescencia de rayos X, primero tiene que ocurrir la absorción fotoeléctrica por el elemento. La absorción fotoeléctrica por la muestra sucede cuando un fotón altamente energético proveniente de una radiación de rayos X interactúa con la materia. Cuando los átomos de la muestra a analizar absorben esta alta energía, un electrón de los más cercanos al núcleo de las capas internas K o L es expulsado del átomo. En este proceso de absorción parte de la energía del fotón incidente de rayos X es utilizada para romper la energía de enlace del electrón interno del elemento y la energía restante acelera el electrón expulsado. Después de que el electrón es expulsado, el átomo queda en un estado altamente excitado y por lo tanto muy inestable. Para que se restablezca la estabilidad, los electrones de las capas adyacentes llenarán el espacio vacante, al pasar un electrón de otra capa y con una energía diferente al del electrón saliente hay una diferencia de energía, la cual se emite en forma de radiación de rayos X. Este proceso de emitir rayos X es conocido como fluorescencia de rayos X. El fotón de rayos X emitido tendrá una energía específica igual a la diferencia entre las dos energías de enlace de un electrón de las capas internas y adyacentes, y esta energía es única para cada elemento.

CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La energía de los rayos X emitida es convertida a longitud de onda específica, la cual es única para cada elemento y esto nos permite hacer una clara identificación de los elementos presentes en el material a analizar. Las intensidades de los rayos X permiten el análisis cuantitativo, ya que son directamente proporcionales a la concentración del elemento. En cuanto más intensa es la emisión o fluorescencia en mayor cantidad se encuentra el elemento a cuantificar.

La fluorescencia de rayos X requiere de una energía muy grande de ionización específica y que la radiación de rayos X sea lo suficientemente energética. Los análisis por XRF demandan una excitación inicial para el elemento de interés y la energía mínima de los rayos X es de 100 eV [91].

Para los materiales CuInS_2 y CuInSe_2 utilizados en las celdas en *configuración sustrato* se analizó por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (XRF) la relación de Cu/In así como la relación (Cu+In)/S ó Se que presentaba el material lo cual sirvió para poder identificar las variaciones presentes en las muestras al variar el tiempo de depósito del Cu_xS , además, se utilizó también para determinar el espesor de las películas. El equipo que se utilizó fue un XRF Fisherscope XVD.

3.7.5 Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente.

El cálculo de la energía de banda prohibida se llevó a cabo considerando los valores obtenidos de transmitancia (T) y reflectancia (R) de las películas obtenidas. El coeficiente de absorción óptica (α), se estimó mediante las siguientes ecuaciones:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{\%T} \right) \quad (26)$$

ó

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T} \quad (27)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2}}{2T} \right] \quad (28)$$

Como se conoce el espesor, la transmitancia y la reflectancia de las películas se puede hacer un estimado del coeficiente de absorción del material para cada longitud de onda.

CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para determinar el tipo de energía de banda prohibida en películas delgadas se utiliza la ecuación:

$$\alpha = A \left(\frac{(h\nu - E_g)^m}{h\nu} \right) \quad (29)$$

Donde h es la constante de Planck, $\nu = c/\lambda$, es la frecuencia del fotón, E_g es la energía de la banda prohibida y $m=1/2$ o $3/2$ para transiciones directas permitidas y prohibidas, respectivamente, y $m= 2$ y 3 para transiciones indirectas permitidas y prohibidas [92].

De modo que podemos ahora graficar α vs E , siendo $E = (h\nu - E_g)$. Si extrapolamos para encontrar el punto en que $\alpha \cong 0$, entonces $h\nu = E_g$. Así la gráfica nos proporciona el valor de ancho de banda prohibido en la intersección de la recta que ajusta a la gráfica en la parte lineal con el eje x.

La caracterización óptica de las películas se llevó a cabo mediante medidas de transmitancia y reflectancia en un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800. Las mediciones se hicieron en un rango de longitudes de onda entre 300 y 1100 nm haciendo incidir el rayo de luz por el lado de la película, usando como referencia al aire.

3.7.6 Caracterización Eléctrica

La conductividad de los materiales semiconductores depende del número de electrones de la banda de conducción, del número de huecos en la banda de valencia y de la movilidad de los portadores. La energía térmica asociada con las vibraciones de red puede excitar a los electrones y generar huecos y/o electrones libres.

Como consecuencia de transiciones electrónicas inducidas por fotones en las cuales se absorbe luz, se pueden generar portadores de carga adicionales; este incremento de conductividad se denomina fotoconductividad. Se mide la corriente fotoinducida ya que su magnitud es función directa de la intensidad de la luz incidente o de la velocidad a la que los fotones de luz golpean el material. Desde luego, la radiación de luz visible debe inducir transiciones electrónicas en el material semiconductor [93].

Para determinar la conductividad de las películas delgadas se utiliza la ley de ohm, la cual está descrita como se indica en la ecuación (30):

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{l}{bd} \quad (30)$$

CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Donde:

V (V) es el voltaje aplicado, I (A) es la corriente que circula a través del material, R (Ω) es la resistencia del material, b (cm) es la longitud de los contactos eléctricos (Ag), l (cm) es la distancia de separación entre ellos, d (cm) es el espesor de la muestra y ρ es la resistividad del material (Ωcm). La resistencia de cuadro se define mediante la ecuación (31):

$$R_c = R \frac{b}{l} = \rho / d \quad (31)$$

De donde la conductividad eléctrica del material, en función de los parámetros medidos experimentalmente, se obtiene de la ecuación (32):

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{l}{bd} \quad (32)$$

Las propiedades eléctricas se realizaron en un picoamperímetro/Fuente de voltaje Marca Keithley y modelo 6487. Pintando dos electrodos de Ag sobre las películas de aproximadamente de 1x1 cm. Para la fotorrespuesta, las muestras se mantuvieron en la caja de prueba con los electrodos conectados al equipo de medición hasta que se estabilizara la corriente en la oscuridad. Posteriormente, se inició la medición de corriente en la muestra para un tiempo total de 60 segundos: los primeros 20 s se midieron en la oscuridad, los siguientes 20 s bajo iluminación y los últimos 20 s nuevamente en la oscuridad para observar el cambio de la fotocorriente. Para iluminar las muestras se utilizó una lámpara de tungsteno-halógeno (35 W, 120 V).

3.7.7 Caracterización por Espectroscopia Raman

La Espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva [94].

Cuando un haz de luz monocromática interactúa con una muestra la energía de la molécula es elevada de un estado basal a un “estado virtual” localizado entre el estado fundamental y el primer estado electrónico excitado. Posteriormente, cuando la molécula se relaja, regresa a un nivel más bajo de energía por emisión de un fotón.

CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Si la molécula regresa al estado electrónico original la frecuencia del fotón emitido es igual a la del fotón inicial y da lugar a la dispersión Rayleigh. Cuando el fotón emitido tiene mayor frecuencia que el fotón incidente existe una transferencia de energía de la molécula al fotón, es decir, la molécula se encuentra en un nivel superior al basal y tras la emisión la entidad química regresa al estado fundamental. Este evento se denomina dispersión Raman anti-Stokes. Si la molécula regresa a un nivel vibracional más alto que el fundamental, el fotón emitido tiene una frecuencia menor que la de la luz láser y la energía de la molécula se incrementa. Esto se conoce como dispersión Raman Stokes.

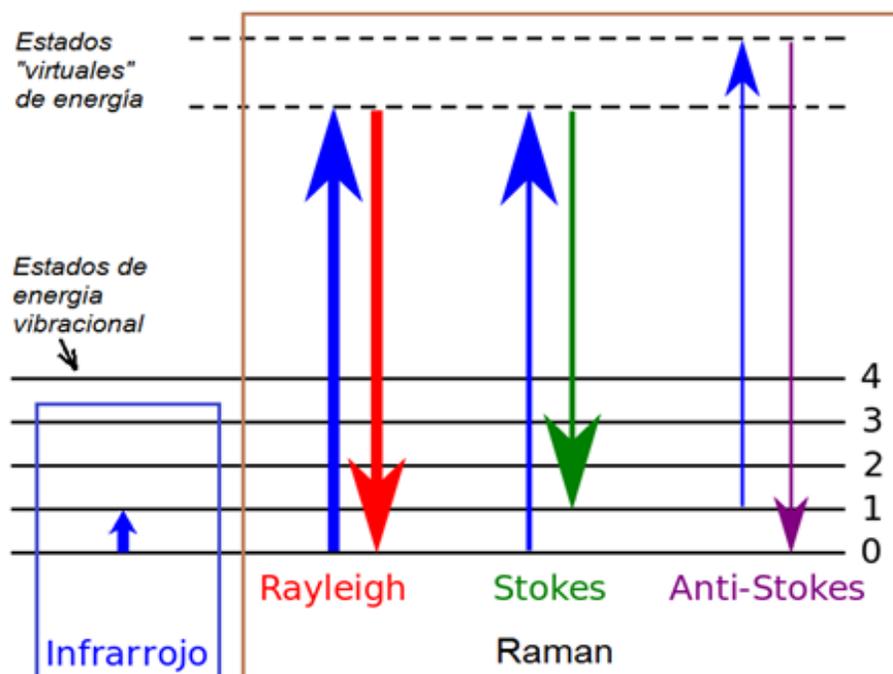


Figura 13. Dispersión de Rayleigh, Raman Stokes y Raman Anti-Stokes

CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Dispersión Raman se realizó en todas las muestras con una excitación de longitud de onda de 532 nm y 785nm. Mediciones de dispersión de Raman se realizaron utilizando una sonda Raman junto con la fibra óptica a un espectrómetro de iHR320 Horiba Jovin Yvon. Las mediciones se hicieron en la configuración de retrodispersión de enfoque del punto de láser de excitación directamente en la superficie de las celdas (diámetro de 50 μm , la densidad de potencia de excitación $<1 \text{ kW/cm}^2$). Estas condiciones garantizan ausencia de efectos térmicos en los espectros. Para la longitud de onda de excitación verde, la profundidad de penetración estimada de la luz retrodispersada en CuInSe_2 es $<100 \text{ nm}$ y en el caso de 785 nm $<400 \text{ nm}$.

3.7.8 Caracterización optoelectrónica de las celdas solares por la medición de la curva característica I-V y eficiencia cuántica (EQE)

Las celdas solares desarrolladas durante este proyecto de investigación fueron caracterizadas mediante dos tipos de técnicas: curvas de intensidad de corriente frente al voltaje (I-V) y curvas de porcentaje de eficiencia cuántica externa (EQE) frente a la longitud de onda (λ), esta última solo para las celdas en configuración sustrato.

CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

De las curvas I-V pueden extraerse parámetros característicos que definen el funcionamiento de una celda solar, como son la corriente de cortocircuito (I_{sc}), voltaje a circuito abierto (V_{oc}), el factor de forma (FF) y la eficiencia de conversión (η), estos parámetros están descritos la sección 1.6 de esta tesis.

Para las celdas en *configuración superestrato* se utilizó un simulador solar Oriel, modelo 96000 bajo condiciones de oscuridad e iluminación (100 mW/cm^2) utilizando un picoamperímetro/Fuente de voltaje Keithley modelo 6487 conectado a un ordenador a través de la interfaz RS-232, variando el voltaje aplicado desde -0,3 hasta 0,8 V y pasos de 20 mV, obteniendo la respuesta de corriente de las estructuras en cada paso.

Para las celdas en *configuración sustrato*, las celdas fueron de un área de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ utilizando un trazador con punta de diamante (MR200 OEG). Se utilizó un simulador solar pre calibrado Sun 3000 Class AAA de Abet Technologies (área de iluminación uniforme de $15 \times 15 \text{ cm}^2$, AM 1.5 de filtro).

CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Otra medida que caracteriza una celda solar es su curva de **eficiencia cuántica externa (EQE)**. Para obtenerla, se ilumina la celda con fotones de una longitud de onda conocida (monocromática) y se mide el número de electrones que circulan por el exterior. La eficiencia cuántica definida para cada longitud de onda de los fotones es el cociente entre ese número de electrones y el número de fotones incidentes sobre la celda y suele expresarse en tanto por ciento. Este tipo de medida se considera la huella dactilar de la celda y proporciona información sobre problemas de recombinación en distintas zonas de la misma (figura 14).

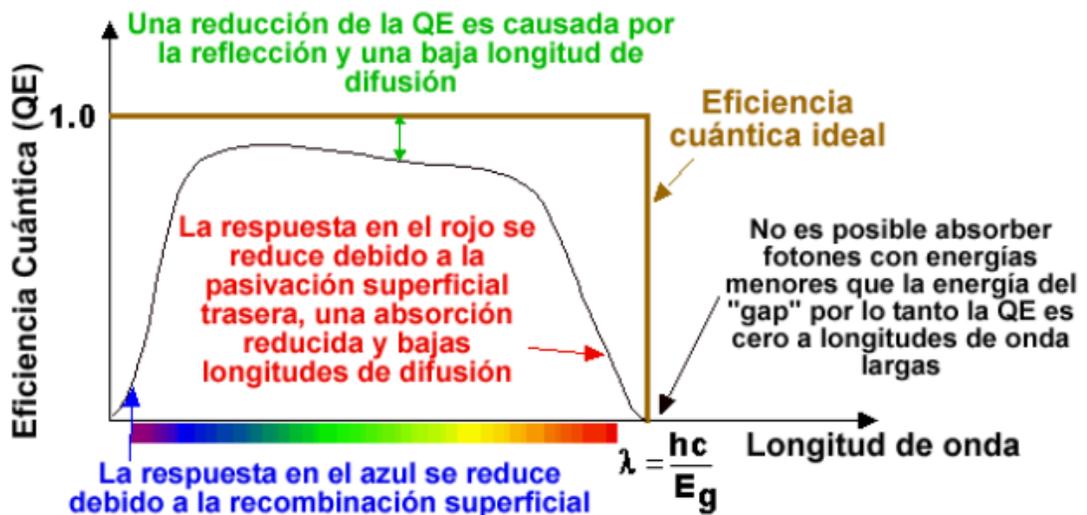


Figura 14. Eficiencia cuántica de una celda solar típica.

Para la medición de la eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas solares se utilizó un sistema Bentham PVE300.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados primeramente de las películas delgadas de CdS, Sb₂S₃, PbS, CuInS₂, CuInSe₂ y AgInS₂ obtenidas individualmente por la técnica de depósito de baño químico así como de las celdas solares formadas utilizando los tres diferentes materiales de composición ternaria como capa absorbadora en configuración sustrato y superestrato.

4.1 Películas delgadas de CdS

La película de CdS se emplea como capa ventana en la celda solar, utilizando esta capa sin tratamiento térmico, sin embargo, para observar las propiedades del material cristalino se realizó un tratamiento térmico a 300 °C durante 1 h en atmósfera de N₂.

En la figura 15 se presenta el difractograma de rayos X del CdS a 300 °C/1 h en N₂. En donde se observan los picos característicos del CdS de la fase hexagonal (JCPDS 41-1049) ubicados en 2θ (°)= 24.807, 26.507, 28.182, 43.681 y 51.824, correspondientes a los planos (100), (002), (101), (110) y (112), respectivamente. Sin embargo, se presenta una mezcla de fases hexagonal y cúbica, esta última presenta los picos principales en 2θ =26.506, 43.960, 52.132 para los planos (111), (220) y (311) ya que pueden traslaparse.

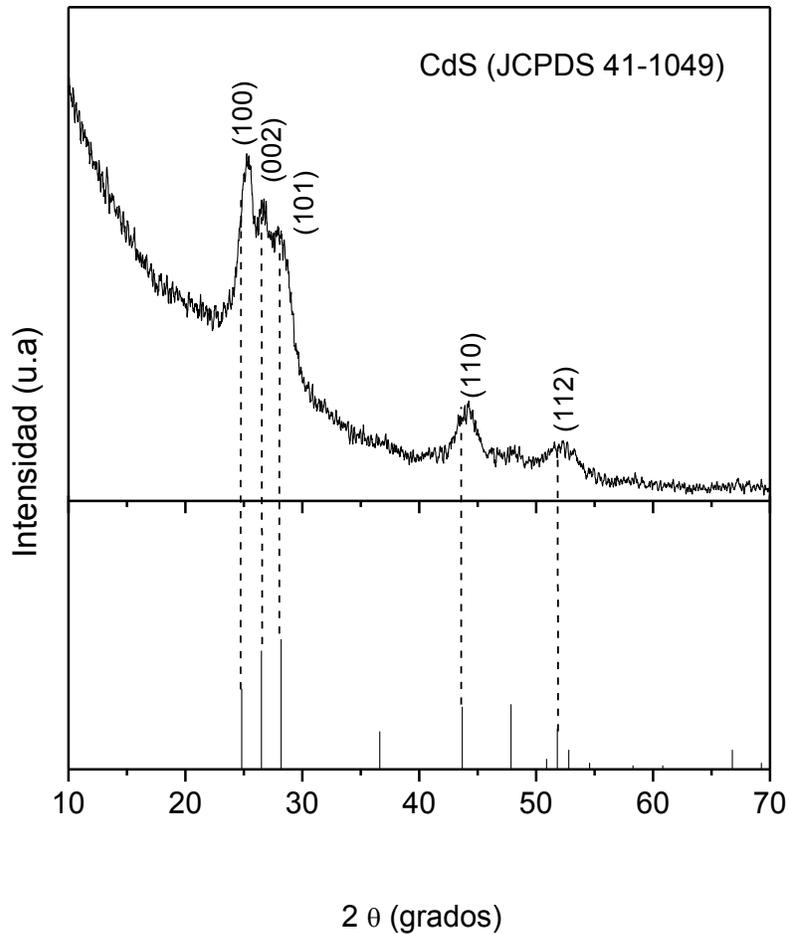


Figura 15. Difractograma de rayos X de CdS con tratamiento térmico a 300 °C/ 1 h en N₂.

En la figura 16 se observan los espectros de Transmitancia óptica (T) y Reflectancia especular (R) de las películas delgadas de CdS depositadas sobre sustratos de vidrio y tratadas térmicamente a 300 °C por 1 h en atmósfera de N₂ con espesor de 300 nm.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se observa una transmitancia máxima alrededor del 80 % y una baja reflectancia alrededor del 10 % para el intervalo de longitudes de onda de 200 a 1100 nm lo cual beneficia el uso posterior de la película de CdS en la celda solar como capa ventana ya que tiene pérdidas mínimas por reflexión y absorción con respecto a otros materiales utilizados.

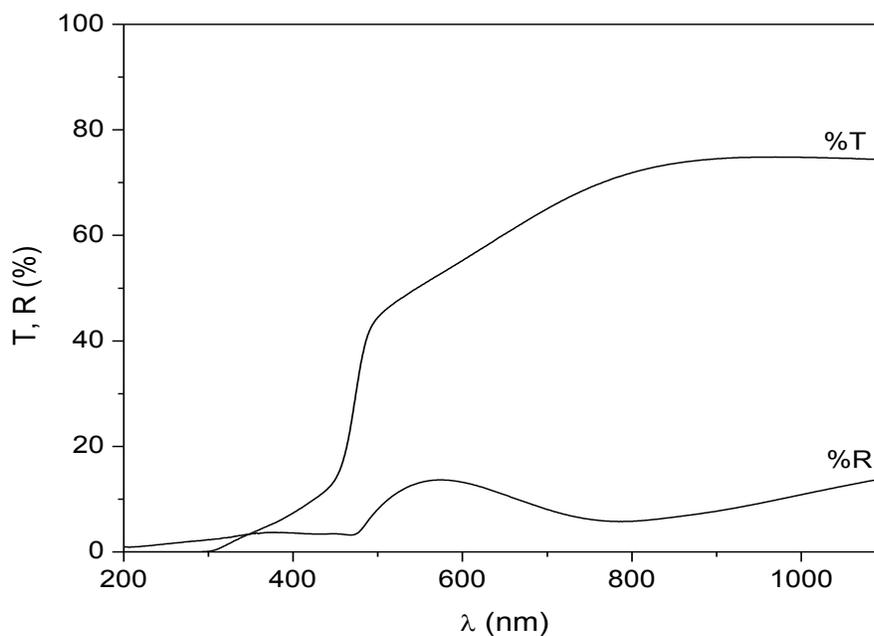


Figura 16. Espectro de Transmitancia y Reflectancia de películas delgadas de CdS tratadas térmicamente a 300 °C durante 1 h en atmósfera de N₂.

A partir de los datos obtenidos del espectro de T, R se evaluó el coeficiente de absorción óptica (ec. 26). Posteriormente se graficó $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ por presentar una mejor correlación con la línea recta, que corresponde a una transición directa.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para calcular el valor de la energía de banda prohibida (E_g), se tomó el punto de intersección de la línea recta que ajusta con la gráfica en la parte lineal y que se prolonga con el eje horizontal dando en la intersección el valor de E_g de acuerdo al modelo empírico de Tauc [95, 96].

Para la película de CdS se obtuvo un valor de $E_g=2.53$ eV que corresponde a una absorción óptica del material alrededor de los 490 nm (figura 17), de acuerdo con la ecuación $E=hc/\lambda$, y corroborado en el espectro de T y R.

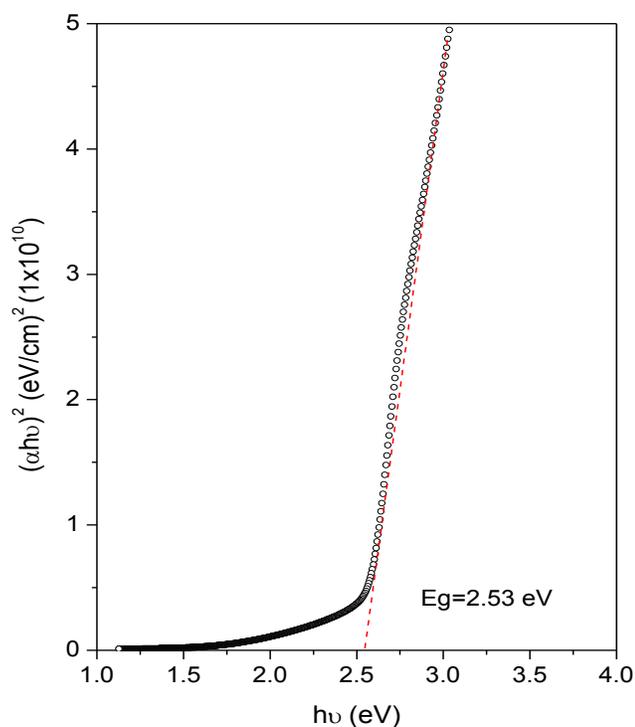


Figura 17. Energía de banda prohibida de la muestra de CdS 3 h de depósito con tratamiento térmico a 300 °C en N_2 durante 1 h.

Las películas también fueron caracterizadas eléctricamente mediante la medición de la fotorrespuesta (figura 18) del material para posteriormente calcular la conductividad (Ec. 32), aplicando un voltaje de 50 V dando un valor de $\sigma=4.41 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ en oscuridad. La disminución paulatina de la corriente posterior después de la iluminación, indica la posible presencia de centro de retención por trampas profundas de los portadores de carga.

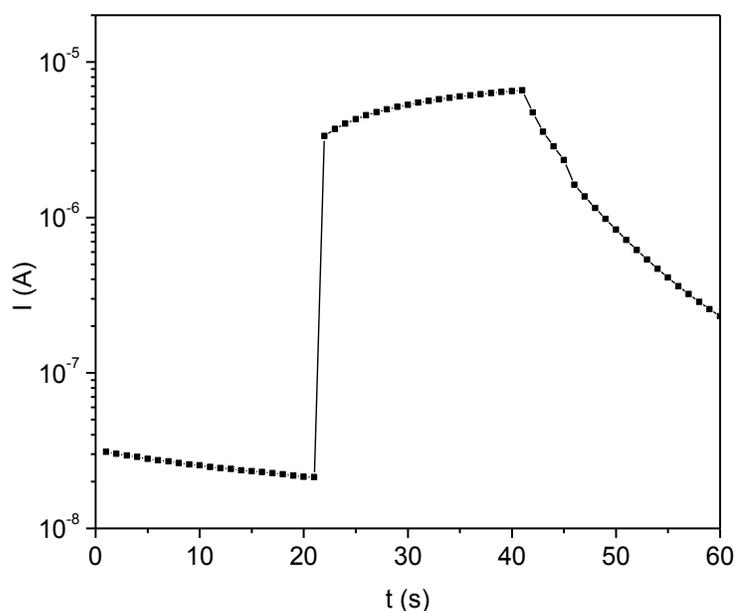


Figura 18. Gráfica de fotorrespuesta para CdS a 300 °C / 1 h en N₂.

Las películas delgadas de CdS a 300 °C por 1 h se analizaron por Microscopia de Fuerza Atómica. En la figura 19 a) se muestra la morfología superficial de la película, observándose formas esféricas, en la figura 19 b) se observa igualmente la muestra en 3D donde se pueden distinguir algunos aglomerados formados, también de forma esférica.

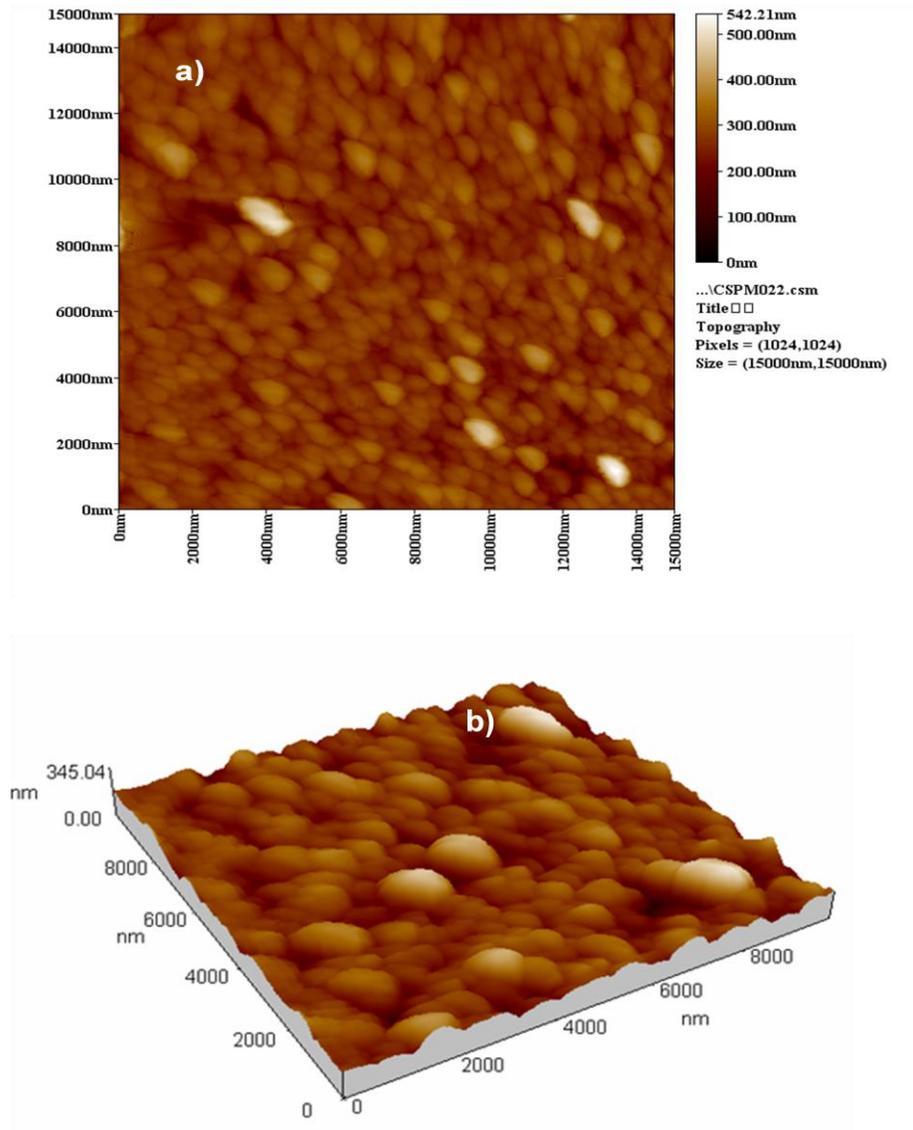


Figura 19. Imágenes de AFM para la película de CdS (a) 2D y (b) 3D.

4.2 Películas delgadas de Sb_2S_3

Se ha reportado el uso del Sb_2S_3 como capa intermedia entre la capa ventana y la capa absorbadora [97], es por ello que en este trabajo se utilizó en la configuración superestrato.

Las películas que se obtienen por depósito por baño químico de Sb_2S_3 son amorfas, es por ello el uso de tratamiento térmico para obtener el material cristalino. Para estas películas se realizó el tratamiento térmico a 300 °C durante 1 h en atmósfera de N_2 . En la figura 20 se presenta el difractograma de rayos X del Sb_2S_3 con tratamiento térmico, donde se observa la presencia del sustrato de vidrio y del material cristalino con estructura ortorrómbica (JCPDS 42-1393) observándose los planos principales (200), (120), (130), (320) y (420) en las posiciones de 2θ (°)=15.741, 17.523, 24.885, 28.577 y 25.640, respectivamente.

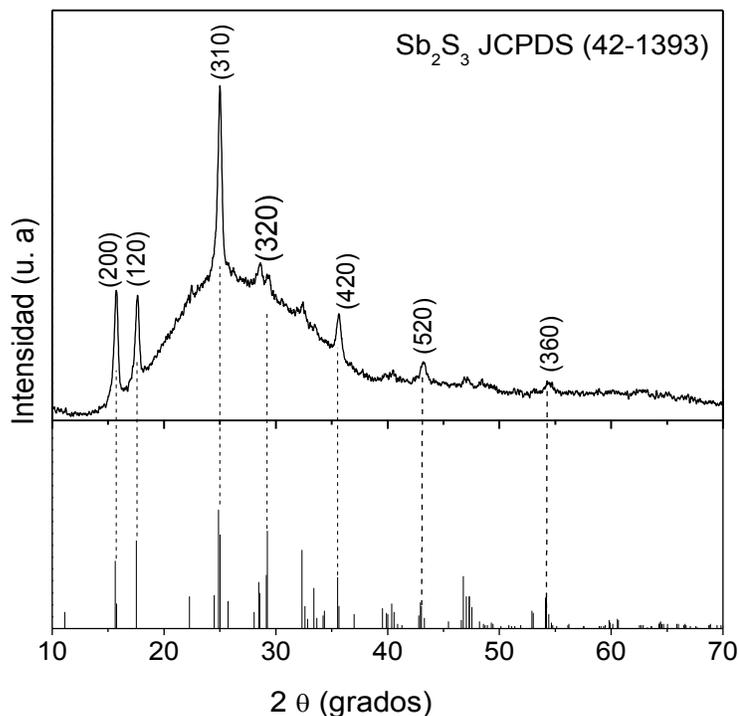


Figura 20. Difractograma de rayos X del Sb_2S_3 con tratamiento térmico a 300 °C/ 1 h en atmósfera de N_2 .

En la figura 21 se presenta el espectro de Transmitancia para las muestras de Sb_2S_3 sin tratamiento, tratadas térmicamente a 250 y 300 °C por 1 h en atmósfera de N_2 . Se observa una disminución en el valor del %T y un corrimiento de la longitud de onda hacia el rojo debido a que las películas cambian principalmente de coloración con el tratamiento térmico ya que se vuelven cristalinas.

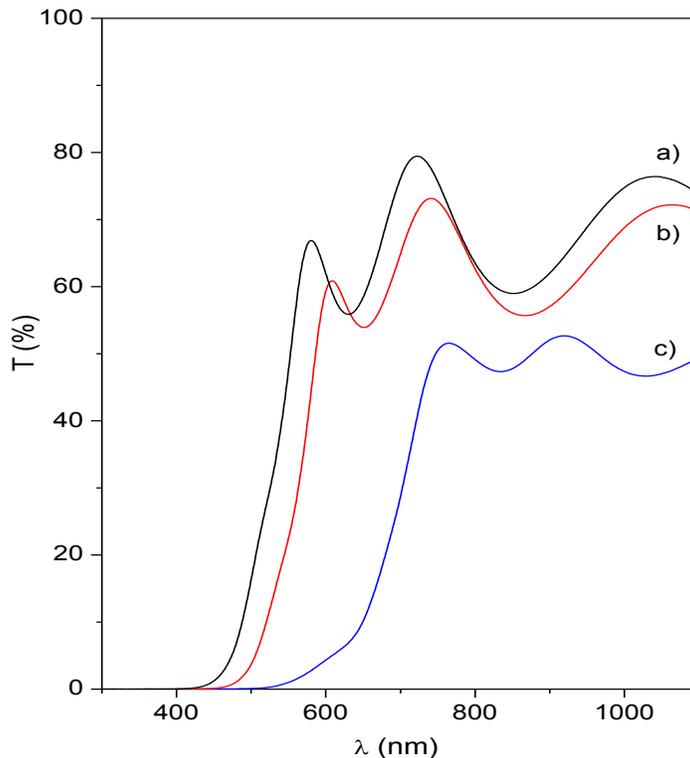


Figura 21. Espectro de Transmitancia de Sb₂S₃, a) sin tratamiento, b) 250 °C y c) 300 °C.

Igualmente a partir de los valores obtenidos del espectro de transmitancia se calcula el coeficiente de absorción para posteriormente calcular su energía de banda prohibida. Se obtuvieron valores de E_g de 2.55, 2.35 y 1.94 eV para las muestras sin tratamiento, a 250 °C y 300 °C, respectivamente; observándose una disminución en el valor de la E_g con el aumento de la temperatura de horneado debido a la cristalinidad del material que mejora durante el tratamiento térmico, como se observa en la figura 22.

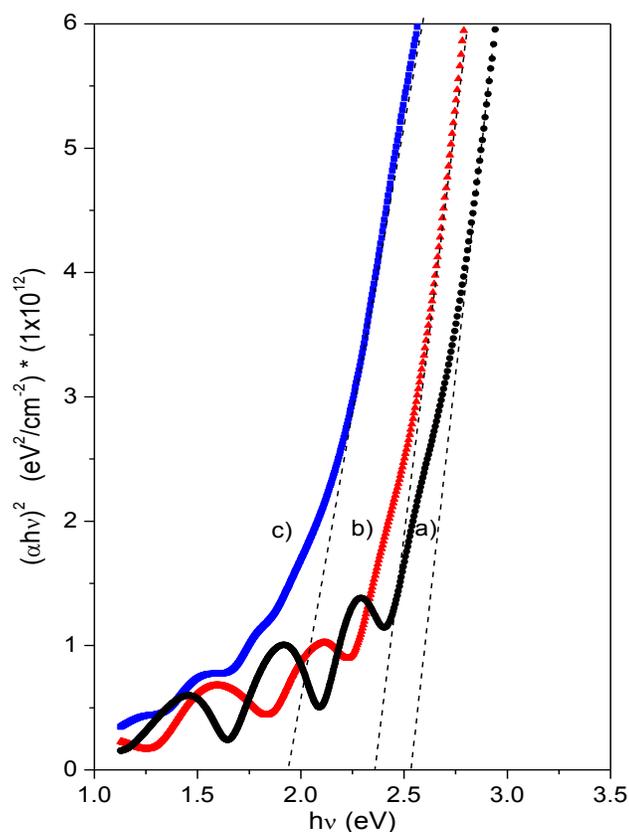


Figura 22. Energía de banda prohibida de Sb_2S_3 , a) sin tratamiento, b) 250 °C y c) 300 °C.

Los materiales con E_g grande sólo absorben fotones de alta energía (longitudes de onda cortas), por lo tanto, el dispositivo estará limitado a una pequeña fotocorriente. Los materiales con E_g pequeña pueden producir una fotocorriente alta pero el voltaje del dispositivo será menor, por lo tanto, habrá una eficiencia de conversión baja [98].

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se determinó la conductividad eléctrica de la película de Sb_2S_3 tratada térmicamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Aplicando un voltaje de 50 V obtenemos la gráfica de fotorrespuesta donde se representa la corriente con respecto al tiempo (figura 23) observando el cambio de corriente al aplicarle luz y se obtuvo un valor de $\sigma = 2.42 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ en oscuridad.

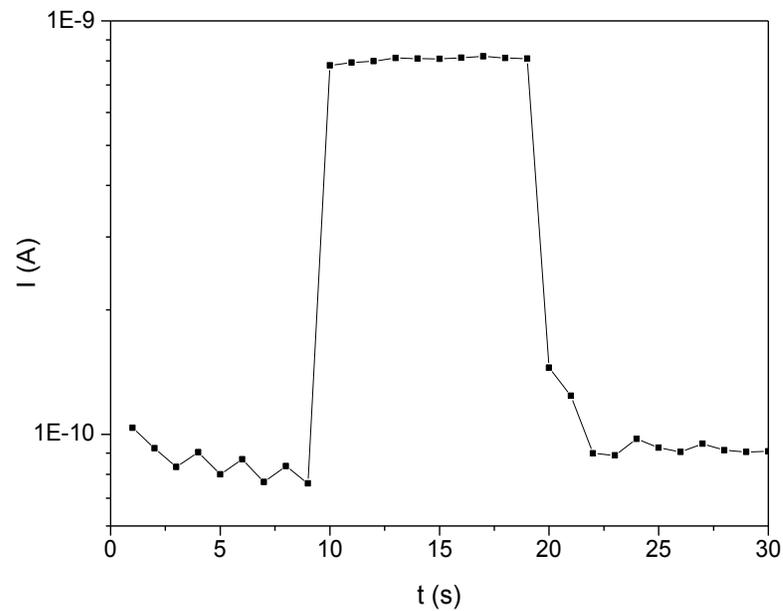


Figura 23. Gráfica de fotorrespuesta de la película de Sb_2S_3 tratada térmicamente a $300\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$ en N_2 .

4.3 Películas delgadas de PbS

Las películas de PbS se han utilizado como capa p⁺, ya que éste presenta una mayor conductividad que los calcogenuros, además que también participa en la absorción de la luz, incrementando la fotogeneración de corriente.

En la figura 24 se presenta el difractograma de Rayos X de las películas de PbS a) sin tratamiento, con tratamiento térmico a b) 250 y c) 300 °C. Donde se observa que la película sin tratamiento térmico ya presenta cristalinidad, sin embargo, al someter las películas al tratamiento térmico se ve una mayor definición de los picos, obteniendo una mayor intensidad, estos picos corresponden a la estructura cúbica del PbS (JCPDS 077-0244) obteniendo los planos característicos del material (111), (200), (220), (311) y (420) en la posición 2θ (°)= 25.987, 30.095, 43.081y 70.976, respectivamente.

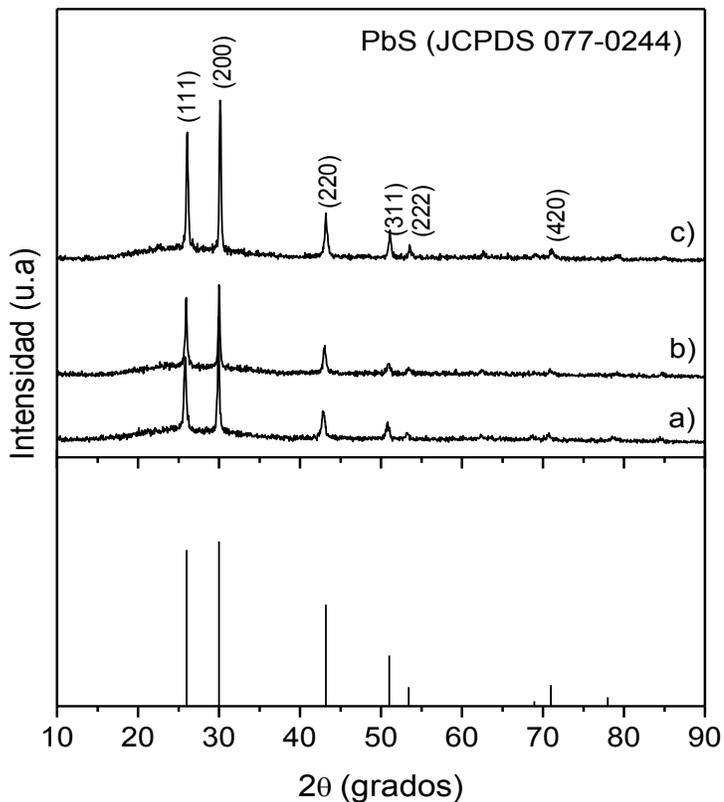


Figura 24. Difractograma de PbS, a) Sin TT, b) 200 °C, c) 300 °C.

Como se obtenían películas cristalinas sin tratamiento térmico se realizó la caracterización óptica en las muestras de PbS, midiendo su transmitancia y reflectancia. En este caso se utilizó el rango de longitud de onda hasta 2500 nm, debido a que la energía de banda prohibida para el PbS está reportada con valores menores a 1 eV, y en el rango de 1100 nm no es posible calcular su E_g de manera correcta.

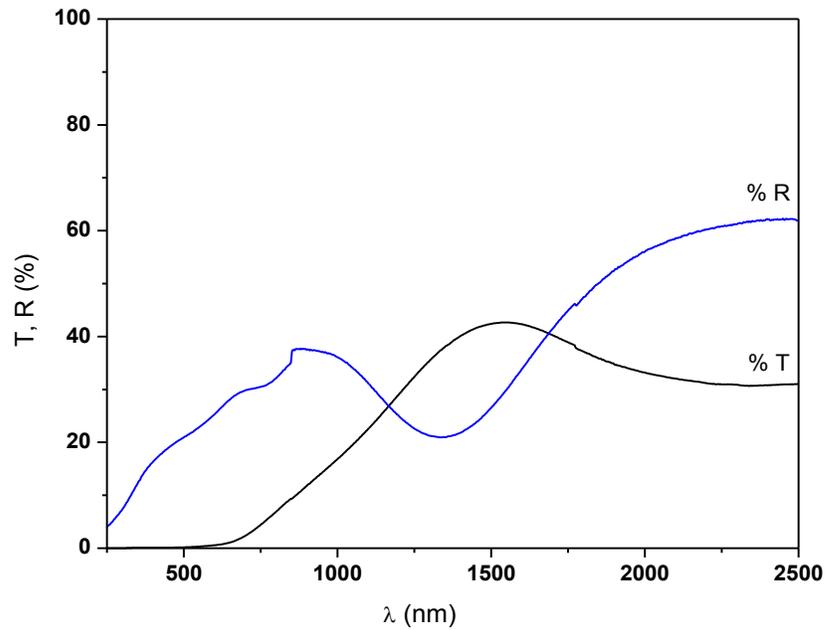


Figura 25. Espectro de transmitancia y reflectancia de PbS sin tratamiento térmico.

Se observa que las muestras de PbS son muy reflexivas ya que presentan valores de T y R alrededor del 40%. A partir de los valores de T y R se calculó el coeficiente de absorción para posteriormente por medio de la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ evaluar la energía de banda prohibida con un valor de 0.81 eV como se muestra en la figura 26.

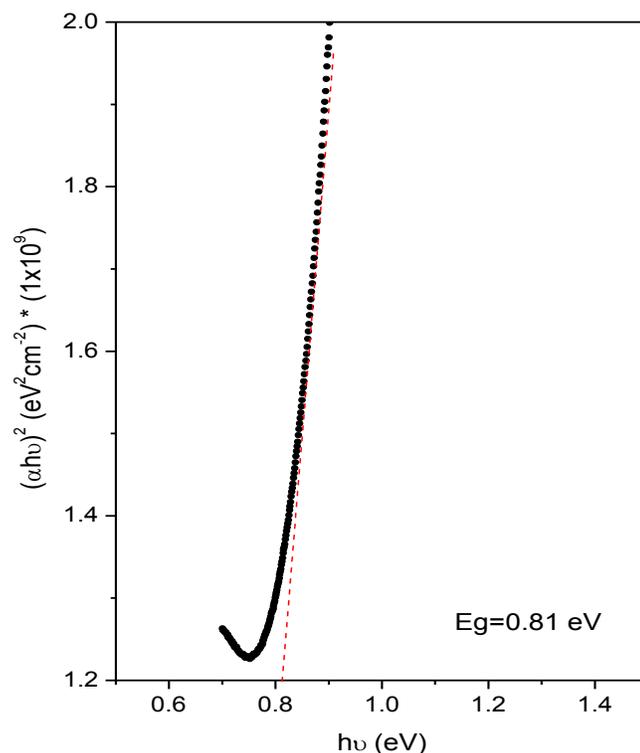


Figura 26. Energía de banda prohibida de PbS sin tratamiento térmico.

La conductividad eléctrica de las películas de PbS se evaluó a partir de las mediciones de fotorrespuesta (figura 27), obteniendo valores de $\sigma = 0.14$, 0.16 y $0.23 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ para las muestras sin tratamiento, con tratamiento térmico a 200 y 300 °C, respectivamente. Como se obtiene una mayor cristalinidad en las películas a 300 °C se obtiene un mejor valor de corriente y por consecuencia una mayor conductividad. Se obtiene una conductividad adecuada sin aplicar tratamiento térmico, es por ello que se utilizó ésta para aplicarla en la celda solar.

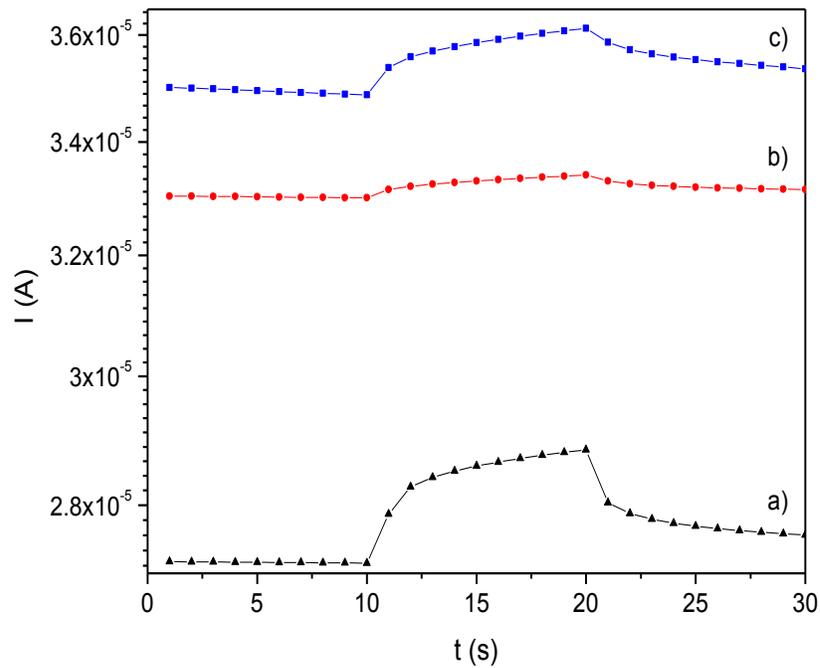


Figura 27. Gráfica de fotorrespuesta de las películas de PbS a) sin tratamiento, b) con tratamiento térmico a 250 °C y c) a 300 °C/ 1 h en N₂.

Se realizó Microscopia de Fuerza Atómica a las películas de PbS sin tratamiento térmico, observándose una película homogénea sin aglomerados en la superficie como se muestra en la figura 28.

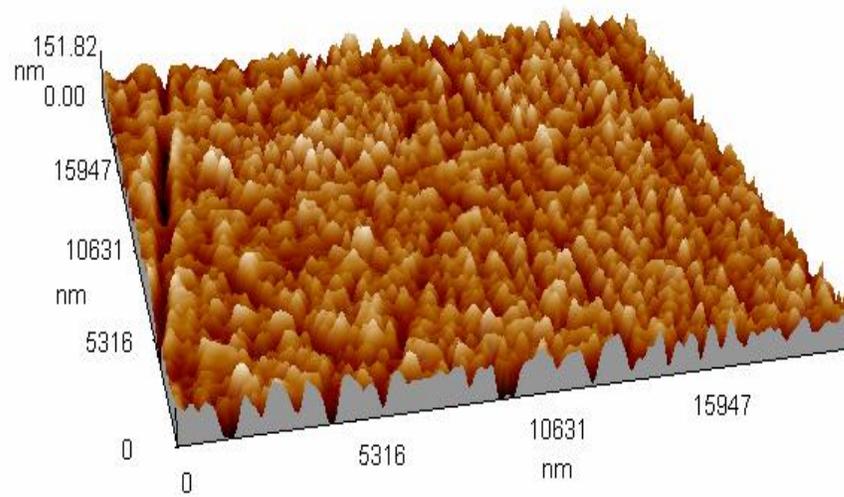
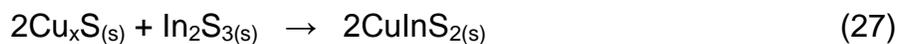


Figura 28. Micrografía de AFM de la película de PbS sin tratamiento térmico.

4.4 Películas delgadas de CuInS_2

La figura 29 muestra los patrones de difracción de rayos X de las películas de CuInS_2 formadas a partir del depósito de 15 y 24 h de In_2S_3 y una capa de 2.5 h de Cu_xS , seguido de tratamiento térmico a 350 °C durante 1 h en vacío. Estos patrones de difracción de rayos X exhiben los picos en 2θ (°)= 27.876, 37.249, 46.234, 46.485 y 55.080 que corresponden a los planos (112), (211), (204), (220) y (312), respectivamente, que concuerdan con la fase tetragonal calcopirita del CuInS_2 (JCPDS 27-0159), lo que confirma la formación de la fase a 350 °C. La reacción entre las capas de In_2S_3 y Cu_xS obtenidos por depósito por baño químico se muestra en la siguiente reacción:



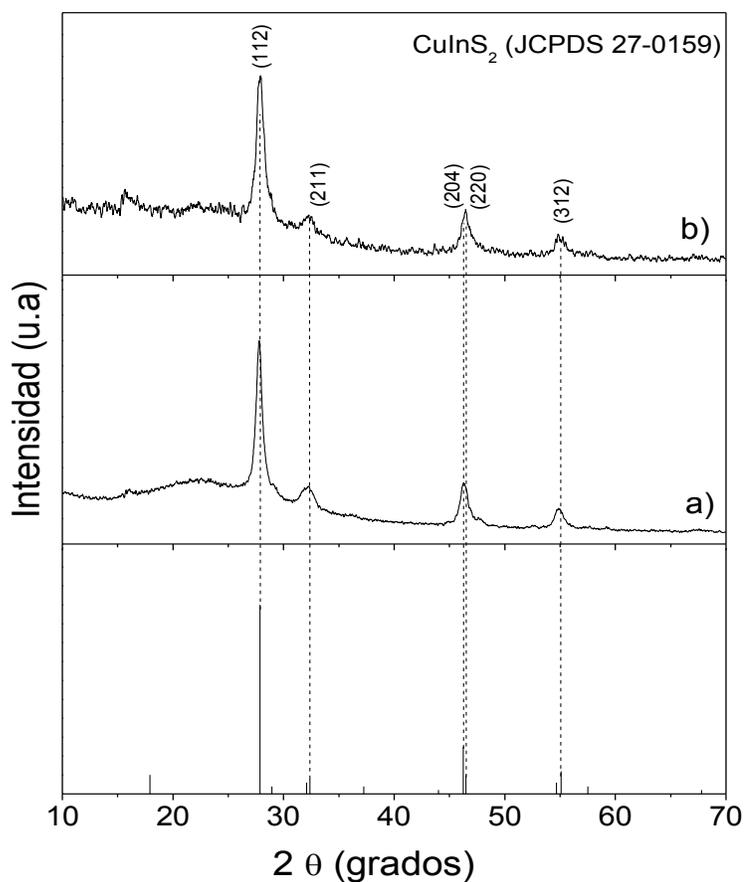


Figura 29. Difractograma de XRD de las películas de CuInS₂ correspondientes a) 15 y b) 24 h de In₂S₃, y 2.5 h de Cu_xS, seguido de tratamiento térmico a 350 °C y 5x10⁻³ Torr durante 1 h.

El tamaño del cristal fue calculado dando valores alrededor de 12.8 nm y 61.2 nm correspondiente a 15 h y 24 h de In₂S₃ y 2.5 h de Cu_xS, seguido de tratamiento térmico a 350 °C y 400 MPa durante 1 h mediante el uso de la ecuación de Scherrer con el pico correspondiente al plano (112).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los coeficientes de absorción de las películas de CuInS_2 se calcularon a partir de los valores de %T. Los valores fueron estimados mediante el trazado $(\alpha h\nu)^n$ vs $(h\nu)$, ajustando para una transición indirecta entre las bandas de valencia y de conducción. Estas gráficas proporcionan el valor de la E_g de cada película, mediante la extrapolación de la línea recta que se ajusta con la parte recta de la gráfica y su intersección con el eje $h\nu$, como se muestra en la figura 30. Los valores de la energía de banda prohibida estimados de las películas delgadas de CuInS_2 son 1.46 y 1.40 eV para 15 y 24 h de In_2S_3 con 2.5 h de Cu_xS , respectivamente; que están de acuerdo con los valores reportados para películas delgadas de CuInS_2 policristalino 1,3-1,5 eV [99].

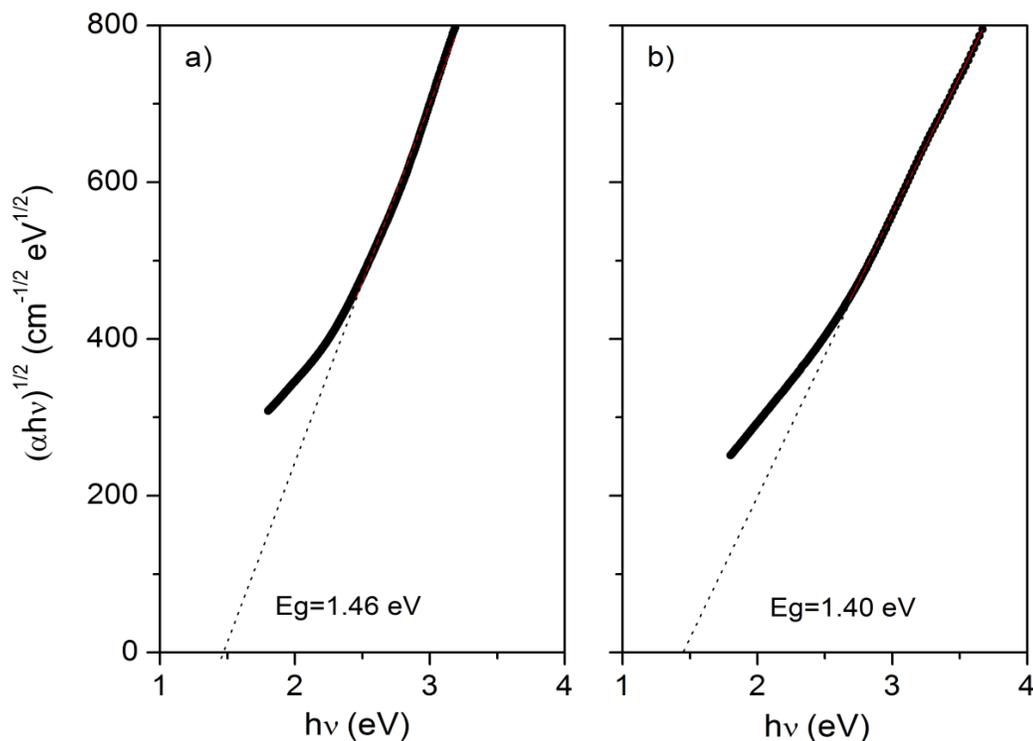


Figura 30. Gráfica $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra $(h\nu)$ de CuInS_2 , a) 15 h, b) 24 h de depósito de In_2S_3 y 2.5 h de Cu_xS a 350 °C.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de conductividad de las películas de CuInS_2 fueron 64.91 y $4.11 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ para 15 y 24 h de depósito de In_2S_3 y 2.5 h de Cu_xS , obtenidos a partir de la gráfica de fotorrespuesta, aplicando 10 V se obtuvieron los valores de conductividad. La película de CuInS_2 obtenida con 15 h de depósito de In_2S_3 muestra mayor conductividad en comparación con la de 24 h; esto puede ser debido a la presencia de In_2S_3 sin reaccionar en las películas de 24 h. Sin embargo, por el análisis de difracción de Rayos X se utilizó un ángulo de incidencia de 0.5° por lo que picos de la fase de In_2S_3 no fueron detectados. Los valores obtenidos de conductividad eléctrica de las películas de CuInS_2 indican que son adecuadas para su aplicación en celdas solares como capa absorbidora.

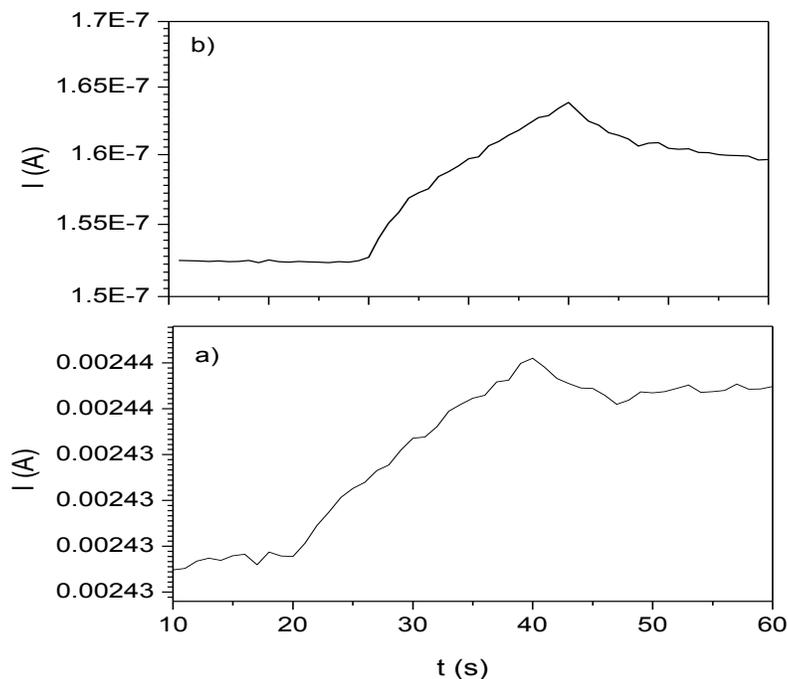


Figura 31. Gráfica de fotorrespuesta para las películas de CuInS_2 a partir de a) 15 h y b) 24 h de In_2S_3 con 2.5 h de Cu_xS a 350 °C/ 1 h en vacío.

La Figura 32 muestra las imágenes de AFM correspondientes a a) 15 y b) 24 h de In_2S_3 y 2.5 h de Cu_xS después del tratamiento térmico a 350 °C durante 1 h en vacío. Estas películas delgadas exhiben un crecimiento de grano y distribución de tamaño homogéneo sobre la superficie del sustrato. El tamaño de grano de la película delgada depositada CuInS_2 sobre sustratos de vidrio aumenta cuando el espesor de la película aumenta. Además, las mediciones de AFM también revelaron que la morfología superficial de las películas delgadas depositadas de CuInS_2 varía con el espesor de las películas, lo cual fue corroborado por los cálculos del tamaño de grano a partir de las mediciones de difracción de rayos X.

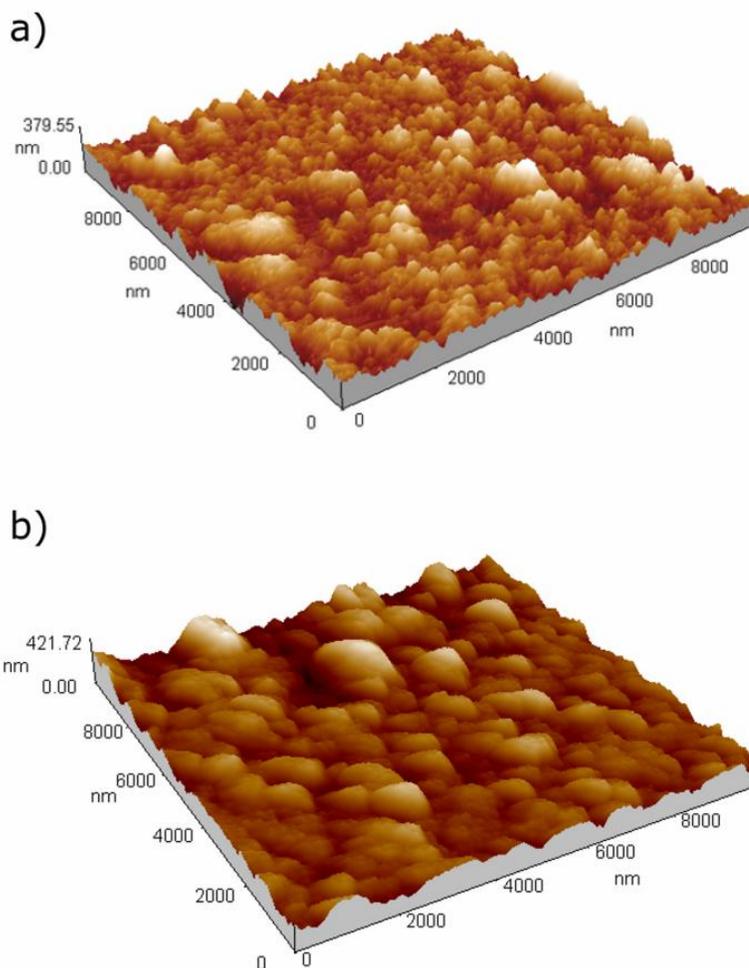


Figura 32. Imágenes AFM de películas de CuInS_2 correspondientes a) 15 y b) 24 h del depósito de In_2S_3 , y 2.5 h of Cu_xS , con tratamiento térmico a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y 5×10^{-3} Torr por 1 h.

Imágenes de SEM de las películas delgadas de CuInS_2 se muestran en la Figura 33. En esta figura, se expone la morfología formada por partículas con forma alargada y una longitud cerca de los 40 nm. Los espesores de estas películas fueron evaluados como 267 y 348 nm para 15 h y de 24 h de baño In_2S_3 y 2.5 h de Cu_xS , respectivamente (Figura 33 b y c). De los espesores observados por sección transversal, se puede observar que existe una

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

correlación entre el tiempo y el espesor del depósito, ya que la película de 24 h de In_2S_3 muestra mayor espesor (348 nm) en comparación con la muestra de 15 h (267 nm).

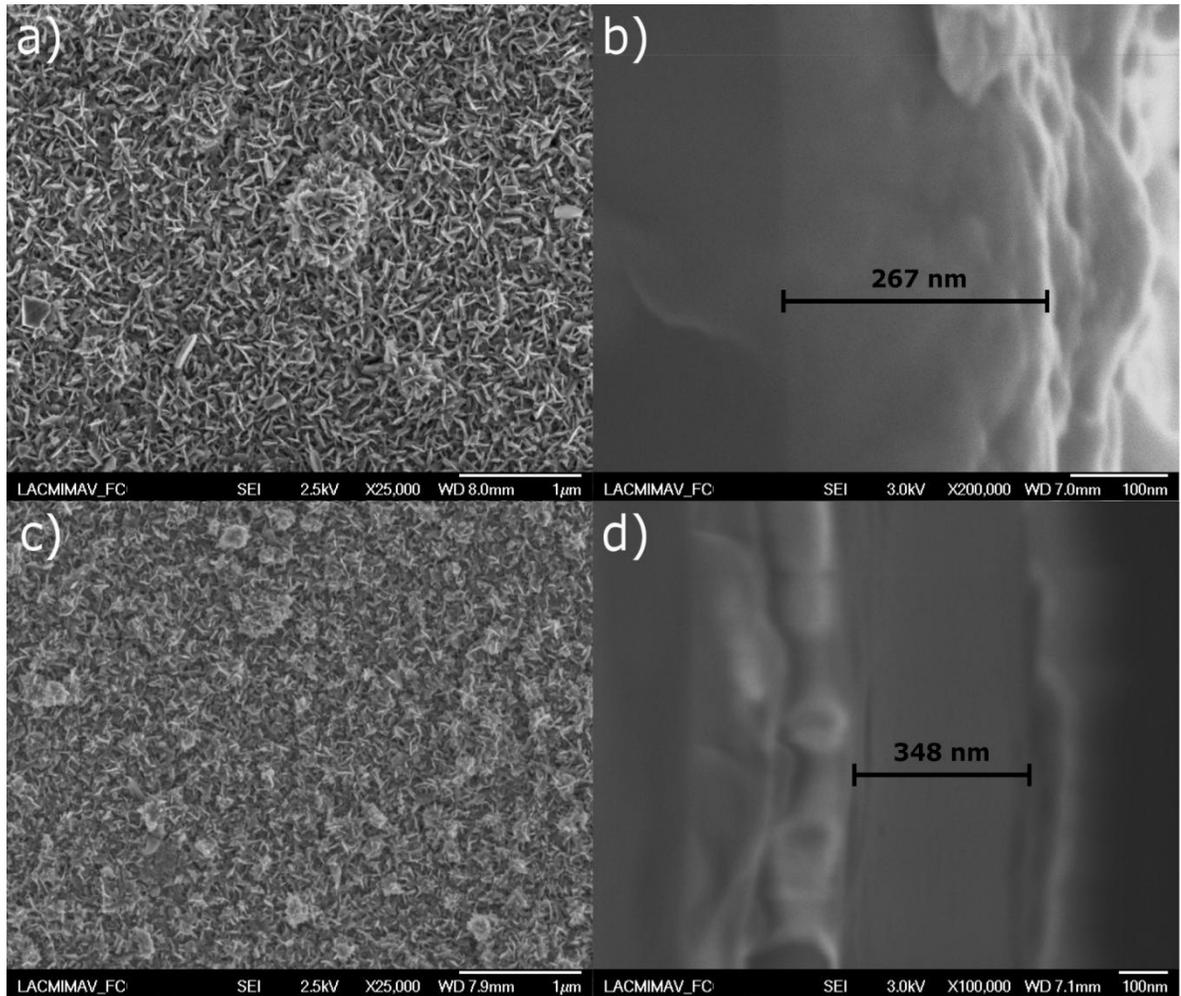


Figura 33. Imágenes de SEM de las películas CuInS_2 depositados para a) 15 y c) 24 h de depósito de In_2S_3 , y 2,5 h de baño Cu_xS , seguido de tratamiento térmico a 350°C con 5×10^{-3} Torr durante 1 h; y el espesor de la película de b) 15 d) 24 h de depósito de In_2S_3 .

4.5 Películas delgadas de CuInSe_2

Los difractogramas de XRD de las películas de CuInSe_2 se muestran en la Figura 34 para a) las capas precursoras de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ y b) la muestra selenizada del compuesto ternario. En el difractograma correspondiente a las capas sin tratamiento de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ no se observan los picos correspondientes de las fases binarias, solamente se aprecian los picos del sustrato de Mo (JCPDS 042-1120) ya que por la técnica de depósito por baño químico las películas que se obtienen directamente del baño químico generalmente son amorfas. Además, los picos anchos y débiles a 28.4° , 33.6° , 48.2° y un desnivel a 29.4° se puede observar. Estas contribuciones son asignadas a las fases de In_2S_3 [100] y Cu_{2-x}S (JCPDS 29-6578). La intensidad débil de estos picos y su alta FWHM (anchura a media altura) indica la naturaleza amorfa de los precursores. Después de la selenización de las capas precursoras de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{S}$, la estructura cristalina resultante de las películas delgadas policristalinas de CISSe se confirmó que corresponden a la fase tetragonal calcopirita (JCPDS 040-1487). Esto sugiere que durante el proceso del tratamiento térmico, casi todo el S fue sustituido por Se, que conduce a una fase de calcopirita CISSe rica en Se. La simetría de los picos de difracción del CISSe y su baja FWHM sugiere una alta calidad cristalina de la capa absorbidora y una composición constante del CISSe en todo el grosor. Además, una débil contribución en 29.0° , 42.0° y un desnivel centrada a 39.2°

se pudieron identificar como uno de los principales picos de difracción de la aleación $\text{Cu}_{2-x}(\text{S,Se})$.

La formación de esta fase es de acuerdo con la composición rica en Cu de la capa precursora. Esta fase rica en Cu actúa como fundente de cristalización, lo que facilita el crecimiento de grano y permitir la obtención de películas de gran tamaño de grano [101]. También, picos a 31.7° y 56.0° asignados a MoSe_2 se detectaron (JCPDS 29-0914), lo que demuestra que el Mo se seleniza parcialmente durante el proceso del tratamiento térmico.

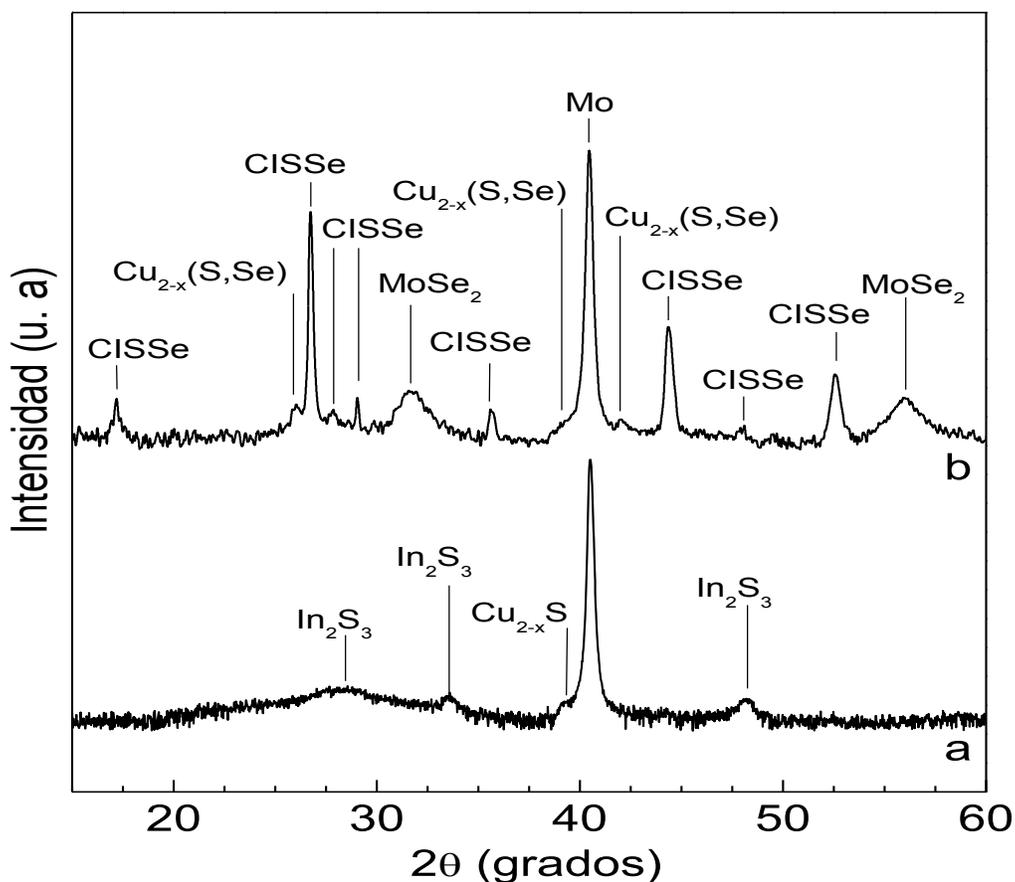


Figura 34. Difractograma de XRD de CuInSe_2 a) sin tratamiento térmico, b) tratadas térmicamente a $450^\circ\text{C}/30$ min.

En la Figura 35 a) se presenta la vista superior de la capa de Cu_{2-x}S , donde se observan agujas a escala nanométrica. La vista en sección transversal de las capas precursoras b) presenta la naturaleza amorfa de la bicapa, presentando una estructura de grano muy fino. Después de la selenización, la morfología de la superficie cambia drásticamente c). Granos grandes se observan en la superficie (superior a $1\ \mu\text{m}$ de tamaño) que confirma la cristalización adecuada del material. Además, las plaquetas hexagonales se ven claramente en la parte superior, que son típicos de fases de Cu_xSe y/o Cu_xS , lo que confirma la presencia de fases secundarias ricas en Cu. La vista en sección transversal de la capa absorbadora muestra un espesor de alrededor de 740 nm, con una capa de MoSe_2 muy delgada (menos de 50 nm), y confirma la buena cristalización del precursor, lo que demuestra su potencialidad para producir capas con estructura de tamaño de grano grande.

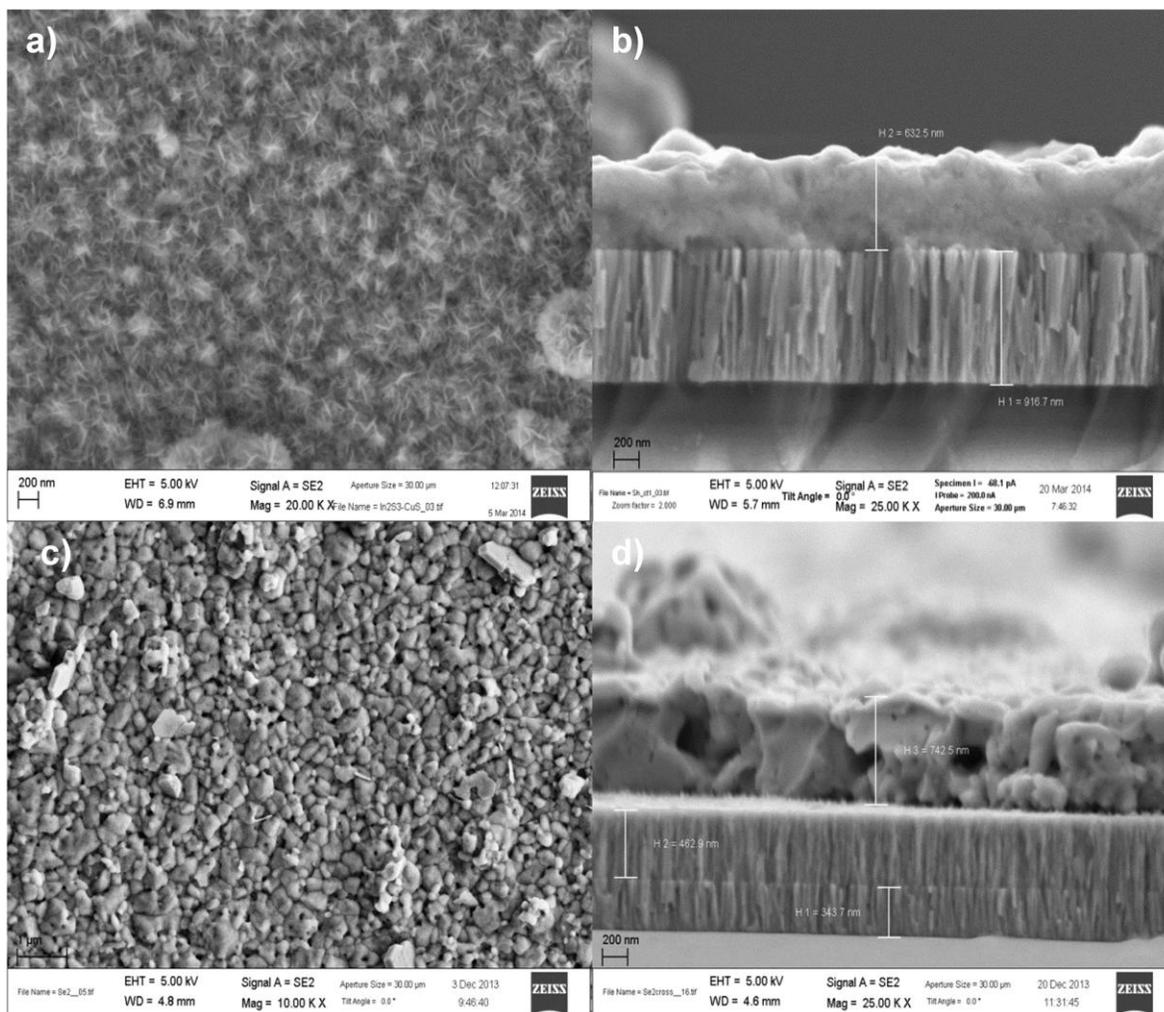


Figura 35. Imágenes de SEM a) superficie de las películas de CuInSe_2 sin tratamiento, b) sección transversal de las películas de CuInSe_2 sin tratamiento, c) superficie de las películas de CuInSe_2 después del tratamiento térmico, d) sección transversal de CuInSe_2 .

En la figura 36 se presenta el espectro de Raman para el crecimiento de In_2S_3 (espectro a1 y b1), las capas de los materiales precursores de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_2\text{xS}$ (espectro a2 y b2) y el correspondiente a la capa absorbidora después de la selenización (espectro a3 y b3) a 450°C , usando longitudes de onda de 532 nm y 785 nm.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La profundidad de penetración bajo las dos longitudes de onda de excitación se estima por debajo de 100 nm que proporciona información de la superficie de la muestra. Los espectros Raman a1 y b1 se caracterizan por una banda ancha en la región de 150-400 cm^{-1} . La detección de esta banda confirma la formación amorfa de In_2S_3 [102]. Además, bajo la longitud de onda de 785 nm de excitación se observó una pequeña contribución identificada como azufre elemental [103]; la presencia de esta señal sugiere la precipitación de cantidades muy pequeñas de azufre durante el crecimiento de In_2S_3 . En los espectros correspondientes a las capas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ (a2 y b2) la amplia banda asignada como In_2S_3 amorfo está claramente modificada, cambiando la forma y las proporciones entre las diferentes contribuciones, lo que sugiere una mejora de la calidad cristalina [102]. Esta cristalización podría estar asociada a las altas temperaturas utilizadas para el depósito por baño químico de Cu_{2-x}S . Además, se detecta una contribución débil en 473 cm^{-1} identificado con la fase de Cu_{2-x}S [104]. A partir del análisis Raman, no hay evidencias claras de un entremezclado entre las capas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{S}$, la formación consiguiente de CuInS_2 o fases relacionadas.

Después de la selenización de este precursor, los espectros Raman con excitación verde (a3) muestra un pico principal a 176 cm^{-1} , con tres contribuciones más débiles en 212 cm^{-1} , 228 cm^{-1} y 290 cm^{-1} . El bajo FWHM del modo principal A1 (10 cm^{-1} , en este sistema la FWHM del modo de 520 cm^{-1} de silicio cristalino utilizado como referencia es 6.4 cm^{-1}) confirma la alta calidad cristalina de la capa absorbadora.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estas contribuciones se asignan a fase de calcopirita muy rica en Se CuIn(S,Se)_2 (con más de 90% de Se) [105].

Usando 785 nm de longitud de onda de excitación, dos características adicionales se observan en la región de frecuencias en el rango $390\text{-}475\text{ cm}^{-1}$, y se asignan tentativamente a la fase $\text{Cu}_{2-x}(\text{S,Se})$ rica en azufre [106,107]. La formación de esta fase es de acuerdo con la composición rica en Cu del precursor. Además, la intensidad del modo 228 cm^{-1} aumenta (ver espectro b3) en 785 nm de excitación. Bajo esta condición, el aumento de esta contribución se asigna a la presencia de fases OVCs (compuestos de vacantes ordenadas pobres en Cu), como se ilustra en los espectros de referencia el OVC en la misma figura [108]. La ausencia de esta contribución en el espectro a3 sugiere una muy pequeña cantidad de la fase de OVC.

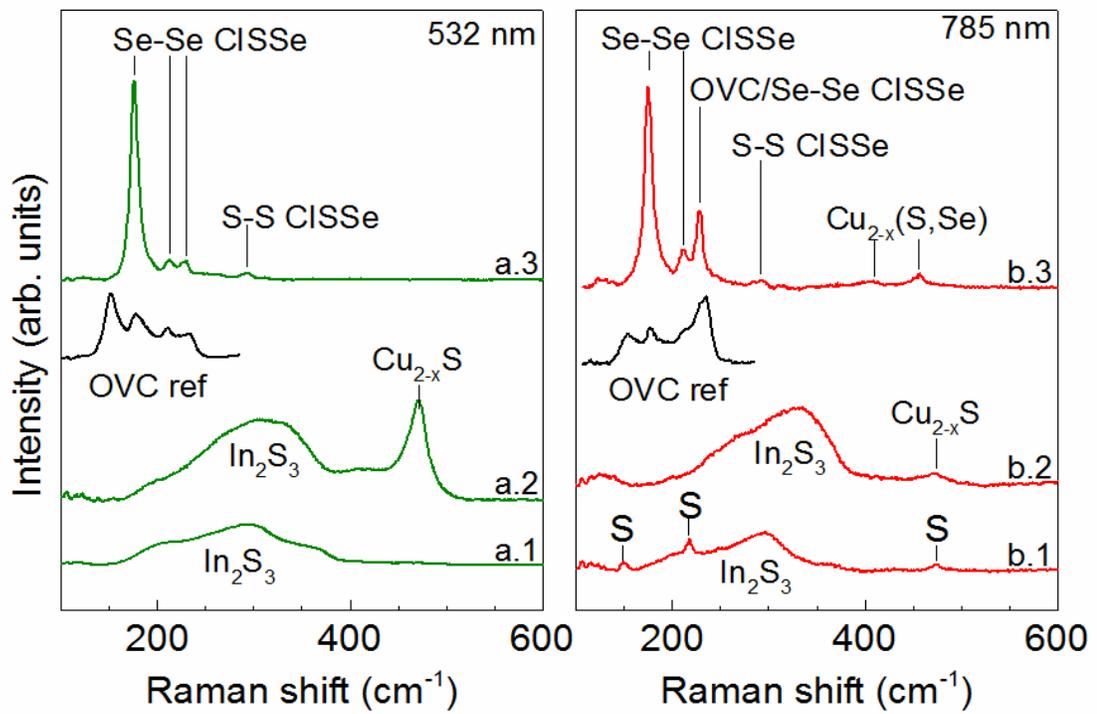


Figura 36. Espectro de Raman de los precursores $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_x\text{S}$ y el CuInSe_2 .

4.6 Películas delgadas de AgInS₂

Las películas de AgInS₂ se obtuvieron por el depósito secuencial de capas de In₂S₃ a 35 °C durante 22 h y sobre ésta una capa de Ag₂S a 35 °C durante 1 h. En el patrón de difracción de rayos X (figura 37) de la muestra se encontró que el sistema ternario contiene las dos estructuras de AgInS₂: la (calcopirita) estructura tetragonal de AgInS₂ (JCPDS 25-1330) con reflexiones en 2θ (°)= 26.668, 30.357, 43.495, 44.647 y 51.784, correspondientes a los planos (112), (200), (220), (204), y (312), respectivamente; y la estructura ortorrómbica de AgInS₂ (JCPDS 25-1328) con reflexiones en 2θ (°)=25.428, 26.587, 28.383, 43.694, 44.531 y 51.911 para los planos (200), (002), (121), (040), (320), y (042), respectivamente. Además, se muestran dos picos en 2θ (°)= 30.581 y 60.678 correspondiente a los planos (222) y (622) que pertenecen a la estructura cúbica del In₂O₃ (JCPDS 06-0416).

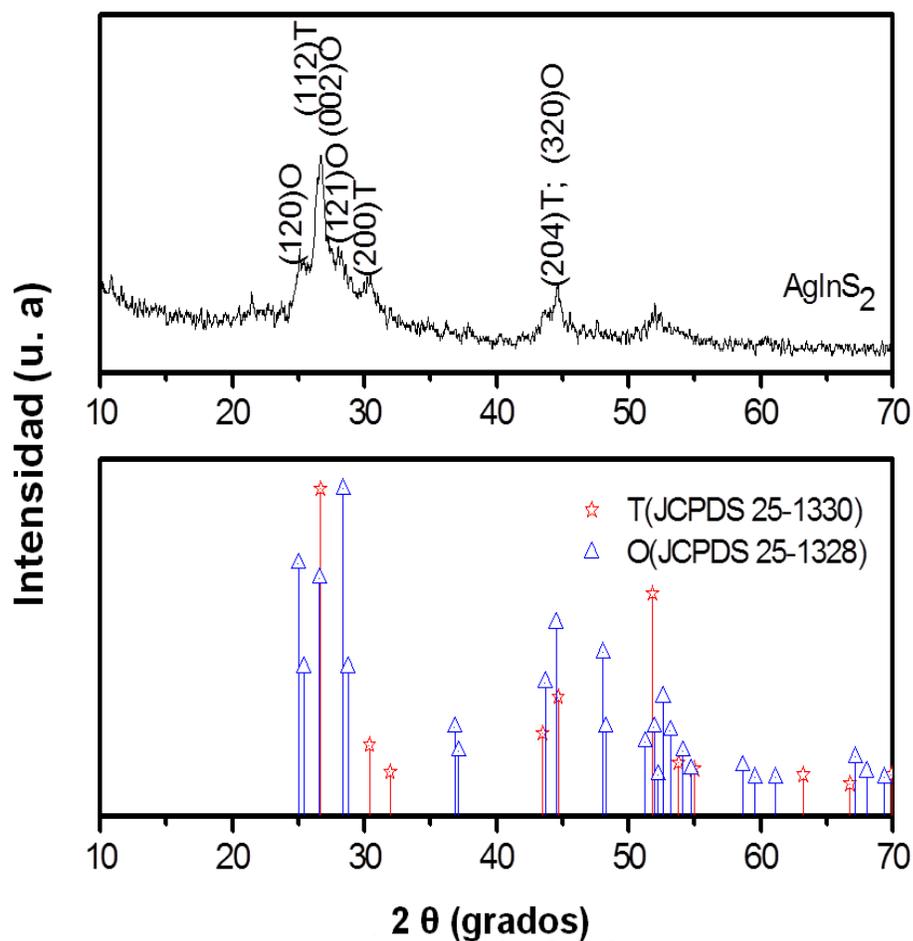


Figura 37. Difractograma de Rayos X del AgInS_2 ($\text{In}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{S}$, $400\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$).

Cuando se utilizó una capa de Ag_2S de 2 o 3 h de depósito, los resultados de XRD mostraron que la película tiene una mezcla de fases: AgInS_2 (tetragonal y ortorrómbica) y Ag_2S (acantita). Cuando se hizo el tratamiento térmico a las películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{S}$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 y 90 min, se encontró en los resultados de XRD que no hay diferencia entre el tiempo de tratamiento térmico.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuando se llevó a cabo el tratamiento térmico de las capas $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{S}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$, se obtuvo una mezcla de fases (In_2S_3 y AgInS_2). Además, se muestra que la fase de AgInS_2 no se ha formado completamente a $350\text{ }^\circ\text{C}$. Por lo tanto, esta fue la razón, que se decidió realizar el tratamiento térmico de la estructura $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{S}$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h.

La figura 38 muestra el espectro de transmitancia y reflectancia de la película delgada de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{S}$ tratada térmicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h para la formación del AgInS_2 , donde se observa una transmitancia máxima del material alrededor del 60 % y una reflectancia aproximada del 20 %, observando la absorción del material alrededor de los 660 nm.

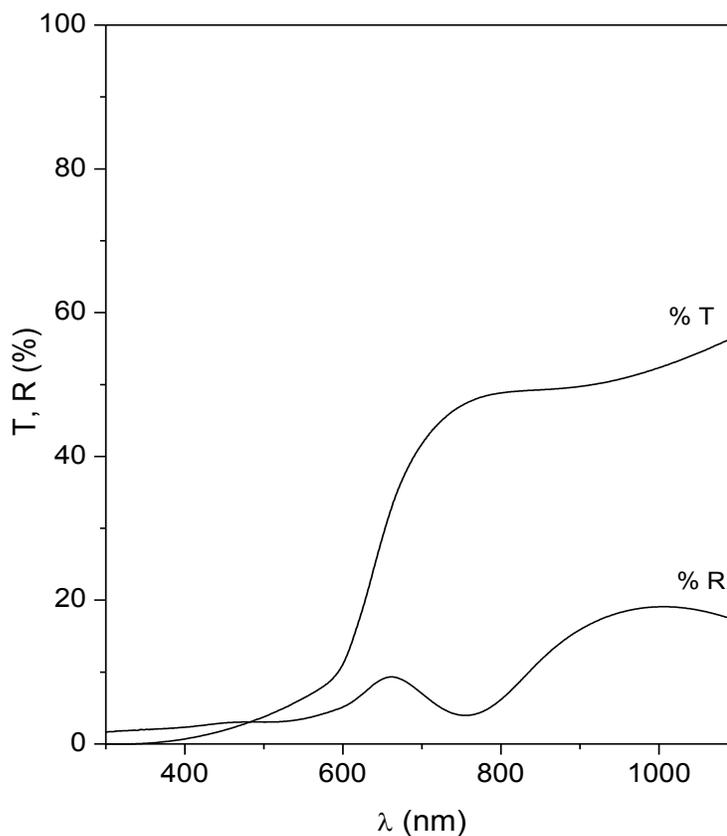


Figura 38. Espectro de T y R en función de λ (nm) de las películas de AgInS_2 obtenidas de la reacción ($\text{In}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{S}$, 400 °C, 1 h).

A partir de los datos obtenidos del espectro de T y R se evaluó el coeficiente de absorción de las películas delgadas de AgInS_2 para posteriormente obtener el valor de la energía de banda prohibida como se muestra en la figura 39.

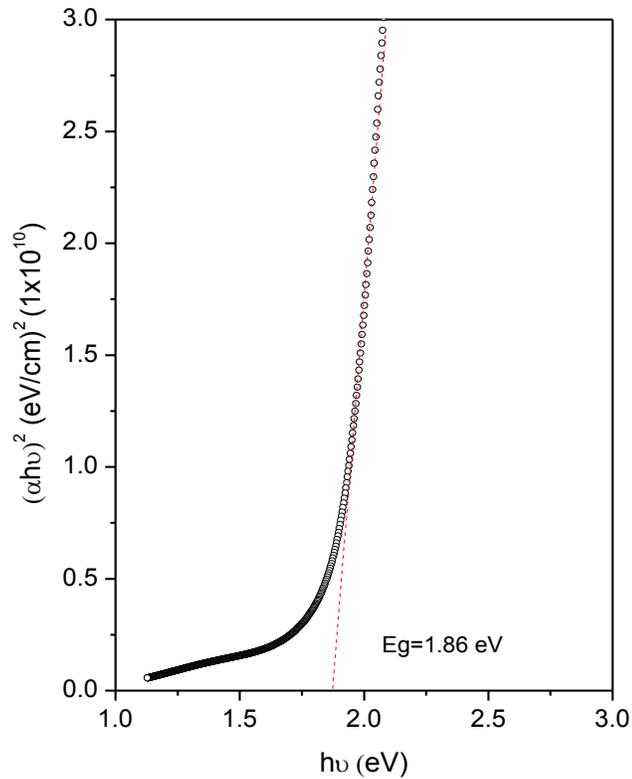


Figura 39. Gráfica de la energía de banda prohibida ($\text{In}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{S}$ a 400°C , 1 h).

El valor de la conductividad eléctrica de la muestra de AgInS_2 después que la película fue tratada térmicamente en atmósfera de N_2 a 400°C durante 1 h, fue de $\sigma = 1.2 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, obtenido a partir de la gráfica de fotorrespuesta aplicando un voltaje de 5 V.

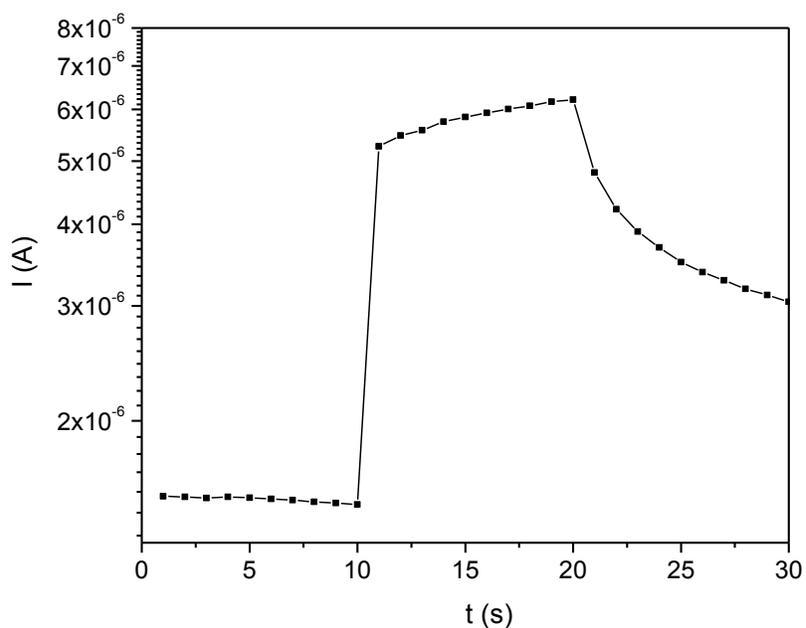


Figura 40. Gráfica de fotorrespuesta de la película de AgInS_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$ en N_2 .

La figura 41 muestra una imagen de AFM típico de la topografía de la superficie en 2 y 3D de las muestras $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$. Esta película muestra que después del tratamiento térmico pequeños granos se habían unido, lo que resulta en granos más grandes en la superficie de la película. El espesor promedio de la película fue de 270 nm para la película de AgInS_2 resultante.

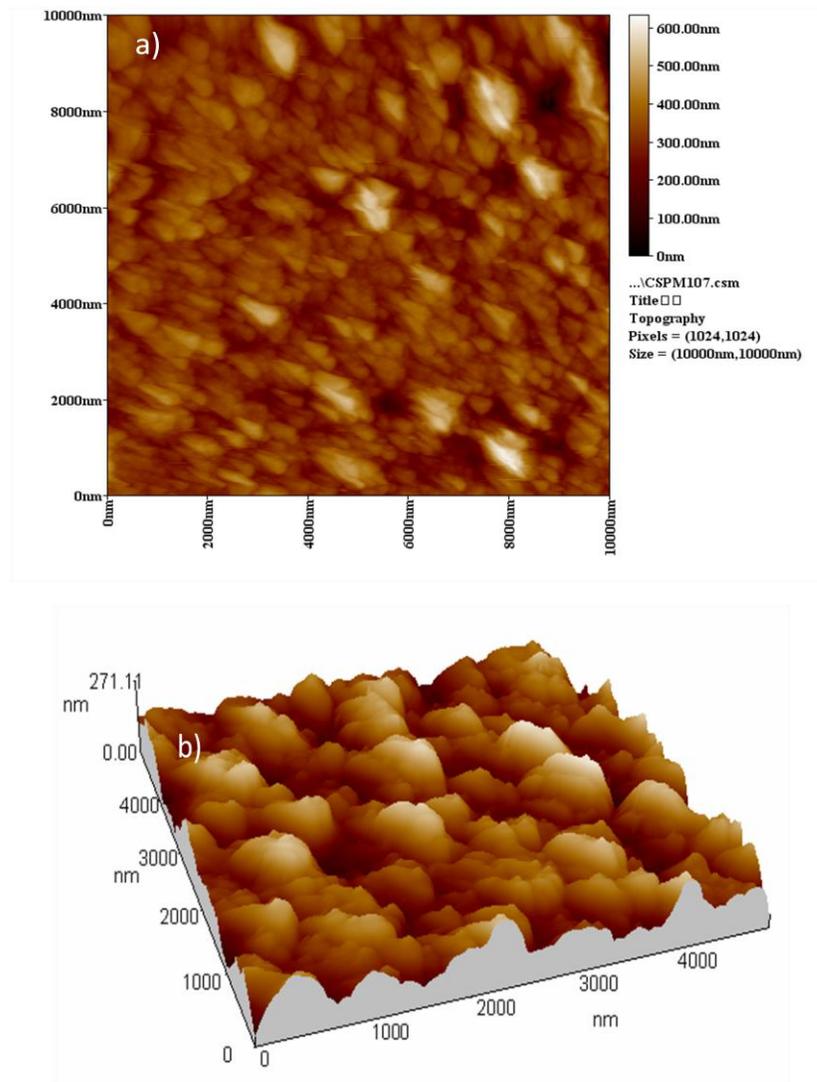


Figura 41. Imágenes de AFM para películas de AgInS_2 (después del tratamiento térmico de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ en N_2 a 400°C / 1 h).

La figura 42 muestra una imagen típica de SEM de la morfología de las muestras de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, medidos después de hacer reaccionar las capas de los materiales precursores mediante un tratamiento térmico en atmósfera de N_2 a 400°C durante 1 h. En esta imagen se puede ver que hay aglomerados de forma cuasi-esférica de diferentes tamaños.

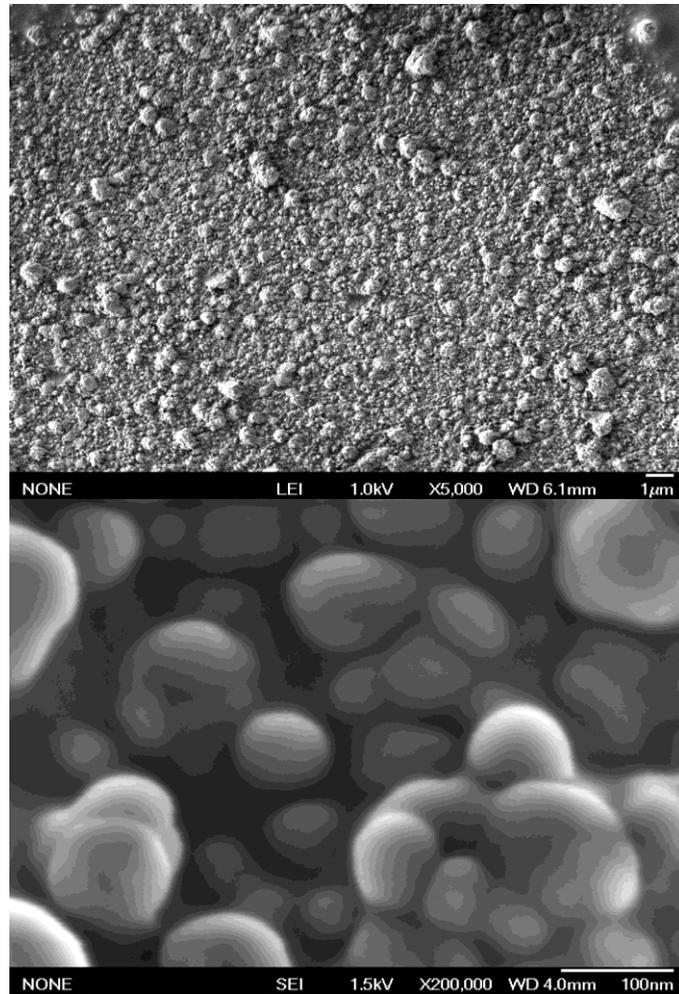


Figura 42. Imágenes de SEM para películas de AgInS₂ (después del tratamiento térmico de In₂S₃-Ag₂S en N₂ a 400 °C/1 h).

4.7 Diagrama de bandas planas de las celdas solares

Se realizó el diagrama de bandas planas para cada una de las celdas formadas en el presente trabajo, esto con la finalidad de tener una mejor comprensión en cuanto a la formación de la celda y la unión de cada una de las capas. En la tabla 2 se presentan los valores de χ (eV) y ϕ (eV) para los semiconductores utilizados en este trabajo.

Tabla 2. Valores de χ (eV) y ϕ (eV) para los semiconductores utilizados en este trabajo.

Semiconductor	χ (eV)	E_g (eV)	E_F (eV)	ϕ (eV)
SnO₂:F	4.36	3.7		
CdS	4.80	2.59	2.05	5.33
Sb₂S₃	4.78	1.70	0.63	5.84
CuInS₂	4.50	1.43	1.16	4.77
CuInSe₂	4.30	1.02	0.31	5.01
PbS	4.61	0.6	0.23	4.97
ZnO- ZnO:Al	4.50	3.37	3.16	4.71
C				5.10
Ag				4.30

En la figura 43 se presenta el diagrama de bandas planas para las celdas en configuración tipo superestrato, utilizando el CuInS₂ como capa absorbidora y en la figura 44 se presenta la misma celda pero con la incorporación del PbS como capa p⁺.

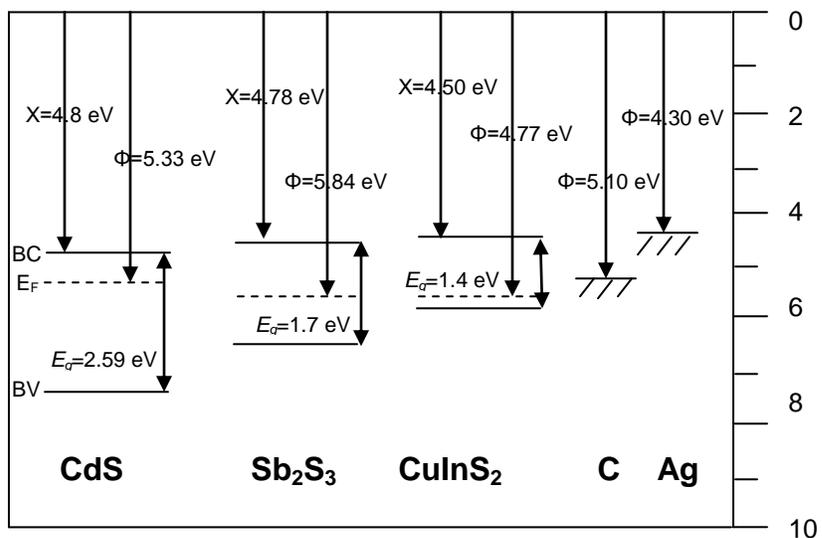


Figura 43. Diagrama de bandas para las celdas en configuración superestrato con estructura: Vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃/CuInS₂/C:Ag.

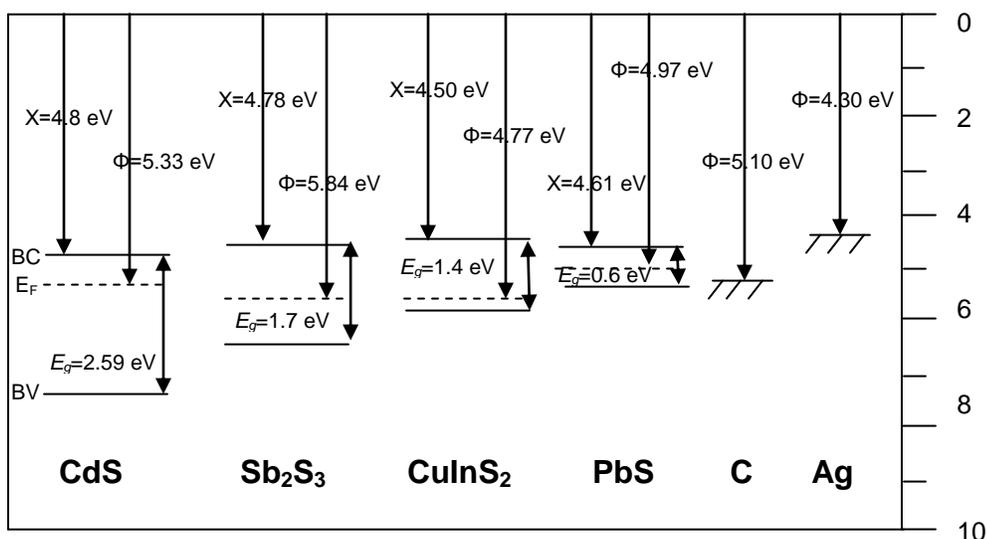


Figura 44. Diagrama de bandas para las celdas en configuración superestrato con estructura: Vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃/CuInS₂/PbS/C:Ag.

En la figura 45 se presenta el diagrama de bandas planas para las celdas formadas en configuración sustrato para las celdas utilizando el CuInSe₂ como capa absorbidora.

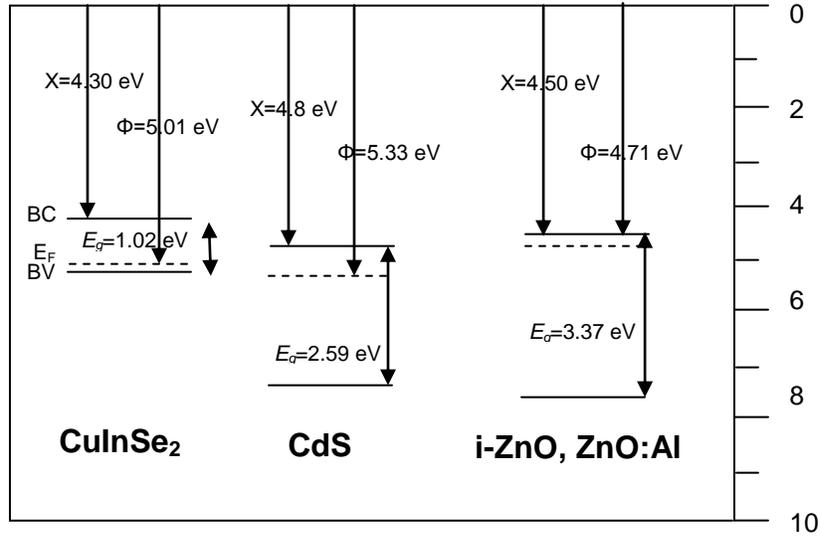


Figura 45. Diagrama de bandas para las celdas en configuración sustrato con estructura: Mo/CuInSe₂/CdS/i-ZnO, ZnO:Al.

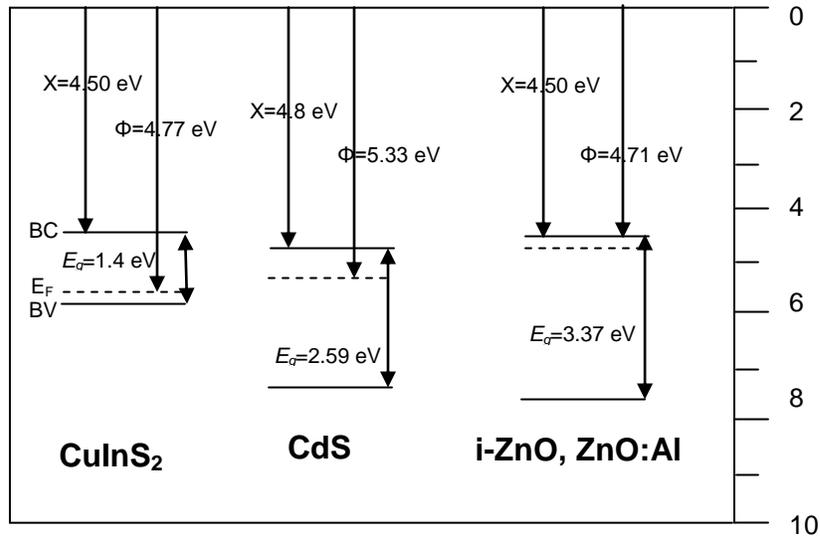


Figura 46. Diagrama de bandas para las celdas en configuración sustrato con estructura: Mo/CuInS₂/CdS/i-ZnO, ZnO:Al.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la diferencia entre las funciones de trabajo de las estructuras anteriores, despreciando efectos superficiales, se estima el potencial máximo en la unión, que se podría obtener de los diferentes tipos de estructuras, como se muestran en las figuras anteriores.

4.8 Celdas solares utilizando el CuInS_2

Para el CuInS_2 se tuvo la oportunidad de hacer las celdas solares en configuración superestrato y sustrato por lo cual se presentan los resultados a continuación.

4.8.1 Configuración Superestrato

Para este tipo de configuración se hicieron diferentes pruebas cambiando principalmente el espesor de cada una de las capas de la celda esto al cambiar el tiempo de depósito de cada una de las capas. En la tabla 2 se presenta los valores de espesor utilizados.

Tabla 3. Espesores utilizados en las celdas de CuInS_2 de configuración superestrato.

Material	Espesor (nm)
CdS	300
Sb₂S₃ (a)	140
Sb₂S₃ (b)	200
CuInS₂ (1)	267
CuInS₂ (2)	315
CuInS₂ (3)	347
PbS	150

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 47 se muestra la curva J-V en oscuridad e iluminación de la estructura fotovoltaica vidrio/SnO₂:F/CdS /Sb₂S₃ (a)/CuInS₂ (1), para la muestra con espesor de 140 nm de Sb₂S₃ y 267 nm de CuInS₂; a partir de los datos de densidad de corriente y voltaje se calcula la potencia ($P=J*V$) para determinar el punto máximo de potencia de la celda, que corresponde al punto mínimo de función. A partir de esto se obtuvo los parámetros básicos de desempeño de la celda de $V_{oc}=333$ mV, $J_{sc}=0.2752$ mA/cm², el FF de 34 % y $\eta=0.031$ %.

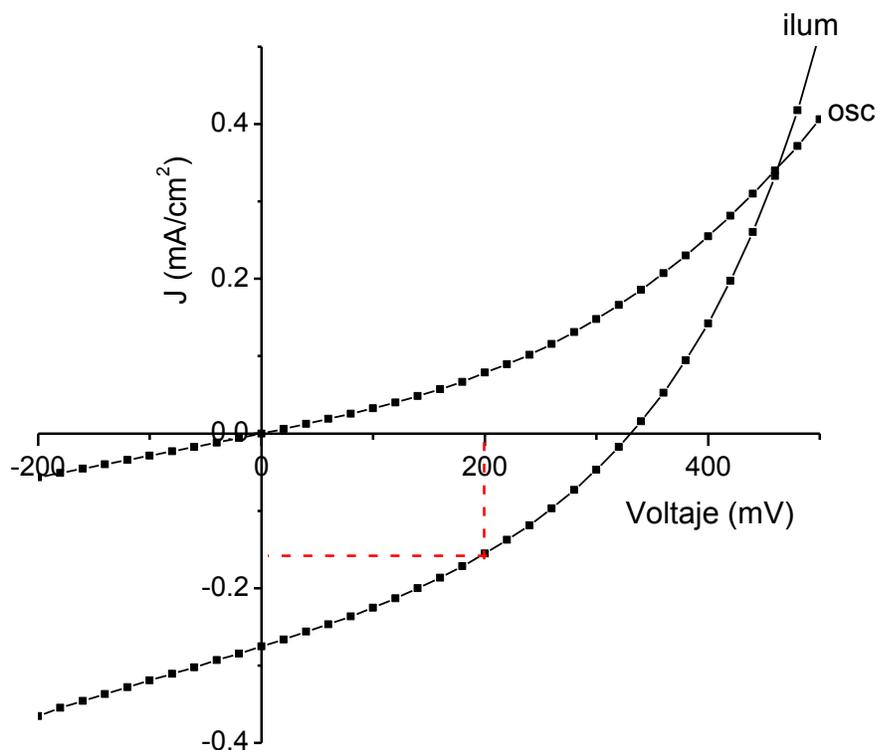


Figura 47. Curva J-V de la celda con estructura vidrio/SnO₂:F/CdS /Sb₂S₃ (a)/CuInS₂ (1).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Posteriormente se modificó en la estructura el Vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃ (b)/CuInS₂ (2) nuevamente el espesor del Sb₂S₃ a 200 nm y 315 nm de CuInS₂, en donde se puede observar en la figura 48 la curva de J-V correspondiente a esta estructura, mostrando una mejoría en cuanto al voltaje con respecto a la estructura anterior, sin embargo, en cuanto a la densidad de corriente, ésta disminuyó, obteniendo valores de $V_{oc}=351$ mV, $J_{sc}=0.1969$ mA/cm², el FF de 33 % y $\eta=0.023$ %.

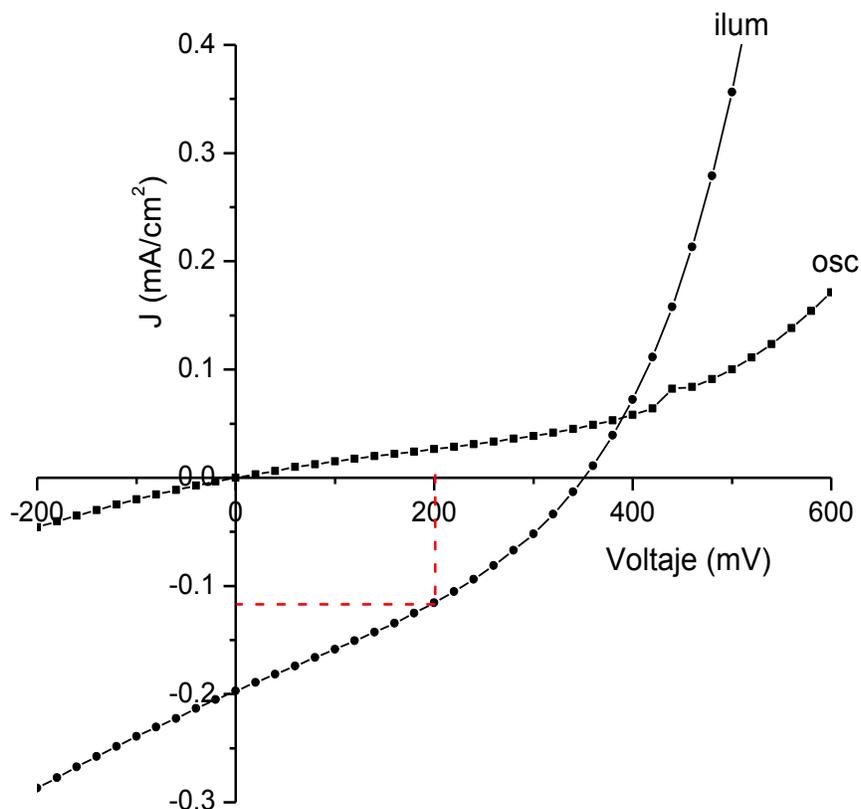


Figura 48. Curva J-V de la celda con estructura vidrio/SnO₂:F/CdS /Sb₂S₃ (b)/CuInS₂ (2).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la celda de la figura 49 con la estructura vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃ (a)/CuInS₂ (3), se volvió a utilizar el menor espesor de Sb₂S₃ de 140 nm y el más alto de CuInS₂ de 347 nm ya que aumentando el espesor de la capa absorbidora se puede obtener mejores valores de densidad de corriente, como se observó en esta celda que hace que la eficiencia sea mayor, esto debido a que como se observó en las celdas anteriores, al aumentar el espesor de la capa intermedia de Sb₂S₃ afecta las propiedades eléctricas de la celda. Obteniendo valores de $V_{oc}=330$ mV, $J_{sc}=4.78$ mA/cm², el FF de 27 % y $\eta=0.43$ %.

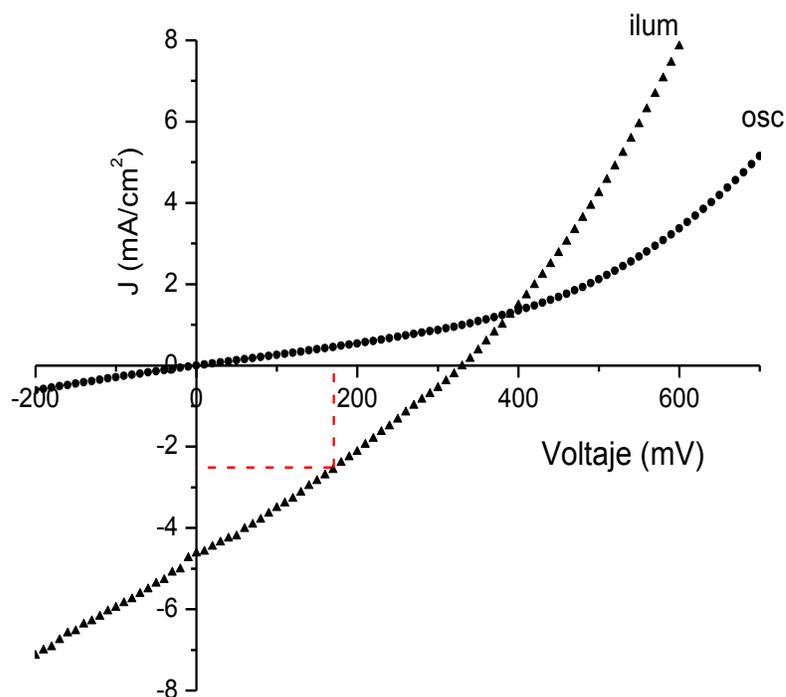


Figura 49. Curva J-V de la celda con estructura vidrio/SnO₂:F/CdS /Sb₂S₃ (a)/CuInS₂ (3).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 50 se muestra otra celda con estructura vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃ (b)/CuInS₂ (1)/PbS, utilizando 200 nm de la película de Sb₂S₃, 267 nm de CuInS₂. En esta se utilizó la capa de PbS como capa p⁺ de 150 nm en donde se observa favorablemente su uso ya que debido a su bajo valor de E_g se tiene una mayor absorción del espectro, y en este caso, se vio favorecido el voltaje en circuito abierto; obteniendo los parámetros básicos $V_{oc}=530$ mV, $J_{sc}= 2.43$ mA/cm², el FF de 41 % y $\eta=0.53$ %.

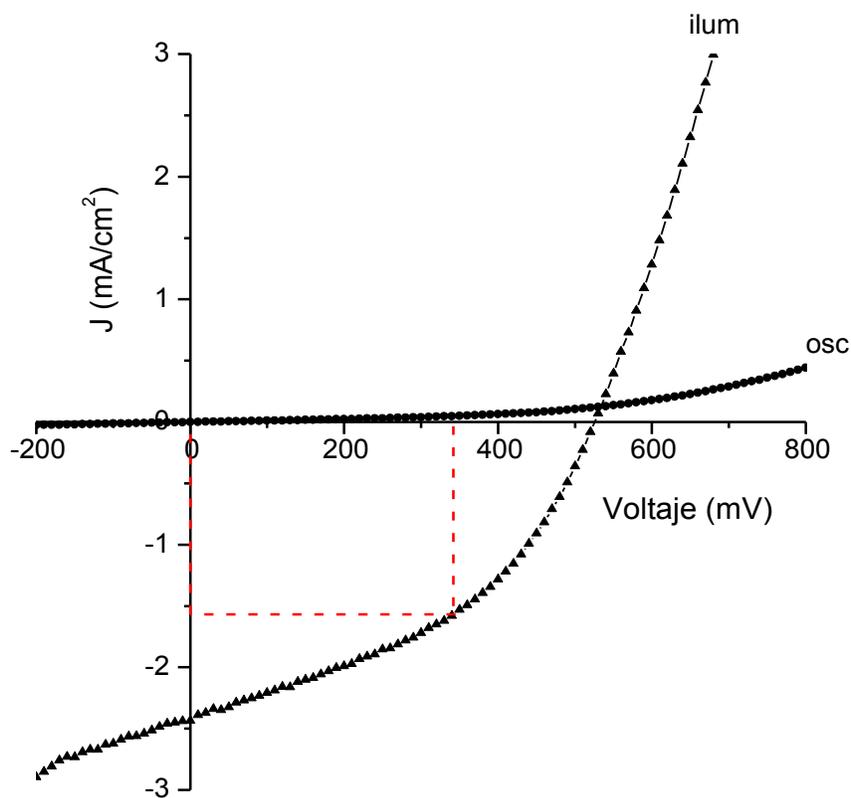


Figura 50. Curva J-V de la celda con estructura vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃ (b)/CuInS₂ (1)/PbS.

4.8.2 Configuración Sustrato

Para este tipo de celdas se utilizaron 2 diferentes composiciones del depósito de CdS, uno a partir de CdSO₄ y otra a partir de Cd(NO₃)₂.

4.8.2.1 Celdas solares de CuInS₂ a partir de CdSO₄

En la tabla 4 se presenta los resultados de 4 diferentes muestras que se prepararon, cambiando el tiempo de depósito de la capa de Cu_xS. Las relaciones de Cu/In y (Cu+In)/S se obtuvieron a partir de las mediciones de Fluorescencia de Rayos X (XRF). Los parámetros de la celda se obtuvieron a partir de las medidas de las diferentes celdas, caracterizadas iluminando con un simulador solar. Los parámetros de la celda así como las resistencias en serie y paralelo se obtuvieron a partir del software del simulador.

Tabla 4. Composición y valores de los parámetros de las celdas de CuInS₂ usando CdSO₄.

Muestra	Cu/In	(Cu+In)/S	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	R paralelo (Ω -cm ²)	R Serie (Ω -cm ²)
50 min	0.80	1.02	7.352	564	55.7	2.3	552.013	4.997
1 h	1.05	1.15	6.915	549	51.4	2.0	489.634	2.886
1 h 10 min	1.25	0.96	6.289	310	37.6	0.7	127.129	16.104
1 h 20 min	1.23	0.98	8.188	339	34.2	1.0	11.629	40.277

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 51 se presenta las curvas de J-V de las celdas de CuInS_2 usando el CdSO_4 , donde se puede observar la mayor densidad de corriente y voltaje de circuito abierto para la celda con 50 min de depósito de Cu_xS , dichos valores se observan en la tabla 4.

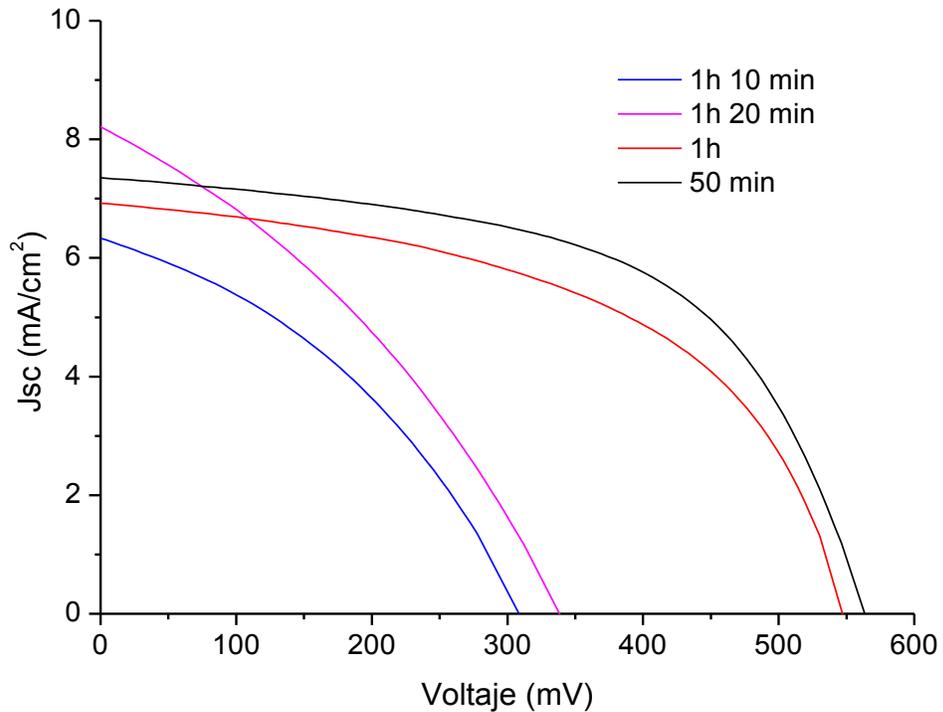


Figura 51. Curvas J-V de las celdas con estructura vidrio/Mo/ CuInS_2 / CdS / ZnO-ZnO:Al con diferentes tiempos de Cu_xS y usando CdSO_4 para la capa de CdS .

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para las celdas en configuración sustrato se realizaron mediciones de la eficiencia cuántica externa (EQE) que nos permite analizar los problemas presentes en la celda; la gráfica ideal es de forma cuadrada desde el inicio de la medición (generalmente a partir de 200 nm) hasta la longitud de onda correspondiente a la E_g de la capa absorbedora y a partir de las diferentes formas que presenta se puede verificar los defectos que presenta la celda.

En el caso de la figura 52 se presentan las gráficas de EQE para las celdas de CuInS_2 utilizando CdSO_4 para la capa de CdS; en donde podemos observar que alrededor de los 400 nm corresponde a la E_g del ZnO ($E_g \sim 3$ eV) y todo lo que está en el rango de 200 a 400 nm se debe a la recombinación del ZnO; la E_g del CdS se encuentra alrededor de los 510 nm ($E_g \sim 2.4$ eV) por lo que en el rango de 400 a 510 nm se debe esa caída a la recombinación y/o absorción del CdS. La recombinación en la interface y áreas inactivas correspondientes al CuInS_2 se encuentran en el rango de 510-700 nm, la reflexión óptica que presenta la celda se observa en los 700-800 nm. Se presenta un poco de recombinación del CuInS_2 alrededor de los 800 nm ya que se observa la parte curvada antes de la caída alrededor de los 900 nm correspondiente a la E_g del CuInS_2 de ~ 1.38 eV y se presenta un poco pérdida por absorción incompleta del material. Todos estos factores afectan al rendimiento de la EQE que se observa un porcentaje máximo alrededor del 35%.

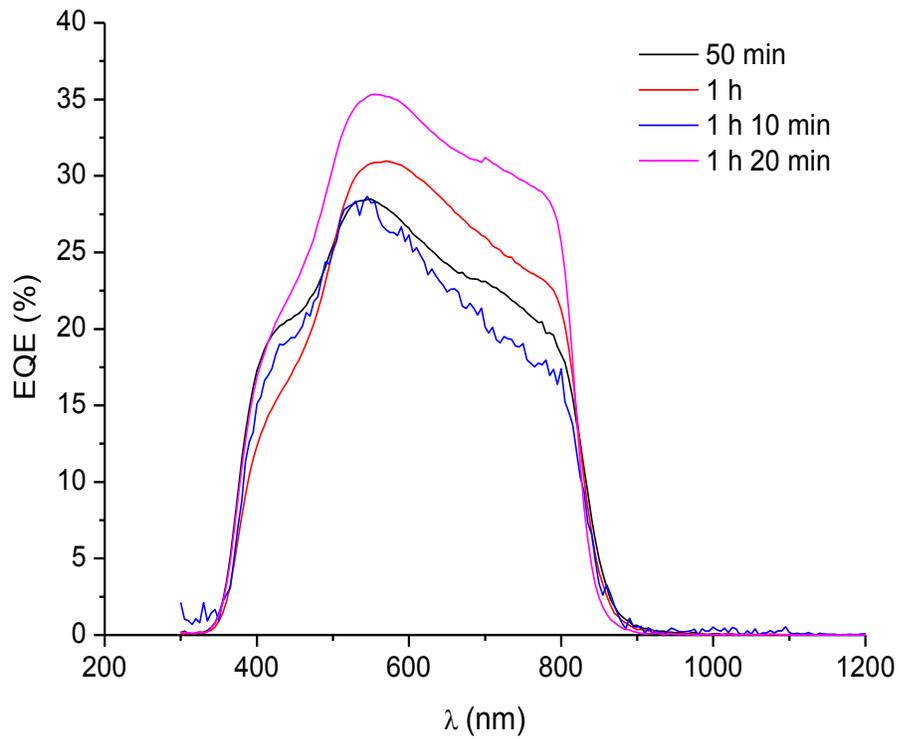


Figura 52. Gráficas de EQE de las celdas con estructura vidrio/Mo/CuInS₂/CdS/ZnO-ZnO:Al con diferentes tiempos de Cu_xS y usando CdSO₄ para la capa de CdS.

4.8.2.2 Celdas solares de CuInS₂ a partir de Cd(NO₃)₂

Se realizaron pruebas con otra composición de CdS utilizando el Cd(NO₃)₂ ya que este fue el que se utilizó para las celdas en configuración superestrato y para observar el efecto que tiene en las celdas de CuInS₂. En la tabla 5 se presentan los valores de las 4 muestras diferentes de CuInS₂ con las mismas propiedades que las utilizadas con CdSO₄, en donde se encuentran los valores de los parámetros de la celda.

Tabla 5. Composición y valores de los parámetros de las celdas de CuInS₂ usando Cd(NO₃)₂.

Muestra	Cu/In	(Cu+In)/S	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	R paralelo (Ω .cm ²)	R Serie (Ω .cm ²)
50 min	0.80	1.02	7.088	529	39.4	1.5	264.662	29.820
1 h	1.05	1.15	6.327	271	43.7	0.7	177.516	19.570
1 h 10 min	1.25	0.96	9.010	80	32.3	0.2	9.908	34.440
1 h 20 min	1.23	0.98	9.546	95	31.3	0.3	11.935	55.883

En las gráficas de las curvas J-V de la figura 53 se puede observar para la celda con 50 min de Cu_xS la mayor eficiencia de 1.5 %, lo cual es más bajo respecto a las que utilizan CdSO₄.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comparando las dos celdas bajo las mismas condiciones de depósito podemos ver que las que utilizan $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ presentan una mayor resistencia en serie, que esto se debe al movimiento de los portadores por el contacto metálico, el emisor y la base (unión p-n), lo que hace que el V_{oc} se mantenga aproximadamente constante, pero la J_{sc} se ve disminuida ligeramente y esta resistencia hace que se vea afectado el FF ya que aparece una disminución en la corriente del punto de máxima potencia. Además, la resistencia en paralelo es menor en el caso de la que utiliza $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, que en conjunto con estos dos tipos de resistencia hace que se vea afectada la eficiencia de las celdas.

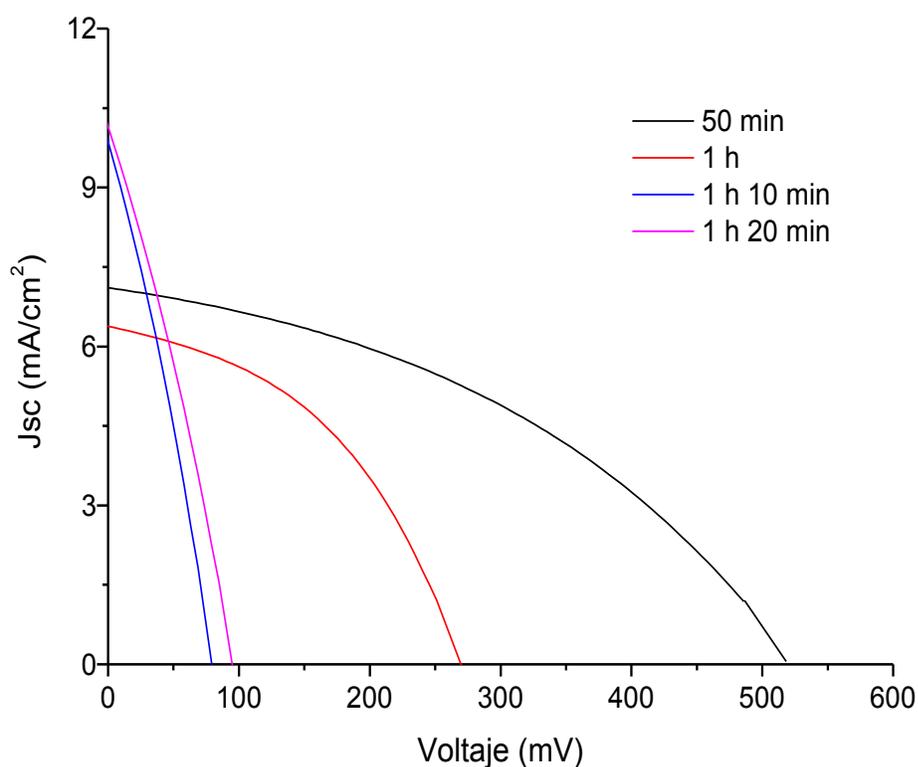


Figura 53. Gráficas J-V de las celdas con estructura vidrio/Mo/ CuInS_2 / CdS / ZnO-ZnO:Al con diferentes tiempos de Cu_xS y usando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ para la capa de CdS .

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Igualmente para las celdas con $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ se realizaron las mediciones de EQE, observándose básicamente el mismo comportamiento que las de CdSO_4 , solo una menor caída en el rango de 400-510 nm correspondiente a la recombinación del CdS, sin embargo, con todos los defectos que presenta se ve reflejado en el porcentaje de la EQE que fue el máximo de alrededor del 30%.

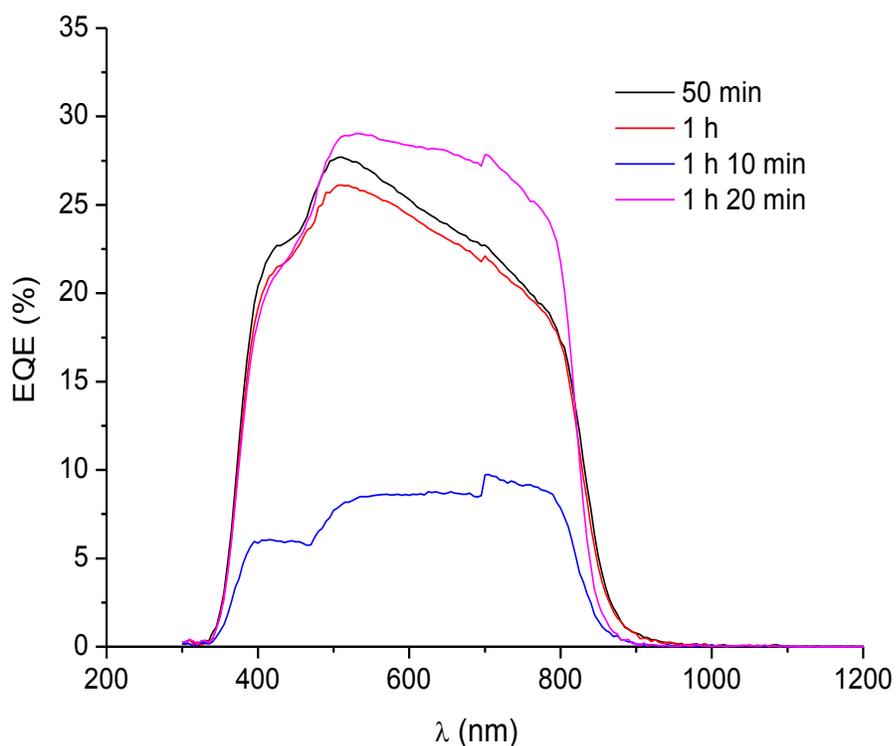


Figura 54. Gráficas de EQE de las celdas con estructura vidrio/Mo/ CuInS_2 /CdS/ZnO-ZnO:Al con diferentes tiempos de Cu_xS y usando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ para la capa de CdS.

4.9 Celdas solares utilizando el CuInSe_2

Se realizó un trabajo adicional probando celdas a partir de CuInSe_2 obtenidas por el depósito secuencial de capas de In_2S_3 y sobre ésta una capa de Cu_xS , seguido de una selenización a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h a 1 bar. Para estas celdas en configuración sustrato se utilizaron dos diferentes composiciones de CdS a partir de CdSO_4 y $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

4.9.1 Celdas solares de CuInSe_2 a partir de CdSO_4

Para este tipo de celdas se realizó un barrido de tiempos de la capa de Cu_xS de 50 min a 1 h 35 min para observar el comportamiento de las celdas al aumentar la cantidad de Cu presente. En la Tabla 6 se presenta las muestras con su relación de Cu/In medido por Fluorescencia de Rayos X (XRF) así como los valores de los parámetros de las celdas.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 6. Composición y valores de los parámetros de las celdas de CuInSe₂ usando CdSO₄.

Muestra	Cu/In	(Cu+In)/ Se	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	R paralelo (Ω .cm ²)	R Serie (Ω .cm ²)
50 min	0.80	1.02	9.47	344	57.23	1.86	288.41	1.600
55 min	0.83	0.92	14.92	309	37.76	1.74	39.17	3.854
1 h	0.97	1.096	8.826	281	41.4	1.0	103.52	6.947
1 h 5 min	1.097	1.068	10.524	304	38.8	1.2	85.96	8.863
1 h 10 min	1.025	1.041	9.782	330	33.9	1.1	77.46	16.371
1 h 25 min	1.21	0.85	9.088	259	36.2	0.9	67.22	9.877
1 h 30 min	1.26	0.838	6.184	108	29.9	0.2	20.74	0.863
1 h 35 min	1.24	0.846	7.774	236	32.0	0.6	50,43	12.195

Igualmente que para las celdas de CuInS₂, la mayor eficiencia obtenida para las celdas de CuInSe₂ a partir del CdSO₄ fue para la de 50 min de Cu_xS con valor de 1.86 %, donde se pueden observar las gráficas de J-V en la figura 55; las cuales presentan un menor de V_{oc} comparadas con las de CuInS₂, esto debido a que cuando la E_g de la capa absorbidora disminuye, se observa una disminución en el V_{oc} pero aumenta la J_{sc} , observado esto en las celdas de CuInSe₂.

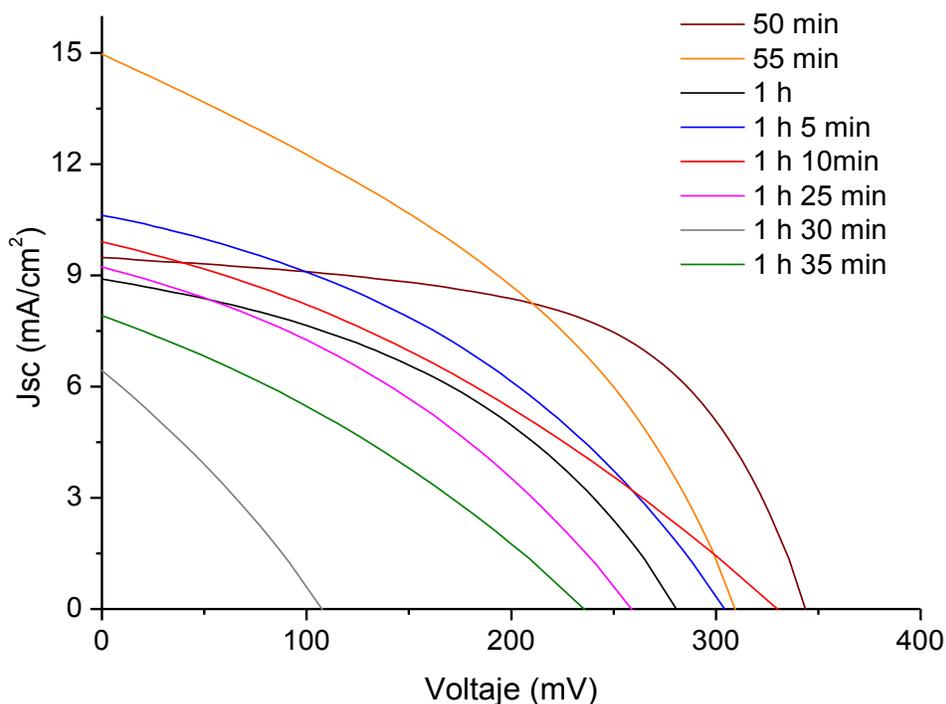


Figura 55. Curvas J-V de las celdas con estructura vidrio/Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO-ZnO:Al con diferentes tiempos de Cu_xS y usando CdSO₄ para la capa de CdS.

En la figura 56 se presenta la gráfica de la EQE para las muestras de CuInSe₂ a partir de CdSO₄, en donde se puede observar pérdidas por recombinación del ZnO, una muy poca recombinación por parte del CdS, sin embargo, estas muestras son más reflexivas que las de CuInS₂ por eso se observa la caída después de los 800 nm y en estas se presenta mayores defectos por absorción incompleta por parte del CuInSe₂. La máxima longitud de onda que alcanza es alrededor de 1200 nm ya que corresponde con la E_g del CuInSe₂ de ~1.1 eV.

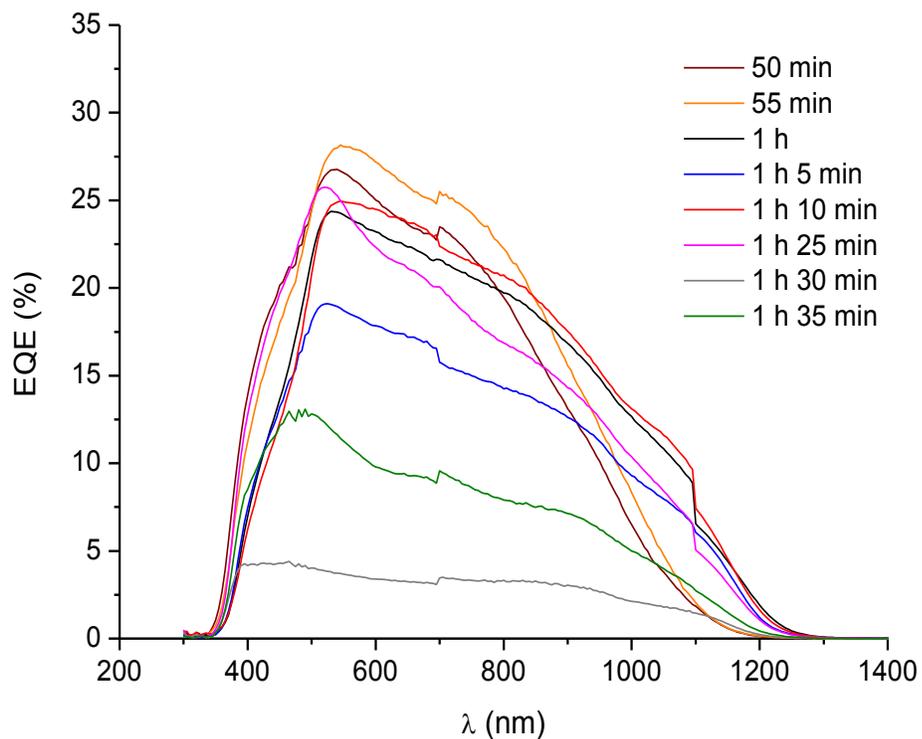


Figura 56. Gráficas EQE de las celdas con estructura vidrio/Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO-ZnO:Al con diferentes tiempos de Cu_xS y usando CdSO₄ para la capa de CdS.

En la figura 57 se presenta el espectro Raman para las celdas conformadas con CdSO₄ para la capa de CdS, mostrándose un pico más intenso en 300 cm⁻¹. Esta banda es la firma característica de los espectros de la capa de CdS.

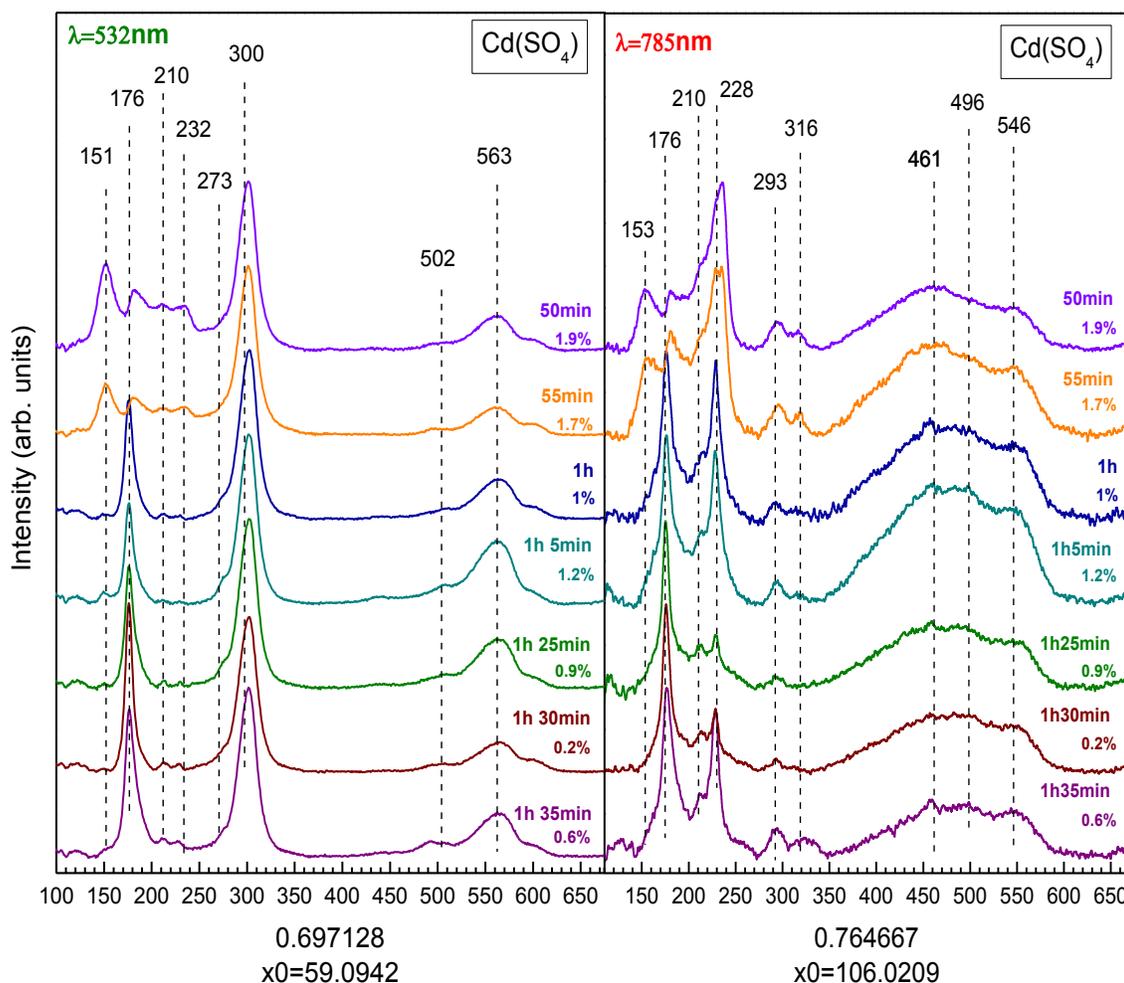


Figura 57. Espectros de Raman de las celdas de CuInSe_2 con los diferentes tiempos de Cu_xS usando el CdSO_4 .

En el caso de las muestras con 50 min el espectro registra una banda ancha a 152 cm^{-1} que se asigna al modo A_1 de OVC de las muestras CuInSe_2 pobre en Cu con fase estequiométrica de CuIn_5Se_8 . Todas las demás muestras presentan este pico pero con intensidades más bajas, lo que indica la presencia en menor escala de OVC. El resto de las muestras presentan el modo A_1 CuInSe_2 desplazado a 176 cm^{-1} , que se esperaba en 173 cm^{-1} reportado para la fase estequiométrica de CuInSe_2 .

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La frecuencia del modo A_1 se asocia con la masa del Se y cationes de Se de fuerzas de enlace-estiramiento, este cambio puede estar relacionado con el factor diferente de la influencia del OVC con la presencia de S, lo que hará que el material sea una mezcla $CuIn(S,Se)_2$.

Una banda más débil se puede notar a 290 cm^{-1} , esta banda se traslapa con el pico del CdS, por lo tanto, no es posible determinar su presencia, esta banda confirma la presencia de S en la superficie de las muestras.

En la dispersión Raman bajo longitud de onda de 785 nm no se observa la contribución del CdS, esto permite que el análisis de la capa absorbadora sea completa sin la interacción de las señales del CdS. Sin el decapado, la capa buffer y ventana, el mejoramiento se produce en el OVC debido a las condiciones de resonancia cerca de la longitud de onda con estas excitaciones; este factor induce una mejora preferentemente del OVC.

Este efecto puede ser claramente visto en las muestras depositadas con 50 min de Cu_xS , donde se observa la importante presencia de OVC en las muestras, el espectro está dominado por el pico a 228 cm^{-1} ; sin embargo, en 228 cm^{-1} hay una superposición del ClSe con el OVC. El pico principal A_1 del OVC puede ser observado a 153 cm^{-1} para la capa de CdS con $CdSO_4$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido a la penetración óptica más grande de la longitud de onda de excitación a 785 nm en comparación con la de 532 nm, estos resultados indican que a pesar que ambos espectros muestran la presencia de $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$, la superficie de la película (alrededor de 100 nm) tiene una mayor presencia de Se y a mayor penetración (menos de 400 nm) se observa una mayor presencia de S.

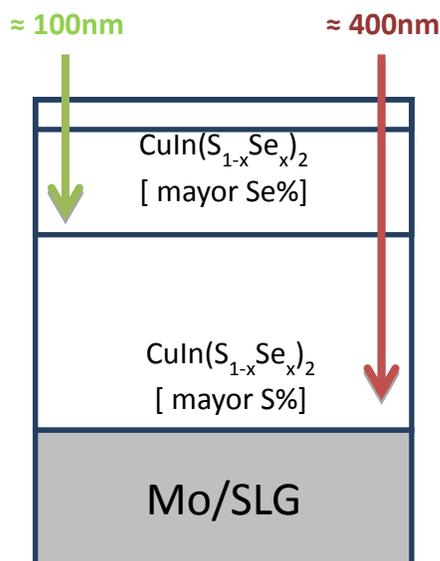


Figura 58. Representación de la penetración del haz con longitud de onda de 532 y 785 nm.

En la figura 59 se presenta la imagen de SEM correspondiente a la celda de CuInSe_2 con 1 h 10 min de Cu_xS , en donde se puede observar el sustrato de Mo, la capa absorbidora (espesor alrededor de los 590 nm) y las capas de ZnO-ZnO:Al, ya que la capa de CdS es de muy poco espesor (~ 50 nm) no se alcanza a distinguir en la imagen.

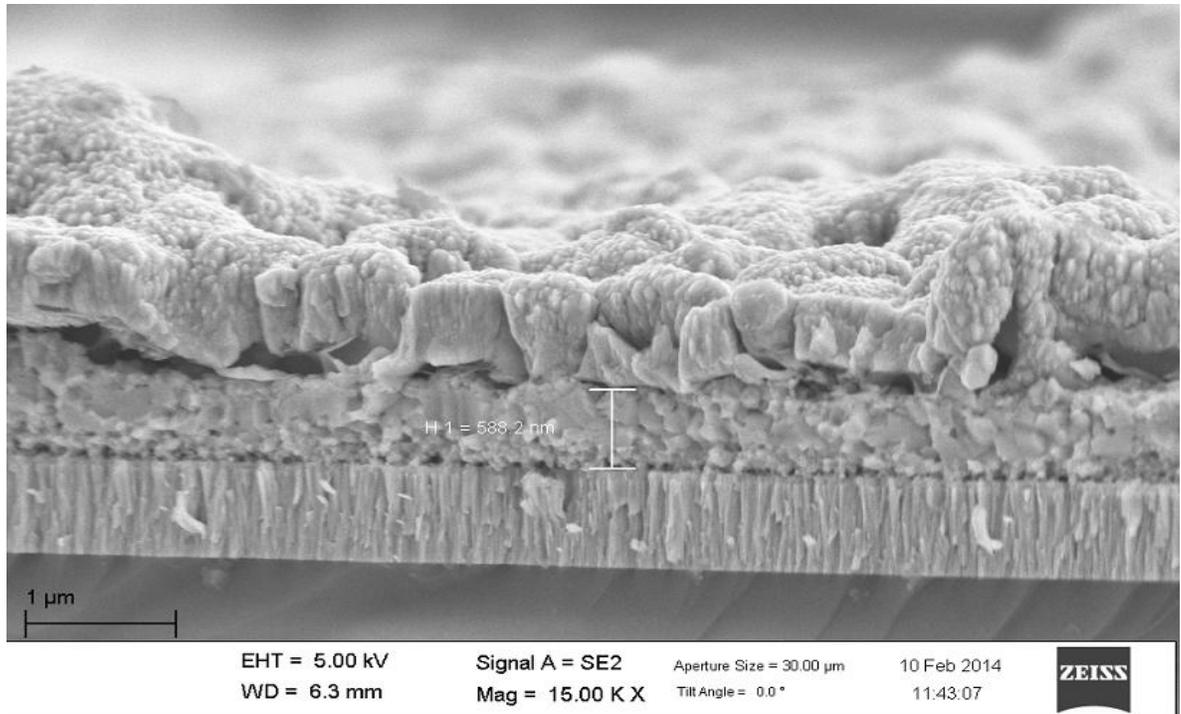


Figura 59. Imagen de SEM de la celda de CuInSe₂ de 1 h 10 min con CdSO₄.

4.9.2 Celdas solares de CuInSe₂ a partir de Cd(NO₃)₂

Igualmente se realizaron las mediciones de las celdas y de la eficiencia cuántica externa para las celdas de CuInSe₂ utilizando el Cd(NO₃)₂ en la capa de CdS. En la tabla 7 se presenta la composición y los valores de los parámetros obtenidos de las celdas en las diferentes relaciones de Cu/In.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 7. Composición y valores de los parámetros de las celdas de CuInSe_2 usando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

Muestra	Cu/In	(Cu+In) /Se	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	R paralelo ($\Omega.\text{cm}^2$)	R Serie ($\Omega.\text{cm}^2$)
50 min	0.80	1.02	13.297	362	51.6	2.5	178.416	3.429
55 min	0.83	0.92	16.054	334	50.9	2.7	168.94	2.338
1 h	0.97	1.096	14.566	279	47.5	1.9	123.49	2.679
1 h 5 min	1.097	1.068	16.650	256	45.9	2.0	81.26	2.330
1 h 10 min	1.025	1.041	15.889	322	44.5	2.3	128.13	5.753
1 h 25 min	1.21	0.85	10.691	96	27.2	0.3	9.47	0.054
1 h 30 min	1.26	0.838	15.655	271	40.7	1.7	60.22	4.933
1 h 35 min	1.24	0.846	19.649	118	31.2	0.7	7.55	0.299

En la figura 60 se presentan las gráficas J-V de las celdas de CuInSe_2 con los diferentes tiempos de Cu_xS observándose las mejores eficiencias para las muestras de 50 y 55 min con 2.5 y 2.7 % de eficiencia, respectivamente. A diferencia de las muestras de CuInS_2 que se obtienen mejores resultados con CdSO_4 , a las celdas de CuInSe_2 pasa lo contrario esto debido a la interacción entre las capas de CdS y CuInSe_2 .

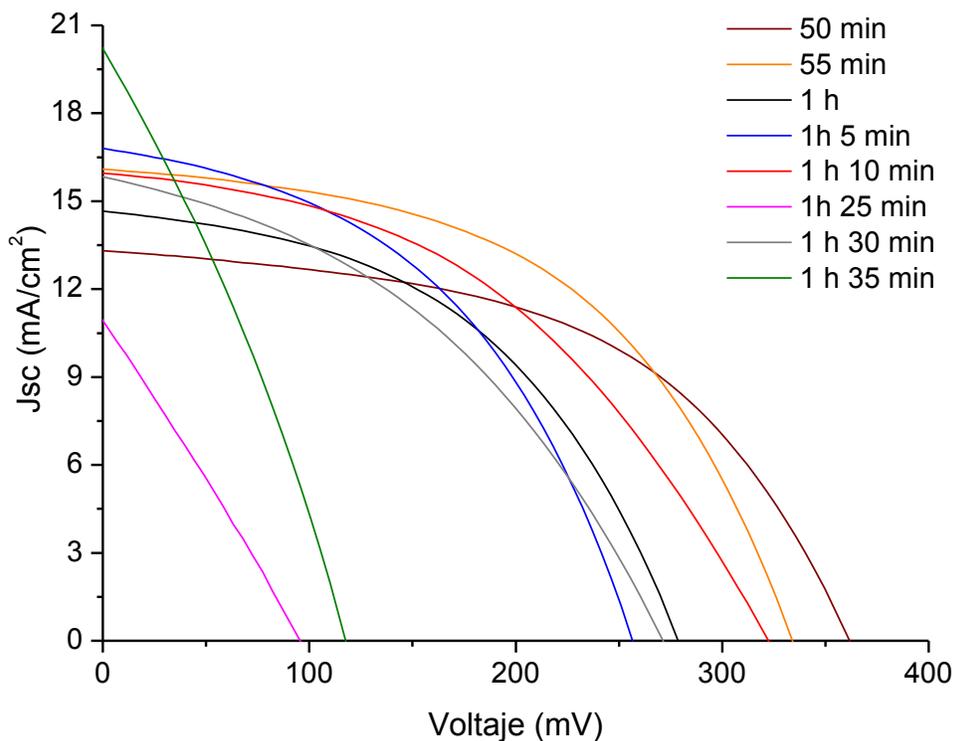


Figura 60. Curvas J-V de las celdas con estructura vidrio/Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO-ZnO:Al con diferentes tiempos de Cu_xS y usando Cd(NO₃)₂ para la capa de CdS.

En la figura 61 se presenta las gráficas de EQE de las celdas de CuInSe₂ usando el Cd(NO₃)₂ para la capa de CdS, donde se puede observar la diferencia principalmente en el valor máximo de eficiencia que llega a alcanzar valores alrededor del 55 %, aunque las eficiencias son mejores, aún se observan pérdidas por recombinación por el ZnO, el CuInSe₂ y un poco por el CdS, además, hay pérdidas por reflexión ópticas marcadas alrededor de los 800 nm y problemas con absorción incompleta del CuInSe₂.

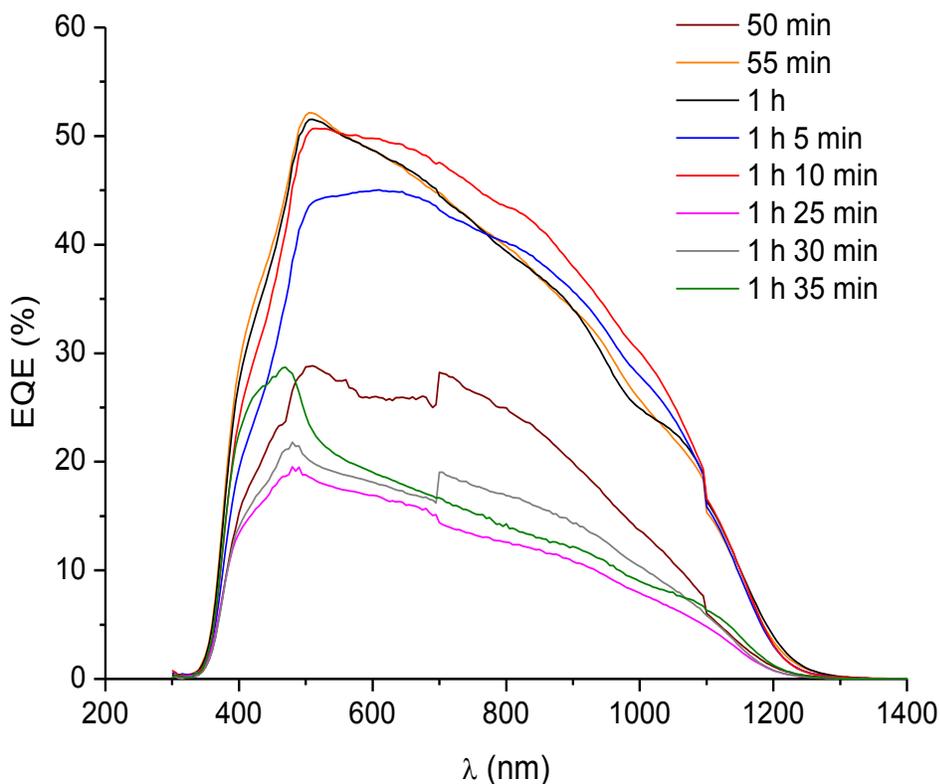


Figura 61. Gráficas EQE de las celdas con estructura vidrio/Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO-ZnO:Al con diferentes tiempos de Cu_xS y usando Cd(NO₃)₂ para la capa de CdS.

En la figura 62 se presenta los espectros de Raman para las celdas con los diferentes tiempos de depósito de Cu_xS utilizando el Cd(NO₃)₂. Presentando resultados similares a los de CdSO₄, pero en el pico a 300 cm⁻¹ se presenta una menor intensidad.

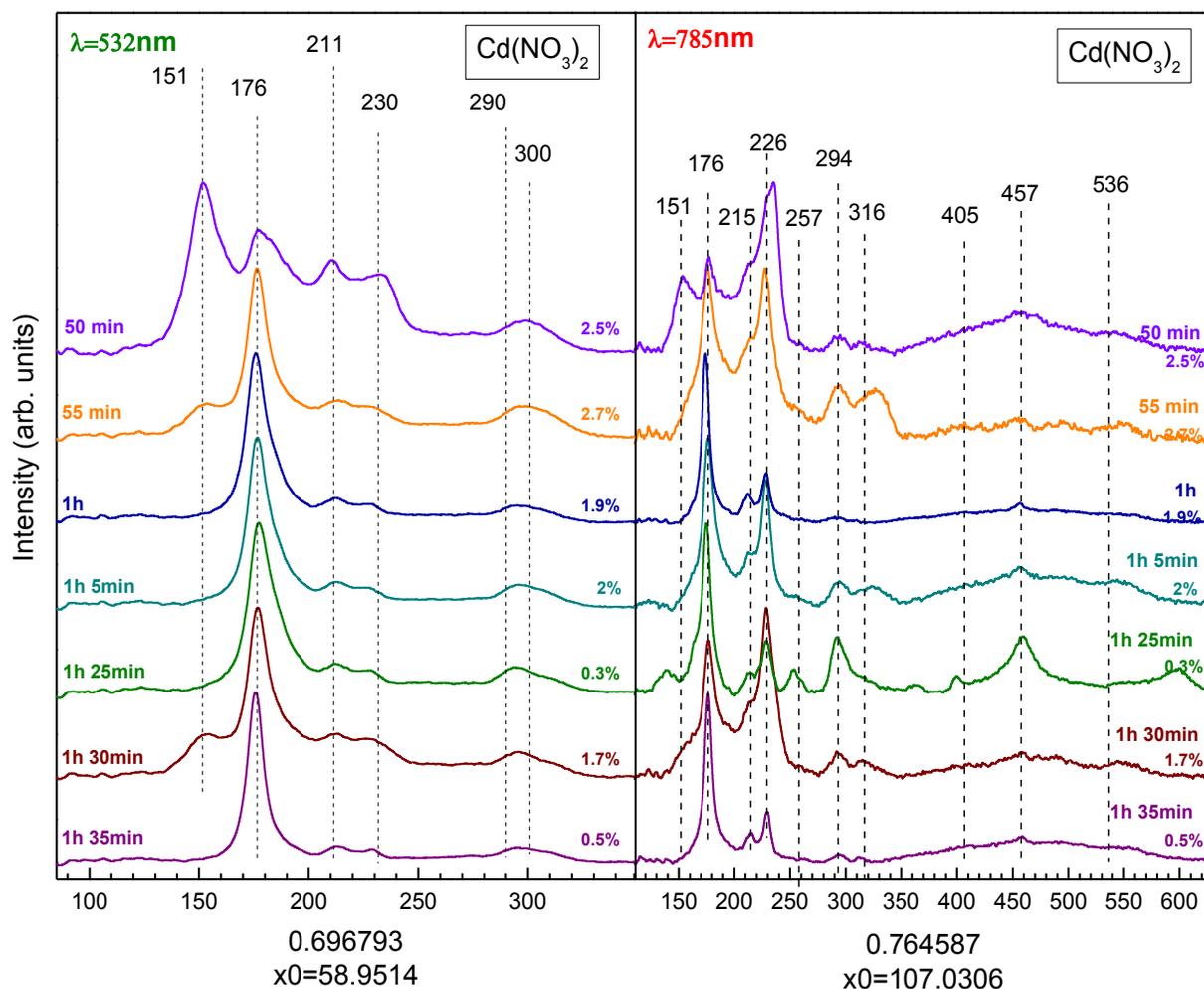


Figura 62. Espectros de Raman de las celdas de CuInSe_2 con los diferentes tiempos de Cu_xS usando el $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

La correlación con los parámetros optoelectrónicos siguen el patrón observado por C. Insignares-Cuello *et al.* [109, 110] Una menor presencia de OVC no es suficiente como para mejorar el rendimiento de las celdas solares. Cuanta mayor presencia haya del OVC, se incrementa el V_{oc} y la eficiencia

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

mejora; sin embargo, también hay límites, donde la presencia del OVC disminuye la movilidad y es perjudicial para la eficiencia de las celdas. En estas muestras no se pudo observar este comportamiento ya que presentan valores bajos de OVC.

Tabla 8. Valores del OVC con respecto a cada muestra de CuInSe_2 usando el CdSO_4 y el $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

Muestra	A(OVC)/ A(CISe)	Muestra	A(OVC)/ A(CISe)
NO_3 50min	2.80807	SO_4 50min	4.75847
NO_3 55min	1.4582	SO_4 55min	2.84071
NO_3 1h	0.39993	SO_4 1h	1.23111
NO_3 1h5min	0.97086	SO_4 1h 5min	1.28513
NO_3 1h 10m	0.86105	SO_4 1h 10min	1.00305
NO_3 1h25min	0.36519	SO_4 1h25min	0.55635
NO_3 1h30min	1.89326	SO_4 1h 30min	0.57708
NO_3 1h 35m	0.37801	SO_4 1h 35min	1.10441

En la figura 63 se presenta una imagen de SEM correspondiente a la celda de CuInSe_2 con 55 min de Cu_xS y utilizando el $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ para la capa de CdS, en donde se observa un espesor alrededor de 510 nm de la capa absorbadora, así como un mejor acople entre el CuInSe_2 y las capas de CdS y ZnO.

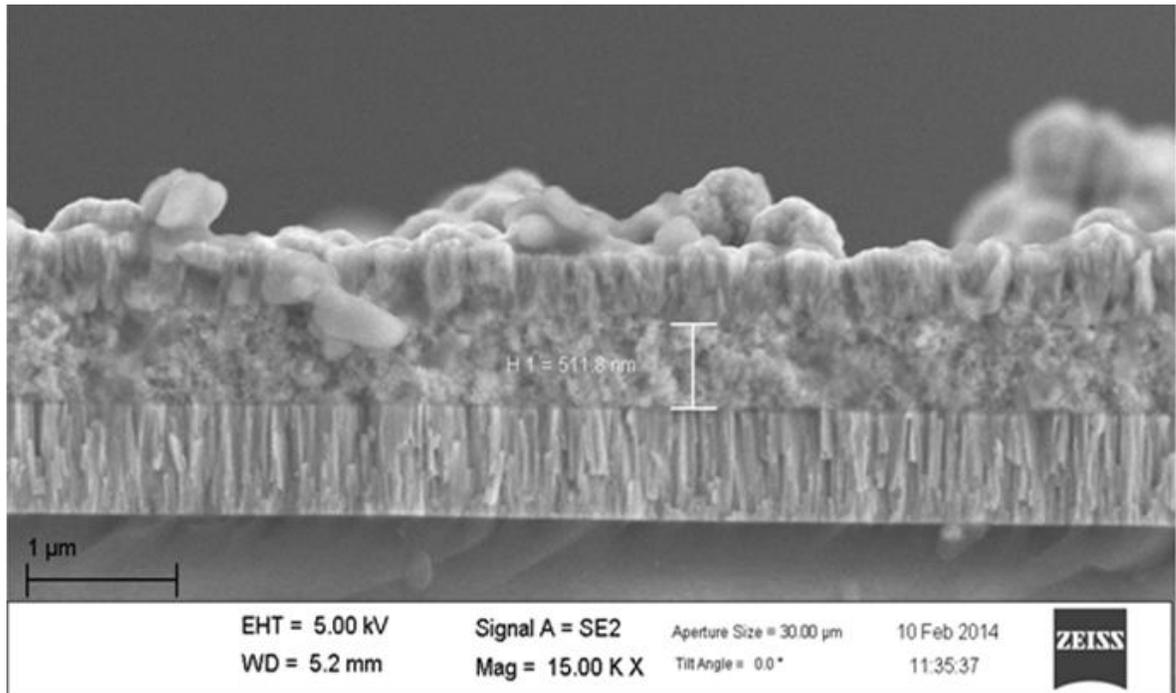


Figura 63. Imagen de SEM de la celda de CuInSe₂ de 55 min con Cd(NO₃)₂.

4.9 Celdas solares utilizando el AgInS_2

Las celdas solares preparadas utilizando el AgInS_2 como capa absorbidora se diseñaron en configuración superestrato. Para estas celdas, se utilizaron diferentes espesores al cambiar el tiempo de depósito de las capas precursoras de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{S}$. Además, no se utilizó la capa de Sb_2S_3 utilizada en las celdas de CuInS_2 igual en configuración superestrato ya que en estas se había observado interferencia en los resultados al utilizar esta capa por lo que se descartó en las celdas de AgInS_2 . En la tabla 9 se presentan los valores de espesores utilizados de cada una de las capas. Estos valores fueron obtenidos a partir de un perfilómetro marca KLA Tencor Alpha Step modelo D-100.

Tabla 9. Espesores utilizados en las celdas de CuInS_2 de configuración superestrato.

Material	Espesor (nm)
CdS	150
AgInS_2 (1)	450
AgInS_2 (2)	500
AgInS_2 (3)	530
PbS	200

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 64 se presenta la curva J-V de la celda con estructura Vidrio/SnO₂:F/CdS/AgInS₂ (1) /PbS utilizando 450 nm de la capa de AgInS₂, en este caso se observa una muy baja respuesta al aplicar la iluminación, obteniendo valores de $V_{oc}=47$ mV, $J_{sc}=5.6 \times 10^{-4}$ mA/cm², un FF de 24 % y la eficiencia prácticamente de 0 con los valores bajos obtenidos del voltaje de circuito abierto y de la densidad de corriente.

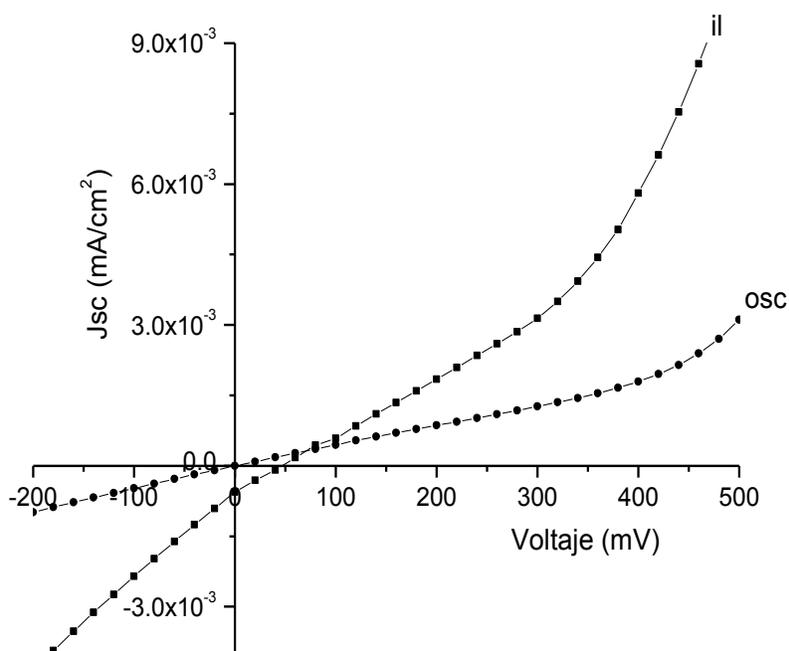


Figura 64. Cura J-V de la celda con estructura Vidrio/SnO₂:F/CdS/AgInS₂ (1) /PbS.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó otra variante en la estructura Vidrio/SnO₂:F/CdS/AgInS₂ (2) /PbS utilizando un espesor de 500 nm para la película de AgInS₂. En la figura 65 se presenta la curva J-V de esta celda en donde no se observa el comportamiento de una celda solar, ya que no presenta respuesta al ser iluminada, ando valores de $V_{oc}= 46$ mV, $J_{sc}= 9.2 \times 10^{-4}$ mA/cm², un FF de 24 % y en el mismo caso que la celda anterior no se obtuvo eficiencia.

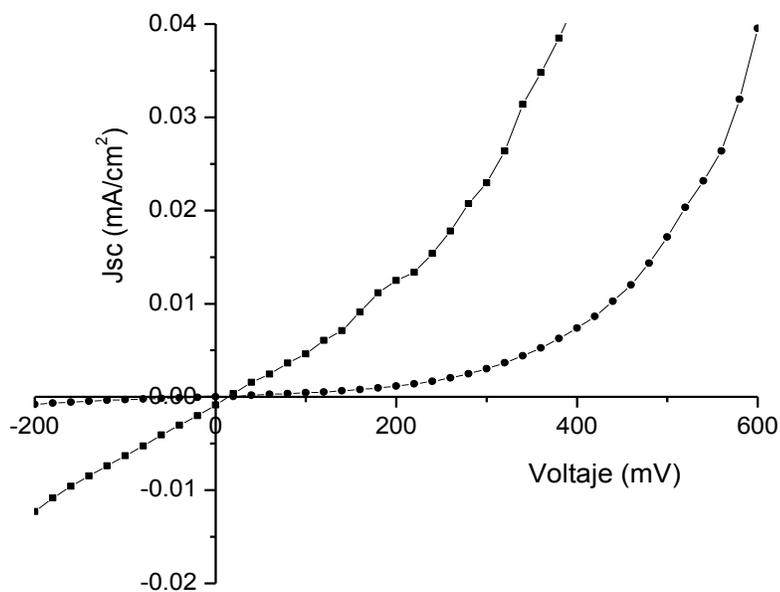


Figura 65. Cura J-V de la celda con estructura Vidrio/SnO₂:F/CdS/AgInS₂ (2) /PbS.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se hizo una última variación para ver si se obtenía algún resultado aumentando el espesor de la capa de AgInS_2 a 530 nm utilizando la estructura Vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/AgInS}_2$ (3) / PbS , pero no se vio favorecida ya que no se obtuvo respuesta al iluminar la celda, obteniendo valores muy pobres de $V_{oc}=14$ mV, $J_{sc}= 8.6 \times 10^{-4}$ mA/cm², un FF de 24 % y no se presentó eficiencia.

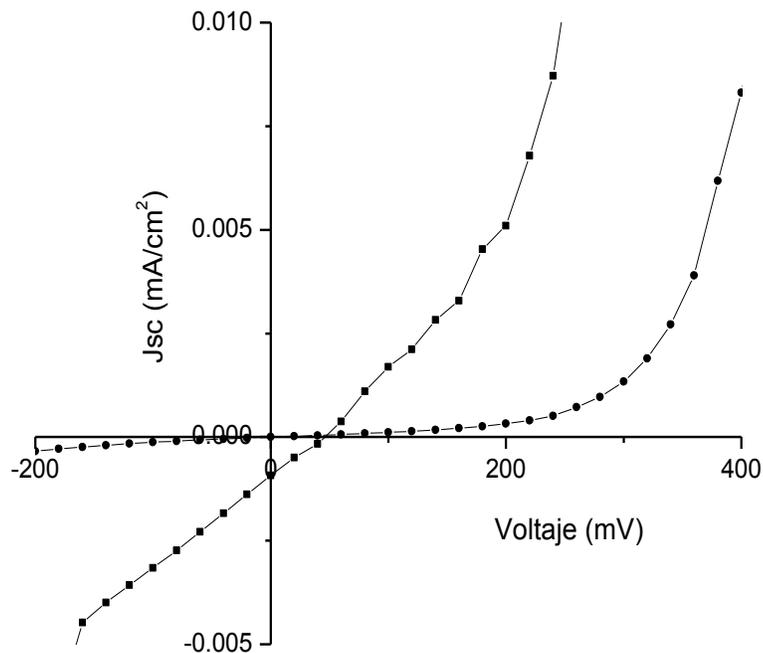


Figura 66. Cura J-V de la celda con estructura Vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/AgInS}_2$ (3) / PbS .

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Según lo observado en las celdas de CuInS_2 , se puede suponer que presenta el mismo efecto las celdas de AgInS_2 , que al aumentar el espesor de la película de In_2S_3 no reacciona todo con la película de Ag_2S y se queda una película delgada de In_2S_3 que puede estar interfiriendo, además, que se presentaron problemas en el depósito del PbS que todos estos factores conllevan a los resultados no favorables de las celdas.

En el caso de las celdas formadas utilizando el AgInS_2 como capa absorbidora hay muy pocos reportes, por lo que se seguirá el estudio en futuros trabajos de las variantes para obtener resultados favorables.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones de todo el proyecto de tesis a partir de los resultados obtenidos.

En este trabajo de tesis se logró la obtención de películas delgadas de CuInS_2 a partir del depósito de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_x\text{S}$ y un posterior tratamiento térmico a $350\text{ °C}/1\text{h}$ en vacío. Se corroboró la obtención del material por XRD obteniendo la fase tetragonal calcopirita (JCPDS 27-0159); calculando el tamaño del cristal dando valores alrededor de 12.8 nm y 61.2 nm y obteniendo la E_g de 1.46 y 1.40 eV correspondiente a 15 h y 24 h de In_2S_3 y 2.5 h de Cu_xS , respectivamente. Las conductividades fueron de 64.91 y $4.11 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ para 15 (267 nm) y 24 h (348 nm) de depósito de In_2S_3 y 2.5 h de Cu_xS .

Se realizó la formación del CuInSe_2 sobre sustratos de Mo a partir del depósito de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_x\text{S}$ y una posterior selenización a $450\text{ °C}/30\text{ min}$ a 1 mbar. Por XRD se determinó la obtención del CISSe con la fase tetragonal calcopirita (JCPDS 040-1487), se realizó SEM obteniendo 740 nm de espesor, además de observarse la cristalización del material con tamaño de grano grande. Por Raman se corroboró la obtención de la fase CISSe, además de otras fases presentes de Cu.

Películas delgadas de AgInS_2 fueron preparadas a partir de capas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{S}$ y con tratamiento térmico a $400\text{ °C}/1\text{ h}$ en atmósfera de N_2 . Determinando por XRD la obtención de una mezcla de fases tetragonal (JCPDS 25-1330) y ortorrómbica (JCPDS 25-1328), detectando dos picos correspondientes a la fase de del In_2O_3 (JCPDS 06-0416). Obteniendo una $E_g=1.86\text{ eV}$ y una $\sigma=1.2 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ con un espesor promedio de 270 nm, observándose una morfología cuasi-esférica por SEM.

Las películas delgadas de CuInS_2 , CuInSe_2 y AgInS_2 se realizaron a partir de una nueva metodología que consta en el depósito de una primera capa de In_2S_3 seguido de una capa de Cu_xS ó Ag_2S y posteriormente con tratamiento térmico obtener el material ternario con propiedades adecuadas para su uso en celdas solares, utilizando la técnica de depósito por baño químico (CBD).

Para la formación de las celdas solares ya sea en configuración sustrato y superestrato se prepararon películas de CdS como capa ventana utilizando el $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ como precursor en las celdas de superestrato obtenido a tratamiento térmico de 300 °C con 1 h logrado con una mezcla de fases hexagonal (JCPDS 41-1049) y cúbica, con un espesor de 300 nm, una $E_g=2.53$ eV y una $\sigma=4.41 \times 10^{-6}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ en oscuridad. Además, se realizó la formación del Sb_2S_3 como capa intermedia por 1 h a 10 °C y tratamiento térmico a 300 °C/1 h en N_2 , también en la configuración superestrato, obteniendo la fase ortorrómbica (JCPDS 42-1393), con una E_g de 1.94 eV y $\sigma= 2.42 \times 10^{-7}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ en oscuridad. También se realizaron películas de PbS a 40 °C/ 1 h con fase cristalina sin tratamiento térmico, con una E_g a 0.81 eV, una $\sigma= 0.14$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹.

Se diseñaron celdas solares en configuración superestrato utilizando el CuInS_2 como capa absorbadora, obteniendo resultados prometedores con valores de $V_{oc}=530$ mV, $J_{sc}= 2.43$ mA/cm², el FF de 41 % y $\eta=0.53$ % con estructura vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ / $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ (b)/ CuInS_2 (1)/PbS, utilizando 200 nm de la película de Sb_2S_3 y 267 nm de CuInS_2 .

Para las celdas a partir de CuInS_2 en configuración sustrato se realizaron dos variaciones, utilizando para la capa de CdS dos diferentes precursores: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y CdSO_4 . Utilizando el $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y una relación de $\text{Cu/In}:0.8$ se obtuvo la mayor eficiencia de 1.5 % con los parámetros de $V_{oc}=529$ mV, $J_{sc}= 7.088$ mA/cm² y FF de 39.4 %. Utilizando el CdSO_4 en la celda se obtuvo una eficiencia de 2.3 % con los parámetros de $V_{oc}=564$ mV, $J_{sc}= 7.352$ mA/cm² y FF de 39.4 %.

Se obtuvieron celdas solares con el CuInSe_2 en configuración sustrato utilizando las dos variaciones de CdS, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y CdSO_4 . A partir del $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ se obtuvo la mejor eficiencia con una relación $\text{Cu/In}:0.83$, obteniendo los valores de los parámetros básicos de la celda $V_{oc}=334$ mV, $J_{sc}= 16.054$ mA/cm², FF de 50.9 % y una eficiencia de 2.7 %. En el caso del CdSO_4 la mayor eficiencia obtenida fue de 1.86 % y los parámetros de $V_{oc}=344$ mV, $J_{sc}= 9.47$ mA/cm², FF de 57.23%.

Para el CuInSe_2 utilizado como capa absorbidora se ha obtenido en bibliografía una eficiencia de 3.1 % [111] utilizando la técnica de CBD en un solo depósito, sin embargo, por la metodología que se ha empleado en este trabajo han dado resultados favorables y reproducibles que son de gran aporte para seguir investigando y mejorando el material y las celdas solares.

Se han realizado celdas solares a partir del AgInS_2 como capa absorbidora en configuración superestrato, sin embargo, no se pudo obtener resultados que pudieran ser favorables debido principalmente a problemas en la preparación del AgInS_2 y de la capa de PbS , aunque este material es de gran potencial para seguir con su estudio y mejorar el diseño de las celdas solares.

A partir de este proyecto de tesis se han obtenido celdas solares por la técnica de depósito por baño químico (CBD) resaltando el uso de esta técnica ya que se utilizan bajas temperaturas de depósito así como de tratamiento térmico, además, que las celdas obtenidas son de espesores delgados lo que favorece su uso.

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

En este capítulo se presentan la bibliografía consultada a lo largo de toda la tesis para poder justificar el proyecto de tesis, incluyendo las referencias de los antecedentes más relevantes en los que se fundamentó la tesis.

[1] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century.
<http://www.ren21.net/REN21Activities/GlobalStatusReport.aspx>

[2] SENER: <http://sener.gob.mx/>

[3] INEGI, Censo de población y vivienda 2010/SENER/IEE

[4] Estrategia nacional de cambio climático
http://www.promexico.gob.mx/es_es/promexico/Energias_Renovables

[5] Olivia Mah NSPRI, Fundamentals of Photovoltaic Materials, National Solar Power Research Institute, Inc. 12/21/98

[6] A. Goetzberger V.U. Hoffmann, Photovoltaic Solar Energy Generation, Springer Series in optical sciences pág. 2

[7] Robert Foster, Majid Ghassemi, Alma Cota, Solar Energy Renewable energy and environment, CRC Press, Taylor and Francis Group.

[8] Basic photovoltaic principle and Methods, published by Technical Information Office, Solar Energy Research Institute 1617 Cole Boulevard, Golden, Colorado 80401 operated for the U.S. Department of Energy by the Midwest Research Institute.

[9] Jeffery L. Gray, The Physics of the Solar Cell, Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA

[10] Adolf Goetzberger, Joachim Knobloch, Bernhard Vo, Crystalline Silicon Solar Cells, John Wiley & Sons, 1998, pág. 9

[11] Richard C. Neville, Solar Energy Conversion, The solar cell 2° Edición, ELSEVIER, pág. 71-72

[12] Jef Poortmans and Vladimir Arkhipov, Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications, John Wiley & Sons Ltd preface, pag xix

[13] Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects, T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya, Solar Energy 85 (2011) 1580–1608

[14] Quantitative assessment of optical losses in thin-film CdS/CdTe solar cells, L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko, X. Mathew, Solar Energy Materials & Solar Cells 96 (2012) 231–237

- [15] Arturo Morales-Acevedo, A Simple Model of Graded Band-Gap CuInGaSe_2 Solar Cells, *Energy Procedia* 2 (2010) 169–176
- [16] Yang-Shin Lin, Shui-Yang Lien, Chao-Chun Wang, Chia-Hsun Hsu, Chih-Hsiang Yang, Asheesh Nautiyal, Dong-Sing Wu, Pi-Chuen Tsai, and Shuo-Jen Lee, Optimization of Recombination Layer in the Tunnel Junction of Amorphous Silicon Thin-Film Tandem Solar Cells, *International Journal of Photoenergy*, Volume 2011 (2011), Article ID 264709, 5 pages
- [17] I.Konovalov, Material requirements for CIS solar cells, *Thin Solid Films* 451–452 (2004) 413–419
- [18] T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya, Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects, *Solar Energy* 85 (2011) 1580–1608
- [19] Robert W. Miles, Guillaume Zoppi, and Ian Forbes, Inorganic photovoltaic cells, *materials today*, 10 (2007) number 11
- [20] C. Becker, D. Amkreutz, T. Sontheimer, V. Preidel, D. Lockau, J. Haschke, L. Jogschies, C. Klimm, J.J. Merkel, P. Plocica, S. Steffens, B. Rech, Polycrystalline silicon thin-film solar cells: Status and perspectives, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 119 (2013) 112–123
- [21] M.A. Martin, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, Solar Cell Efficiency Tables, *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.* 17 (2009) 320-326 (Version 34).
- [22] L.A. Kosyachenko, A.I. Savchuk, E.V. Grushko, Dependence of efficiency of thin-film CdS/CdTe solar cell on parameters of absorber layer and barrier structure, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2386–2391
- [23] M. Estela Calixto, M. Tufiño-Velázquez, G. Contreras-Puente, O. Vigil-Galán, M. Jiménez-Escamilla, R. Mendoza-Perez, J. Sastré-Hernández, A. Morales-Acevedo, Study of chemical bath deposited CdS bi-layers and their performance in CdS/CdTe solar cell applications, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7004–7007
- [24] Naba R. Paudel, Yanfa Yan, Fabrication and characterization of high-efficiency CdTe-based thin-film solar cells on commercial SnO_2 :F-coated soda-lime glass substrates, *Thin Solid Films* 549 (2013) 30–35
- [25] Hao Lin, Irfan, Wei Xia, Hsiang N. Wu, Yongli Gao, Ching W. Tang, MoO_x back contact for CdS/CdTe thin film solar cells: Preparation, device characteristics, and stability, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 99 (2012) 349–355

- [26] L.A. Kosyachenko, A.I. Savchuk, E.V. Grushko, Dependence of efficiency of thin-film CdS/CdTe solar cell on parameters of absorber layer and barrier structure, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2386–2391
- [27] Sheeja Krishnan, Ganesh Sanjeev, Manjunatha Pattabi, X.Mathew, Effect of electron irradiation on the properties of CdTe/CdS solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 2–5
- [28] Jess Kaneshiro, Nicolas Gaillard, Richard Rocheleau, Eric Miller, Advances in copper-chalcopyrite thin films for solar energy conversion, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 12–16
- [29] Myoung Guk Park, SeJin Ahn, Jae Ho Yun, Jihye Gwak, Ara Cho, Seoung Kyu Ahn, Keeshik Shin, Dahyun Nam, Hyeonsik Cheong, Kyunghoon Yoon, Characteristics of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin films deposited by a direct solution coating process, *Journal of Alloys and Compounds* 513 (2012) 68– 74
- [30] José L^o Balenzategui Manzanares, *Tecnologías Fotovoltaicas en Lámina Delgada*, CIEMAT, Master en Energías Renovables y Mercado Energético 2007/2008
- [31] Antonio Luque y Steven Hegedus, *Handbook of photovoltaic Science and engineering*, Wiley, pág. 4
- [32] PV education 4. Solar Cells operation- light generated current. <http://pveducation.org/>
- [33] Volker Quaschnig, *Understanding Renewable Energy Systems*, Earthscan Cap. 4, 123-126
- [34] Kalogirou, Soteris. *Solar energy engineering process and systems*, Elsevier pag 483
- [35] Ing. Ana Rosa García Angelmo, Tesis de maestría: Investigaciones de las características fotovoltaicas de heterouniones de películas delgadas de sulfuros de estaño con capas ventana de diferentes calcogenuros, UNAM.
- [36] M. Powalla, G. Voorwinden, D. Hariskos, P.Jackson, R. Kniese, Highly Efficient CIS solar cells and modules made by the co-evaporation Process, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2111–2114.
- [37] S. Spiering, L. Burkert, D. Hariskos, m. Powalla, B. Dimmler, C. Giesen, M. Heuken, MOCVD indium sulphide for application as a buffer layer in CIGS solar cells, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2328–2331.

- [38] Kajari Das, Subhendu K. Panda, S. Chaudhuri, Fabrication of nanostructured CuInS_2 thin films by ion layer gas reaction method, *Applied Surface Science* 253 (2007) 5166–5172.
- [39] Seung -Yup Lee, Byung-Ok Park, CuInS_2 thin films by sol-gel spin-coating Method, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3862–3864.
- [40] T. Todorov, J. Carda, P. Escribano, A.Grimm, J, Klaer, R. Klenk, Electro deposited In_2S_3 buffer layers for CuInS_2 solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1274–1278.
- [41] Fangming Cui, Lei Wang, Zhenqiang Xi, Yun Sun, Deren Yang, Fabrication and characterization of CuInS_2 films by chemical bath Deposition in acid conditions, *J. Mater Sci: Mater Electron* (2009) 20:609–613.
- [42] K.T. Ramakrishna Reddy I. Forbes, R.W. Miles, M.J. Carter, P.K. Dutta, Growth of high-quality CuInSe films by selenising sputtered Cu–In bilayers using a closed graphite box, *Materials Letters* 37 _ 1998. 57–62
- [43] T.T. John, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, Modification in cell structure for better performance of spray pyrolysed $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ thin film solar cell, *Appl. Phys. A* 82, 703–707 (2006).
- [44] Alexander Bayer, David S. Boyle and Paul O'Brien, In situ kinetic studies of the chemical bath deposition of zinc sulfide from acidic solutions, *Journal of Materials Chemistry, J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 2940–2944.
- [45] Sudip K. Batabyal, Lu Tian, N. Venkatram, Wei Ji and Jagadese J. Vittal, Phase-Selective Synthesis of CuInS_2 Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 113, No. 33, 2009.
- [46] M. de la L.Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, Propiedades físicas de Películas delgadas de CuInS_2 obtenidas mediante la técnica de rocío químico, *Superficies y Vacío* 8, 109-113(1999).
- [47] M. Sahal, B. Marí, M. Mollar, CuInS_2 thin films obtained by spray pyrolysis for photovoltaic applications, *Thin Solid Films* (2008).
- [48] A. Katerski, Arvo Mere, Vida Kazlauskiene, Juozas Miskinis, Agu Saar, Leonard Matisen, Arvo Kikas, Malle Krunks, Surface analysis of spray deposited copper indium disulfide films, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7110-7115.
- [49] K.-T. Kuo, San-Yuan Chen, Bing-Ming Cheng, Chin-Ching Lin, Synthesis and characterization of highly luminescent CuInS_2 and $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ (Core/shell) nanocrystals, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1257–1261.

- [50] F. Heidemann, Levent Gütay, Alexander Meeder, Gottfried H. Bauer, Ensemble analyses by Minkowski-operations for spatially resolved structural and optoelectronic features of Cu(In,Ga)(Se,S₂) absorbers, *Thin Solid Films* (2008).
- [51] C. Calderón, S. Oyola, P. Bartolo-Pérez, G. Gordillo, Studies in CuInS₂ based solar cells, including ZnS and In₂S₃ buffer layers, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 1382–1387
- [52] J. Sandino, E. Romero, J.S. Oyola, G. Gordillo, H. Lichte, Study of the Mo/CuInS₂/ZnS system by TEM, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 2006–2009
- [53] C. Broussillou, M. Andrieux, M. Herbst-Ghysel, M. Jeandin, J.S. Jaime-Ferrer, S. Bodnar, E. Morin, Sulfurization of Cu–In electrodeposited precursors for CuInS₂-based solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) S13–S17
- [54] T. Todorov, J. Carda, P. Escribano, A. Grimmb, J. Klaer, R. Klenk, Electro deposited In₂S₃ buffer layers for CuInS₂ solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1274–1278
- [55] B. Asenjo, A.M. Chaparro, M.T. Gutiérrez, J. Herrero, J. Klaer, Study of CuInS₂/ZnS/ZnO solar cells, with chemically deposited ZnS buffer layers from acidic solutions, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 302–306
- [56] Stefan Seeger, Klaus Ellmer, Reactive magnetron sputtering of CuInS₂ absorbers for thin film solar cells: Problems and prospects, *Thin Solid Films* (2008)
- [57] R. Naciri, H. Bihri, A. Mzerd, A. Rahioui, M. Abd-Lefdil and C. Messaoudi, The role of the CdS buffer layer in the CuInS₂ thin film solar cell, *Revue des Energies Renouvelables CER'07 Oujda* (2007) 165 – 168
- [58] C. Calderón, S. Oyola, P. Bartolo-Pérez, G. Gordillo, Studies in CuInS₂ based solar cells, including ZnS and In₂S₃ buffer layers, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 1382–1387
- [59] Analysis of the optical absorption characteristics of CuInSe₂ thin films, S.M. Firoz Hasan, L. Quadir, Kh.S. Begum, M.A. Subhan, Kh.M. Mannan, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 58 (1999) 349-360
- [60] O. Meglali, N. Attaf, A. Bouraiou, J. Bougdira, M.S. Aida, G. Medjahdi, Chemical bath composition effect on the properties of electrodeposited CuInSe₂ thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 587 (2014) 303–307

- [61] Katsumi Kushiya, CuInSe₂-Based Thin-Film Photovoltaic Technology in the Gigawatt Production Era, Japanese Journal of Applied Physics 51 (2012) 10NC01
- [62] H. Abdullah and S. Habibi, Effect of Annealing Temperature on CuInSe₂/ZnS Thin-Film Solar Cells Fabricated by Using Electron Beam Evaporation, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy, Volume 2013, Article ID 568904, 5 pages
- [63] Mahaprasad Kar, Hugh W. Hillhouse, Rakesh Agrawal, Chemical liquid deposition of CuInSe₂ and CuIn(S,Se)₂ films for solar cells, Thin Solid Films 520 (2012) 5431–5437
- [64] N. Touafek, M. S. Aida, R. Mahamdi, CuInSe₂ Solar Cells Efficiency Optimization, American Journal of Materials Science 2012, 2(5): 160-164
- [65] Chaehwan Jeong, Jin Hyeok Kim, Fabrication of CuInSe₂ thin film solar cell with selenization of double layered precursors from Cu₂Se and In₂Se₃ binary, Thin Solid Films 550 (2014) 660–664
- [66] Tong Ren, Rui Yu, Min Zhong, Jingying Shi, Can Li, Microstructure evolution of CuInSe₂ thin films prepared by single-bath electrodeposition, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 510–520
- [67] S. Agilan, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, G. Mohan Rao, S. Velumani, Structure and temperature dependence of conduction mechanisms in hot wall deposited CuInSe₂ thin films and effect of back contact layer in CuInSe₂ based solar cells, Vacuum 84 (2010) 1220–1225
- [68] Chung-Hsien Wu, Jeng-Shin Ma, Shin-Hom Lin, Chung-Hsin Lu, Synthesis of CuInSe₂ thin films on flexible Ti foils via the hydrothermally -assisted chemical bath deposition process at low temperatures, Solar Energy Materials & Solar Cells 112 (2013) 47–51
- [69] Z. Aissa, A. Bouzidi, M. Amlouk, Study of the I-V characteristics of SnO₂:F/AgInS₂ (p)/Al Schottky diodes, J. Alloys Compd, 506 (2010) 492-495.
- [70] L. Tian, J.J. Vittal, Synthesis and characterization of ternary AgInS₂ nanocrystals by dual and multiple-source methods, New J. Chem., 31 (2007) 2083-2087.
- [71] M.L.A. Aguilera, J.R.A. Hernández, M.A.G. Trujillo, M.O. López, G.C. Puente, Photoluminescence studies of chalcopyrite and orthorhombic AgInS₂ thin films deposited by spray pyrolysis technique, Thin Solid Film, 515 (2007) 6272-6275.

- [72] M.L.A. Aguilera, M. Ortega-López, V.M.S. Resendiz, J.A. Hernández, M.A.G. Trujillo, Some physical properties of chalcopyrite and orthorhombic AgInS₂ thin films prepared by spray pyrolysis, *Mater. Sci. Eng.: B*, 102 (2003) 380-384.
- [73] Azadeh Tadjarodi, Amir Hossein Cheshmekhavar, Mina Imani, Preparation of AgInS₂ nanoparticles by a facile microwave heating technique; study of effective parameters, optical and photovoltaic characteristics, *Applied Surface Science* 263 (2012) 449–456
- [74] W. Vallejo, C.A. Arredondo, G. Gordillo, Synthesis and characterization of Zn(O,OH)S and AgInS₂ layers to be used in thin film solar cells, *Applied Surface Science* 257 (2010) 503–507
- [75] Kai-Chun Cheng, Wing-Cheung Law, Ken-Tye Yong, Jeremy S. Nevins, David F. Watson, Ho-Pui Ho, Paras N. Prasad, Synthesis of near-infrared silver-indium-sulfide (AgInS₂) quantum dots as heavy-metal free photosensitizer for solar cell applications, *Chemical Physics Letters* 515 (2011) 254–257
- [76] Li-Hau Lin, Ching-Chen Wu, Chia-Hung Lai, and Tai-Chou Lee, Controlled deposition of silver indium sulfide ternary semiconductor thin films by chemical bath deposition, *Chem. Mater.* (2008) 20, 4475–4483
- [77] M. Calixto-Rodriguez, A. Tiburcio-Silver, A. Sanchez-Juarez, M. E. Calixto, X-ray diffraction and compositional studies of AgInS₂ thin films obtained by spray pyrolysis, *J Mater Sci* (2008) 43:6848–6852
- [78] Mehdi Mousavi-Kamazani, Masoud Salavati-Niasari, A simple microwave approach for synthesis and characterization of Ag₂S–AgInS₂ nanocomposites, *Composites: Part B* 56 (2014) 490–496
- [79] M.T.S Nair, Laura Guerrero and P.K Nair, Conversion of chemically deposited CuS thin films to Cu_{1.8}S and Cu_{1.96}S by annealing, *Semicond. Sci. Technol.* 13 (1998) 1164–1169.
- [80] A Núñez Rodríguez, M.T.S Nair and P.K Nair, Structural, optical and electrical properties of chemically deposited silver sulfide thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 576–585
- [81] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro, and E. A. Meyers, Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction, *J. Appl. Phys.*, Vol. 75, No. 3, 1 February 1994
- [82] Sarah Messina, M.T.S Nair and P.K Nair, Antimony sulphide thin film as an absorber in chemically deposited solar cells, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 095112 (9pp)

- [83] P.K Nair and M.T.S Nair, PbS solar control coatings: safety, cost and optimization, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 23 (1990) 150-155
- [84] J. Joseph Sharkey, V. Dhanasekaran, Chang Woo Lee, A. John Peter, Microstructural parameters and optical constants of CdS thin films synthesized with various bath temperature, *Chemical Physics Letters* 503 (2011) 86–90
- [85] H.E. Gobel, en: "Analytical techniques for semiconductor materials and process characterization". Eds. B.O. Kobelsen, D.V. McCaughan y W. Vandervorst, PV 91-1 1, págs. 238-260, The Electrochemical Society Series, Pennington, NJ (1990).
- [86] Los sistemas terrestres y sus implicaciones medioambientales, secretaría general técnica, subdirección general de información y publicaciones, España, pág. 60-61
- [87] Greg Haugstad, Atomic Force Microscopy, Understanding Basic modes and Advanced Applications, Wiley, pág. 5
- [88] Gerardo Vázquez Nin, Olga Echverría, Introducción a la microscopia electrónica aplicada a las ciencias biológicas, Fondo de cultura económica, pág. 93
- [89] José Luis Prin, Gilma Hernández y Blanca Rojas de Gáscue, Operando el Microscopio electrónico como herramienta para el estudio de los polímeros y otros materiales. 1 El microscopio electrónico de barrido (MEB), *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Volumen 11(1), Enero de 2010
- [90] Nixon, W. (1971). The General Principles of Scanning Electron Microscopy, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B, Biological Sciences*, 261 (837), 45-50
- [91] Carmen Oralia Meléndez Pizarro y Alejandro A. Camacho Dávila, espectrometría de fluorescencia de Rayos X, Facultad de Ciencias Químicas, universidad Autónoma de Chihuahua, 2009.
- [92] David Avellaneda, M. T. S. Nair and P. K. Nair, Polymorphic Tin Sulfide Thin Films of Zinc Blende and Orthorhombic Structures by Chemical Deposition, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (7) D517-D525 (2008)
- [93] William D. Callister, Introducción a la ciencia e ingeniería de los Materiales, Volumen 2, Editorial Reverté, pág. 735
- [94] Tesis de Víctor Izquierdo Roca, doctorado de física, Análisis por espectroscopia Raman de nuevas tecnologías de células solares de $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ de bajo coste basadas en procesos electroquímicos, Universidad de Barcelona, 2011

- [95] Kubelka, P., Munk, F., Ein Beitrag zur optik der Farbanstriche, Z. Tech. Phys. (Leipzig), 12(1931), 593-601.
- [96] P. Kubelka, New contributions to the optics intensely light-scattering materials. Part I, J. Opt. Soc. Am. 38(1948), 448-457.
- [97] Enue Barrios-Salgado, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Ralph A. Zingaro, Chemically deposited thin films of PbSe as an absorber component in solar cell structures, Thin Solid Films 519 (2011) 7432–7437
- [98] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices. John Wiley and Sons, New York. (1981)
- [99] M. Ortega-López, A. Morales-Acevedo, Characterization of CuInS₂ thin films for solar cells prepared by spray pyrolysis, Thin Solid Films 330 (1998) 96-101.
- [100] P. Pistor, R. Caballero, D. Hariskos, V. Izquierdo-Roca, R. Wa, S. Schorr, and R. Klenk, Quality and stability of compound indium sulphide as source material for buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, Solar Ener. Mater. Solar Cells 93 (2009) 148-152.
- [101] E. Saucedo, V. Izquierdo-Roca, C.M. Ruiz, L. Parissi, C. Broussillou, P-P. Grand, J.S. Jaime-Ferrer, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, V. Bermúdez, Key role of Cu–Se binary phases in electrodeposited CuInSe₂ precursors on final distribution of Cu–S phases in CuIn(S,Se)₂ absorbers, Thin Solid Films 517 (2009) 2268-2271.
- [102] B. Asenjo, C. Guillén, A.M. Chaparro, E. Saucedo, V. Bermudez, D. Lincot, J. Herrero, M.T. Gutiérrez, Properties of In₂S₃ thin films deposited onto ITO/glass substrates by chemical bath deposition, J. Phys. Chem. Solids 71 (2010) 1629-1633.
- [103] A.T. Ward, Raman spectroscopy of sulfur, sulfur-selenium, and sulfur-arsenic mixtures, J. Phys. Chem. 72 (1968) 4133-4139.
- [104] P. Kumar, M. Gusain, R. Nagarajan, Synthesis of Cu_{1.8}S and CuS from Copper-Thiourea Containing Precursors; Anionic (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) Influence on the Product Stoichiometry, Inorg. Chem. 50 (2011) 3065-3070.
- [105] V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, J. Álvarez-García, L. Calvo-Barrio, a. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, C.M. Ruiz, E. Saucedo, V. Bermúdez, Electrochemical synthesis of CuIn(S,Se)₂ alloys with graded composition for high efficiency solar cells, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 061915.

- [106] I. Motohiko, K. Shibata, H. Nozaki, Anion Distributions and Phase Transitions in $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0-1$) Studied by Raman Spectroscopy, *J. Solid State Chem.* 105 (1993) 504-511.
- [107] V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, J. Álvarez-García, L. Calvo-Barrio, V. Bermudez, P.P. Grand, O. Ramdani, L. Parissi, O. Kerrec, Raman microprobe characterization of electrodeposited S-rich $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ for photovoltaic applications: Microstructural analysis, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 103517.
- [108] C.-M. Xu, X.-L. Xu, J. Xu, X.-J. Yang, J. Zuo, N. Kong, W.-H. Huang, H.-T. Liu, Composition dependence of the Raman A_1 mode and additional mode in tetragonal Cu-In-Se thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 19 (2004) 1201-1206.
- [109] C. Insignares-Cuello, V. Izquierdo-Roca, J. López-García, L. Calvo-Barrio, E. Saucedo, S. Kretzschmar, T. Unold, C. Broussillou, T. Goislard de Monsabert, V. Bermudez, A. Pérez-Rodríguez, Combined Raman scattering/photoluminescence analysis of $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ electrodeposited layers, *Solar Energy* 103 (2014) 89–95
- [110] C. Insignares-Cuello, C. Broussillou, V. Bermúdez, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, and V. Izquierdo-Roca, Raman scattering analysis of electrodeposited $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells: Impact of ordered vacancy compounds on cell efficiency, *Applied physics letters* 105, 021905 (2014)
- [111] P.K. Vidyadharan Pillai, K.P. Vijayakumar, Characterization of $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ thin-film solar cells prepared using CBD, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 51 (1998) 47 54

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Shadai Lugo Loredo

Candidata para el grado de

Doctorado en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Tesis: DISEÑO DE CELDAS SOLARES EN PELÍCULA DELGADA USANDO
 CuInS_2 , CuInSe_2 y AgInS_2 COMO CAPAS ABSORBEDORAS

Campo de estudio: Química de Materiales y propiedades avanzadas de los materiales.

Biografía:

Datos personales: Nacida en Monterrey, Nuevo León, México el 14 de Octubre de 1986, hija de Francisco Lugo Martínez y Rosalía Loredo Salazar.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León de la carrera de Licenciada en Química Industrial y de la Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

Experiencia Profesional: Maestra de Química y Metodología de la Investigación, de la prepa Bit de la Universidad Metropolitana de Monterrey.