



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**“FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS
FOTOVOLTAICAS TIPO SUBSTRATO UTILIZANDO PELÍCULAS DE
 Sb_2S_3 MEDIANTE BAÑO QUÍMICO”**

Presentada por:

Irving Galindo Márquez 220570578

Dirigida por:

Dr. Román Romano Trujillo

Director

Dra. Reina Galeazzi Isasmendi

Codirector

Dr. Justo Miguel Gracia y Jiménez

Codirector Externo

©BUAP, noviembre 2024.
Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT 813747

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

ABSTRACT

INTRODUCCIÓN 7

Celdas solares de película delgada basadas en Sb_2S_3 8

- Justificación 14
- Hipótesis..... 16
- Objetivo general 16
- Objetivos específicos..... 16

CAPÍTULO 1. CALCÓGENOS EN CELDAS SOLARES, Sb_2S_3 y CdS 17

1.1 Celdas solares..... 17

1.2 Propiedades del Sb_2S_3 como capa absorbente en celdas solares 21

1.3 Tratamientos térmicos en películas delgadas de Sb_2S_3 26

1.4 Propiedades del CdS en celdas solares 26

CAPÍTULO 2. DESARROLLO DE CELDAS SOLARES BASADAS EN Sb_2S_3 28

2.1 Depósito de películas de Sb_2S_3 mediante baño químico 28

2.2 Depósito de películas de CdS mediante baño químico 37

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE Sb_2S_3 y CdS 40

3.1 Caracterización estructural de las películas semiconductoras de Sb_2S_3 y CdS 40

3.1.1 Difracción de rayos X de películas de Sb_2S_3 40

3.1.2 Difracción de rayos X de películas de CdS 42

3.1.3 Espectroscopía Raman de películas de Sb_2S_3 49

3.1.4 Espectroscopía Raman de películas de CdS 51

3.2 Caracterización óptica de las películas semiconductoras de Sb_2S_3 y CdS 52

3.2.1 Espectroscopía de reflectancia difusa de películas de Sb_2S_3 52

3.2.2 Espectroscopía de transmitancia de películas de CdS 54

3.3 Caracterización morfológica de las películas de Sb_2S_3 y CdS 57

3.3.1 Micrografías SEM de películas de Sb_2S_3 57

3.3.2 Micrografías SEM de películas de CdS 60

3.3.3 Micrografías SEM de la heterounión $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ 62

3.4	Caracterización composicional de las películas de Sb_2S_3 y CdS	63
CAPÍTULO 4 DESEMPEÑO DE LA CELDA SOLAR A.I./Sb_2S_3/CdS /ITO/Ag		68
4.1	Formación de la celda A.I./ Sb_2S_3 / CdS /ITO/Ag	68
4.2	Efectos de la interfaz Sb_2S_3 / CdS	70
4.3	Efectos morfológicos en la heterounión Sb_2S_3 / CdS	81
CONCLUSIONES		83
BIBLIOGRAFÍA.....		85

Agradecimientos

Antes que nada y nadie agradezco ante todo a Dios por todas las bendiciones y dones que me ha brindado sin los cuales nunca habría podido lograr absolutamente nada.
QMIH TM HXTRQ I TM TMOX CRMEMT TM MT CFMF NTR MM MIZ MJE.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los doctores, Dra. Regina Galeazzi, Dr. Miguel Gracia, Dr. Roman Romano, Dra. Carolina Meran y Dra. Susana Seto por su orientación experta y paciencia a lo largo de este proyecto. Sus consejos y comentarios fueron invaluable para dar forma a esta tesis.

Expreso mi gratitud a mi mamá y hermanos por su apoyo inquebrantable durante mi carrera académica. Sin su amor y comprensión, este logro no habría sido posible.

Deseo agradecer a mis amigos Imelda Pedraza, Janet Ramírez, Eliseo Rincón, Leticia Treviño, Mariana Romero, Dra. Estela Gómez, Dr. José Luis Sosa, Dra. Josefina Rebles, Dr. Javier Martínez, Dr. Alberto Luna y Dr. Enrique Sánchez quienes compartieron ideas y conocimientos valiosos a lo largo de nuestras discusiones. Su colaboración enriqueció mi investigación.

Mi agradecimiento especial a Lic. Janina Santamaría, Yaraví, Don Albino y Angelica cuya voluntad de compartir sus experiencias hizo posible esta investigación.

Quiero reconocer la generosa financiación otorgada por el Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnología, que respaldó este proyecto a través de la beca otorgada con CVU 813747.

RESUMEN

En la presente disertación doctoral se muestran los resultados obtenidos en la investigación para el desarrollo de celdas solares basadas en el sulfuro de antimonio como material absorbente en una estructura tipo superestrato. En este trabajo doctoral se llevaron a cabo depósitos de los materiales mediante la técnica de baño químico, la cual fue la herramienta principal para todo el desarrollo de esta tesis. Se muestran los objetivos y planteamientos teóricos relevantes, así como la conceptualización del proyecto para comprender la importancia y características de las celdas solares.

Se enseñan los conceptos, propiedades y el contexto de desarrollo del sulfuro de antimonio como material prometedor para la fabricación de celdas solares emergentes, así como su marco histórico.

Así mismo, se muestran los resultados experimentales correspondientes a las caracterizaciones estructurales, ópticas y morfológicas de las películas de sulfuro de antimonio y sulfuro de cadmio y algunas conclusiones relevantes.

Por último, se presentan los resultados de las mediciones de corriente contra voltaje en oscuridad y en iluminación para las estructuras obtenidas, incluyendo las estructuras de tipo celda solar que contienen el material ITO, que funciona como capa ventana en la estructura.

ABSTRACT

This doctoral dissertation shows the results obtained in the research for the development of solar cells based on antimony sulfide as an absorber material in a superstrate type structure. In this doctoral work, deposits of the materials were carried out by means of the chemical bath technique, which was the main tool for the whole development of this dissertation. The objectives and relevant theoretical approaches are shown, as well as the conceptualization of the project to understand the importance and characteristics of solar cells.

The concepts, properties and development context of antimony sulfide as a promising material for the fabrication of emerging solar cells, as well as its historical framework, are taught.

Also, the experimental results correspond to the structural, optical and morphological characterizations of the antimony sulfide and cadmium sulfide films and some relevant conclusions are shown.

Finally, the results of current versus voltage measurements in darkness and in illumination are presented for the obtained structures, including the solar cell-type structures containing the ITO material, which functions as a window layer in the structure.

INTRODUCCIÓN.

Hoy en día existe la necesidad de utilizar energías renovables con la finalidad de ayudar a cubrir las demandas energéticas de un país, una comunidad o un hogar [1]. Esta necesidad se ha incrementado debido al cambio climático, el agotamiento de las fuentes fósiles de energía, el aumento de la población y la generación de contaminantes, tanto en agua, aire y suelo [2].

Una de las fuentes de energía alternativas es aquella proveniente de la radiación solar, [3] la cual puede transformarse a eléctrica mediante dispositivos como las celdas solares, que presentan un gran reto tecnológico [4]. Existen diversos materiales para fabricar una celda solar, sin embargo, se requiere que los materiales sean de bajo costo, abundantes y que presenten baja o nula toxicidad para el medio ambiente [5], uno de los materiales que cubren estos requisitos y que además es adecuado para su utilización en celdas solares es el sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) [6].

El Sb_2S_3 es un material fotovoltaico emergente que comprende elementos no tóxicos como antimonio y azufre, además de ser abundantes en la corteza terrestre. Presenta un alto coeficiente de absorción ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [3] y un ancho de banda prohibida en un intervalo de 1.50 – 2.27 eV [5], cuyas transiciones electrónicas pueden ser directas o indirectas, dependiendo del método de obtención y los defectos generados en el material [7]. Es un compuesto binario con una sola fase estable ortorrómbica y, por lo tanto, no se pueden obtener fases secundarias como en otros calcógenos. Además, debido a su punto de fusión de 550 °C [5], el Sb_2S_3 puede soportar tratamientos térmicos a esa temperatura, de tal forma que con tratamientos térmicos en vacío y ambientes inertes se puede pasar de películas amorfas de Sb_2S_3 a películas con alta cristalinidad [8]. Estas propiedades hacen que el Sb_2S_3 sea un material muy atractivo para aplicaciones de celdas solares. Por ellos, se han realizado múltiples esfuerzos para obtener una celda solar altamente eficiente, empleando este material. Para lograr este propósito, se han empleado varias técnicas de depósito, entre ellas la técnica de baño químico [3], la cual es propuesta en este trabajo de investigación.

Celdas solares de película delgada basadas en Sb_2S_3

La técnica de depósito por baño químico ha sido usada ampliamente para el crecimiento del material base Sb_2S_3 [9]. Los precursores usados son el tricloruro de antimonio (SbCl_3) [10] y el tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) [11]. Sin embargo, junto al material objetivo, es posible que se formen subproductos en el depósito por baño químico, tales como Sb_2O_3 [12], SbOCl , $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ [13] y $\text{Sb}(\text{OH})_3$ [14] para evitar esto Zhang et al. [14] emplearon ácido fosfotúngstico, el cual, en su estudio, previno la formación de óxidos y oxihaluros, logrando una significativa mejora en el desempeño del material, pasando de 1.91% a 4.61% en la eficiencia de conversión para una celda solar con la estructura vidrio/FTO/ TiO_2 / Sb_2S_3 /Spiro-OMeTAD/Au.

Por otro lado, Kai Lv y colaboradores [15] analizaron el depósito de Sb_2S_3 empleando una solución no acuosa a partir del uso de SbCl_3 y tioacetamida en solución usando como solvente dimetilformamida (DMF) para crear una celda solar con estructura FTO/ TiO_2 / Sb_2S_3 /P3HT/Au, con lo cual lograron una eficiencia de conversión de 5.77 %. En todo caso, durante el depósito de baño químico, el empleo de soluciones acuosas puede ocasionar la presencia de subproductos no deseados y óxidos los cuales pueden minar el desempeño del material en una celda solar [15]. El uso de soluciones no acuosas o el uso de algún complemento como el ácido silicotúngstico pueden impedir la formación de tales subproductos y lograr una mejora en el desempeño de celdas solares basadas en Sb_2S_3 .

En otros estudios, se ha optado por tratamientos térmicos para mejorar la calidad cristalina del material, en este sentido Han y colaboradores [16] sugieren que el bajo desempeño de las celdas solares basadas en Sb_2S_3 es debido al tamaño de grano reducido por lo que sugirieron una estrategia diferente. Realizaron tratamientos térmicos empleando diferentes alcoholes, los cuales fueron: isopropanol, etanol y metanol. Con ello se esperaba un incremento en el tamaño de grano y por consiguiente un mejor desempeño de las celdas solares, de aquí que se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 1.1):

Tabla 1.1. Resultados del tratamiento post recocido con solventes en celdas solares de Sb_2S_3 para incrementar el tamaño de grano y los resultados obtenidos [16].

Solvente	V_{oc} mV	J_{sc} mA/cm^2	FF %	Eficiencia %
Control	570	14.45	48.67	4.01
Isopropanol	580	15.72	50.08	4.57
Etanol	590	16.03	51.63	4.88
Metanol	600	16.61	52.86	5.27

Para este estudio se empleó la estructura $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$, con la cual se lograron los tamaños de grano promedio de 10, 15, 20 y 25 nm respectivamente [16]. Además de la formación de defectos, óxidos y subproductos, el tamaño de grano es crucial para lograr un desempeño favorable en celdas solares basadas en este material. Otro estudio llevado a cabo por Tang et al. [13], sugiere que es posible controlar los defectos profundos del material formados durante la síntesis. Esto se logra obteniendo un material con un contenido de vacancias de azufre elevado para obtener una conductividad tipo n, lo cual permite mejorar la conducción de los portadores de carga en el material [13]. El estudio muestra que al agregar cloruro de Zinc (ZnCl_2) se mejora la cristalinidad del material, logrando una mejora significativa en el desempeño de la celda solar de 5.15 % a 6.35 % para una estructura $\text{FTO}/\text{c-TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$.

También es importante considerar la impurificación, lo cual puede ayudar a obtener mejores resultados en celdas solares planares como sugieren Jiang et al. [17] quienes probaron impurificar una celda solar con estructura $\text{FTO}/\text{c-TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$ con átomos de Litio, Sodio, Cesio Potasio y Rubidio. La tabla 1.2 muestra los resultados del estudio:

Tabla 1.2. Mejores celdas solares de Sb_2S_3 reportadas con distintos dopajes [17].

Película	V_{oc}	J_{sc}	FF	Eficiencia
Absorbente	mV	mA/cm^2	%	%
Sb_2S_3 Pristina	603	13.26	50.62	4.25
Li- Sb_2S_3	590	12.71	46.88	3.52
Na- Sb_2S_3	560	11.93	37.30	2.49
K- Sb_2S_3	660	14.05	52.70	4.92
Rb- Sb_2S_3	670	14.46	54.56	5.31
Cs- Sb_2S_3	690	17.30	55.18	6.56

La incorporación de impurezas permite mejorar la conductividad del material ocupando lugares donde pueden formarse óxidos y defectos profundos, mejorando la longitud de difusión de los portadores de carga del material [17].

El Sb_2S_3 promete ser un material absorbedor adecuado para su empleo en celdas solares, como se ha visto hasta ahora, por lo cual se continúa investigando su aplicación en celdas solares. Un resultado interesante en la carrera por obtener una celda solar de alto desempeño fue obtenido por Savadogo y Mandal en 1993 [18], quienes depositaron Sb_2S_3 mediante la técnica de baño químico sobre una oblea de silicio con orientación (111) [18] y empleando ácido silicotúngstico [10] para promover el crecimiento cristalino en la dirección (221) [19] y favorecer el transporte de carga en el material [19], [20]. Tras el depósito por baño químico, se realizó un tratamiento térmico a 350°C en atmósfera de nitrógeno. Mediante este proceso se obtuvo un espesor de 2 mm, sin embargo, el depósito tardó 70 hrs [12]. La celda lograda mediante todo este procedimiento obtuvo una eficiencia de 5.19%, mientras que el voltaje de circuito abierto fue de 660 mV y la corriente de corto circuito alcanzó 12.6 mA/cm^2 con un factor de forma de 62.4%. Posteriormente, Savadogo realizó una celda solar tipo Schottky, empleando platino y Sb_2S_3 con y sin el uso de ácido silicotúngstico, de esta investigación, su mejor dispositivo obtuvo una eficiencia de 5.5 % con un voltaje de circuito abierto de 630 mV así como una corriente de corto circuito de 11.3 mA/cm^2 con un factor de forma de 63 % [21]. Savadogo argumenta que la mejora del dispositivo se debe a la formación de partículas de óxido de tungsteno inmersas en la capa de Sb_2S_3 , las cuales sirvieron para

pasivar los defectos interfaciales e incrementar la orientación cristalina (221), con lo que se mejora el transporte de portadores de carga [12], [21], [22].

En 2011, Pablo P. Boix y colaboradores [23], realizaron estudios de celdas solares en las que su mejor dispositivo obtuvo una eficiencia de 1.43 % con un voltaje de circuito abierto de 560 mV y una corriente de corto circuito de 7.15 mA/cm² con un factor de forma de 35 %. La estructura propuesta estaba conformada como: FTO/TiO₂-c/Sb₂S₃/P3HT/Au (Óxido de estaño dopado con flúor, óxido de titanio cristalino, sulfuro de antimonio, poly-3-exyl-tiofeno y oro como contacto). La celda desarrollada presenta un pobre rendimiento en gran parte por la baja corriente de corto circuito, un bajo factor de forma y un alto voltaje de circuito abierto. Para explicar estos resultados Boix y colaboradores recurrieron a la técnica de espectroscopia de impedancia, mediante la cual se observó una fuerte influencia de la capacitancia en paralelo de la celda, formada por una fuerte recombinación de huecos en la capa de P3HT así como mecanismos de recombinación de portadores en el TiO₂ o en el propio Sb₂S₃ [23]. En la tabla 1.3 se resume los avances más significativos en celdas solares para el Sb₂S₃.

Tabla 1.3. Celdas solares desarrolladas a partir de Sb₂S₃

Año	Configuración	Técnica	V _{OC} mV	J _{SC} mA/cm ²	FF %	PCE %	Referencia
2019	FTO/TiO ₂ / Sb ₂ S ₃ /SbCl ₃ /spiro/Au	Solución química	720	16	65	7.1	[16]
2021	FTO/TiO ₂ /CdS/Sb ₂ S ₃ /spiro-OMeTAD/Au	DHT	748	15.29	57.07	6.53	[24]
2014	FTO/TiO ₂ -c/ Sb ₂ S ₃ /P3HT/PEDOT:PSS/Au	ALD	666	14.9	58	5.77	[25]
1994	ITO/Sb ₂ S ₃ /Pt	DBQ	770	11.3	63	5.5	[18]
2021	FTO/SnO ₂ /CdS/Sb ₂ S ₃ /Spiro	DHT	720	14.8	50	5.33	[26]
1993	Au-Al/p-Si ₍₁₀₀₎ /Sb ₂ S ₃ /C	DBQ	660	12.6	62.4	5.19	[10]
2017	FTO/TiO ₂ -c/ Sb ₂ S ₃ / SpiroOmeTAD	AQR	632	12.9	52	4.3	[27]
2022	FTO/TiO ₂ /CdS/Sb ₂ S ₃ /Au	DHT	696	16.09	38.09	4.23	[28]
2015	ITO/TiO ₂ -c/ Sb ₂ S ₃ / P3HT/Au	DBQ	726	11	50.5	4.06	[29]
2016	ITO/CdS/Sb ₂ S ₃ /Au	ETR	710	10.8	47	3.5	[30]
2013	ITO/TiO ₂ -c/ Sb ₂ S ₃ /SpiroOmeTAD	DBQ	670	9.8	39	2.56	[31]
2013	FTO/TiO ₂ -c/ Sb ₂ S ₃ /P3HT/Au	DBQ	560	7.15	35	1.43	[23]
2014	FTO/CdS/Sb ₂ S ₃ /Au	ET	600	6.1	35	1.27	[32]
2024	FTO/CdS/Cu:Sb ₂ S ₃ /C/Ag	DBQ	226	0.94	30	0.32	[33]
DHT	Depósito hidrotermal						
ALD	Depósito por capas atómicas						
DBQ	Depósito por baño químico						
AQR	Aproximación por química rápida						
ETR	Evaporación térmica rápida						
ET	Evaporación térmica						

Para 2013 Muto y colaboradores [31] propusieron una celda solar con una capa muy fina de Sb_2S_3 , considerando a este material como un absorbente ultradelgado. Esta celda se conformó de los siguientes materiales: ITO/ TiO_2 -c/ Sb_2S_3 /SpiroOMeTAD (óxido de estaño dopado con indio, óxido de titanio cristalino, sulfuro de antimonio y spiroOMeTAD). Esta celda presentó una eficiencia de 2.56%, un poco mejor que la presentada por Boix, con una corriente de corto circuito de 9.8 mA/cm^2 , un voltaje de circuito abierto de 670 mV. De acuerdo con Muto, existe una recolección ineficiente de portadores de carga, que aumenta la resistencia interna de la celda y por tanto disminuye el factor de forma de manera apreciable, lo cual reduce la eficiencia de la celda solar. Sin embargo, en sus estudios observaron la importancia de añadir Sb_2S_3 en la estructura de la celda, dado que la cantidad de portadores extraídos de sus dispositivos se relaciona directamente con el espesor de la capa absorbente [34].

Escorcia y colaboradores [35] mostraron una celda solar en 2014 basada en Sb_2S_3 , mediante la técnica de evaporación térmica, con la configuración superestrato y la siguiente estructura: FTO/ CdS / Sb_2S_3 / Ag (óxido de estaño dopado con flúor, sulfuro de cadmio, sulfuro de antimonio y plata). Esta celda mostró una eficiencia de 1.27 % con un voltaje de circuito abierto de 600 mV, una corriente de corto circuito de 6.12 mA/cm^2 así como un factor de forma de 36%. En este dispositivo, un factor clave para la baja eficiencia fue el reducido tamaño de grano de 24 nm, lo cual incrementa las pérdidas por fronteras de grano e incrementa la recombinación de portadores, aunado a esto, el dispositivo mostró una resistencia en paralelo de $175 \Omega\text{-cm}^2$, aunque con una resistencia en serie de tan solo $15 \Omega\text{-cm}^2$ [35].

En ese mismo año, Kim y colaboradores [25] publicaron los resultados de sus estudios, en los cuales desarrollaron celdas basadas en Sb_2S_3 , comparando el desempeño de las celdas desarrolladas por CBD y ALD. La estructura propuesta por Kim se compone de FTO/ TiO_2 -c/ Sb_2S_3 /P3HT/PEDOT:PSS/Au (óxido de estaño dopado con flúor, óxido de titanio, sulfuro de antimonio, poli-3-hexiltiofeno, PEDOT:PSS y oro). La celda desarrollada por CBD obtuvo una eficiencia de 2.17 % con un voltaje de circuito abierto de 488.6 mV, una corriente de corto circuito de 9.63 mA/cm^2 , un factor de forma de 46.13 %, mientras que la mejor celda desarrollada por la técnica de ALD obtuvo una eficiencia de 5.77%, con un voltaje de circuito abierto de 666.5 mV, una densidad de corriente circuito de 14.92 mA/cm^2 , con un factor de

llenado de 58.04%. Una de las razones de este resultado fue la alta pureza de la capa de Sb_2S_3 obtenida por ALD, lo cual permitió mejorar la recolección de portadores y a su vez permitió mejorar el transporte de carga a través de la capa de Sb_2S_3 además de que existe una ausencia de óxidos de antimonio y defectos superficiales [25].

Más tarde, para 2015 Eugene Zimmerman y colaboradores [29], desarrollaron un dispositivo con los siguientes materiales: ITO/ TiO_2 -c/ Sb_2S_3 /P3HT/Au (óxido de estaño dopado con indio, óxido de titanio, sulfuro de antimonio, poli-3 hexiltiofeno y oro) que alcanzó una eficiencia de 4.06 %, con un voltaje de circuito abierto de 726 mV, una densidad de corriente de 11 mA/cm^2 , así como un factor de forma de 50.5 % [29]. Uno de los efectos estudiados en este dispositivo, fue la influencia de una absorción parásita en la capa transportadora de huecos, la cual impacta fuertemente en la eficiencia cuántica externa del dispositivo, por otro lado, la formación de óxidos de antimonio disminuye la transferencia de electrones entre la capa transportadora de huecos y la capa de Sb_2S_3 [36].

Para el año 2016, Yuan y colaboradores [30] construyeron una celda solar mediante la técnica de evaporación térmica rápida con los materiales: ITO/ CdS / Sb_2S_3 /Au (óxido de estaño dopado con indio, sulfuro de cadmio, sulfuro de antimonio y oro), la cual mostró una eficiencia de 3.5 %, con un voltaje de circuito abierto de 680 mV, una densidad de corriente de 10.8 mA/cm^2 y un factor de forma de 47.5 % [30]. En este caso, la celda desarrollada no incluía una capa colectora de huecos. En este dispositivo se encontró una mejora en la eficiencia cuántica externa y un mejor acople entre las capas de CdS y Sb_2S_3 , lo cual es la causa de una resistencia en paralelo máxima de 351.5 $\Omega \text{ cm}^2$, así como una resistencia serie de 18.4 $\Omega \text{ cm}^2$ [32].

En 2017 se publicaron los resultados de la investigación de Wang y colaboradores [27] quienes desarrollaron una celda solar mediante la técnica de precipitación química rápida (FCA) con los materiales: FTO/ TiO_2 -c/ Sb_2S_3 / SpiroOMeTAD/Au (óxido de estaño dopado con flúor, óxido de titanio compacto, sulfuro de antimonio, SpiroOMeTAD y oro), la cual obtuvo una eficiencia de conversión del 4.3%, con un voltaje de circuito abierto de 632 mV, una densidad de corriente de 12.93 mA/cm^2 así como un factor de forma de 52.43 %. Una de las razones para la mejora de este dispositivo, comparado con uno equivalente desarrollado por la técnica de CBD, es el gran tamaño de grano, que en promedio es de 6 μm , lo cual

condujo a una resistencia en serie de $10.0 \Omega \text{ cm}^2$, debido a una gran reducción entre las fronteras de grano, las cuales son, en gran medida, responsables de la resistencia en paralelo. Por otro lado, el dispositivo mostró un incremento considerable en la resistencia paralelo de $472 \Omega \text{ cm}^2$, debido a una mejora en la recolección de portadores, así como una reducción de su recombinación, debido a un mejor acople de redes cristalinas entre las interfaces que forman la celda solar [17].

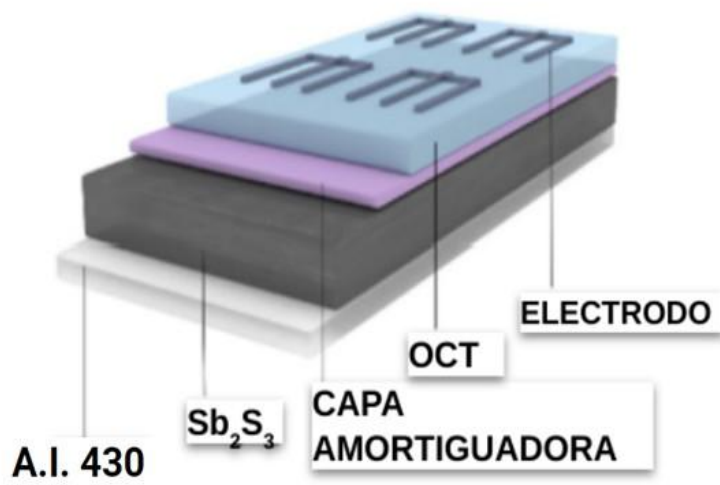
• Justificación

Actualmente existen serios problemas medioambientales debido al crecimiento de la población, al agotamiento de los combustibles fósiles y a la creciente necesidad de energía [1]. Para atender esta problemática, algunas investigaciones se han enfocado en el desarrollo de celdas solares de películas delgadas que utilizan compuestos semiconductores [37]. Durante los últimos años se ha generado un especial interés en el desarrollo de celdas solares de película delgada de calcógenos metálicos [3], siendo una de las estrategias más importantes para reducir el costo de la electricidad generada a través de módulos fotovoltaicos. La preparación y síntesis de los materiales con la posibilidad de modificar sus propiedades ópticas, morfológicas, eléctricas mediante el control de algunos parámetros durante el proceso de síntesis es de gran interés para obtener resultados deseables en un dispositivo tal como una celda solar [38]. En este contexto, el sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) es un material que se puede utilizar como capa absorbente [3] en celdas solares de película delgada [4]. Este material se ha depositado por diferentes técnicas tanto físicas [39] como químicas [40]. En esta investigación se ha propuesto la técnica de baño químico, la cual facilita el depósito de películas sobre varios sustratos simultáneamente y en áreas relativamente grandes (superiores a 50 cm^2) [41], esta técnica también permite depositar películas en un rango de temperatura de 1°C hasta 150°C [42]. Los parámetros de depósito tal como tiempo, temperatura, concentración de reactantes, pH y tipo de sustrato, se pueden modificar para obtener la variación de alguna propiedad en particular (morfológica, óptica, eléctrica y estructural). La técnica de depósito también permite impurificar el material desde el proceso de síntesis.

La mayoría de las celdas solares que se han fabricado con sulfuro de antimonio son tipo sustrato [3] donde se ha utilizado la estructura vidrio/óxido conductor transparente/capa ventana/capa absorbente/contactos [4], y el estudio del material se ha llevado a cabo sobre vidrio [14]. Sin embargo, existe un reporte de celda solar tipo sustrato en la que se utiliza una capa de molibdeno sobre vidrio para iniciar la fabricación de la celda [43], por lo tanto, se requiere una mayor investigación en celdas solares tipo sustrato, de esta manera, surge la necesidad de la fabricación de una celda solar tipo sustrato utilizando películas de sulfuro de antimonio como capa absorbente [44] y acero inoxidable como sustrato metálico. Cabe mencionar que los sustratos de acero inoxidable ya se han utilizado para depositar películas semiconductoras y su posterior fabricación de celdas solares [45].

Las actividades de investigación se han enfocado en los depósitos y caracterizaciones de películas de Sb_2S_3 , películas de CdS sobre $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{A.I.}$ y por último una película de óxido conductor transparente (OCT o en inglés TCO) sobre A.I. 430/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CdS}$. Los electrodos superiores se constituyen de plata coloidal (Figura 1.1.).

ESTRUCTURA PROPUESTA



Figura, 1.1 Arquitectura de la celda solar propuesta.

- **Hipótesis**

Es posible desarrollar celdas solar basadas en películas de Sb_2S_3 sobre sustratos de acero inoxidable, empleando este material como capa absorbente en una configuración sustrato.

- **Objetivo general**

Desarrollar celdas solares tipo sustrato basadas en películas de Sb_2S_3 como capa absorbente mediante el depósito por baño químico.

- **Objetivos específicos**

- Determinar las condiciones adecuadas (tiempo, temperatura y pH) que permitan el crecimiento de películas delgadas de Sb_2S_3 sobre sustratos de acero inoxidable.
- Caracterizar estructural, óptica, morfológica y eléctricamente, las películas de Sb_2S_3 .
- Determinar las condiciones adecuadas (tiempo, temperatura y pH) que permitan el crecimiento de películas delgadas de CdS y su caracterización sobre la estructura Sb_2S_3 /acero inoxidable.
- Determinar las condiciones de depósito adecuadas (presión/tiempo/potencia) para obtener películas de TCO y su caracterización sobre la estructura CdS/ Sb_2S_3 /acero inoxidable.
- Fabricar y caracterizar una celda solar tipo sustrato con la estructura TCO/CdS/ Sb_2S_3 /acero inoxidable.

CAPÍTULO 1. CALCÓGENOS EN CELDAS SOLARES, Sb_2S_3 y CdS

En este capítulo se describirán las principales características del Sb_2S_3 que lo hacen un material adecuado para el desarrollo de celdas solares. Se describe brevemente el sustrato de acero inoxidable que se empleó, así como las rutas de depósito por baño químico que se han desarrollado y los resultados obtenidos por otros investigadores.

1.1 Celdas solares

La celda solar es un dispositivo que convierte la radiación solar en energía eléctrica de forma directa [46] a partir de la excitación de los materiales semiconductores que la conforman [47]. El proceso básico para la conversión de energía solar comienza con la absorción de luz, la cual produce excitación de portadores de carga, los cuales realizan una transición de un estado base a un estado energético más alto, lo cual conlleva a pares de electrones y huecos libres. Después se genera un mecanismo de discriminación que separa los portadores de carga haciendo que se dirijan al cátodo y al ánodo. Finalmente, los electrones realizan un recorrido por el circuito externo, realizando un trabajo sobre la carga y finalmente regresan al ánodo donde se recombinan con los huecos, regresando al estado base en el material absorbente. De este modo se completa el ciclo de conversión.

Una celda solar es un dispositivo de unión p-n, sin voltaje aplicado directamente a través de la unión [46]. La producción de energía comienza cuando la celda solar fabricada de material semiconductor es irradiada por luz solar [47], solamente los fotones con energía mayor al E_g de la capa absorbente $h\nu > E_g$, contribuyen a la generación de corriente, llamada fotocorriente [48]. Tal como se observa en la figura 1.1, la cual también muestra sus partes constituyentes.

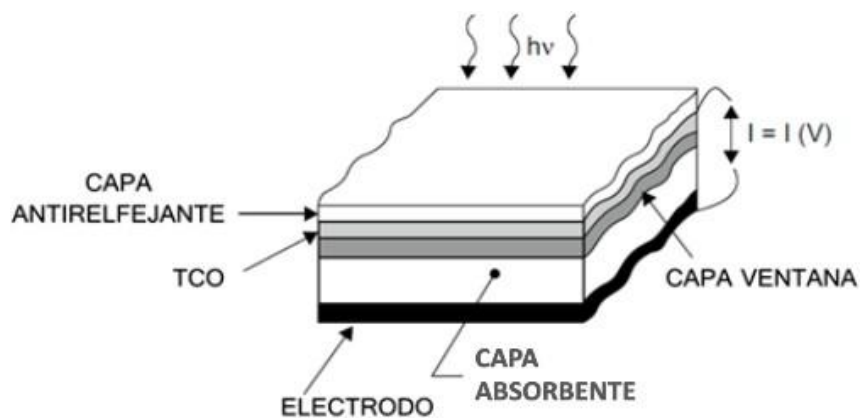


Figura 1.1. Partes constitutivas de una celda solar de unión p-n [46].

Los parámetros esenciales para el funcionamiento de una celda solar son el voltaje y la corriente eléctrica [46]. Cuando el voltaje adquiere un valor una corriente $I = 0$ se denomina voltaje a circuito abierto V_{oc} , mientras que la corriente a un voltaje $V = 0$ se conoce como corriente de corto circuito I_{sc} [48]. El producto de la corriente y el voltaje $I \times V$ se conoce como potencia eléctrica, si se grafica la fotocorriente con respecto al voltaje, se puede obtener la máxima potencia que puede entregar la celda solar, pero sobre el rectángulo de la gráfica JV, solo una parte puede usarse en la producción de energía [46]. Esto se ilustra en la figura 1.2.

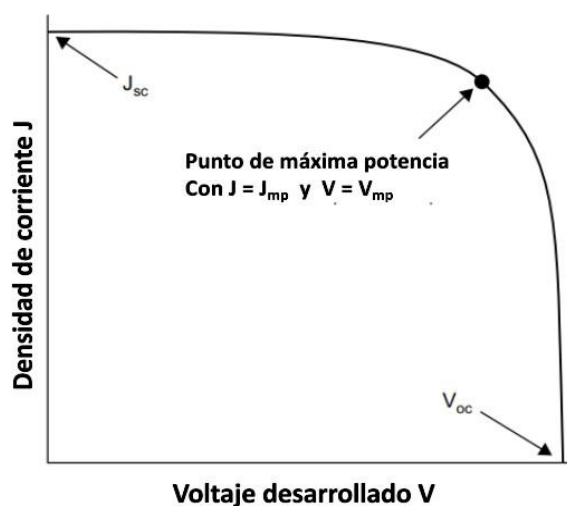


Figura 1.2. Curva J-V de una celda solar que muestra el V_{co} , J_{sc} y la máxima potencia [46].

La potencia de salida que puede ser empleada P_{salida} , tiene su mejor valor en la intersección indicada por la densidad de corriente J_{mp} y el voltaje V_{mp} en la gráfica JV con iluminación (Figura 2.2). Este punto puede ser obtenido, encontrando el máximo de esta curva. A partir de la gráfica que se muestra en la figura 1.2, }es posible determinar el factor de llenado. Este se define como la razón de la máxima potencia entregada y la máxima potencia de la celda [46], como se observa en la ecuación 1.1.

$$FF = \frac{J_{mp}V_{mp}}{J_{sc}V_{oc}} \quad \text{Ec. 1.1}$$

Donde

FF es el factor de llenado

J_{mp} es la densidad de corriente en el punto máximo

V_{mp} es el voltaje en el punto máximo

J_{sc} es la densidad de corriente de corto circuito

V_{oc} es el voltaje de circuito abierto

Existen dos tipos de estructuras de celdas solares de película delgada [49], las denominadas tipo sustrato y las celdas tipo sustrato [50]. Las celdas solares tipo sustrato consisten en la estructura contactos/capa absorbente/capa ventana/TCO/vidrio, al fabricar esta estructura se invierte para que la luz solar penetre por la parte del vidrio. La celda solar tipo sustrato se fabrica con la siguiente estructura, contactos/TCO/capa ventana/capa absorbente/metal en este caso la celda solar no se invierte, ya que la luz solar, penetra por la parte de la rejilla de contactos y TCO.

Como se ha mencionado anteriormente, en este trabajo doctoral se ha enfocado en la estructura tipo sustrato, con la cual se llevó a cabo el desarrollo de nuestro dispositivo. Para realizar la caracterización eléctrica, este dispositivo se trata como un diodo, por ello su medición se realiza siguiendo el esquema eléctrico de este, como se indica en la figura 1.3.

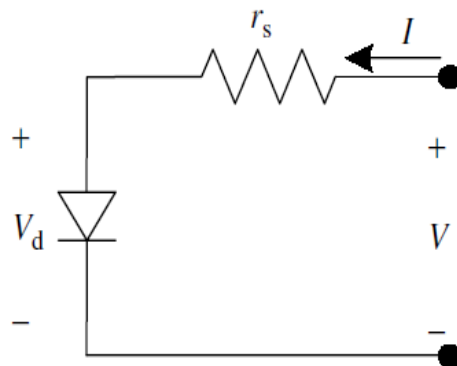


Figura 1.3 Esquema del circuito eléctrico para la caracterización de un diodo con resistencia serie [51].

Se debe de recordar que la corriente en los diodos de unión pn, tiene dos componentes principales [51]: un corriente de recombinación/generación en la región de carga espacial y una corriente de recombinación/generación en la región cuasi neutral (qnr) [52]. Tomando en cuenta este hecho, las curvas de corriente contra voltaje, contienen ambas componentes, que deben identificarse en los resultados finales de la medición. Para ello, se realiza una gráfica semilogarítmica.

De la gráfica semilogarítmica, se distinguen cuatro regiones distintas, como puede observarse en la figura 1.4. Para $I_{r_s} < V < (nkT/q)$, la corriente depende linealmente del voltaje ($e^{(qV/nkT)} - 1 \approx qV/nkT$), dando una curva no lineal en el gráfico semilogarítmico [51]. Para $V > nkT/q$, la corriente es dominada por la recombinación en la región de carga espacial a bajas corrientes y por la recombinación en las regiones cuasi neutras a corrientes más altas [52]. El punto de interrupción entre las dos componentes de corrientes se produce en $V = 0.3$ V para este ejemplo. La curva $I-V$ se desvía de la linealidad a un voltaje $v > 0.7$ debido a la resistencia en serie r_s [51]. Extrapolando las dos regiones lineales a un voltaje $V = 0$, se obtienen las corrientes I_{SCR} e I_{QNR} [52].

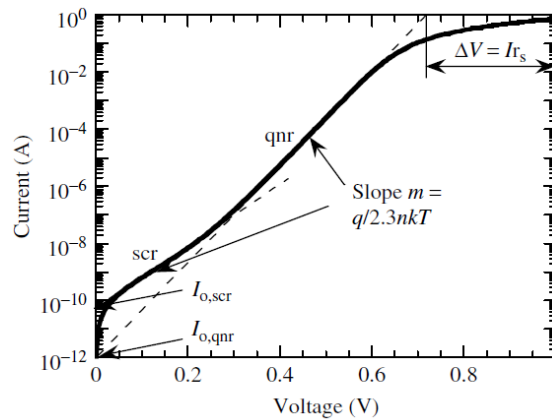


Figura 1.4 Gráfica semilogarítmica para la caracterización de un diodo en oscuridad [48].

La pendiente de la región qnr está dada por:

$$m = \frac{d \log(I)}{dV} \quad \text{Ec. 1.2}$$

Una vez obtenida la pendiente y la temperatura de la muestra, es posible determinar el factor de idealidad del diodo a partir de la siguiente expresión:

$$n = \frac{q}{\ln(10) mKT} = \frac{q}{2.3mKT} \quad \text{Ec. 1.3}$$

La desviación de la curva $\log(I)$ - V de la linealidad a corrientes altas es $\Delta V = Ir_s$, permitiendo que r_s se determine de acuerdo con:

$$r_s = \frac{\Delta V}{I} \quad \text{Ec. 1.4}$$

Mediante este procedimiento es posible obtener información respecto al diodo formado por la unión de capas semiconductoras y evaluar su desempeño. Esta metodología es seguida en la información que se presenta en las sucesivas imágenes de mediciones bajo condición de oscuridad.

1.2 Propiedades del Sb_2S_3 como capa absorbente en celdas solares

El Sb_2S_3 muestra ser un material prometedor para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos, dado sus amplias propiedades [3] descritas en la tabla 1.4, además de que tiene baja toxicidad, es abundante en la naturaleza, con costo bajo de extracción [4], lo cual es un candidato ideal para dichas aplicaciones [10]. Sobre todo, podría desplazar al CdTe como material absorbente en celdas solares, el cual es altamente tóxico y de mayor costo. Sin embargo, hasta ahora el material ha presentado muchas deficiencias para el desarrollo de celdas solares. Tales deficiencias se pueden catalogar en tres categorías, de acuerdo con Choi [53].

- a) Orientación cristalina
- b) Defectos puntuales
- c) Impurezas incorporadas durante el proceso de depósito

La orientación cristalina con la que el material crece sobre el sustrato es uno de los grandes problemas por resolver a la hora de desarrollar dispositivos fotovoltaicos, dada la complejidad de transporte de carga en los sistemas cristalinos no cúbicos [3]. El Sb_2S_3 es un material con estructura ortorrómbica, la cual se puede asociar al grupo espacial Pnma [21], en el cual, la estructura crece en forma de listones desde la superficie del sustrato a lo largo de la dirección $[001]$ [53]. Estos listones están conformados por dos moléculas con forma trigonal y dos más con forma de pirámides de base cuadrada [12], las cuales forman la estructura básica del cristal. Entre dichos listones solo existen fuerzas de enlace débiles de Van der Waals [22], mientras que entre los enlaces de Sb-S existe un fuerte enlace covalente como se aprecia en la figura 1.5. [54].

Tabla 1.4. Propiedades del Sb_2S_3 [1-5].

Propiedad	Sb_2S_3	Referencia
Parámetros de red (Å)	a = 11.22 85 b = 11.3107 c = 3.8363	
Espacio grupal	Pnma 63	
Densidad (g/cm^3)	4.63	
Punto de fusión ($^\circ\text{K}$)	823	
Brecha de energía prohibida (eV)		
Directa	1.84	[3][4] [12] [38]
Indirecta	1.76	
Coefficiente de absorción (cm^{-1})	$10^4 - 10^5$	
Constante dieléctrica	22	
Movilidad		
μ_h	10	
μ_e	9.8	
Longitud de difusión (μm)	1	
Tiempo de vida de los portadores minoritarios (ns)	23	

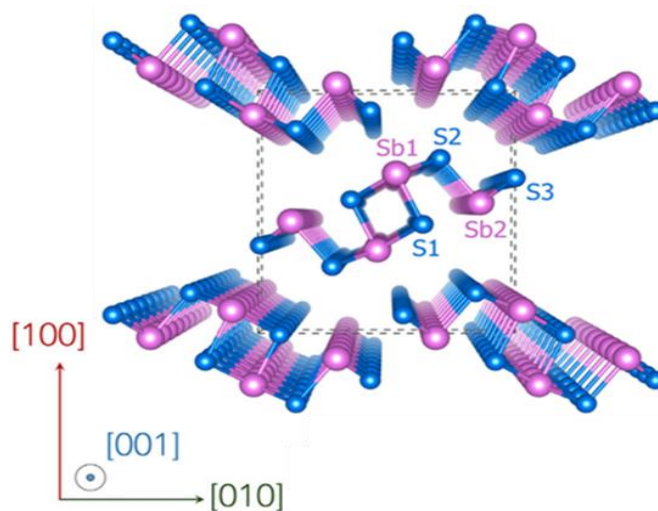


Figura 1.5. Estructura cristalina del Sb_2S_3 crecida sobre la dirección $[001]$ de acuerdo con el grupo espacial Pbnm [53].

De acuerdo con los cálculos teóricos sobre la estructura de bandas efectuados por Fujita y colaboradores, existe una alta dispersión de energía a lo largo de la dirección $[001]$, contrario a las direcciones $[100]$ o $[010]$. Dado que las masas efectivas de los portadores son más pequeñas en la dirección $[001]$ y mayor en las demás direcciones, existe una alta anisotropía en la conducción según la dirección cristalina sobre la cual se mueven estos [55].

Las celdas solares de Sb_2S_3 más exitosas han empleado una arquitectura tipo superestrato y una capa colectora de electrones de TiO_2 , lo que ha mejorado drásticamente su eficiencia de conversión. Esto se debe en gran medida a la influencia de la orientación cristalina, como se muestra en la figura 1.5 y con fundamentos en los estudios teóricos de Fujita [55], que corroboran la importancia del crecimiento cristalino en el desarrollo de celdas solares.

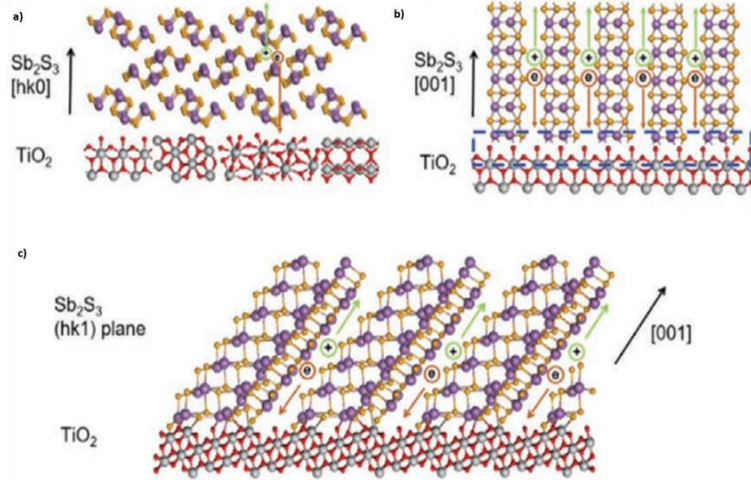


Figura 1.5. Esquema del crecimiento de los listones de Sb_2S_3 sobre capas de TiO_2 , a) en la orientación $[\text{hk}0]$ donde el transporte de carga es semejante al denominado “hopping” (saltos) que ocurre en materiales amorfos, b) listones crecidos en la orientación $[001]$ donde los listones se encuentran perpendiculares al sustrato, pero con desacoples de red, y c) con la orientación de crecimiento $[\text{hk}1]$ donde los listones se enlazan químicamente con la superficie del TiO_2 [56].

Otro de los tópicos a considerar en el depósito son los defectos puntuales del Sb_2S_3 , los cuales pueden ser vacancias, intersticios y anti-sitios. De acuerdo con los cálculos teóricos de Cai y colaboradores, hay cinco posibles vacancias y cinco posibles anti-sitios en el Sb_2S_3 intrínseco. Estos incluyen dos vacancias de antimonio ($V_{\text{Sb}1}$ y $V_{\text{Sb}2}$), tres vacancias de azufre ($V_{\text{S}1}$, $V_{\text{S}2}$ y $V_{\text{S}3}$), dos anti-sitios azufre ($\text{S}_{\text{Sb}1}$ y $\text{S}_{\text{Sb}2}$) y tres anti-sitios antimonio ($\text{Sb}_{\text{S}1}$, $\text{Sb}_{\text{S}2}$ y $\text{Sb}_{\text{S}3}$) [57].

Los defectos puntuales con baja energía de formación (como $V_{\text{S}2}$, $V_{\text{Sb}2}$, $\text{S}_{\text{Sb}2}$ y $\text{Sb}_{\text{S}2}$) tienen un nivel de energía relativamente profundo en la banda prohibida [12]. Por lo tanto, estos defectos pueden comportarse como centros de recombinación durante el proceso de recombinación de huecos y electrones [57].

También es posible encontrar subproductos, debido a la naturaleza de la técnica, que en general puede ser CBD. Por esta técnica se han reconocido subproductos tales como SbOCl , Sb_2O_3 y $\text{Sb}_2(\text{SO}_3)_3$ [53]. Algunos de estos subproductos impurifican el Sb_2S_3 causando defectos en el material, que funcionan como trampas o centros de recombinación de portadores [53]. Las trampas están ubicadas por debajo de la banda de conducción y con una densidad de alrededor de $(2-5) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ de acuerdo con los estudios realizados por Choi y colaboradores en 2014 [58].

Por otro lado, para el desarrollo de esta investigación, como se ha dicho, se propone que las películas de Sb_2S_3 sean depositadas sobre sustratos de acero inoxidable. Este material presenta propiedades interesantes que lo hacen conveniente para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos como es su condición de contacto trasero y alta reflectividad.

El A.I. 430 puede soportar el ambiente agresivo de la solución de baño químico del Sb_2S_3 , cuyo pH está en un rango de 2 a 5, además de soportar las temperaturas de recocido de 300°C o más. Las características de este acero se describen en la siguiente tabla.

Tabla 1.2. Propiedades del acero inoxidable 430 empleado en este trabajo de tesis [59].

Propiedades	
Propiedad física	Valor
Densidad	7,75 g/cm ³
Punto de fusión	1425-1510 °C
Expansión térmica	10.4 x10 ⁻⁶ /K
Módulo de elasticidad	200 GPa
Conductividad térmica	23,9 W/mK
Resistividad eléctrica	0,60 x 10 ⁻⁶ Ω.m

Composición química	
1.4016 Acero	Especificaciones: EN 10088-2:2005
Elemento químico	% Regalo
Carbono (C)	0,0 - 0,08
Cromo (Cr)	16.00 - 18.00
Manganeso (Mn)	0,0 - 1,00
Silicio (Si)	0,0 - 1,00
Fósforo (P)	0,0 - 0,04
Azufre (S)	0,0 - 0,02
Hierro (Fe)	Equilibrio

1.3 Tratamientos térmicos en películas delgadas de Sb_2S_3

Para el desarrollo de celdas solares de alto desempeño, es necesario emplear semiconductores en una fase cristalina pura [5], sin impurezas o mezcla de fases [8]. Sin embargo, en muchas ocasiones es imposible obtener de manera directa semiconductores de alta calidad cristalina, por lo que se requieren procesos de cristalización posteriores al depósito [60].

Para este trabajo, el sulfuro de antimonio se ha depositado mediante la técnica de baño químico, aunque las muestras obtenidas, presentan una fase amorfa, por lo que fue necesario realizar un proceso de cristalización térmica. Se ha demostrado que en un rango de 250 a 300°C el material cristaliza adecuadamente en fase cristalina ortorrómbica [5].

El acero inoxidable (A.I. 430) fue elegido como sustrato para depositar el Sb_2S_3 debido a que tiene una temperatura de fusión de alrededor de 1200°C, la cual es apropiada para el tratamiento térmico de las capas semiconductoras. Considerando que existen diversos tipos de A.I, se realizó una búsqueda exhaustiva hasta encontrar el más adecuado, el cual fue acero inoxidable 430, dada su homogeneidad debido al grado de pulido que muestra.

1.4 Propiedades del CdS en celdas solares.

El sulfuro de cadmio (CdS) es un semiconductor compuesto por elementos de los grupos II-VI de la tabla periódica cuya brecha de energía prohibida es de 2.45 eV con transiciones directas y conductividad tipo n, un coeficiente de expansión térmica de $4.50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y una densidad de $4.825 \times 10^3 \text{ kg-m}^{-3}$. El CdS exhibe dos tipos de estructuras cristalinas, la blenda de zinc cúbica y la wurtzita hexagonal [61]. El CdS con estructura wurtzita puede describirse como varios planos alternos compuestos por iones S^{2-} y Cd^{2+} coordinados tetraédricamente y apilados a lo largo del eje c. Los iones de carga opuesta producen Cd-(0001) y S-(0001) en el plano basal, induciendo un momento dipolar normal y una polarización espontánea a lo largo del eje c, así como una divergencia en la energía superficial [62]. La estructura hexagonal pertenece al grupo de simetría P63mc. En esta red cristalina cada ion de los elementos del grupo II está rodeado por los iones de los elementos del grupo VI y a la inversa [63]. Se puede describir como un empaquetamiento estrecho de átomos de calcógeno e iones de metales situados en espacios tetragonales. Uno de los desafíos más importantes en el crecimiento de películas de CdS, es la aparición de defectos estructurales. El alto nivel de los defectos estructurales, que pueden ser centros de recombinación y trampas

profundas que puede deteriorar las propiedades eléctricas de las capas. eléctricas de las capas [62]. Entre los defectos más importantes en el crecimiento del CdS se destacan los defectos de apilamiento (SFD) y gemelos de crecimiento.

Los estados de energía cerca de la superficie pueden aparecer debido a la adsorción de átomos de gas (en primer lugar, de oxígeno) y la formación de diferentes tipos de los defectos. Que supuesto puede aplicarse a los límites de grano, inclusiones y huecos. El sistema de estados de energía superficial conduce a la localización de los portadores de carga libres [62].

El CdS ha sido empleado en aplicaciones tales como celdas solares de estado sólido, recubrimientos ópticos electrónicos y diodos emisores de luz entre otros, dado sus atractivas propiedades [64]. Para ello se ha recurrido a múltiples técnicas de depósito tales como pulverización catódica por RF, evaporación térmica [61] y el enfoque hidrotérmal, depósito químico metal orgánico en fase vapor [65], el enfoque sol-gel así como el depósito por baño químico [62].

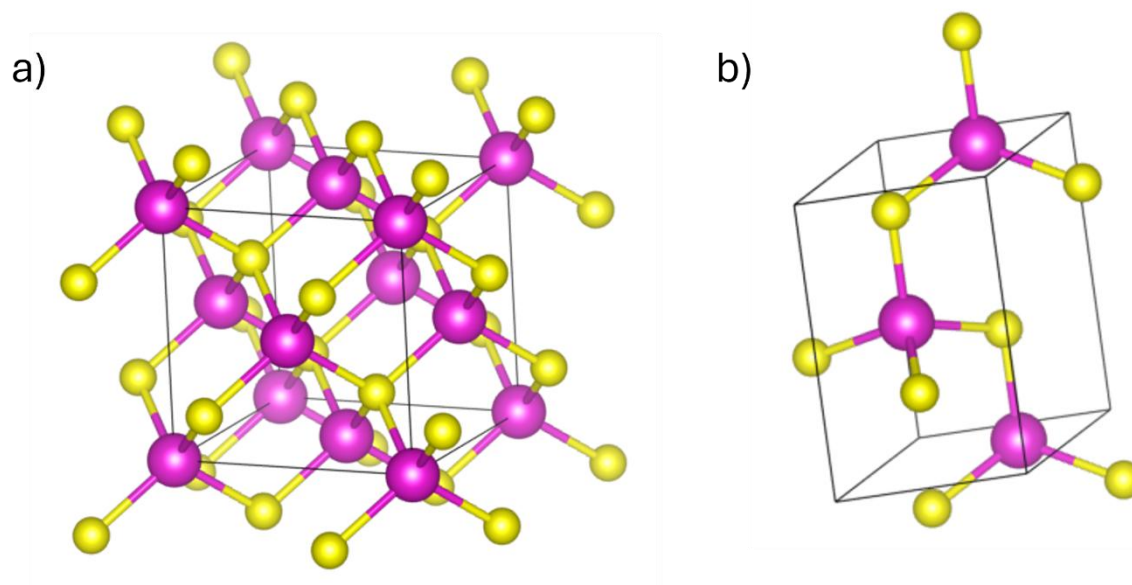


Figura 1.6. Estructuras cristalinas para el CdS a) cúbica y b) hexagonal wurtzita. Las esferas amarillas representan a los átomos de azufre mientras que las esferas de color morado representan a los átomos de cadmio.

CAPÍTULO 2. DESARROLLO DE CELDAS SOLARES BASADAS EN Sb_2S_3

La técnica de baño químico es una opción conveniente para depositar diversos materiales, debido a su gran versatilidad, facilidad de implementación, así como la ventaja para realizar depósitos en áreas de dimensiones apropiadas para el desarrollo de celdas solares [3].

Mediante la técnica de baño químico es posible depositar películas de Sb_2S_3 siguiendo diferentes rutas químicas, pueden ser en medios ácidos o básicos. La ruta elegida por su versatilidad y facilidad de empleo fue la desarrollada por Nair y colaboradores.

Nair y colaboradores [9] realizaron un estudio sobre el depósito de películas delgadas de Sb_2S_3 modificando la ruta química de Grozdanov [6] al cambiar el ácido acético glacial por acetona porque provocaba la descamación de las películas. Los reactivos usados fueron los siguientes:

Tabla 2.1. Condiciones de depósito de la ruta de Nair [9].

REACTIVOS	CANTIDAD	PARÁMETROS DE DEPÓSITO	
Tricloruro de antimonio	650 mg / 2.5 ml	Tiempo	0.5 - 6 Hrs
Acetona	2.5 ml	Temperatura	10 °C
Tiosulfato de sodio	25 ml al 1 M	pH	5
Agua desionizada	70 ml		

Esta ruta resultó adecuada para esta investigación, dada la facilidad de conseguir los reactivos, así como la simpleza de los depósitos. La variación que se implementará fueron los depósitos secuenciales a 1 °C por 4 horas sobre sustratos de acero inoxidable (A.I. 430). Se realizaron hasta tres depósitos, los cuales para este trabajo se denominarán capas.

2.1 Depósito de películas de Sb_2S_3 mediante baño químico

En la figura 2.1, se muestran las películas de Sb_2S_3 depositadas sobre sustratos de A.I. 430 a un tiempo de 4 horas, con una temperatura muy cercana a 1°C. Las películas muestran un depósito homogéneo, con una tonalidad amarilla-dorada, con ausencia de defectos visibles y algunas tonalidades verdes, con una apariencia especular, posiblemente el material se depositó en forma diferente. Estos experimentos demuestran la alta factibilidad para realizar dispositivos de estado sólido en sustratos de acero inoxidable, además de que el propio

sustrato es capaz de soportar los tratamientos térmicos necesarios para la cristalización del material.

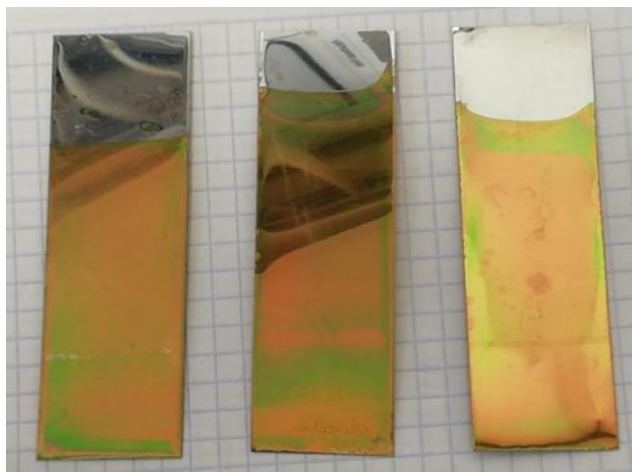


Figura 2.1. Películas delgadas de Sb₂S₃ depositadas sobre sustratos de A.I. 430 a 1°C por 4 horas.

Las películas obtenidas se trataron térmicamente a 300 °C durante 5 min., para que cristalizaran. En la figura 2.2 se muestran las películas de Sb₂S₃ tratadas térmicamente a 300°C por 5 minutos a presión ambiental mediante parrilla de calentamiento. Estas películas, muestran una apariencia gris metálico con tonalidades entre verdes y amarillo. En apariencia, el tratamiento térmico no genera defectos visibles por lo que es posible observar una superficie homogénea.



Figura 2.2. Películas de Sb₂S₃ tratadas térmicamente a 300 °C por 5 minutos.

El depósito por baño químico de las películas semiconductoras de Sb_2S_3 se llevó a cabo siguiendo la metodología de Nair y colaboradores [9], como ya se ha mencionado previamente. En una hielera convencional se colocaron hielos inmersos en agua fría, con una temperatura promedio de $1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se llenó la hielera 2/4 con hielo y 1/4 de agua. Se colocaron en un soporte para sostener los vasos de solución (Figura 2.3). Posterior a esto se limpiaron los recipientes de la siguiente forma:

Se enjuagaron con agua en abundancia, después se limpiaron con jabón extran, se enjuagaron con agua hasta eliminar los restos de jabón, se limpiaron con un poco de acetona y finalmente con un poco de agua destilada.



Figura 2.3 Imagen del arreglo experimental para el depósito por CBD de Sb_2S_3 .

Después de realizar estas actividades posteriormente se limpiaron los sustratos siguiendo el protocolo que se describe a continuación:

Se enjuagaron con agua los sustratos de acero inoxidable 430, se limpiaron con jabón extran en abundancia, se enjuagaron con agua de nuevo hasta retirar todos los restos de extran, luego se enjuagaron con un poco de acetona, se volvieron a enjuagar con extran, después con agua, se limpian con acetona y finalmente con agua destilada. Antes de usar los sustratos, se les colocaron una mascarilla de cinta plástica que limite el área donde se desea depositar el semiconductor, por lo que se obtuvieron tres áreas sobre las cuales se desarrollaron tres heteroestructuras tipo celda solar. Los sustratos ya limpios se colocaron en un vaso con acetona, se tapan con plástico y se colocaron en la hielera para enfriar.

Tras realizar la limpieza de los sustratos se midieron 70 ml de agua destilada y se colocó en un vaso de precipitado, se tapó con plástico y se colocó en la hielera, para tener agua fría que sirva en la disolución de los reactivos y evitar la reacción acelerada. Posterior a este paso se prosiguió con el pesaje de los reactivos.

En un vaso de precipitado se agregaron 6.2 g de tiosulfato de sodio, los cuales se diluyeron en 25 ml de agua, se tapó con plástico y posteriormente se colocó en la hielera. Se tomó otro vaso de precipitado y se colocaron 0.65 g de tricloruro de antimonio (Sigma-Aldrich), luego se diluyó en 2.5 ml de acetona, ya disueltos se le agregó la solución de tiosulfato de sodio (Sigma-Aldrich) e inmediatamente se le agregó el agua fría hasta completar los 100 ml. La consistencia de la reacción es casi transparente con algunos grumos, posteriormente, se le agregó 70 ml de agua fría, se colocaron los sustratos, se tapó con plástico, se le hizo un orificio y se colocó en la hielera.



Figura 2.4 Solución de baño químico a temperatura de 2 °C para el depósito de la película de Sb_2S_3 en acero inoxidable 430.

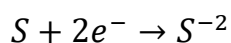
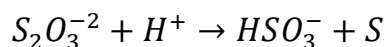
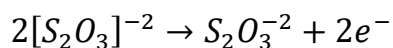
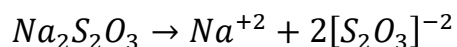
Posteriormente a las 4 horas de reacción se retiraron los sustratos de la solución, se dejaron escurrir unos minutos y se enjuagaron con agua desmineralizada fría. Las películas se apreciaron con una coloración amarilla, uniforme y bien adherida sin muestras de huecos o desprendimiento. En general, las películas se mostraron homogéneas a la vista y sin desprendimientos. La solución se mostró con una tonalidad anaranjada.



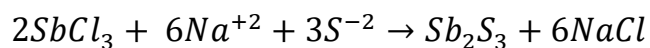
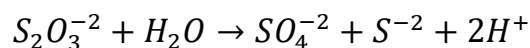
Figura 2.5 Solución de baño químico después de la formación de Sb_2S_3 para su depósito en acero inoxidable 430.

Etapas de reacción. De acuerdo con la literatura disponible [9], las reacciones químicas que se involucran en la formación del Sb_2S_3 conllevan a la hidrólisis del tiosulfato de sodio el cual reacciona con el cloruro de antimonio dando pie a la formación del sulfuro de antimonio tal y como se describe a continuación [11].

Hidrólisis del $Na_2S_2O_3$ en medio ácido



Por otro lado, de acuerdo con Nair, se puede encontrar una reacción para la formación del sulfuro de antimonio como sigue:



Con estas reacciones propuestas en la literatura, se puede tener una mejor comprensión de la forma en que se obtiene el sulfuro de antimonio. Una vez realizado el depósito de Sb_2S_3 se lleva a cabo el tratamiento térmico a 300 °C por 5 minutos. Para determinar el impacto del oxígeno atmosférico en las celdas solares, se llevó a cabo el tratamiento térmico en parrilla y en horno tubular (vacío parcial de 7.8 mTorr). Esta variación nos permite conocer el contenido de oxígeno disponible durante el proceso de cristalización. Por ello las muestras tratadas térmicamente en parrilla se denominaron como TTA mientras que las muestras tratadas en horno se etiquetaron como TTV.

En la figura 2.6 se muestra el arreglo experimental para el tratamiento térmico, en el cual se observa la parrilla de calentamiento, una caja de Petri de vidrio donde se coloca la muestra, un multímetro con un termopar para monitorear la temperatura y por último un cristizador de vidrio para mantener la temperatura al interior.

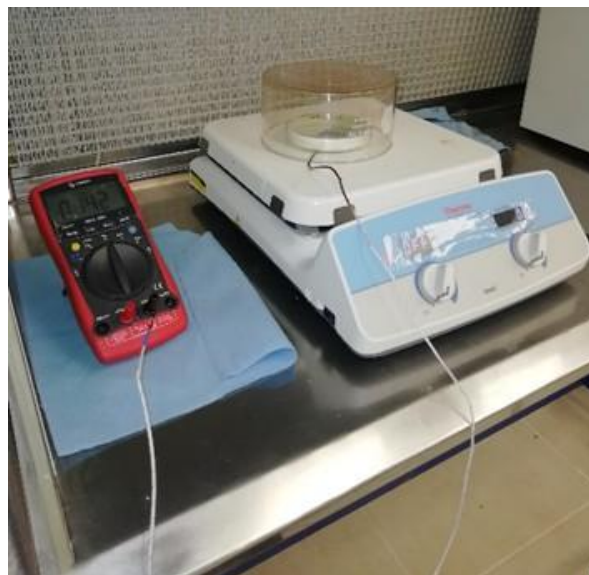


Figura 2.6 Dispositivo experimental para el tratamiento térmico.

Como primer paso, se consultó la literatura para conocer las temperaturas a las que se efectuaba el tratamiento térmico para el Sb_2S_3 , encontrándose rangos desde 250 a 300 °C en ambiente a nitrógeno o en argón, sin embargo, dada la falta de condiciones para realizar el experimento en horno tubular y sin gases inertes disponibles, se optó efectuar el tratamiento térmico en parrilla convencional. La temperatura se decidió haciendo experimentos a 280 y 300°C y el tiempo se determinó dejando calentar las muestras hasta que estas se desprendieron. De esta metodología experimental se obtuvo que a 300 °C por 5 minutos se cristaliza adecuadamente el Sb_2S_3 .



Figura 2.7 Arreglo experimental para el tratamiento térmico del Sb_2S_3 depositado en vidrio.

Continuando con el desarrollo experimental de las estructuras semiconductoras para la celda solar, se llevaron a cabo dos tipos de tratamiento térmico, uno a presión de 7.8 mTorr y otro a parrilla de calentamiento y atmósfera ambiental. El tratamiento a parrilla se llevó a cabo con las condiciones experimentales encontradas. El arreglo experimental para el tratamiento térmico de las películas de Sb_2S_3 depositadas en acero inoxidable 430 fue el siguiente:

En una campana de extracción se colocó una parrilla de calentamiento convencional Thermo Fisher, sobre la cual se colocó un termopar conectado a un multímetro digital, sobre el termopar se colocó una caja Petri de vidrio y en ella se colocó la muestra de Sb_2S_3 , cubriéndose la muestra con un cristizador de vidrio. Una vez colocado todo el material, se procedió a colocar el controlador térmico a una temperatura de 300 °C. Tras 12 minutos de encendido se alcanzó la temperatura de 300°C por lo que se tomaron los 5 minutos de recocido tras lo cual, la temperatura observada fue de 358 °C.



Figura 2.8 Arreglo experimental para el depósito de películas de Sb_2S_3 en acero inoxidable 430.

Las muestras ya tratadas térmicamente mostraron un cambio de tonalidad, pasando de naranja a gris metálico con alta especularidad. Se realizó el depósito de CdS mediante baño químico para obtener la hetero unión p-n, la cual es el corazón de la celda solar.

Por otro lado, el tratamiento térmico en horno tubular y presión de 7.8 mTorr se llevó a cabo en un horno convencional OTF-1200 X de la compañía MTI CORPORATION, el cual está equipado con una bomba mecánica, un tubo de cuarzo y un sensor de presión.



Figura 2.9 Arreglo experimental para el tratamiento térmico a presión de 7.8 mTorr de películas de Sb_2S_3 depositado en acero inoxidable 430.

De estos procedimientos experimentales se obtuvieron 3 muestras denotadas como 2C-TT-V, TT-V y TT-A, lo cual significa de dos capas de Sb_2S_3 tratadas en vacío parcial, una capa de Sb_2S_3 tratada en vacío parcial y una capa tratada en atmósfera ambiental respectivamente.

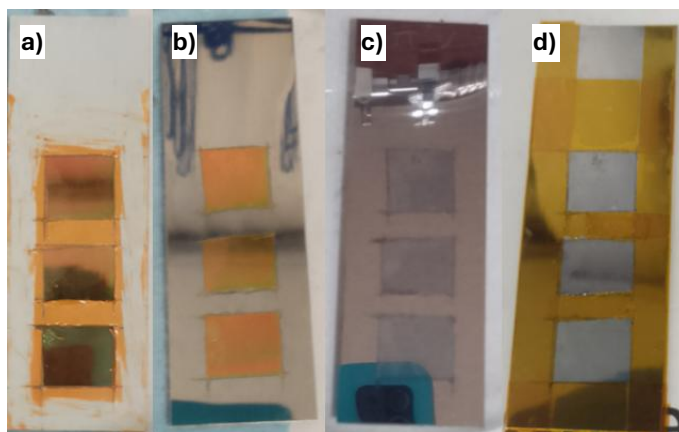


Figura 2.10. Películas de Sb_2S_3 depositado en acero inoxidable 430 enmascaradas con cinta plástica. a) película amorfa enmascarada b) película amorfa sin máscara, c) película cristalizada sin máscara y d) película cristalizada enmascarada.

2.2 Depósito de películas de CdS mediante baño químico

El depósito de sulfuro de cadmio sobre las películas de Sb_2S_3 depositadas sobre acero inoxidable 430 se llevó a cabo en un recirculador automático para obtener películas de buena calidad. Antes de esto se realizaron pruebas sobre las condiciones de depósito del CdS, empleando sustratos de vidrio, para obtener películas que tuvieran un espesor aproximado de 60 nm. A estas películas se les realizó un tratamiento térmico para eliminar restos del depósito a tiempos de 60, 90 y 120 minutos. De estas muestras, se replicó la película de 120 minutos sobre el sustrato de A.I. 430/ Sb_2S_3 ya que fue la mejor. Considerando la experiencia del Dr. Roman Romano, las películas de CdS se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento experimental que se describe a continuación:

Se preparó una solución con 0.38 g de tiourea y se diluyó en 4 ml de agua y se reservó, luego se pesaron 4.41 g de citrato de sodio y se diluyó en 12 ml de agua desmineralizada y por último se pesaron 0.77 g de nitrato de cadmio y se diluyó en 20 ml de agua desmineralizada. Teniendo dichas soluciones, se vertió la solución de citrato de sodio en la solución de nitrato de cadmio y posteriormente se agregó la solución de tiourea, se agitó vigorosamente, se completan 98 ml y se agregaron 2 ml de hidróxido de amonio, por último.



Figura 2.11 Recirculador automático para el depósito por baño químico de CdS.

Las muestras sobre las que se realizó el depósito de CdS sobre A.I. 430/Sb₂S₃, fueron enmascaradas con cinta Kapton para delimitar el área de la celda y evitar posibles fallas por corto circuito. En general, las condiciones de depósito del CdS se resumen a continuación:

Tabla 2.2. Condiciones de depósito para el CdS.

REACTIVOS	CANTIDAD	PARÁMETROS DE DEPÓSITO	
Nitrato de cadmio	25 ml al 0.1M	Tiempo	15 min
Citrato de sodio	15 ml al 1M	Temperatura	80 °C
Tiurea	5 ml al 1 M	pH	11
Agua desionizada	70 ml	Recocido	75°C a 60, 90 y 120 min
Hidróxido de amonio	2 ml al 50%		

En la figura 2.12 se muestran las películas delgadas de Sb₂S₃ depositadas sobre acero inoxidable y las películas de CdS depositadas sobre Sb₂S₃ y A.I. 430. En la imagen a) se muestra la película de Sb₂S₃ depositada y tratada térmicamente en aire, b) película de CdS sobre Sb₂S₃, c) la película de Sb₂S₃ depositada y tratada térmicamente a presión de 7.8 mTorr y d) la película de CdS depositada sobre Sb₂S₃.

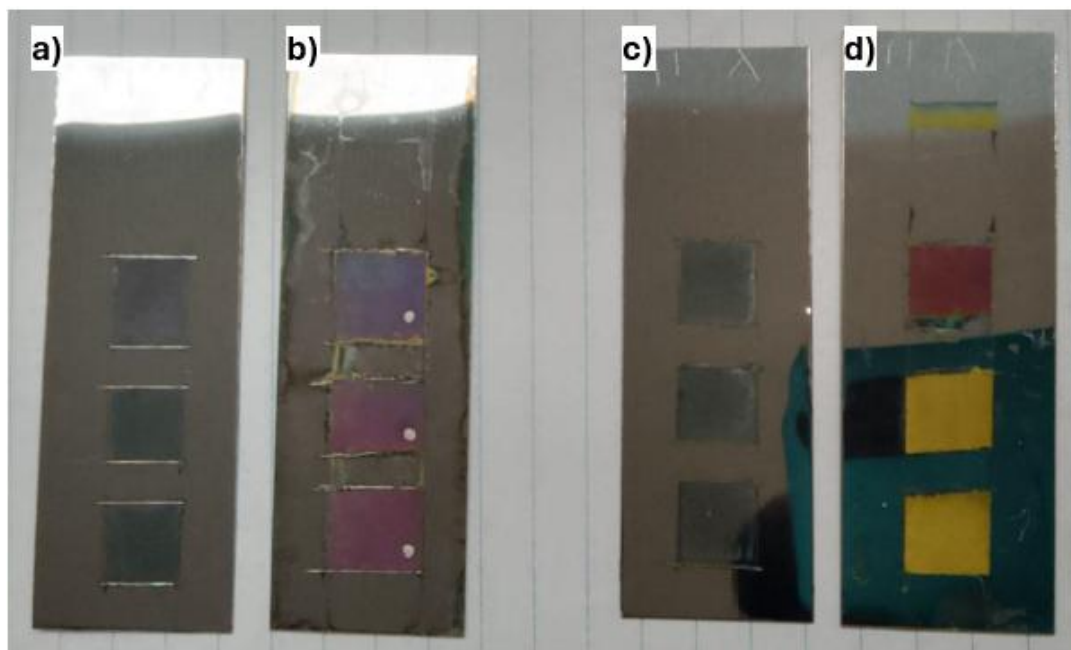


Figura 2.12 Películas de CdS depositadas por baño químico en recirculador a 80°C sobre películas de Sb₂S₃. a) película TTA sin depósito de CdS, b) con depósito de CdS, c) película de Sb₂S₃ con TTV sin depósito de CdS y finalmente película de Sb₂S₃ con TTV y depósito de CdS

CAPÍTULO 3 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE Sb_2S_3 y CdS.

En este capítulo se muestran los resultados de las caracterizaciones realizadas sobre las películas semiconductoras de Sb_2S_3 y CdS. Estas caracterizaciones revelan las características que permiten discutir los resultados obtenidos sobre las celdas solares desarrolladas en el presente trabajo de tesis.

3.1 Caracterización estructural de las películas semiconductoras de Sb_2S_3 y CdS

El Sb_2S_3 presenta propiedades adecuadas para la fabricación de celdas solares, entre ellas la brecha de energía prohibida, la cual se espera que sea de 1.7 a 1.8 como se indicó en la tabla 1.4 y el cual es cercano al valor límite de eficiencia de conversión de 1.5 eV, indicado por Shockley-Quassier [66]. Por otro lado, las impurezas producen defectos estructurales y trampas para los electrones, que generan corrientes de recombinación, las cuales disminuyen la corriente fotogenerada, por lo tanto, no son deseadas. Además, es necesario que el material contenga la menor cantidad de defectos posibles. Por ello, se hace patente la necesidad de caracterizar las películas semiconductoras crecidas en acero inoxidable para conocer sus propiedades.

Entre las caracterizaciones necesarias están la difracción de rayos X, que nos permite conocer la estructura y calidad cristalina y posibles defectos estructurales; la espectroscopía Raman, que nos muestra los modos de vibración o fonones del material; la transmitancia óptica en el ultravioleta-visible mediante la cual y utilizando un sustrato transparente permitió de manera indirecta determinar la banda prohibida del material. Otras técnicas utilizadas como la microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS) permitirán determinar la morfología y la composición química, respectivamente.

3.1.1 Difracción de rayos-X de películas de Sb_2S_3 .

En la figura 3.1 se muestra el patrón de difracción de las películas de Sb_2S_3 , crecidas por baño químico sobre acero inoxidable durante 4 horas a una temperatura de 2°C y cristalizadas a 300 °C por 5 minutos en condiciones ambientales normales. El tratamiento térmico se aplicó en todas las películas para cada capa. La capa de Sb_2S_3 sin tratamiento térmico no presenta difracción, ya que como se mencionó es amorfa. En general los picos observados

están en buen acuerdo con los datos reportados en la carta cristalográfica XRD de Sb_2S_3 del mineral estibinita [56] (estándar ICDD PDF 00-042-1393) [67]. Los picos de difracción localizados en 10.97, 15.61, 17.52, 22.35, 24.95, 28.61, 35.53, 43.13 y 54.23° corresponden a los planos cristalinos (110), (020), (120), (220), (130), (320), (240), (250) y (130), respectivamente [68]. En esta imagen no se aprecian picos de difracción relacionados con la presencia de Sb_2O_4 , sin embargo uno de los picos que suele aparecer se ubica a 53.07° en películas cristalizadas, [64, 65]. Estos resultados, así como los de microscopia electrónica, como se verá posteriormente, muestran sin ambigüedad que las películas son policristalinas (sistema Pnma ortorrómbico). El pico más intenso reportado en la tabla ICDD PDF No. 00-042-1393 corresponde al plano cristalino (130) [53], sin embargo, aquí se observa que la intensidad del pico (020) es superior y se incrementa a medida que aumenta el número de capas. Este resultado concuerda con lo reportado para otros crecimientos [58], en los cuales los picos con mayor intensidad dependen del tipo de sustrato utilizado [71], es decir, en este trabajo la intensidad del pico (020) se beneficia del sustrato de acero inoxidable siendo mayor que el resto de los picos. La explicación es que la química de la interfaz de enlace puede equilibrar la energía del sistema y contrarrestar el acoplamiento de la tensión [58]. El tamaño del cristal se calculó mediante la ecuación de Scherrer (Ec. 3.1) para los tres picos más intensos, es decir para (020), (120) y (130), respectivamente (ver tabla 3.1) [71].

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

Ec. 3.1

Donde:

D es el tamaño de cristal

K es una constante, para el caso de nuestro estudio el valor correspondiente es de 0.9

β es el ancho medio a la mitad del pico (FWHM)

θ es el ángulo de difracción, dado en grados.

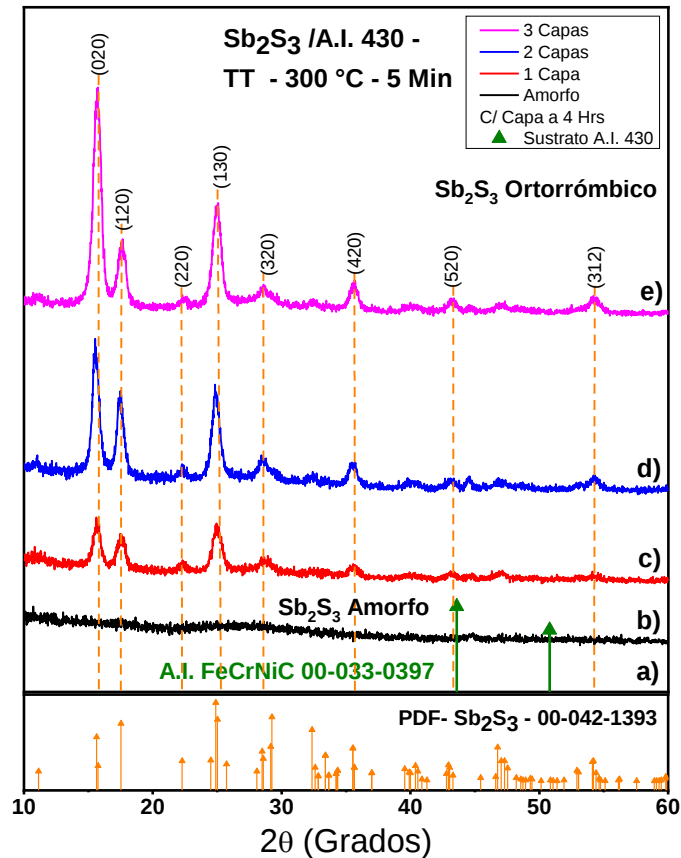


Figura 3.1. Patrones de difracción correspondientes a las películas de Sb_2S_3 depositadas sobre acero inoxidable 430. a) Patron de difracción del A.I. 430, b) Sb_2S_3 amorfo, c) Sb_2S_3 una capa con tratamiento térmico, d) Sb_2S_3 dos capas con tratamiento y e) Sb_2S_3 tres capas con tratamiento.

El tamaño de cristal calculado fue de alrededor de 11.8, 12.6 y 10.9 nm para las películas de 1, 2 y 3 capas, por lo tanto, el grosor influye de manera moderada en el tamaño del cristalito. Los valores típicos reportados por otros autores se encuentran entre 21 y 49 nm [12] y han observado que el tamaño de los cristales aumenta a medida que aumenta el espesor de la película [22], lo cual ocurre levemente en nuestra investigación, además el tamaño de los cristales es menor que el reportado [72].

Tabla 3.1. Resultados del tamaño de cristal obtenidos mediante la ecuación de Scherrer para las tres películas y planos principales.

TAMAÑO DE CRISTAL (nm)				
MUESTRA	PICOS			PROMEDIO
	(020)	(120)	(130)	
1 CAPA	12.7	11.8	11.1	11.8
2 CAPAS	13.1	12.5	11.2	12.6
3 CAPAS	11.2	10.9	10.8	10.9

Los parámetros de red calculados con la ley de Bragg y la ecuación del espacio interplanar para la estructura cristalina ortorrómbica se muestran en la tabla 3.2. La ley de Bragg se define como [73]:

$$n\lambda = 2d \sin (\theta) \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde:

n es un número entero

λ es la longitud de onda de los rayos-x característicos

d es el espacio interplanar

θ es el ángulo de difracción

Por otro lado, la ecuación para el espacio interplanar está definida como [74]:

$$d_{hkl}^2 = \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Donde:

d es el espacio interplanar

h , k y l son los índices de Miller

a , b y c son los parámetros de red

Estos valores están de acuerdo con las distancias interplanares de la tarjeta ICDD No. 00-042-1393. Los resultados demuestran que las distancias interplanares no se ven afectadas por los sustratos de acero inoxidable, lo que implica que la estructura ortorrómbica no está distorsionada.

Tabla 3.2. Parámetros de red obtenidos mediante la ley de Bragg y la distancia interplanar, para las tres películas, de una dos y tres capas.

Parámetros de red (Å)			
	a	b	c
1 Capa	11.274	11.304	3.831
2 Capas	11.209	11.367	3.829
3 Capas	11.174	11.287	3.836
PDF# 00-042-1393	11.239	11.313	3.841

Cálculo del coeficiente de textura.

La textura cristalográfica es la distribución de las orientaciones cristalinas para un material policristalino. Estas orientaciones cristalográficas tienen su origen en las condiciones de crecimiento de este [75]. Dado que estas condiciones son altamente direccionales, la textura cristalográfica manifiesta la orientación preferencial en un material policristalino [76]. Es por ello por lo que analizando los difractogramas es posible realizar el cálculo del coeficiente de textura. Este es una relación de las intensidades relativas de una muestra respecto a un patrón estándar del material para cada plano cristalográfico obtenido de la muestra. El coeficiente se calcula a partir de los patrones de difracción obtenidos experimentalmente y de las fichas cristalográficas mediante la ecuación 3.4 que se muestra a continuación [76].

$$T_{(hkl)} = \frac{I_{hkl}/I_{0(hkl)}}{N^{-1} \sum (I_{hkl}/I_{0(hkl)})} \quad \text{Ec. 3.4}$$

Donde:

$T_{(hkl)}$ es el coeficiente de textura

I_{hkl} es la medición de la intensidad para los planos de difracción (hkl)

$I_0(hkl)$ la intensidad de la carta cristalográfica

N es el número de picos de difracción observados

De acuerdo con los resultados del coeficiente de textura (tabla 3.3), el crecimiento de los cristales en la dirección (020) se favorece al incrementar el número de capas.

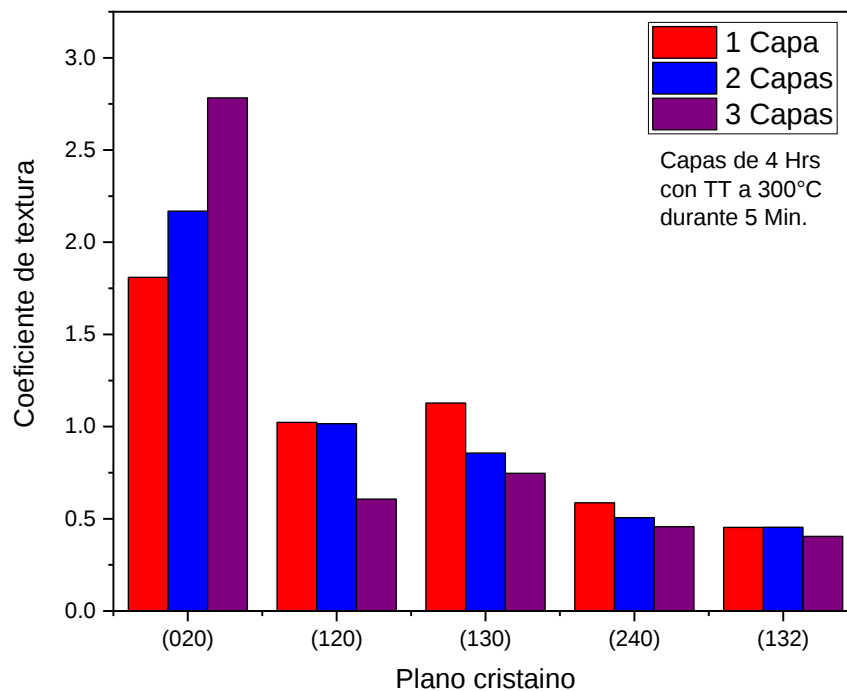


Figura 3.2. Gráfico del coeficiente de textura para las películas de Sb_2S_3 depositadas sobre acero inoxidable 430.

3.1.2 Difracción de rayos X de películas de CdS.

Por otro lado, los resultados de la caracterización estructural mediante difracción de rayos X para las muestras de CdS se muestran a continuación.

En la figura 3.3 se presentan los difractogramas de las muestras de CdS depositadas sobre vidrio, tratadas térmicamente a 75 °C y tiempos de 60, 90 y 120 minutos. En estos resultados se puede apreciar que todas las muestras son policristalinas y presentan los mismos picos ubicados en ángulos de 25.24, 26.84, 28.35 y 44.23°, los cuales son mayores a los reportados en la carta cristalográfica PDF# 101-1034 [77] para la estructura hexagonal tipo wurtzita [78]. Los ángulos corresponderían a los planos cristalográficos (100), (002), (101) y (110), respectivamente [79], los cuales se están de acuerdo a la literatura [80]. Además, se observa que los picos se definen mejor a tiempos de tratamiento de 90 y 120 minutos, es probable que esto se deba al abandono de elementos asociados a los compuestos precursores y humedad los cuales generan dispersión y no a una posible mejora en la cristalización de la película debido a la baja temperatura utilizada.

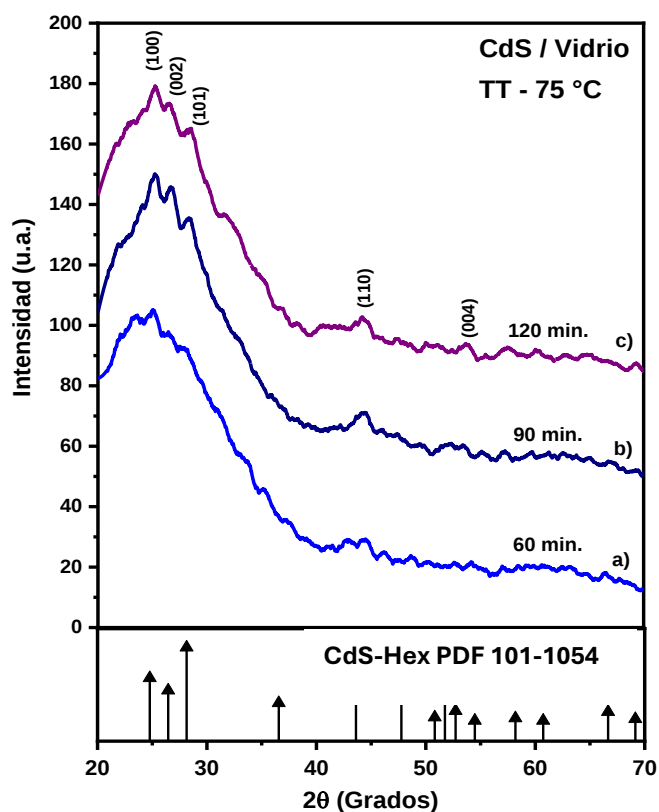


Figura 3.3. Difractogramas de las películas de CdS tratadas a 75 °C durante a) 60, b) 90 y c) 120 minutos.

Siguiendo el procedimiento utilizado para determinar las propiedades estructurales del Sb_2S_3 , se procedió a calcular el tamaño de cristal, parámetros de red y el coeficiente de textura del CdS. La tabla 3.3 muestra el tamaño de cristal para cada tiempo de depósito, como se puede apreciar este prácticamente es constante y su tamaño promedio es de 22 nm.

Tabla 3.3. Tamaños de cristal obtenidos mediante la ecuación de Scherrer para las películas de CdS tratadas térmicamente a 75°C a 60, 90 y 120 minutos.

TAMAÑO DE CRISTAL (nm)					
MUESTRA	PICOS				PROMEDIO
	(100)	(002)	(101)	(110)	
60 min	13.73	30.12	28.84	18.31	22.75
90 min	9.86	36.87	26.19	16.92	22.46
120 min	15.64	37.21	21.18	15.45	22.37

Como el CdS tiene una estructura tipo wurzita, la distancia interplanar es diferente a la del Sb_2S_3 . Aquí se debe utilizar la ecuación de distancia interplanar correspondiente, es decir [73]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Los resultados correspondientes a estos cálculos se resumen en la tabla 3.4. Estos muestran que los parámetros de red de las películas son menores a los del PDF# 101-1034 ($a = 4.1348 \text{ \AA}$ y $c = 6.7490 \text{ \AA}$). Esto es debido a que existe una deficiencia de S en las películas (Ver EDS), lo cual produce vacancias de mismo elemento (V_s), estas alteraran la red cristalina generando una reducción de los parámetros [81]. Es decir, al reducirse estos, los picos de difracción se mueven hacia ángulos de Bragg grandes.

Tabla 3.4. Parámetros de red de las películas de CdS con diferentes tiempos de tratamiento térmico.

Parámetros de red (Å)		
	a	c
60 min	4.0982	6.6360
90 min	4.0545	6.6209
120 min	4.0699	6.6349
PDF# 101-1034	4.1348	6.7490

Finalmente, se realizó el cálculo del coeficiente de textura y cuyos resultados se muestran en la Figura 3.4. De acuerdo con esto y con los resultados de rayos-x, no se observa algún o beneficio de una dirección cristalográfica en particular y por lo tanto el tiempo de tratamiento no influye apreciablemente.

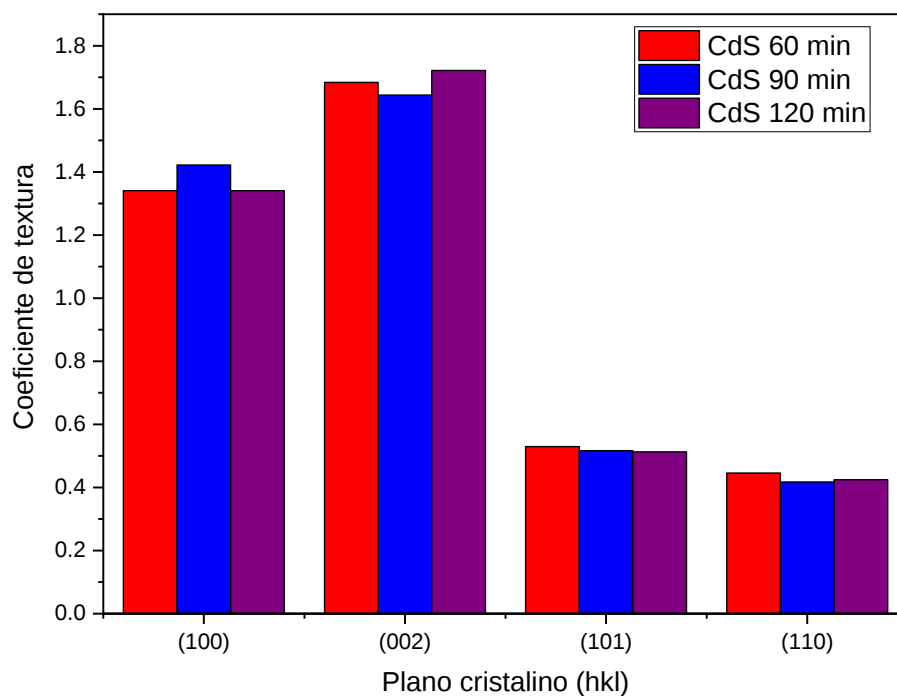


Figura 3.4. Coeficiente de textura de las películas de CdS/vidrio con tratamiento térmico de 75 °C a 60, 90 y a 120 minutos.

3.1.3 Espectroscopía Raman de películas de Sb_2S_3

Con la finalidad de conocer a profundidad las propiedades de las películas se realizó la caracterización mediante espectroscopia por efecto Raman, el cual nos brinda información estructural y tipos de material que las constituyen, además de determinar posibles defectos o impurezas presentes. En la figura 3.5 se pueden apreciar los espectros Raman obtenidos para el Sb_2S_3 sin tratamiento térmico (a) y con tratamiento térmico a 300°C por 5 minutos (b, c y d). En todas las películas se pueden apreciar los modos fonónicos localizados en 98, 114, 146, 157, 190, 236, 281 y 310 cm^{-1} . De los cuales los 98, 157, 190 [82], 236, 281 y 310 cm^{-1} están en buena correspondencia con los reportados para el Sb_2S_3 [83]. El modo Raman ubicado en 190 cm^{-1} corresponde a vibraciones de flexión antisimétricas δ_a (S-Sb-S) [84], mientras que el modo localizado a 236 cm^{-1} es el simétrico δ_s (S-Sb-S) [85]. Los modos fonónicos 281 y 310 cm^{-1} son vibraciones de estiramiento antisimétricas V_a (Sb-S) y simétricas V_s (Sb-S), respectivamente [86]. Por otro lado, los ubicados en 114 y 146 cm^{-1} [87] están asociados con la formación de Sb_2O_4 [88] material que tiene su origen en los tratamientos térmicos en aire como ya se comentó.

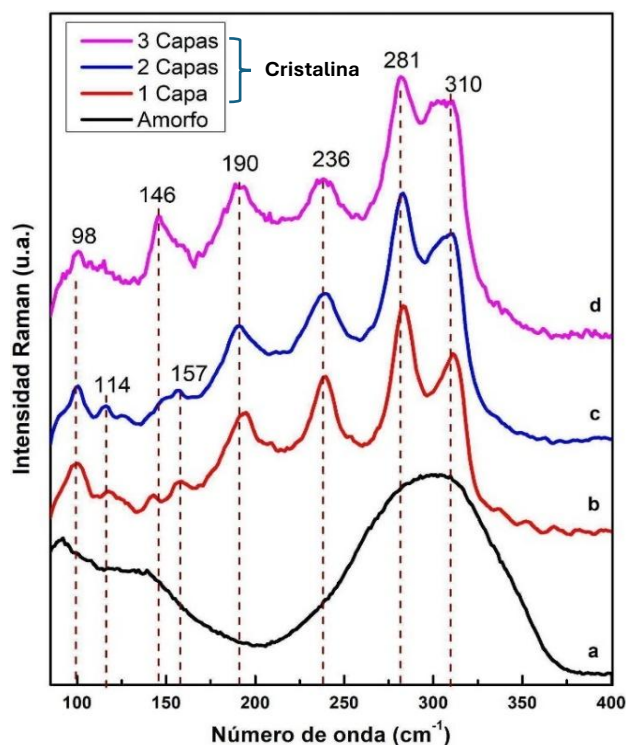


Figura. 3.5. Espectros Raman correspondientes a las películas de Sb_2S_3 depositadas sobre acero inoxidable 430. a) Sb_2S_3 amorfo, b) Sb_2S_3 una capa con tratamiento térmico, c) Sb_2S_3 dos capas con tratamiento y d) Sb_2S_3 tres capas con tratamiento.

En la figura 3.5 se aprecia el espectro Raman correspondiente a la película amorfa de Sb_2S_3 (a), la cual muestra tres bandas de gran anchura media, una con el pico en 300 cm^{-1} y las otras en 100 y 150 cm^{-1} , lo cual es característico de un material amorfo. Es decir, la regla de selección ya no existe y todas las vibraciones de principio son permitidas [89]. Por otro lado, para los espectros de las muestras cristalizadas se aprecia la aparición de un pico adicional superpuesto a la banda 310 conforme se incrementan el número de capas. Además, en general todos los picos reducen su intensidad relativa al incrementar las capas, lo cual probablemente se debe a que estas generan un incremento de los defectos o impurezas. Por ejemplo, la banda 310 cm^{-1} , es asociada a oscilaciones en la dirección del enlace, las cuales pueden originarse por tensiones en la red cristalina [90] al depositar las capas y por los tratamientos térmicos [85]. A manera de resumen, en la tabla 3.5 se presentan los modos fonónicos y su simetría correspondiente.

Tabla 3.5. Líneas Raman observadas en las muestras de Sb_2S_3 depositadas en acero inoxidable.

Bandas observadas (cm^{-1})	Simetría	Reportes Previos
310	B_{1g}	[60-69]
281	A_g	[60-69]
236	B_{1g}	[60-69]
190	B_{1g}	[60-69]
157	B_{2g}	[60-69]
146		[57, 60-69]
114	B_{2g}	[60]
98	A_g	[57, 60-69]

3.1.4 Espectroscopía Raman de películas de CdS

La figura 3.6, muestra los espectros de dispersión Raman de las muestras de CdS, los cuales exhiben un cambio en la intensidad conforme aumenta el tiempo de tratamiento. Las líneas observadas se ubican en 221, 301 y 602 cm^{-1} , los dos últimos están cercanos a los reportados para el CdS en bulto [86, 87], y corresponden a los fonones longitudinal óptico 1 (1LO: 303 cm^{-1}) [93] y 2 (2LO: 606 cm^{-1}) [94], respectivamente. El desplazamiento de los modos hacia bajos números de onda se debe principalmente al efecto de confinamiento fonónico [95] producido por el tamaño nanométrico de los cristalitas [96]. Por otro lado, en la misma imagen se aprecia una banda próxima a 400 cm^{-1} , la cual no pudo ser identificada, pero se espera que sea propia del azufre.

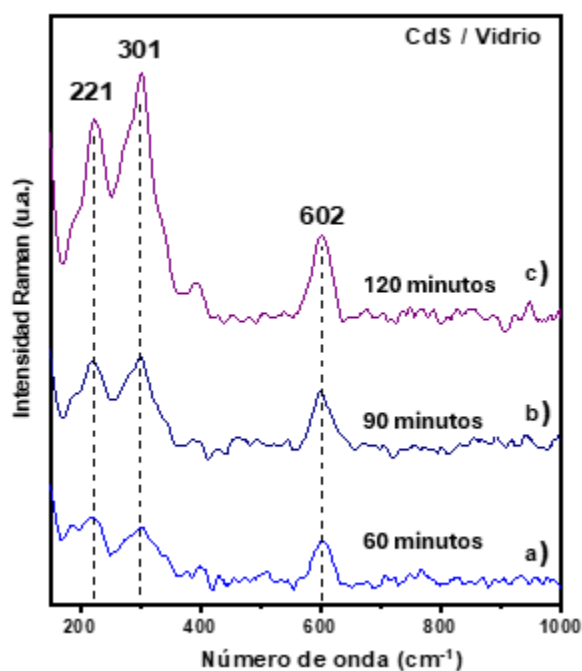


Figura 3.6 Espectros Raman de CdS a) 60, b) 90 y d) 120 minutos de tratamiento térmico a 75°C.

3.2 Caracterización óptica de las películas semiconductoras de Sb₂S₃ y CdS.

3.2.1 Espectroscopía de reflectancia difusa de películas de Sb₂S₃

Considerando que las brechas de energía prohibida no pueden determinarse con un experimento de transmisión debido a que el sustrato A.I. 430 no es transparente en dicha región, y ya que las películas son ligeramente difusas, se realizaron experimentos de reflectancia difusa para obtenerlos. Esto se realizó empleando los formalismos de Kubelka-Munk (KM) y de Tau [97]. Ya que la reflectancia difusa permite extraer información sobre la dispersión (S) y la absorción (k) de la luz, de esta forma se puede determinar la función de Kubelka Munk [$F(R)$][98], la cual se relaciona con dichos coeficientes de la radiación incidente [99]. El formalismo de KM tiene como resultado principal:

$$F_{(R_{\infty})} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{S} \quad \text{Ec 3.5}$$

Donde:

R_{∞} es la reflectancia difusa.

k es el coeficiente de absorción.

s es el coeficiente de dispersión

En la figura 3.7 (a) se muestran los espectros de reflectancia difusa mientras que en la figura 3.7 (b) se muestra de la función de Kubelka-Munk $F(R)$ de las películas de Sb₂S₃ amorfa y cristalizadas. Es notorio, como la muestra amorfa, que presenta una reflectancia difusa y de $F(R)$ totalmente diferente a las cristalizadas, sobre todo en la región donde se espera la banda prohibida (600-800 nm). Lo cual confirma que el tratamiento cristalizó a las películas y confirma lo observado en difracción de rayos X.

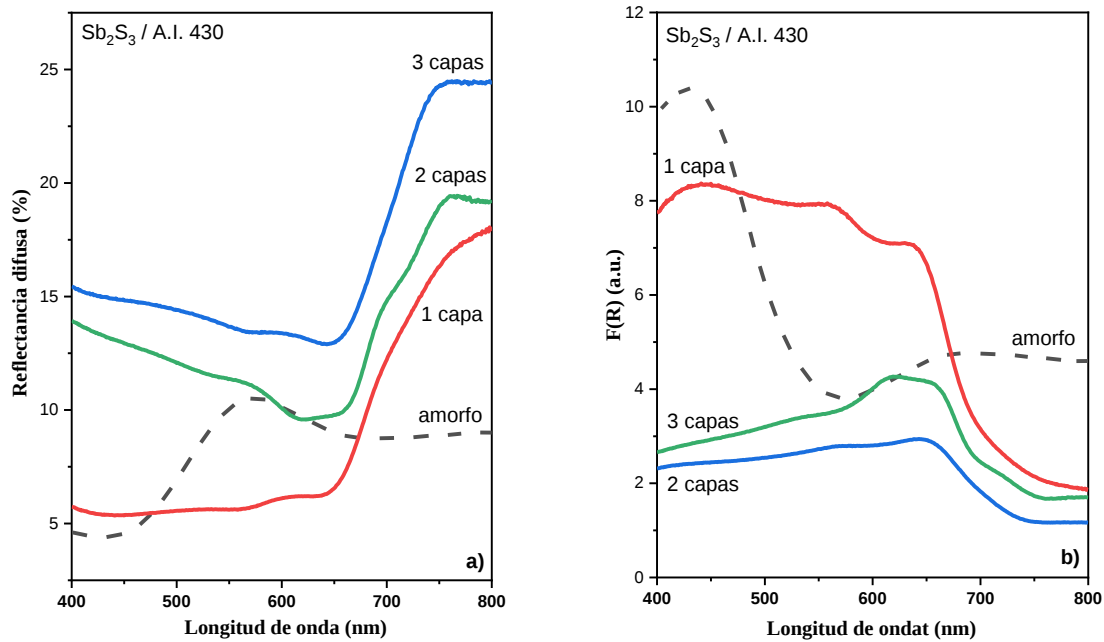


Figura 3.7 Espectros de a) reflectancia difusa, b) función Kubelka-Munck $F(R)$ para las películas de Sb₂S₃ amorfa, una, dos y tres capas cristalizadas.

Por otro lado, el formalismo de Tauc permite determinar la brecha de energía prohibida. Así, este se describe por las siguientes relaciones [100]:

$$(\alpha h\nu) = (F(R_{\infty})h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Ec. 3.4}$$

Donde:

α es el coeficiente de absorción

d es el espesor de la película

$F(R_{\infty})$ es la función de Kubelka Munk

h es la constante de Plank

ν es la frecuencia de la luz

A es una constante de proporcionalidad

E_g es brecha de energía prohibida

n indica la transición, para lo cual $n = 1/2, 2, 3/2$ y 3 (directa permitida, indirecta permitida, directa prohibida e indirecta prohibida respectivamente).

El coeficiente de absorción (α) se sustituye por la función $F(R)$ siguiendo el procedimiento descrito en la figura 3.8 [3]. Como se puede apreciar las E_g correspondientes a las muestras amorfa, una, dos y tres capas cristalizadas son “2.37” [32], 1.79, 1.72 y 1.75 eV, respectivamente. Considerando que no se tienen los espesores, existe una pequeña cantidad de material oxidado y las películas no son totalmente difusas es probable que esto origina las diferencias en las magnitudes de la E_g [25]. No obstante, los valores obtenidos están dentro del intervalo de energía reportado [9]. Además, la existencia de una gran cantidad de defectos e impurezas se manifiesta con la cola de baja energía [11] que puede observarse en los espectros de absorción de las muestras cristalizadas.

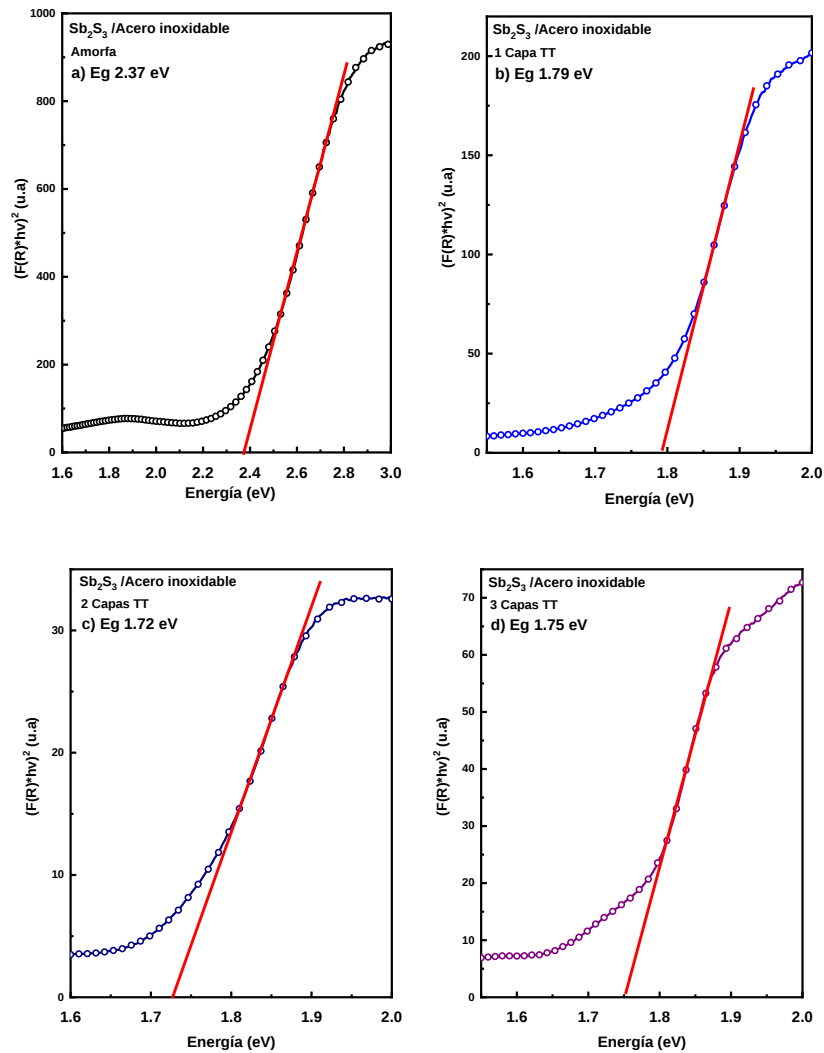


Figura 3.8 Curvas correspondientes de la función $F(R)$ para las películas de Sb_2S_3 depositadas sobre acero inoxidable 430, a) amorfa, b) con una capa, c) dos capas y d) tres capas cristalizadas.

3.2.2 Espectroscopía de transmitancia de películas de CdS

En la figura 3.9 se muestran los espectros de absorbancia de las muestras de CdS. Como se puede observar el ascenso abrupto ocurre alrededor de 500 nm de longitud de onda para todas las muestras. Mediante el tratamiento de Tauc se determinaron las brechas de energía prohibida de las películas de CdS, las cuales se ubican en 2.58, 2.57 y 2.59 eV para tiempos de 60, 90 y 120 min, respectivamente. Estos valores son prácticamente iguales, ya que se utilizó una resolución de ± 1 nm (± 0.01 eV).

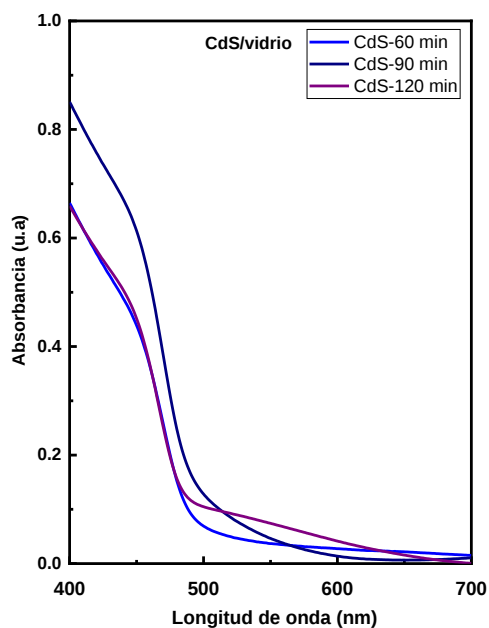


Figura 3.9. Espectros de absorbancia de las películas de CdS depositadas en vidrio con tratamiento térmico de 75 °C durante 60, 90 y a 120 minutos.

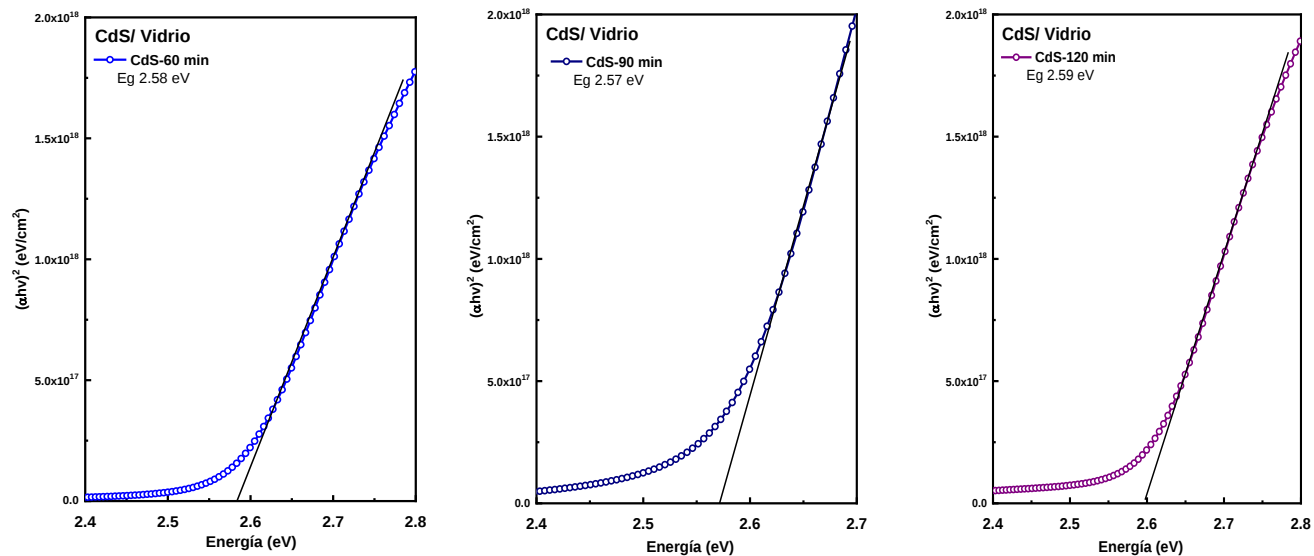


Figura 3.10. Gráficos de Tauc de las películas de CdS depositadas en vidrio con tratamiento térmico de 75 °C a) a 60 minutos, b) a 90 minutos y c) a 120 minutos.

3.3 Caracterización morfológica de las películas de Sb_2S_3 y CdS

En este apartado se muestran los resultados de los estudios de morfología que se llevaron a cabo en las películas de Sb_2S_3 depositadas sobre A.I. 430 en condiciones ambientales normales, así como las películas de CdS en vidrio y sobre la unión $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{A.I. 430}$ sin tratar y con tratamiento térmico posterior al depósito del CdS .

3.3.1 Micrografías SEM de películas de Sb_2S_3

En la imagen de la figura 3.11 se puede observar la morfología del sustrato de acero inoxidable 430, a una amplificación de 2000 x. En esta se puede apreciar que el sustrato no es homogéneo, sino que presenta rugosidades, cavidades y surcos.

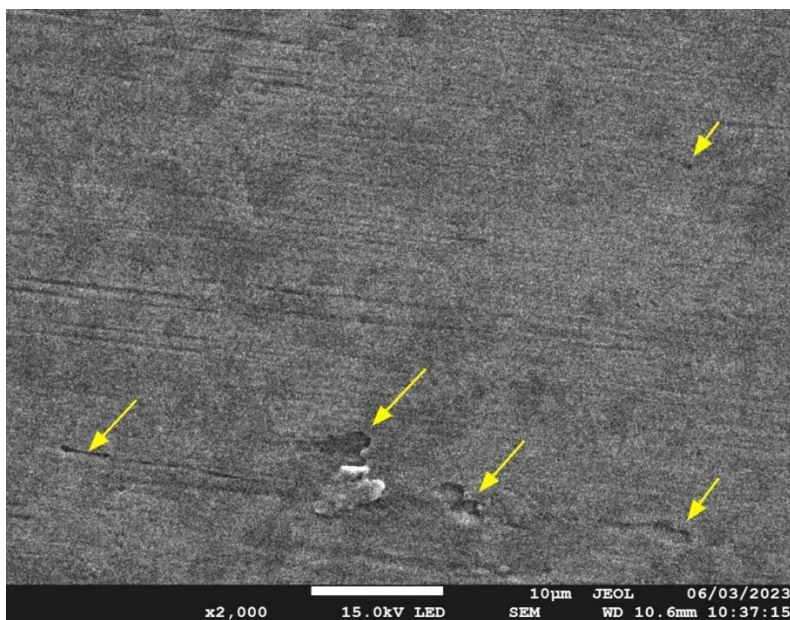


Figura 3.11. Imagen SEM del acero inoxidable, Cavidad (C), Surco ((S), rugosidad (R).

La figura 3.12, se muestra la imagen de la película de Sb_2S_3 depositada sobre AI 430 antes y después del tratamiento térmico. Esta película fue tratada térmicamente a 300 °C por 5 minutos en aire. Como se puede observar la película cambia su morfología de granos semiesféricos grandes (a) a menores (b) y la superficie es relativamente homogénea. Este es un comportamiento que indica, como en rayos-x y Raman, que no sólo ocurrió la cristalización, sino que además se mejora la morfología.

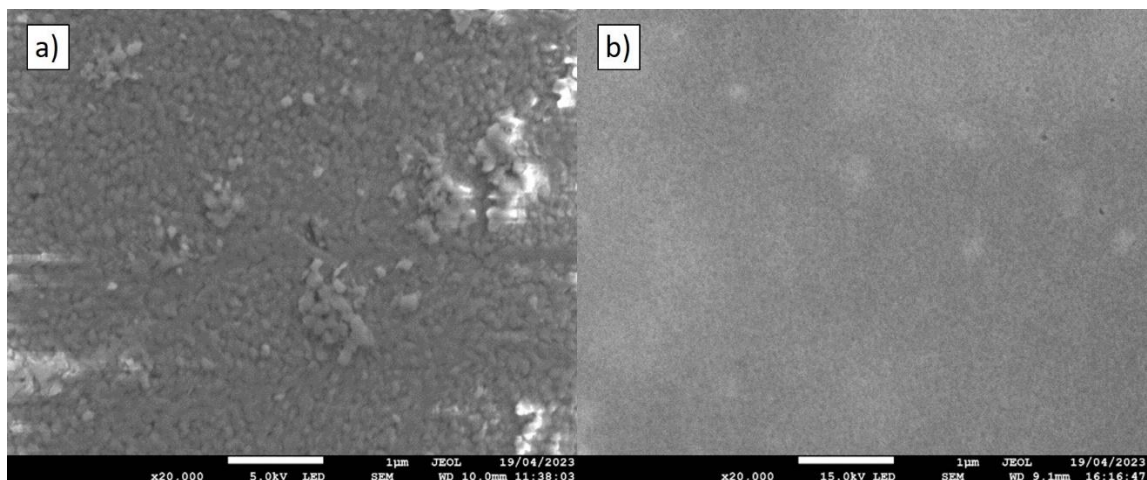


Figura 3.12. Imágenes SEM de la película de (a) $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{A.I. 430}$ sin tratar y (b) tratada térmicamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos en aire.

Por otro lado, existen regiones donde la película presenta fracturas y cavidades (Figura 3.13). Estas últimas indican que no se depositó el material. Es probable que las fracturas se originen por la diferencia de coeficientes de dilatación térmica, ya que el del Sb_2S_3 es de $13 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ [101], en tanto que el acero inoxidable es de $3.26 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$ [59]. Además, se observó que en algunas regiones la película se está desprendiendo. Una estrategia para reducir el efecto de la diferencia de coeficientes de expansión será incrementar y disminuir lentamente la temperatura de tratamiento térmico.

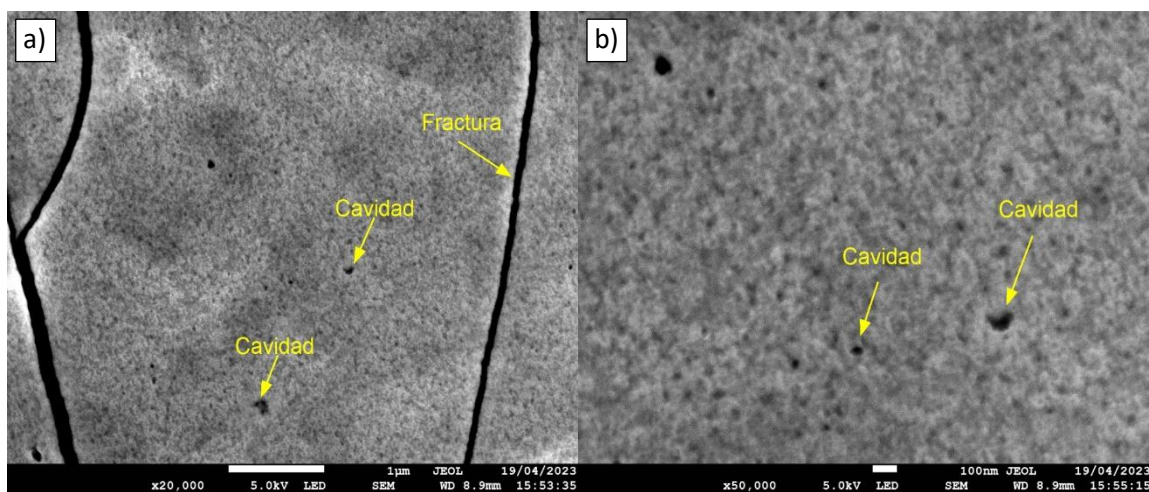


Figura 3.13. Imágenes SEM de la película de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{A.I. 430}$ tratada térmicamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos en atmosfera ambiente, tomadas a: a) 20 ,000 con cavidades y fracturas y b) 50 ,000 ampliificaciones con detalles de las cavidades.

En la imagen 3.14 se aprecia que el tamaño de grano para el Sb_2S_3 tiene un valor cercano a 4 nm para el grano que compone la mayor población, la distribución de los granos exhibe un comportamiento tipo gaussiano, con algunos incrementos atípicos de tamaño de grano de cerca de 2 nanómetros. Esta distribución es consistente con los resultados obtenidos mediante el depósito por baño químico [9, 11, 97][9, 11, 97].

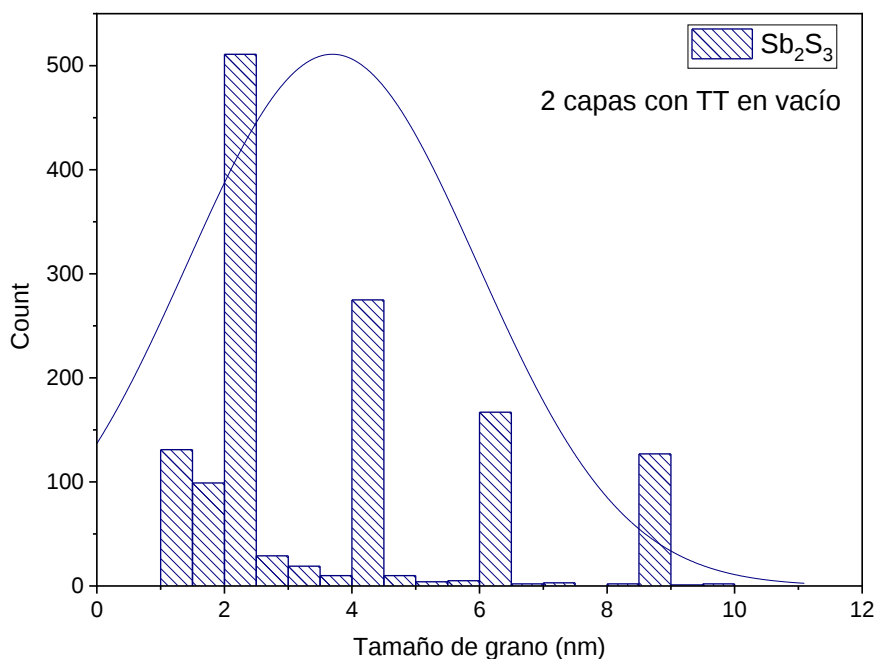


Figura 3.14. Tamaño de grano para la muestra de Sb_2S_3 sobre acero inoxidable con dos capas secuenciales y tratamiento térmico en vacío.

3.3.2 Micrografías SEM de películas de CdS

Dado que entre los objetivos de esta tesis es construir un dispositivo cuya estructura básica es la heterounión de CdS con Sb_2S_3 . Así, se depositó por baño químico CdS sobre sustratos de vidrio para explorar las condiciones de crecimiento del material. Las películas se sometieron a tratamiento térmico de 75 °C durante 60, 90 y 120 minutos a condiciones ambientales normales. En la figura 3.15 se muestra la morfología de las películas de CdS/Vidrio, como puede observarse todas presentan la misma morfología, es decir son policristalinas y los granos están constituidos por cristalitas con forma de semillas de trigo {Figura 3.15 d}.

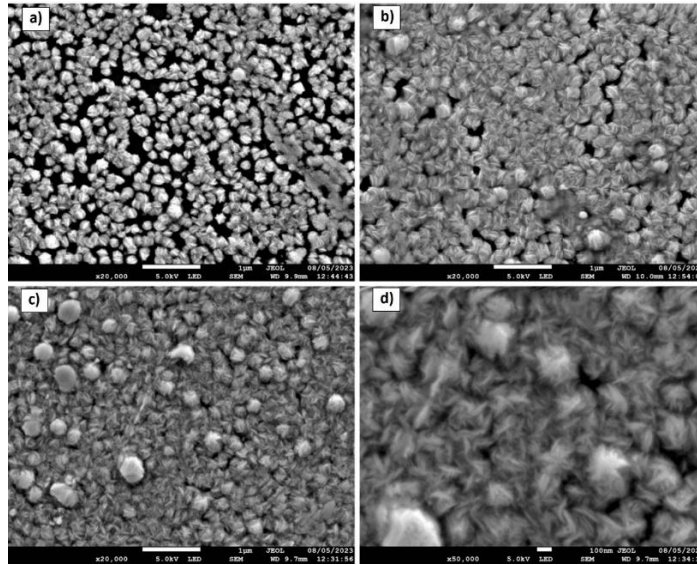


Figura 3.15 Imágenes SEM de las películas de CdS/Vidrio tratadas térmicamente a 70 °C durante a) 60 (20K), b) 90 (20K), c) 120 (20K), d) 120 minutos (50K).

En la figura 3.16, se muestra la distribución de los tamaños de grano para la película de CdS con tratamiento térmico a 120 minutos. Esta distribución indica un tamaño de grano promedio de cerca de 150 nm a 190 nm aproximadamente.

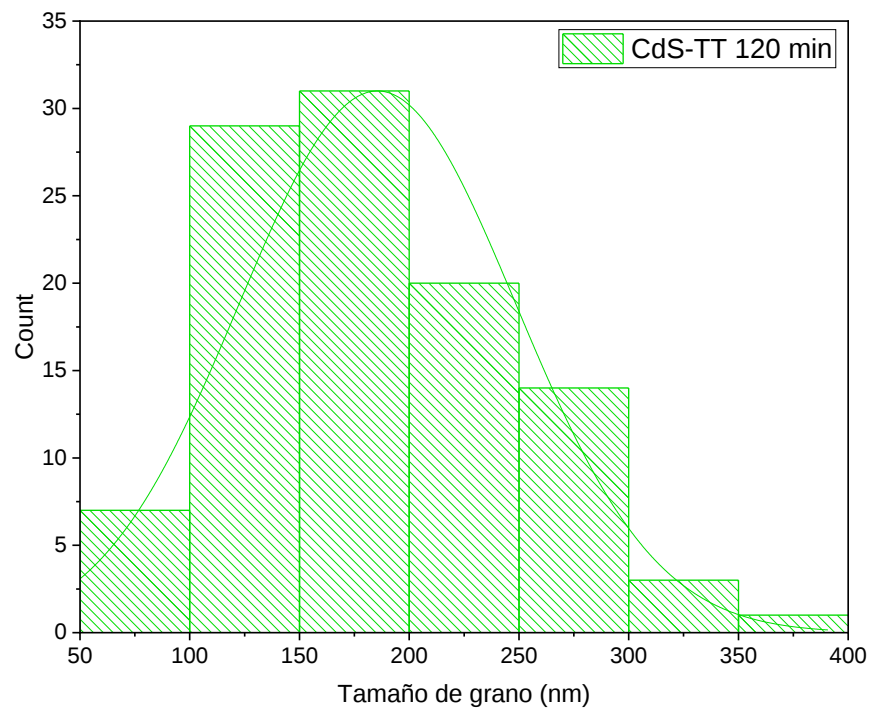


Figura 3.16. Tamaño de grano para la muestra de CdS sobre vidrio con tratamiento a 80°C y 120 minutos.

3.3.3 Micrografías SEM de la heterounión $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CdS}$

Una vez terminada la caracterización morfológica y elemental de las películas de CdS, se procedió a depositar una película de CdS sobre la película de Sb_2S_3 , empleando las mismas condiciones de crecimiento de las películas anteriores en vidrio. Puesto que el Sb_2S_3 es de naturaleza amorfa tal como sale del baño químico, es necesario realizar un tratamiento térmico a dichas películas. En esta parte del trabajo experimental, se optó por estudiar la heterounión de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CdS}$, aplicando un tratamiento térmico de 300°C por 5 minutos antes y después de depositar la película de CdS. A estas muestras se le denominaron TTA y TTB. A continuación, se muestran los resultados de la caracterización morfológica para estas muestras.

En la figura 3.17 se muestran imágenes de SEM a varias ampliaciones de la heterounión $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ /A.I. 430 con tratamiento a la capa de Sb_2S_3 (300°C -5min) antes de depositar al CdS {TTA}. Además, una vez depositado este se aplicó un tratamiento a 75°C por 120 min. En la imagen a) de la figura 3. 13 se aprecia una superficie policristalina y relativamente homogénea. Sobre esta sobresalen granos característicos del método por baño químico [27]. A medida que aumenta la ampliación se puede observar que además de los grandes granos que forman la película sobre estos claramente se observa un crecimiento diferente e igual al observado en las películas de CdS depositadas sobre vidrio. Es decir, la capa depositada presenta la morfología de semillas de trigo y cubre prácticamente toda la película de Sb_2S_3 , lo cual indica que el procedimiento para replicar el depósito fue correcto. Así, se puede concluir que el depósito de CdS se puede utilizar como película interfacial (buffer en la jerga de la tecnología de celdas solares) entre el Sb_2S_3 y la película del óxido semiconductor transparente, previniendo la presencia de cortocircuitos y la recombinación de portadores de carga [39] debidas a la diferencia en el ancho de brechas de energía prohibida [40]. Sin embargo, considerando que, durante la realización de la heterounión, la capa de CdS creció sobre un material cristalino, este sustrato influyó para que tanto la morfología como el tamaño cambiaran drásticamente respecto a las películas semiconductoras por separado.

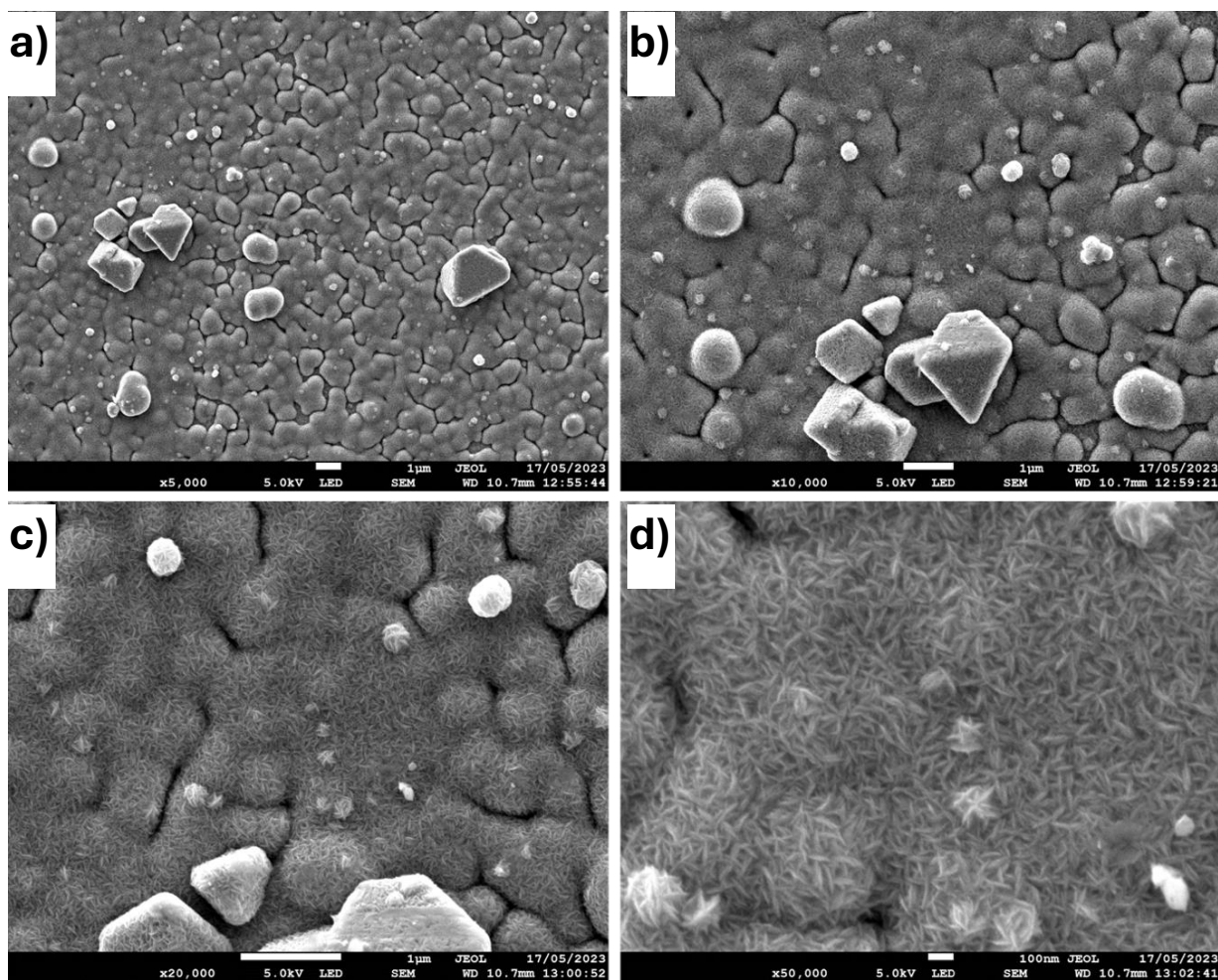


Figura 3.17. Imágenes a diferentes ampliaciones de la heterounión CdS/Sb₂S₃ /A.I. 430 (TTA), a) 5K, b) 10K, c) 20K y d) 50 K ampliaciones.

Este cambio puede ser promovido por la cristalinidad del material sustrato, así como el ambiente y condiciones del depósito por baño químico para el CdS, las cuales son en medio ácido y a temperaturas mayores a las efectuadas para el baño químico del Sb₂S₃. Estas diferencias y la posibilidad de que haya existido adsorción de azufre en el Sb₂S₃ procedente del baño químico del CdS.

El análisis del tamaño de grano se realiza sobre la heteroestructura semiconductor por lo que, en principio, el tamaño de bloques (puesto que no es posible observar los granos de Sb₂S₃) sobre los que crece el CdS y su distribución para la película semiconductor de dos capas y tratada térmicamente en vacío. La distribución de dichos bloques tiene una forma de

tipo gaussiana con una marcada tendencia a una forma lorentziana, dado el ancho de esta. El tamaño promedio se ubica cerca de 1 μm (figura 3.18)

Finalmente, para la película de CdS que compone la heterounión, el tamaño de grano que se aprecia es de 150 nm aunque la forma cambió de una forma cuasi esférica a una forma tipo hojuela, este cambio sin embargo, no afecta la medición del tamaño aunque en parte es de menor tamaño dado el perfil de la hojuela (figura 3.19).

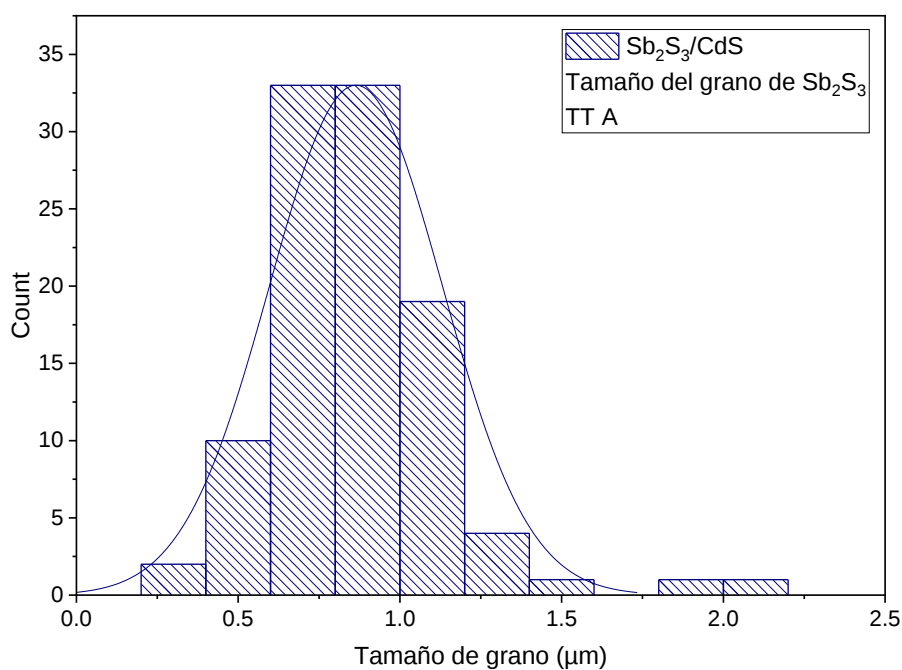


Figura 3.18. Tamaño de “grano” para la muestra de Sb_2S_3 que compone a la heterounión semiconductor.

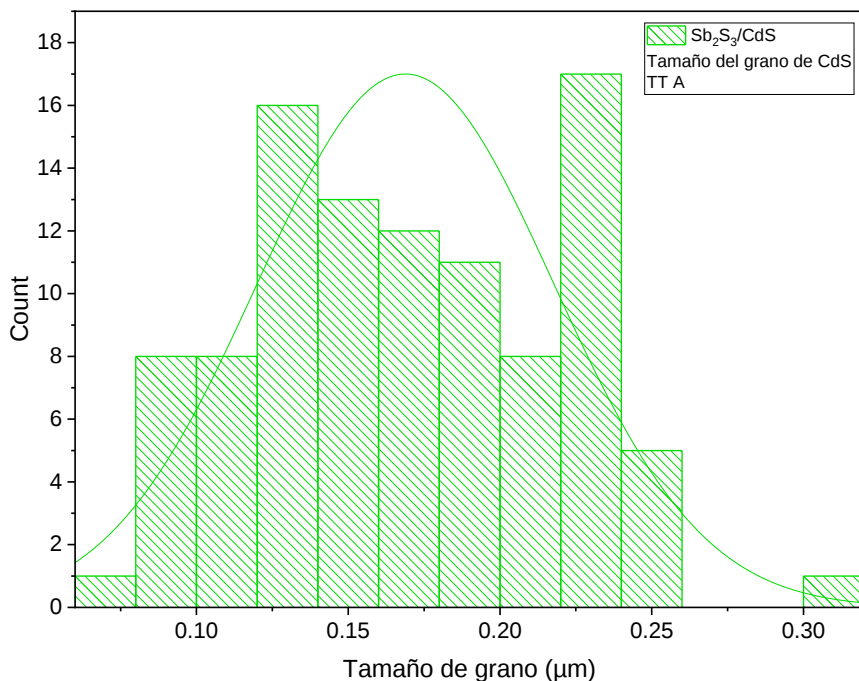


Figura 3.19. Tamaño de grano para la muestra de CdS que compone a la heterounión semiconductor.

En la figura 3.20 se muestra la imagen SEM para la heterounión CdS/ Sb₂S₃ /A.I. 430 correspondiente a la muestra TTB, la cual se caracteriza por que solo se aplicó un tratamiento térmico a 300°C por 5 minutos. Es decir, se depositó directamente el CdS sobre la película amorfa de Sb₂S₃. En general, la morfología observada coincide con la de la muestra TTA. Así, en la imagen a) se aprecia que la película está constituida de regiones relativamente uniformes, pero con grietas y sobre estas el típico crecimiento del CdS (granos con forma de col y aglomerados). Ambas características fueron observadas en las películas por separado y utilizadas como referencia de los depósitos. A ampliificaciones mayores, se observa que los granos de CdS están constituidos de más pequeños en forma de semillas de trigo. Las grietas pueden tener su origen en las diferencias de coeficientes de expansión térmicos de los diferentes materiales que conforman la heterounión. Tomando los valores teóricos, estos son: Para el CdS, $2.3 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ [98], para el Sb₂S₃, $13 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [101] y finalmente para el acero inoxidable, $3.26 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ [59]. Estas imágenes confirman que la metodología para observar la reproducibilidad de los crecimientos fue correcta.

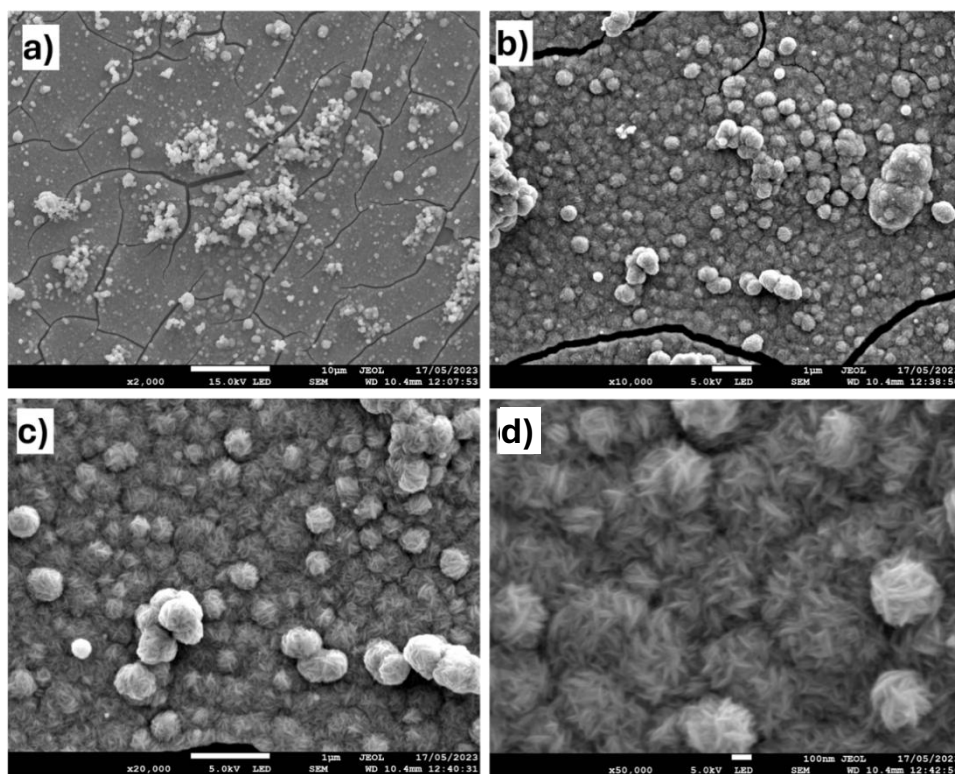


Figura 3.20. Imágenes de la heterounión CdS/Sb₂S₃ /A.I. 430 (TTB) con tratamiento térmico único de 300°C por 5 minutos, a) 2K, b) 10K, c) 20K y 50 K ampliificaciones.

Al realizar las comparaciones entre las muestras TTA y TTB se elige llevar a cabo el procedimiento empleado en la muestra TTA en la elaboración del dispositivo, ya que es la película que muestra mejores características. Es decir, una baja cantidad de fracturas, relativamente homogénea y prácticamente sin huecos.

A manera de conclusión puede decirse que se determinó que el mejor procedimiento para obtener la heterounión es depositar Sb₂S₃ sobre el acero inoxidable, seguido del tratamiento térmico a 300°C por 5 minutos y posteriormente depositar la película de CdS.

3.4 Caracterización composicional de las películas de Sb_2S_3 y CdS

En la figura 3.22 se muestra el espectro EDS del AI 430, en este se pueden apreciar los picos correspondientes a los elementos que forman al material, es decir, Carbono, Hierro, Cromo y Si. Estos elementos, están de acuerdo con la ficha de características del sustrato analizado (Tabla 1.2).

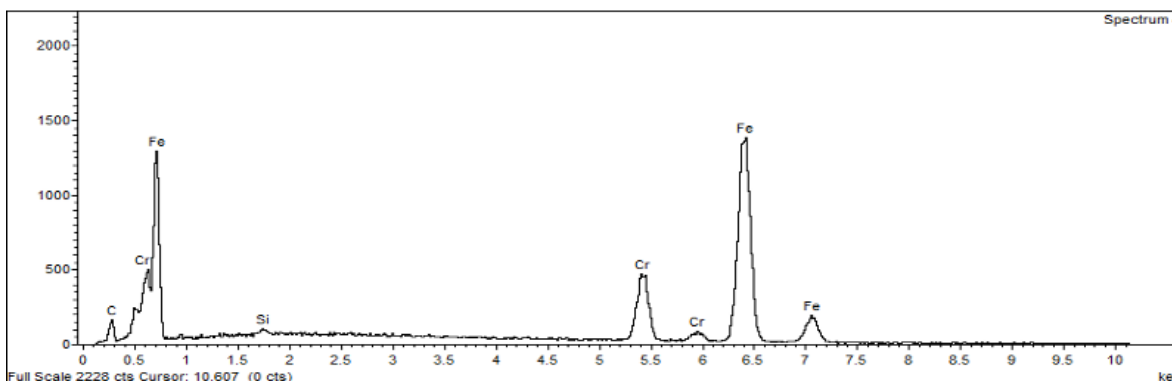


Figura 3.22. Espectro de composición elemental de acero inoxidable 430 obtenido por EDS sin depósito.

En la figura 3.23. se muestra el espectro EDS de la película de Sb_2S_3 con 1 capa depositada en acero inoxidable y tratada térmicamente a 300°C en ambiente. En este espectro se muestran los picos correspondientes a los elementos S y Sb, los cuales constituyen a la película y otros como el C y el O cuyo origen es la cinta de descarga y el oxígeno incorporado del ambiente, respectivamente. Las transiciones correspondientes al azufre se ubican a 2.3 y 2.4 keV correspondientes a las líneas de transición $K\alpha_1$ y $K\beta_1$, mientras que las correspondientes al antimonio se ubican a 3.5, 3.6, 3.8, 4.1 y 4.3 keV las cuales corresponden a las líneas de transición L_{α_2} , L_{α_1} , L_{β_1} , L_{β_2} y L_{γ_1} . Estos resultados comprueban la incorporación de oxígeno en las películas, lo cual corrobora los resultados encontrados en los análisis de espectroscopia Raman y difracción de rayos X.

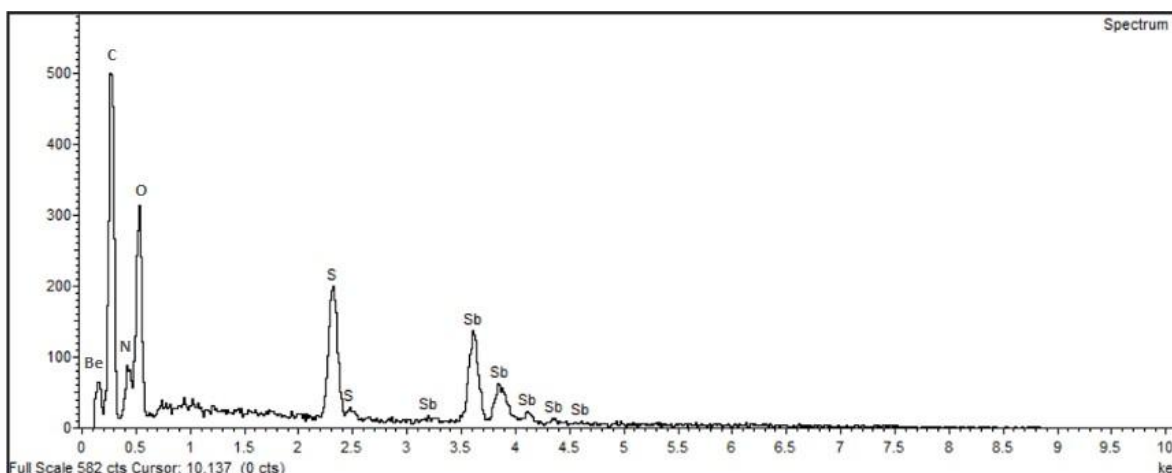


Figura 3.23 Espectro de EDS correspondiente a la película de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{A.I. 430}$ tratada térmicamente a 300°C por 5 minutos a presión ambiental.

En la tabla 3.6 se presentan los valores de la cuantificación en porcentaje atómico y en peso para el S y Sb que componen la muestra de Sb_2S_3 , como puede observarse esta no cumple con la condición de la razón atómica para material estequiométrico ($\text{S}/\text{Sb}=1.50$). De acuerdo con la tabla la película presenta deficiencia de azufre lo cual favorece la incorporación de oxígeno en la muestra.

Tabla 3.6. Resultados de la caracterización elemental para la película de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{A.I. 430}$ tratada térmicamente a 300°C por 5 minutos en presión ambiental.

Elemento	Porcentaje en peso	Porcentaje atómico
	PROMEDIO	PROMEDIO
	(%)	(%)
Sb	19.56	48.05
S	80.41	51.95

En la figura 3.24 se muestra los espectros de EDS de las películas de CdS/vidrio a tiempos de tratamiento de 60, 90 y 120 minutos. Ahí se observan las líneas asociadas el S y Cd y las que tienen su origen en el sustrato tales como el Si y O, entre otras. En la tabla 3.7, se dan los valores en porcentaje atómico de los elementos que constituyen a cada película. Como se puede ver, todas las películas presentan deficiencia de azufre por lo que están fuera de la estequiometría. Sin embargo, el tiempo de tratamiento prácticamente no tiene influencia sobre este parámetro. Finalmente, estos resultados indican que el tratamiento térmico al CdS

por 120 minutos es más uniforme, por lo tanto, puede utilizarse para construir la bicapa de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{A.I. 430}$, y así obtener la heterounión.

Tabla 3.7. Porcentajes atómicos de las películas de CdS tratadas térmicamente a 75° C durante 60, 90 y 120 minutos.

% Atómico	CdS Promedio		
	60 min	90 min	120 min
S	46.73	45.08	46.41
Cd	53.26	54.91	53.58

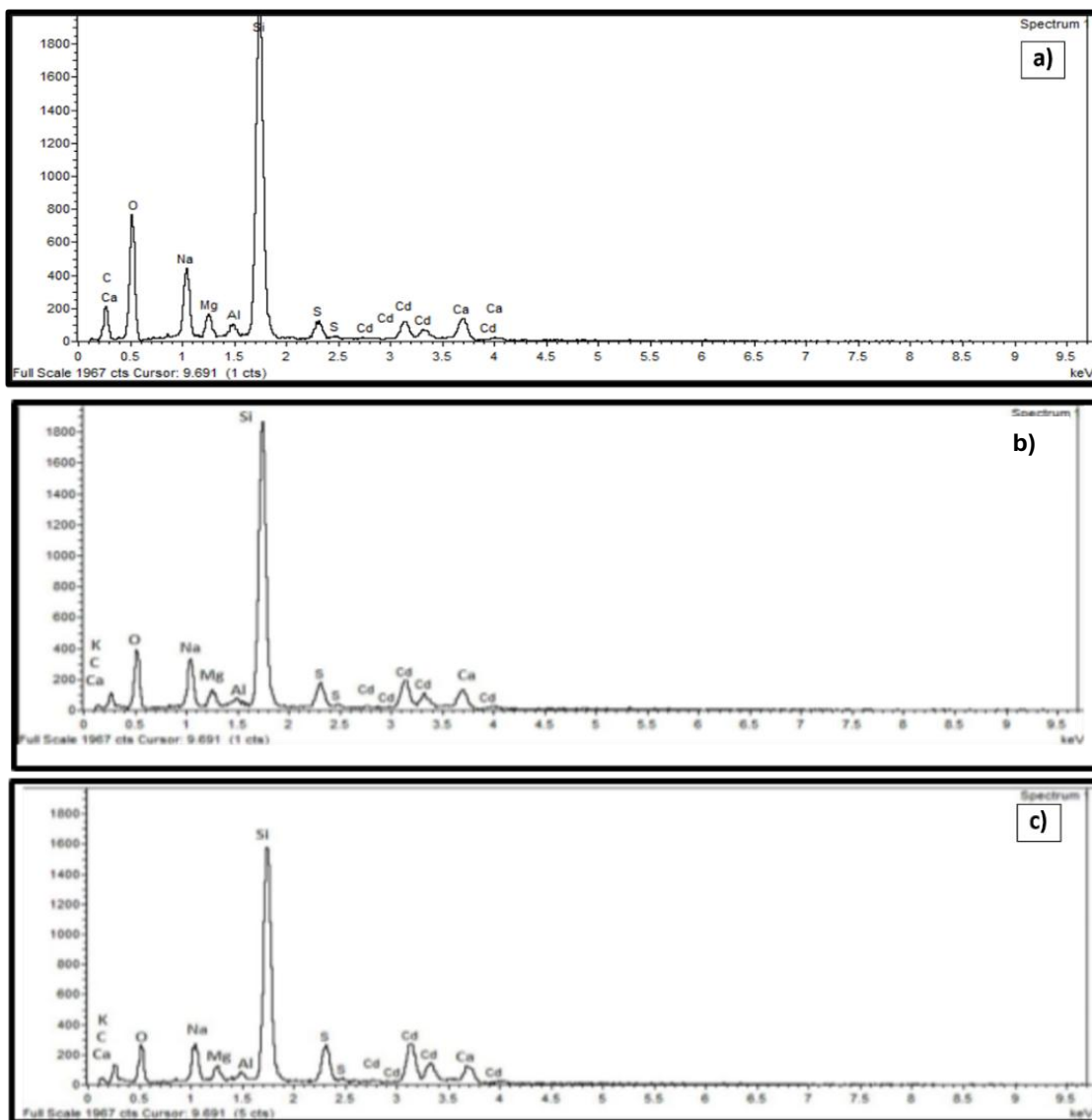


Figura 3.24 Espectros de EDS de las películas de CdS/Vidrio tratadas térmicamente a 75 °C durante a) 60, b) 90, c) 120 minutos.

Para explorar cualitativamente la distribución atómica de las muestras, se realizó un mapeo de rayos X de la película TTA. Este análisis se realizó en una región con fracturas y zonas que aparentemente son libres de los materiales, esto para verificar si lo observado es correcto o existe el depósito de los elementos. Las imágenes muestran la distribución de los elementos Sb (a), Cd (b), S (c) y O (d) presentes y su distribución es relativamente homogénea con algunas zonas oscuras. Un análisis con más detalle (amplificaciones mayores) muestra que existen átomos de Sb, S y Cd en la zona oscura (triangular) y no en la forma irregular (Figura 3.25).

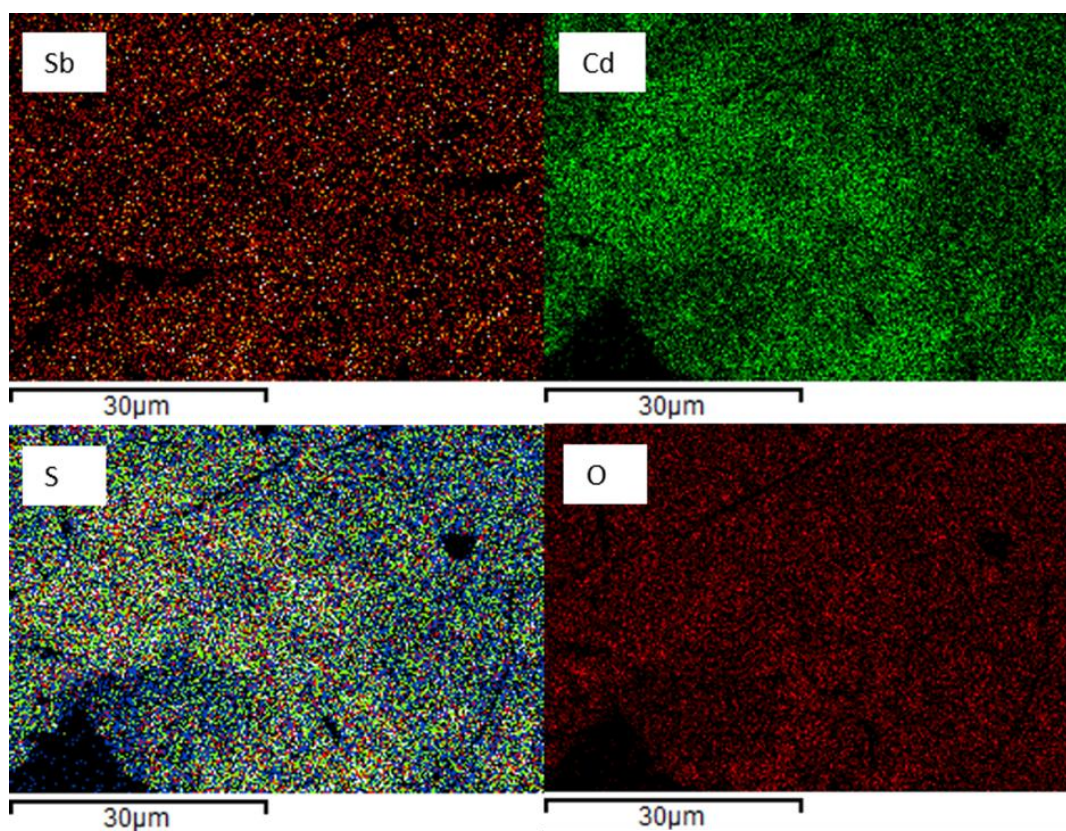


Figura 3.25. Imagen de mapeo elemental correspondiente a la heterounión CdS/Sb₂S₃/A.I. 430 de la muestra TTA con tratamiento térmico a la capa de Sb₂S₃ a 300°C por 5 minutos y un tratamiento final a la capa de CdS de 70°C por 120 minutos.

CAPÍTULO 4. DESEMPEÑO DE LA CELDA SOLAR

A.I./ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CdS}/\text{ITO}/\text{Ag}$

En el presente apartado se muestran los resultados de las caracterizaciones eléctricas mediante curvas de corriente contra voltaje llevadas a cabo en las estructuras desarrolladas. Las mediciones se llevaron a cabo en un rango de -1 a 1 volt en condición de oscuridad, así como en condiciones de iluminación, mediante una pequeña unidad de medición de 4 cuadrantes alimentada por USB, basada en el diseño de libre acceso “ μSMU ” disponible en <https://certification.oshwa.org/sa000002.html>, calibrado a través de un equipo de medición estándar marca keithley 2400.

También se realiza el análisis de los resultados obtenidos, considerando el desempeño de la mejor heteroestructura tipo celda solar. Se presenta, para este propósito, una hipótesis sobre el crecimiento cristalino tanto del Sb_2S_3 como del CdS y como esta interacción entre los planos de crecimiento produce defectos que generan niveles de energía causados por la diferencia de los parámetros de red. Los cuales crean campos eléctricos locales que generan trampas o centros de dispersión. También se presenta la discusión de las propiedades morfológicas entre los materiales y por último la correlación entre ellas.

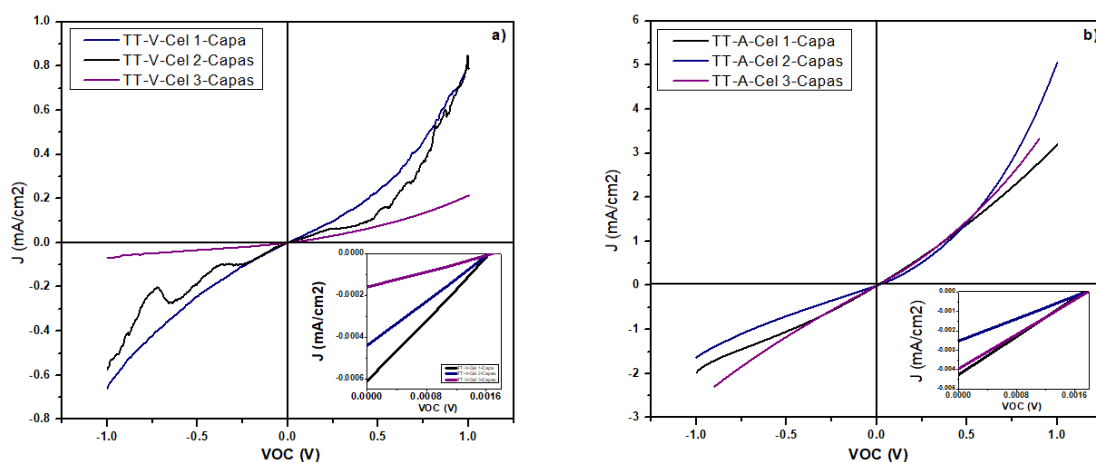


Figura 4.1. Caracterización eléctrica de las celdas solares bajo iluminación a) realizadas en vacío y b) a presión atmosférica

En la figura 4.1 se muestran las curvas I-V, bajo iluminación, de las celdas realizadas a diferentes condiciones de tratamiento térmico para la capa de Sb_2S_3 , es decir, con tratamiento en vacío parcial o a presión atmosférica. A partir de estas curvas se determinó, que el mejor

dispositivo, en base a la eficiencia de conversión, es la celda de dos capas bajo tratamiento parcial de vacío a 7.8 m Torr, por lo que en la siguiente sección solo se hará mención de este dispositivo a detalle.

4.1 Formación de la celda A.I./ Sb₂S₃/CdS /ITO/Ag

En la imagen 4.2 se muestran las curvas IV para la celda solar con mejor desempeño lograda en esta investigación. En la imagen a) se muestra la heterounión metal semiconductor (Acero inoxidable 430/Sb₂S₃), la cual muestra un comportamiento óhmico en la región de -0.2 a 0.2 volts, lo cual es conveniente para el desarrollo de un dispositivo de conversión fotovoltaico. Esta región es la de mayor interés ya que es aquí donde opera una celda solar. En la imagen b) se muestra el comportamiento eléctrico de la heterounión CdS/ Sb₂S₃, el cual es típico de una unión rectificante. Aquí se observa que el voltaje de operación en la región óhmica es de 0.77 volts para una polarización directa, con una densidad de corriente de operación de cerca a 0.02 mA/cm², con un voltaje máximo de 1 volt y una densidad de corriente máxima de 0.11 mA/cm². El voltaje máximo en polarización inversa, antes de empezar a conducir es de -0.4 volts. Con estos datos, aunados a la pendiente de la curva IV se obtuvo un parámetro de idealidad de 9.89, una corriente de saturación de 1.40 E-7 amperes, así como una resistencia interna de 9.7 kΩ, aunque estos parámetros distan de ser valores óptimos para un dispositivo, demuestran que es posible obtener un diodo con la configuración y materiales empleados. En la imagen c) se aprecia la curva IV para la heterounión Ag/ITO/CdS/ Sb₂S₃/A.I. 430 en condiciones de oscuridad. Los parámetros eléctricos para este dispositivo cambian respecto al mismo sin la capa de ITO, ahora con un voltaje de operación de 0.29 volts, 0.09 volts más que la misma estructura sin ITO, una corriente de operación para este voltaje de 0.002 mA/cm². Los valores máximos de operación están a 0.8 volts con 0.20 mA/cm². Por otro lado, el parámetro de idealidad cambió a 13.43 con una corriente de saturación de 21E-5 Amperes y una resistencia de 2.41 kΩ, lo cual es indicativo que el dispositivo sufrió de modificaciones internas que alteraron su desempeño, quizás debido al proceso de depósito del ITO. Por último, se muestra la curva de IV en iluminación para este dispositivo, la cual muestra efecto fotovoltaico y parámetros de celda, aunque con un muy pobre desempeño. El voltaje de circuito abierto exhibe un valor de 0.206 volts, una densidad de corriente de circuito abierto de 0.026 mA/cm² y un factor de forma de 0.353 con una eficiencia de

conversión de 0.002%. Estos valores indican que existe un campo eléctrico interconstruido efectivo, sin embargo, la corriente fotogenerada se ve disminuida dramáticamente por efectos de recombinación y/o dispersión de portadores de carga al interior de la heterounión.

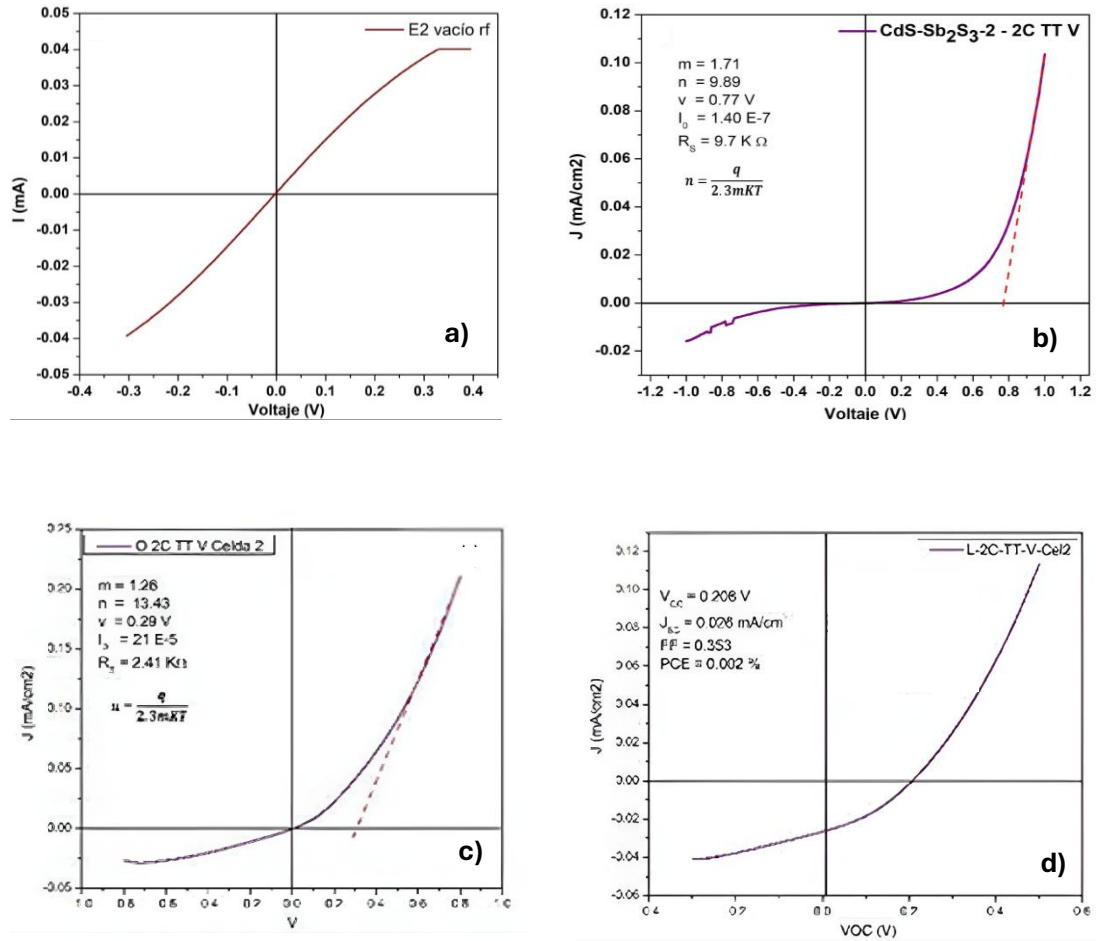


Figura 4.2. Caracterización eléctrica de a) Sb₂S₃ /A.I. 430, b) CdS/Sb₂S₃ /A.I. 430 con tratamiento a presión de 7.8 mTorr, c) ITO/CdS/Sb₂S₃ /A.I. 430 en oscuridad y d) ITO/CdS/Sb₂S₃ /A.I. 430 en iluminación

4.2 Efectos de la interfaz Sb₂S₃/CdS

Los resultados previamente mostrados son pobres en cuanto a eficiencia, en gran medida a la baja corriente del dispositivo. La baja corriente puede deberse a varios factores entre los cuales está la recombinación de portadores. Tales efectos se catalogan como: recombinación en el bulbo, recombinación en la interfaz y recombinación favorecidas por el efecto túnel [102]. La recombinación en la interfaz de la heterounión puede afectar significativamente al

rendimiento del dispositivo [102]. El efecto inmediato que se manifiesta en la interfaz y que disminuye la corriente fotogenerada es el tiempo de vida de los portadores. El tiempo de vida de los portadores de carga en la interfase $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CdS}$, se calcula como:

$$\tau_S = \frac{w}{2S} \quad \text{Ec 4.1}$$

donde

w representa el espesor cristalino.

S es la velocidad de recombinación superficial

Para la interfaz $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CdS}$, podemos describir la velocidad de recombinación superficial S como:

$$S = (V_{th}\sigma_{n(p)}D_i) \quad \text{Ec 4.2}$$

Donde

V_{th} es el voltaje térmico definido ($K_B T/e$)

$\sigma_{n(p)}$ es las secciones transversales de captura de las trampas

D_i es la densidad de estados en la interfaz

Un aspecto importante para que aparezcan recombinaciones en la interfaz es la presencia de defectos estructurales los cuales generan centros de recombinación y trampas profundas [62]. Entre los defectos que generan tales situaciones están los defectos de apilamiento y gemelos de crecimiento. Los cuales se generan durante el crecimiento de un material cristalino sobre otro con diferente parámetro de red.

Los defectos de apilamiento se producen cuando la secuencia normal de superposición de capas atómicas se interrumpe [73]. Por otro lado, los gemelos de crecimiento se generan cuando dos partes del cristal, simétricamente relacionadas entre sí por las operaciones de simetría, crecen simultáneamente. En todo caso, un factor crítico en el crecimiento de los cristales, para que aparezcan tales defectos, es el acoplamiento de los cristales. Para que exista un acoplamiento entre dos cristales, es necesario que los parámetros de red se acoplen adecuadamente. La relación entre los parámetros de red de un sustrato y un material a crecer

se conoce como factor de acoplamiento. Se utiliza para evaluar la compatibilidad y la coherencia entre dos materiales cristalinos.

Definición de factor de acoplamiento de red

El factor de acoplamiento de red cristalina (γ) se define como la relación entre la distancia de separación atómica en los planos atómicos paralelos en una red cristalina y los del sustrato.

El factor de acoplamiento de red cristalina se calcula utilizando la siguiente fórmula [69]:

$$\gamma = \frac{a}{b} \quad \text{Ec 4.3}$$

Donde:

γ es el factor de acoplamiento entre los planos cristalinos del sustrato y del material crecido

a es la separación entre los átomos o iones de una la línea en el plano interfacial depositado paralelo a un plano del sustrato

b es la separación entre los átomos o iones de la línea en el plano del sustrato

Tipos de acoplamiento:

Hay tres tipos de acoplamiento de red cristalina [97]:

1. Acoplamiento coherente ($\gamma = 1$): Las dos redes cristalinas tienen la misma distancia entre planos atómicos.
2. Acoplamiento semi-coherente ($0 < \gamma < 1$): Las dos redes cristalinas tienen distancias entre planos atómicos diferentes, pero aún mantienen una relación de coherencia.
3. Acoplamiento incoherente ($\gamma = 0$): Las dos redes cristalinas no tienen relación de coherencia.

En la figura 4.3 se puede apreciar los diferentes tipos de acoplamiento de red cristalina respecto al crecimiento, sobre lo cual se pueden catalogar los diferentes valores de este parámetro para cada tipo de crecimiento.

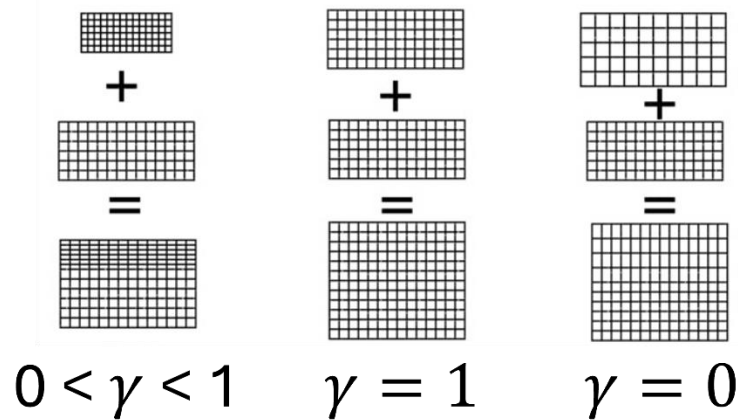


Figura 4.3. Relación del crecimiento de una heterounión respecto al factor de acoplamiento.

Por otro lado, existe otra forma de considerar la calidad cristalina de la unión de dos semiconductores con crecimiento prácticamente sin defectos en la interfase (crecimiento epitaxial). En este caso la relación para el factor de acoplamiento está dada por:

$$\gamma = \frac{(b-a)}{b} \times 100 \% \quad \text{Ec 4.4}$$

Para este tipo de crecimiento, la condición es que γ sea $\leq 15 \%$.

[102]. Considerando esto, se analiza el crecimiento del CdS sobre el Sb_2S_3 desde la perspectiva de interacción entre los planos cristalinos principales, es decir el plano (020) del Sb_2S_3 y el plano (100) del CdS. Para lo cual, mediante el software VESTA, se obtuvieron imágenes de la estructura cristalina de cada material considerando únicamente sus celdas unitarias, y se calcularon los parámetros para cada plano, con el propósito de conocer el m y poder predecir aproximadamente la densidad superficial de estados.

Interfaz entre los planos (100)/(020)

Para analizar la interfase, se muestran, en la figura 4.4 las estructuras cristalinas correspondientes al Sb_2S_3 . En esta imagen se muestra en azul el plano cristalino (020), el cual corresponde al pico de difracción de mayor intensidad. Este plano se muestra en múltiples vistas y con las dimensiones respectivas.

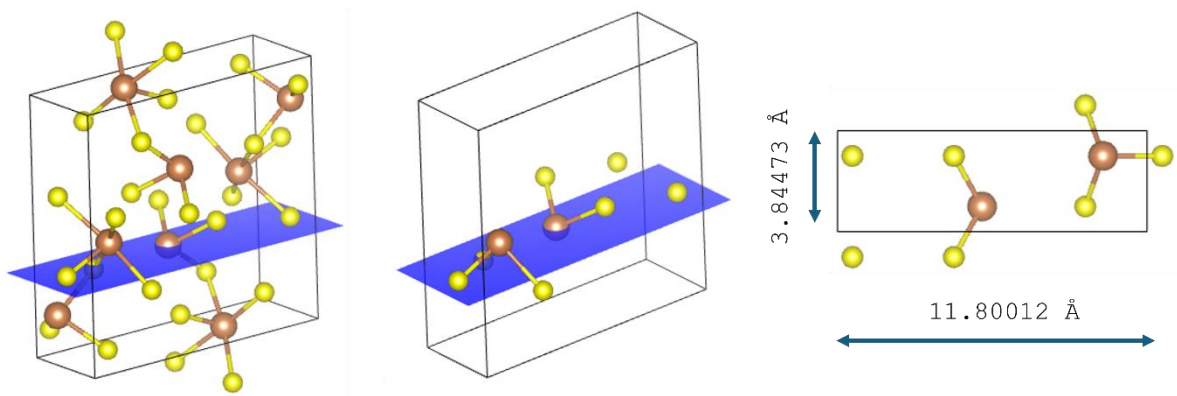


Figura 4.4. Celda unitaria del Sb_2S_3 remarcando el plano cristalino (020) así como una vista de desde arriba.

Como se observa en la imagen, las dimensiones de este plano corresponden a los parámetros de red b y c respectivamente. Por otro lado, las imágenes correspondientes al plano (100) del CdS se muestra en la figura 4.5; donde de igual forma se presenta las dimensiones del plano cristalino, obtenidas mediante trigonometría y verificadas en VESTA. En este caso las dimensiones del plano coinciden con los parámetros de red de la celda unitaria del CdS.

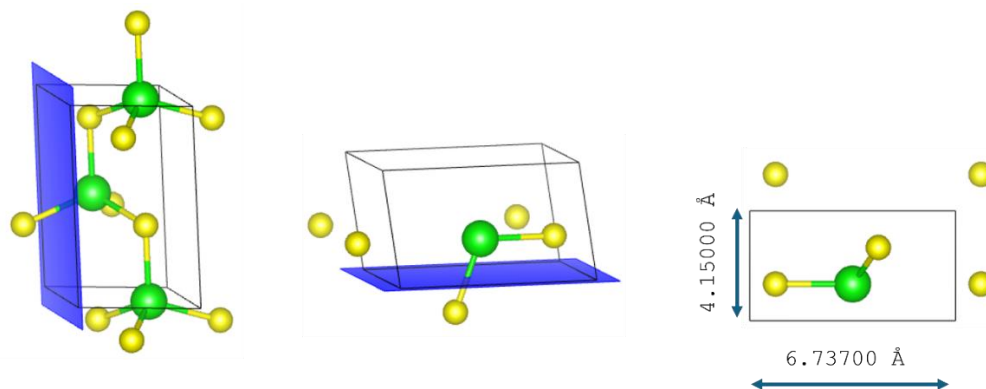


Figura 4.5 Celda unitaria del CdS remarcando el plano cristalino (100) así como una vista desde arriba.

Realizando una superposición de los planos cristalinos del Sb_2S_3 y del CdS se observa una diferencia entre los “parámetros de red” de alrededor de 50 % y de 22 % con respecto a los ejes a y b . Este acople de red excede el criterio del mínimo ajuste de 15%, para que no se generen defectos en la interfase [47, 48, 76, 98, 99]. Los resultados de estos cálculos se muestran en la tabla 4.2. Por otro lado, en la figura 4.6. se observa el desajuste de red desde una vista de planta de los planos cristalinos antes mencionados, la superposición de los átomos de Sb, Cd y S pueden generar perturbaciones en las bandas de energía [103] dada la

superposición de los niveles de energía entre los átomos involucrados [104]. Estas perturbaciones pueden tener su origen en la interacción de los átomos de azufre del CdS sobre los átomos de antimonio del Sb_2S_3 .

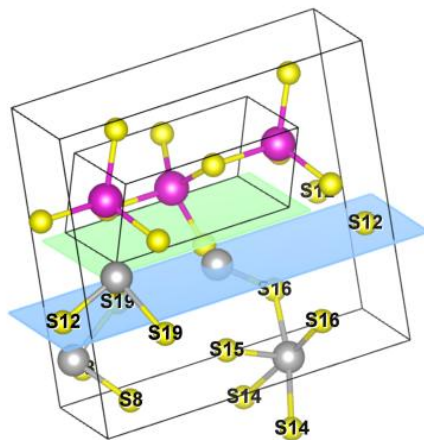


Figura 4.6 Superposición de los planos cristalinos (100) y (020) del CdS crecido sobre el Sb_2S_3 .

En la tabla 4.2 se muestran los parámetros de cada plano y el promedio entre ellos con la finalidad de modelar la interfaz como un cristal bidimensional. Este modelo nos proporciona una idea simple de los problemas de conducción eléctrica en la frontera de los dos cristales, bajo la influencia de estados energéticos locales, que podrían generar dispersión de portadores de carga o convertirse en estados trampa [52].

Tabla 4.2 Acople de red entre el CdS y Sb_2S_3 para la interfase entre los planos cristalinos (100) y (020)

	(100)/(020)			
	a	b	Δ	m (%)
Sb_2S_3	11.80012	3.84473	5.90525	50.04
CdS	5.89487	4.98484	1.14011	22.87
Promedio	8.8475	4.41479		

Con el propósito de observar la variación de los estados energéticos que se producen causados por las diferencias entre los parámetros de red de cada material, a manera de análisis cualitativo, se realizó un modelo simple del diagrama de densidad de estados local de la interfase entre los planos cristalinos.

Entonces, se consideró el modelo de enlace fuerte para dos dimensiones, considerando la interfase como un cristal bidimensional. El modelo de enlace fuerte nos proporciona una primera aproximación a las variaciones producidas por los desajustes de red [81]. Este modelo se expresa mediante la siguiente ecuación [81]:

$$E_{(K_a K_b)} = \epsilon_s + 2\gamma(a) \cos(ka) + 2\gamma(b) \cos(kb) \quad \text{Ec 4.5}$$

Donde

$E_{(K_x K_y)}$ corresponde a la energía del cristal respecto al vector de onda k

ϵ_s es a la energía de los átomos del cristal

γ modula el ancho de la banda de energía

a y b son los parámetros de red, para este caso los parámetros del cristal bidimensional.

Como el ejercicio es cualitativo y no una descripción formal, los parámetros ϵ_s y γ se supondrán igual a la unidad. En la figura 4.7 se muestra la densidad de estados de energía respecto al parámetro a de los planos (020) del Sb_2S_3 , (100) del CdS , y del pseudo cristal bidimensional. Además, se señalan los límites de la primera zona de Brillouin para cada compuesto con las líneas verticales discontinuas. Se puede apreciar que las diferencias entre los estados de energía para cada material cambian en relación directa a los parámetros de red, por lo que entre mayor diferencia exista, mayor será la diferencia en la dispersión de energía entre estos materiales. En otras palabras, las diferencias que existan entre los parámetros de red producirán estados de energía intermedios que afectarán la interfase de los materiales. La figura muestra que la densidad de estados para el Sb_2S_3 , tiene un ancho de banda menor que la del CdS , y el modelo presenta una densidad de estados con menor anchura media que el CdS pero mayor que para el Sb_2S_3 . Este comportamiento es similar para la intensidad respectiva.

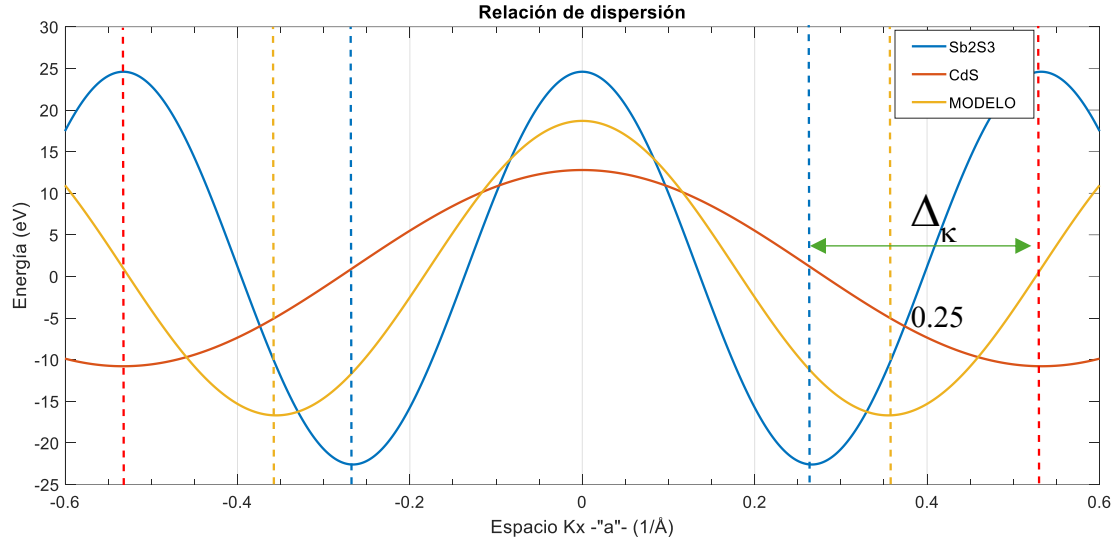


Figura 4.7 Comparación de la densidad de estados local sobre el parámetro de red **a** para el Sb_2S_3 (020), el CdS (100) y el pseudo cristal bidimensional. Las líneas perpendiculares limitan la primera de Brillouin para cada material.

Por otro lado, respecto al parámetro de red **b**, en la figura 4.8, se presenta la dispersión de estados de energía correspondiente a los planos (020) del Sb_2S_3 , (100) del CdS y del modelo propuesto. A diferencia de los estados de energía en el parámetro **a** existe una menor dispersión de energía, con curvas muy cercanas con algunas variaciones menores en intensidad, esto es debido a que los parámetros de red en este eje son más cercanos (3.84473 Å para el Sb_2S_3 y 4.41479 Å para el CdS). Además, se observa que la diferencia entre los límites de las zonas de Brillouin respectivas se reduce, pasando de 0.25 a 0.20. Entonces considerando los resultados, se puede decir que a medida que la diferencia entre los parámetros de red de cada material se reduce, la densidad de estados de ambos materiales coincidiría, generandose así un crecimiento libre de defectos (epitaxial). Así, las diferencias en la densidad de estados de energía, en la interfaz, limitarían el tiempo de vida de los portadores al incrementar la velocidad de recombinación, impactando de esta manera, en el desempeño del dispositivo. Por lo tanto, la orientación cristalina de los semiconductores que forman la heterounión es crucial en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos.

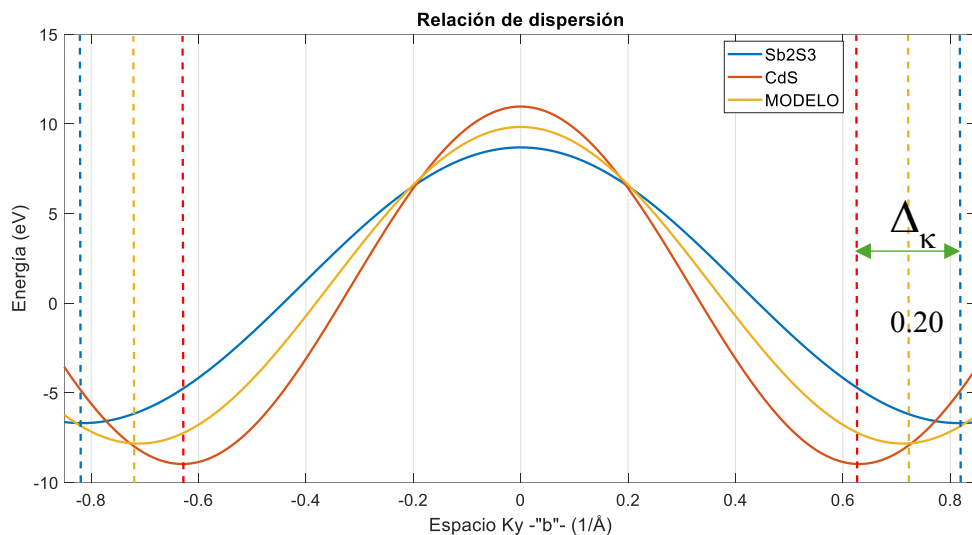


Figura 4.8 Comparación de la densidad de estados local sobre el parámetro b para el Sb₂S₃, para el CdS y finalmente para un pseudo cristal bidimensional formado por el plano cristalino (100) del CdS respecto al plano cristalino (020) del Sb₂S₃.

4.3 Efectos morfológicos en la heterounión Sb₂S₃/CdS

Sobre este punto, es necesario mencionar que debido al tiempo de depósito del CdS (15 min), los granos que forman la película fueron de 150 nm de diámetro en promedio, los cuales cubren en promedio una apreciable cantidad de los granos del Sb₂S₃. (12 nm de diámetro). Así, el depósito del CdS cubrirá las fronteras de los granos del Sb₂S₃, provocando una zona de dispersión adicional. Este problema, se puede resolver reduciendo el tiempo de depósito hasta alcanzar granos de CdS con las dimensiones promedio del Sb₂S₃.

Se requiere un mayor análisis para determinar con precisión la cinética de las reacciones que se lleva a cabo en los depósitos para cada material, lo cual se encuentra fuera del alcance de este trabajo de tesis, por lo que se requiere que esto se realice en un trabajo a futuro.

CONCLUSIONES

A partir de los análisis realizados se puede observar que las propiedades estructurales y morfológicas pueden ser factores clave para explicar el rendimiento de la heterounión semiconductor. En este trabajo se exponen los factores físicos que han sido señalados como críticos para el desempeño de una celda solar. Además de estos factores se deben considerar los defectos puntuales, los cuales pueden ser promovidos por la interacción de las soluciones de baño químico. Considerando todos los datos obtenidos de las caracterizaciones realizadas, se concluye que:

- ✓ Las películas de Sb_2S_3 depositadas sobre acero inoxidable muestran una estructura ortorrómbica con tamaños de cristal de alrededor de 12 nm.
- ✓ En las películas de Sb_2S_3 obtenidas mediante depósitos secuenciales se observó un aumento en la intensidad del plano cristalino (020) con el incremento del número de capas.
- ✓ La brecha de energía prohibida muestra un valor de 2.36 eV para la muestra amorfa mientras que es de 1.71 eV para las películas cristalinas, estos resultados concuerdan con los que se han obtenido sobre otros sustratos.
- ✓ La superficie de las películas mostró una mejora en cuanto a la homogeneidad con el incremento del número de capas y se observó que con tres capas de Sb_2S_3 no afecta el incremento de las fases de óxidos.
- ✓ Se obtuvo el efecto fotovoltaico, sin embargo, los defectos presentes en la heterounión afectan el desempeño de esta estructura.
- ✓ Se demostró que es posible realizar una estructura de celda solar tipo sustrato con la configuración A.I./ Sb_2S_3 /CdS/ITO-Ag mediante baño químico y erosión catódica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Nowotny et al., "Towards global sustainability: Education on environmentally clean energy technologies," Jan. 01, 2018, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.rser.2017.06.060.
- [2] A. R. Garcia-Angelmo, R. Romano-Trujillo, J. Campos-Álvarez, O. Gomez-Daza, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, "Thin film solar cell of SnS absorber with cubic crystalline structure," *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 212, no. 10, pp. 2332–2340, Oct. 2015, doi: 10.1002/pssa.201532405.
- [3] R. Kondrotas, C. Chen, and J. Tang, "Sb₂S₃ Solar Cells," May 16, 2018, Cell Press. doi: 10.1016/j.joule.2018.04.003.
- [4] U. A. Shah, S. Chen, G. M. G. Khalaf, Z. Jin, and H. Song, "Wide Bandgap Sb₂S₃ Solar Cells," Jul. 01, 2021, John Wiley and Sons Inc. doi: 10.1002/adfm.202100265.
- [5] R. G. Sotelo Marquina, T. G. Sanchez, N. R. Mathews, and X. Mathew, "Vacuum coated Sb₂S₃ thin films: Thermal treatment and the evolution of its physical properties," *Mater Res Bull*, vol. 90, pp. 285–294, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.materresbull.2017.03.013.
- [6] Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. Garcia, and P. K. Nair, "Chemically Deposited Sb₂S₃ and Sb₂S₃-CuS Thin Films."
- [7] Madelung, Otfred. "Semiconductors: Data Handbook." 3rd edition. Germany. ISBN 978-3-642-62332-5. DOI 10.1007/978-3-642-18865-7
- [8] C. Lan et al., "Microstructural and Optical Properties of Sb₂S₃ Film Thermally Evaporated from Antimony Pentasulfide and Efficient Planar Solar Cells," Jun. 01, 2018, Wiley-VCH Verlag. doi: 10.1002/pssr.201800025.
- [9] Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. Garcia, and P. K. Nair, "Chemically Deposited Sb₂S₃ and Thin Films." *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, No. 6, June 1998 T. DOI: 130.217.227.3.
- [10] O. Savadogo and K. C. Mandal, "Solar Energy Materials and Solar Cells Studies on new chemically deposited photoconducting antimony trisulphide thin films," 1992.
- [11] I. Grozdanov, "A simple and low-cost technique for electroless deposition of chalcogenide thin films," 1994. [Online]. Available: <http://iopscience.iop.org/0268-1242/9/6/013>
- [12] S. Yuan et al., "Efficient planar antimony sulfide thin film photovoltaics with large grain and preferential growth," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 157, pp. 887–893, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.07.050.
- [13] R. Tang et al., "N-Type Doping of Sb₂S₃ Light-Harvesting Films Enabling High-Efficiency Planar Heterojunction Solar Cells," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 36, pp. 30314–30321, Sep. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b08965.
- [14] Y. Zhang et al., "Phosphotungstic Acid Regulated Chemical Bath Deposition of Sb₂S₃ for High-Efficiency Planar Heterojunction Solar Cell," *Energy Technology*, vol. 6, no. 11, pp. 2126–2131, Nov. 2018, doi: 10.1002/ente.201800238.
- [15] K. Lv, C. Shi, Y. Yang, H. Fu, F. Guo, and Q. Wang, "The non-aqueous chemical bath deposition of Sb₂S₃ thin films using SbCl₃-thioacetamide complex solution in DMF and the photovoltaic

performance of the corresponding solar cells,” *Mater Lett*, vol. 256, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.126636.

[16] J. Han et al., “Alcohol Vapor Post-Annealing for Highly Efficient Sb₂S₃ Planar Heterojunction Solar Cells,” *Solar RRL*, vol. 3, no. 8, Aug. 2019, doi: 10.1002/solr.201900133.

[17] C. Jiang, R. Tang, X. Wang, H. Ju, G. Chen, and T. Chen, “Alkali Metals Doping for High-Performance Planar Heterojunction Sb₂S₃ Solar Cells,” *Solar RRL*, vol. 3, no. 1, Jan. 2019, doi: 10.1002/solr.201800272.

[18] O. Savadogo and K. C. Mandal, “Low Cost Schottky Barrier Solar Cells Fabricated on CdSe and Low Cost Schottky Barrier Solar Cells Fabricated on CdSe and Sb₂S₃ Films Chemically Deposited with Silicotungstic Acid Films Chemically Deposited with Silicotungstic Acid,” *J Electrochem Soc*, vol. 141, no. 10, pp. 2871–2877, 1994, [Online]. Available: https://scholarcommons.sc.edu/elct_facpub

[19] C. Gao et al., “In situ growth of Sb₂S₃ thin films by reactive sputtering on n-Si (100) substrates for top sub-cell of silicon based tandem solar cells,” *Mater Lett*, vol. 195, pp. 186–189, May 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2017.02.046.

[20] C. Gao et al., “Fabrication of Sb₂S₃ thin films by sputtering and post-annealing for solar cells,” *Ceram Int*, vol. 45, no. 3, pp. 3044–3051, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.155.

[21] M. Zhang et al., “Growth of single crystal Sb₂S₃ semiconductor pillars by sol-gel method,” *Materialia (Oxf)*, vol. 30, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.mtla.2023.101842.

[22] Y. Wang et al., “An In Situ Polymerization-Assisted Grain Growth Strategy for Efficient and Stable Sb₂S₃ Solar Cells,” *ACS Appl Energy Mater*, May 2024, doi: 10.1021/acsaem.4c00646.

[23] P. P. Boix, G. Larramona, A. Jacob, B. Delatouche, I. Mora-Seró, and J. Bisquert, “Hole transport and recombination in all-solid Sb₂S₃-sensitized TiO₂ solar cells using CuSCN as hole transporter,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 1, pp. 1579–1587, Jan. 2012, doi: 10.1021/jp210002c.

[24] H. Ning et al., “Enhancing the efficiency of Sb₂S₃ solar cells using dual-functional potassium doping,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 221, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.solmat.2020.110816.

[25] D. H. Kim et al., “Highly reproducible planar Sb₂S₃-sensitized solar cells based on atomic layer deposition,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 23, pp. 14549–14554, Dec. 2014, doi: 10.1039/c4nr04148h.

[26] M. Su et al., “Efficient SnO₂/CdS double electron transport layer for Sb₂S₃ film solar cell,” *J Alloys Compd*, vol. 882, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.160707.

[27] X. Wang, J. Li, W. Liu, S. Yang, C. Zhu, and T. Chen, “A fast chemical approach towards Sb₂S₃ film with a large grain size for high-performance planar heterojunction solar cells,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 10, pp. 3386–3390, Mar. 2017, doi: 10.1039/c7nr00154a.

[28] P. S. Pawar, R. Nandi, K. R. E. Neerugatti, J. Y. Cho, and J. Heo, “Hydrothermal growth of Sb₂S₃ thin films on molybdenum for solar cell applications: Effect of post-deposition annealing,” *J Alloys Compd*, vol. 898, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162891.

[29] E. Zimmermann et al., “Toward High-Efficiency Solution-Processed Planar Heterojunction Sb₂S₃ Solar Cells,” *Advanced Science*, vol. 2, no. 5, May 2015, doi: 10.1002/advs.201500059.

[30] C. Yuan, L. Zhang, W. Liu, and C. Zhu, “Rapid thermal process to fabricate Sb₂S₃ thin film for solar cell application,” *Solar Energy*, vol. 137, pp. 256–260, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.solener.2016.08.020.

- [31] T. Muto, G. Larramona, and G. Dennler, "Unexpected performances of flat Sb_2S_3 -based hybrid extremely thin absorber solar cells," *Applied Physics Express*, vol. 6, no. 7, Jul. 2013, doi: 10.7567/APEX.6.072301.
- [32] J. Escorcia-García, D. Becerra, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, "Heterojunction $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ solar cells using antimony sulfide thin films prepared by thermal evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 569, no. C, pp. 28–34, 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2014.08.024.
- [33] S. Salinas-Beltrán, J. R. Gaitán-Arevalo, and L. A. González, "Improvement of the photoelectrical properties of chemical bath-deposited Sb_2S_3 thin films with low copper doping," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 35, no. 7, Mar. 2024, doi: 10.1007/s10854-024-12256-6.
- [34] G. P. Smestad et al., "Reporting solar cell efficiencies in Solar Energy Materials and Solar Cells," *Apr.* 2008. doi: 10.1016/j.solmat.2008.01.003.
- [35] J. Escorcia-García, D. Becerra, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, "Heterojunction $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ solar cells using antimony sulfide thin films prepared by thermal evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 569, no. C, pp. 28–34, 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2014.08.024.
- [36] M. S. You, C. S. Lim, D. H. Kwon, J. H. Heo, S. H. Im, and K. J. Chae, "Oxide-free Sb_2S_3 sensitized solar cells fabricated by spin and heat-treatment of $\text{Sb(III)(thioacetamide)2Cl}_3$," *Org Electron*, vol. 21, pp. 155–159, 2015, doi: 10.1016/j.orgel.2015.02.015.
- [37] Y. Wang, S. Ji, and B. Shin, "Interface engineering of antimony selenide solar cells: a review on the optimization of energy band alignments," 2001. [Online]. Available: www.iop.org/Journals/jd
- [38] C. Ghosh and B. P. Varma, "optical properties of amorphous and crystalline Sb_2S_3 thin films," 1979.
- [39] Q. Wang et al., " Sb_2S_3 solar cells: functional layer preparation and device performance," *Inorg Chem Front*, vol. 6, no. 12, pp. 3381–3397, 2019, doi: 10.1039/c9qi00800d.
- [40] Y. Wang, S. Ji, and B. Shin, "Interface engineering of antimony selenide solar cells: a review on the optimization of energy band alignments," *JPhys Energy*, vol. 4, no. 4, Oct. 2022, doi: 10.1088/2515-7655/ac8578.
- [41] Gary. Hodes, *Chemical solution deposition of semiconductor films*. Marcel Dekker, 2003.
- [42] Theodor, Schneller "Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films." Springer. USA. ISBN 978-3-211-99310-1. DOI 10.1007/978-3-211-99311-8
- [43] L. Guo et al., "Scalable and efficient Sb_2S_3 thin-film solar cells fabricated by close space sublimation," *APL Mater*, vol. 7, no. 4, Apr. 2019, doi: 10.1063/1.5090773.
- [44] A. R. Garcia-Angelmo, R. Romano-Trujillo, J. Campos-Álvarez, O. Gomez-Daza, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, "Thin film solar cell of SnS absorber with cubic crystalline structure," *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 212, no. 10, pp. 2332–2340, Oct. 2015, doi: 10.1002/pssa.201532405.
- [45] L. T. Yarge et al., "The Morphological Changes of SnS Thin Films Deposited on Stainless-Steel Substrates at Low Temperatures," *European Journal of Engineering Research and Science*, vol. 4, no. 1, pp. 1–4, Jan. 2019, doi: 10.24018/ejers.2019.4.1.980.
- [46] Stephen J. Fonash, "Solar Cell Device Physics." 2nd edition, Elsevier, 2010. ISBN 978-0-12-374774-7. [47] G. J. Conibeer and A. Willoughby, "Solar Cell Materials Developing Technologies Edited by."

- [48] D. K. Schroder, "Frontmatter," in *Semiconductor Material and Device Characterization*, Wiley, 2005. doi: 10.1002/0471749095.fmatter.
- [49] Guoxing Pan et al. "Substrate structured Sb_2S_3 thin film solar cells fabricated by rapid thermal evaporation method". *Solar Energy*, vol. 182, pp. 64-71, doi: 10.1016/j.solener.2019.02.014
- [50] K. H. Kim, S. Kasouit, E. V. Johnson, and P. Roca I Cabarrocas, "Substrate versus superstrate configuration for stable thin film silicon solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 119, pp. 124–128, 2013, doi: 10.1016/j.solmat.2013.05.045.
- [51] D. A. . Neamen, *Semiconductor physics and devices: basic principles*. McGraw-Hill, 2012.
- [52] Marius Grundmann, "Physics of Semiconductors". Springer, Third Edition, 2016. ISBN 978-3-319-23879-1
- [53] Y. C. Choi and S. Il Seok, "Efficient Sb_2S_3 -sensitized solar cells via single-step deposition of Sb_2S_3 using S/Sb-ratio-controlled SbCl_3 -thiourea complex solution," *Adv Funct Mater*, vol. 25, no. 19, pp. 2892–2898, May 2015, doi: 10.1002/adfm.201500296.
- [54] P. Abraham, S. Shaji, D. A. Avellaneda, J. A. Aguilar-Martínez, and B. Krishnan, " Sb_2S_3 thin films: From first principles to in situ crystalline thin film growth by ultrasonic spray pyrolysis," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 156, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.mssp.2022.107269.
- [55] Toshiaki Fujita, Koichi Kurita, Ken Takiyama, Toshiatsu Oda. "The Fundamental Absorption Edge and Electronic Structure in Sb_2S_3 ". *Journal of the Physical Society of Japan*, October 15, 1987, Vol. 56, No. 10, pp. 3734-3739. Doi: 10.1143/JPSJ.56.3734.
- [56] Vikas Sharma, Tapan Kumar Das, P. Ilaiyaraja, Athrey C Dakshinamurthy, C Sudakar. "Growth of Sb_2S_3 semiconductor thin film on different morphologies of TiO_2 ". Elsevier. 2020. *Materials Research Bulletin*, vol 113. 110980. Doi: 10.1016/j.materresbull.2020.110980 R
- [57] Z. Cai, C. M. Dai, and S. Chen, "Intrinsic Defect Limit to the Electrical Conductivity and a Two-Step p-Type Doping Strategy for Overcoming the Efficiency Bottleneck of Sb_2S_3 -Based Solar Cells," *Solar RRL*, vol. 4, no. 4, Apr. 2020, doi: 10.1002/solr.201900503.
- [58] Y. C. Choi, D. U. Lee, J. H. Noh, E. K. Kim, and S. Il Seok, "Highly improved Sb_2S_3 sensitized-inorganic-organic heterojunction solar cells and quantification of traps by deep-level transient spectroscopy," *Adv Funct Mater*, vol. 24, no. 23, pp. 3587–3592, Jun. 2014, doi: 10.1002/adfm.201304238.
- [59] NKS de México, "Acero Inoxidable 430," <https://nks.com/es/distribuidor-de-acero-inoxidable/acero-inoxidable-430/>.
- [60] E. Gnenna, N. Khemiri, M. Kong, M. I. Alonso, and M. Kanzari, "Effect of vacuum annealing on the properties of one step thermally evaporated Sb_2S_3 thin films for photovoltaic applications."
- [61] W. H. Leighton, "Electrical properties of cadmium sulfide thin films in the thickness direction," *J Appl Phys*, vol. 44, no. 11, pp. 5011–5020, 1973, doi: 10.1063/1.1662079.
- [62] C. J. Panchal, A. S. Opanasyuk, V. V Kosyak, M. S. Desai, and I. Y. Protsenko, "Structural and substructural properties of the zinc and cadmium chalcogenides thin films (a review)," 2011.
- [63] B. G. An, H. R. Kim, Y. W. Chang, J. G. Park, and J. C. Pyun, "Photosensors-based on cadmium sulfide (CdS) nanostructures: a review," Nov. 01, 2021, Springer. doi: 10.1007/s43207-021-00141-5.
- [64] L. Cheng, Q. Xiang, Y. Liao, and H. Zhang, " CdS -Based photocatalysts," Jun. 01, 2018, Royal Society of Chemistry. doi: 10.1039/c7ee03640j.

- [65] R. D. Hussein and A. Jafir, "A review on Physical Properties of CdS Thin Film," *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, vol. 5, no. 1, pp. 40–50, Jul. 2022, doi: 10.54565/jphcfum.1026213.
- [66] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells," *J Appl Phys*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
- [67] A M Salem and M Soliman Selim, "Structure and optical properties of chemically deposited Sb₂S₃ thin films," 2000. [Online]. Available: www.iop.org/Journals/jd
- [68] M. I. Medina-Montes, Z. Montiel-González, F. Paraguay-Delgado, N. R. Mathews, and X. Mathew, "Structural, morphological and spectroscopic ellipsometry studies on sputter deposited Sb₂S₃ thin films," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, no. 9, pp. 9710–9719, Sep. 2016, doi: 10.1007/s10854-016-5033-0.
- [69] G. Ren, C. Wang, J. Xia, J. Liu, and H. Zhong, "Synthesis of α -Sb₂O₄ nanorods by a facile hydrothermal route," *Mater Lett*, vol. 63, no. 6–7, pp. 605–607, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.matlet.2008.11.049.
- [70] D. P. Dutta, "Composites of Sb₂O₄ and Biomass-Derived Mesoporous Disordered Carbon as Versatile Anodes for Sodium-Ion Batteries," *ChemistrySelect*, vol. 5, no. 6, pp. 1846–1857, Feb. 2020, doi: 10.1002/slct.201904600.
- [71] Ke Zhu , Ye Yang , Canción de Weijie. "Effect of substrate temperature on the structural, morphological". *Materials Letters*, vol. 145, pp. 279–282, doi: 10.1016/j.matlet.2015.01.130.
- [72] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, C. H. Ahn, and S. H. Park, "Large-grained Sb₂S₃ thin films with Sn-doping by chemical bath deposition for planar heterojunction solar cells," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 84, pp. 138–143, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2018.05.017.
- [73] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, "X-Ray Diffraction Crystallography X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems."
- [74] B.D. Cullity S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Third Edition. Essex: Pearson Education Limited, 2014.
- [75] M. H. Babu, B. C. Dev, and J. Podder, "Texture coefficient and band gap tailoring of Fe-doped SnO₂ nanoparticles via thermal spray pyrolysis," *Rare Metals*, vol. 41, no. 4, pp. 1332–1341, Apr. 2022, doi: 10.1007/s12598-019-01278-3.
- [76] J. C. Osuwa and N. U. Osuji, "Analysis of electrical and micro-structural properties of annealed antimony sulphide (Sb₂S₃) thin films," 2011.
- [77] A. E. Rakhshani and A. S. Al-Azab, "Characterization of CdS films prepared by chemical-bath deposition," 2000.
- [78] H. Moualkia, S. Hariech, M. S. Aida, N. Attaf, and E. L. Laifa, "Growth and physical properties of CdS thin films prepared by chemical bath deposition," *J Phys D Appl Phys*, vol. 42, no. 13, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/13/135404.
- [79] A. Kariper, E. Güneri, F. Göde, and C. Gümüş, "Effect of ph on the physical properties of CdS thin films deposited by cbd," 2012.
- [80] A. Kariper, E. Güneri, F. Göde, C. Gümüş, and T. Özpozan, "The structural, electrical and optical properties of CdS thin films as a function of pH," *Mater Chem Phys*, vol. 129, no. 1–2, pp. 183–188, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.03.070.

- [81] P. Y. Yu and M. Cardona, "Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties, 4th Edition."
- [82] J. S. Zabinski, M. S. Donley, and N. T. McDevittb, "Mechanistic study of the synergism between Sb_2O_3 and MoS_2 lubricant systems-using Raman-spectroscopy," 1993.
- [83] P. Sereni, M. Musso, P. Knoll, P. Blaha, K. Schwarz, and G. Schmidt, "Polarization-dependent Raman characterization of Stibnite (Sb_2S_3)," in AIP Conference Proceedings, 2010, pp. 1131–1132. doi: 10.1063/1.3482339.
- [84] M. Medles et al., "Raman and Optical Studies of spray pyrolysed Sb_2S_3 thin films."
- [85] R. Parize, T. Cossuet, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, E. Appert, and V. Consonni, "In situ analysis of the crystallization process of Sb_2S_3 thin films by Raman scattering and X-ray diffraction," Mater Des, vol. 121, pp. 1–10, May 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.02.034.
- [86] S. Kharbish, E. Libowitzky, and A. Beran, "Raman spectra of isolated and interconnected pyramidal XS_3 groups ($\text{X} = \text{Sb}, \text{Bi}$) in stibnite, bismuthinite, kermesite, stephanite and bournonite," European Journal of Mineralogy, vol. 21, no. 2, pp. 325–333, Apr. 2009, doi: 10.1127/0935-1221/2009/0021-1914.
- [87] G. Mestl, "P Ruiz, B. Delmon, and H. Knozinger, "Sb₂O₃/Sb₂O₄ in Reducing/Oxidizing Environments: An in Situ Raman Spectroscopy Study," 1994. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [88] B. S. Naidu, M. Pandey, V. Sudarsan, R. K. Vatsa, and R. Tewari, "Photoluminescence and Raman spectroscopic investigations of morphology assisted effects in Sb_2O_3 ," Chem Phys Lett, vol. 474, no. 1–3, pp. 180–184, May 2009, doi: 10.1016/j.cplett.2009.04.050.
- [89] S. A. Pollack and R. A. Satten, "Electron-optical phonon interaction for paramagnetic ions in crystalline fields," J Chem Phys, vol. 36, no. 3, pp. 804–816, 1962, doi: 10.1063/1.1732614.
- [90] J. Ibáñez et al., "Structural, Vibrational, and Electronic Study of Sb_2S_3 at High Pressure," Journal of Physical Chemistry C, vol. 120, no. 19, pp. 10547–10558, May 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b01276.
- [91] K.K. Nanda!, S.N. Sarangi!, S.N. Sahu!*, S.K. Deb", S.N. Behera, "Raman spectroscopy of CdS nanocrystalline semiconductors". Physica B: Condensed Matter, vol. 262, pp. 31-39, 1999, doi: 10.1016/S0921-4526(98)00474-8. [92] L. Zeiri, I. Patla, S. Acharya, Y. Golan, and S. Efrima, "Raman spectroscopy of ultranarrow CdS nanostructures," Journal of Physical Chemistry C, vol. 111, no. 32, pp. 11843–11848, Aug. 2007, doi: 10.1021/jp072015q.
- [93] C. Hu, X. Zeng, J. Cui, H. Chen, and J. Lu, "Size effects of Raman and photoluminescence spectra of CdS nanobelts," Journal of Physical Chemistry C, vol. 117, no. 40, pp. 20998–21005, Oct. 2013, doi: 10.1021/jp407272u.
- [94] R. R. Prabhu and M. A. Khadar, "Study of optical phonon modes of CdS nanoparticles using Raman spectroscopy," 2008.
- [95] F. L. de Castillo-Alvarado, J. Avendailo-Lopez, A. Escamilla-Esquivel, G. Contreras-Puente, R. Lozada-MoralesC, and G. Torres-Delgadod, "Raman studies in cds thin films in the evolution from cubic to hexagonal phase," 1997.
- [96] X. S. Zhao, J. Schroeder, P. D. Persans, and T. G. Bilodeau, "Resonant-Raman-scattering and photoluminescence studies in glass-composite and colloidal CdS."

- [97] S. Said Abdullahi, S. Güner, I. Murtala Musa, and B. ISMAIL Adamu, "Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory," 2016. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/305810656>.
- [98] S. Ouendadji, S. Ghemid, H. Meradji, and F. E. H. Hassan, "Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe and CdTe compounds," in *Computational Materials Science*, Feb. 2011, pp. 1460–1466. doi: 10.1016/j.commatsci.2010.11.035.
- [99] R. Alcaraz de la Osa, I. Iparragirre, D. Ortiz, and J. M. Saiz, "The extended Kubelka–Munk theory and its application to spectroscopy," *ChemTexts*, vol. 6, no. 1, Mar. 2020, doi: 10.1007/s40828-019-0097-0.
- [100] J. Klein, L. Kampermann, B. Mockenhaupt, M. Behrens, J. Strunk, and G. Bacher, "Limitations of the Tauc Plot Method," *Adv Funct Mater*, vol. 33, no. 47, Nov. 2023, doi: 10.1002/adfm.202304523.
- [101] C. K. Gan, J. R. Soh, and Y. Liu, "Large anharmonic effect and thermal expansion anisotropy of metal chalcogenides: The case of antimony sulfide," Oct. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.235202.
- [102] Z. Younsi et al., "Scrutinizing transport phenomena and recombination mechanisms in thin film Sb₂S₃ solar cells," *Sci Rep*, vol. 14, no. 1, Dec. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-56041-1.
- [103] M. Ishaq et al., "Heterojunction Interface Engineering Enabling High Transmittance and Record Efficiency in Sb₂S₃ Semitransparent Solar Cell." [Online]. Available: <https://ssrn.com/abstract=4954459>
- [104] T. P. Weiss et al., "Post-deposition annealing and interfacial ALD buffer layers of Sb₂Se₃/CdS stacks for reduced interface recombination and increased open-circuit voltages."