Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias de la Electrónica

Selenización de una celda solar basada en sulfuro de antimonio-plata mediante iones de selenio en solución

"Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Ingeniero en Energías Renovables"

Presentada por:

Gustavo Ibarra Aguilar
Matricula 201425149

Dirigida por:

Dr. Roman Romano Trujillo
Director

Dr. Jesús Capistrán Martínez
Dr. Osvaldo López Hernández
Codirectores

Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
BUAP - Diciembre 2024

RESUMEN

El consumo de energía eléctrica aumenta año tras año debido al crecimiento de la población. Además, en la actualidad la producción de energía eléctrica está basada en la combustión de hidrocarburos que tarde o temprano presentarán escasez. Por lo tanto, es imprescindible investigar y desarrollar nuevas tecnologías que aprovechen las fuentes de energía renovable de nuestro planeta como lo es la energía solar. El presente trabajo de tesis incursiona en la investigación de materiales semiconductores emergentes (calcogenuros de antimonio-plata) para el desarrollo de tecnología fotovoltaica, con la cual es posible transformar la radiación solar en energía eléctrica.

En el capítulo 1 se presentan los fundamentos conceptuales y contextuales que sustenta el presente trabajo de tesis. Se realiza un análisis detallado de los parámetros que tiene una celda solar, así como también de lo específico del tipo de celda solar que se trabajó, lo cual es la celda de película delgada su estructura su composición y las partes de su estructura. En el capítulo 2, se presenta la metodología utilizada para sintetizar los semiconductores que conforman la celda solar de sulfuro de antimonio plata (TCO/CdS/$AgSbS_2$/C). La síntesis de estas películas semiconductoras se realizó mediante la técnica de depósito por baño químico. Por lo cual fue posible desarrollar materiales semiconductores en el Laboratorio 101 del Instituto de Ciencias de la BUAP mediante métodos químicos. El sulfuro de cadmio (CdS) es el semiconductor tipo-n, mientras que el $AgSbS_2$ es el semiconductor tipo-p. En el capítulo 3 se desarrolló la heterounión p-n (CdS/$AgSbS_2$) sobre sustratos de vidrio conductor (TCO, *Transparent Conductive Oxide*) y se colocaron contactos de grafito sobre el material absorbedor (TCO/CdS/$AgSbS_2$/C). En el capítulo 4 se realiza la selenización de la estructura de celda solar TCO/CdS/$AgSbS_2$ antes de colocar el electrodo de carbón. Esta selenización se realiza al colocar la estructura de celda solar dentro de una solución de iones de selenio y retirarla de forma sistemática en tiempos de 1 min, 2 min, 4 min y 8 min. Esto quiere decir que mayor será la probabilidad de que el selenio se incorpore por difusión en $AgSbS_2$. Posteriormente se coloca el electrodo de carbón y se realiza tratamiento térmico para cristalizar el absorbedor y reducir la resistencia eléctrica del electrodo de grafito. El análisis de las celdas solares se realizó mediante la caracterización de curvas J-V bajo condiciones de obscuridad e iluminación del cual se extrajeron sus parámetros de celda solar como son el voltaje en circuito abierto (V_{oc}), densidad de corriente (J_{sc}), factor de forma (FF), factor de idealidad (n) y densidad de corriente de saturación (J_o).

AGRADECIMIENTOS

La dedicación del presente trabajo de tesis se la dedico a mis padres, quienes me han apoyado incondicionalmente para así lograr esta meta en mi vida. A mi querida madre, María Luisa Aguilar P., quien ha sido y es un motor importante en el esfuerzo para alcanzar mis objetivos, quien me enseñó el valor, el coraje y el esfuerzo para dar lo mejor de mí en el camino. A mi querido padre, Raúl Ibarra M., quien ha sido un ejemplo para mí de perseverancia, tenacidad y constancia en cada objetivo que me proponga a focalizar en mi vida. Así como también, a mi familia quienes me han aportado la confianza y el apoyo en que siga cumpliendo mis metas personales.

Agradezco a mi amada compañera de vida, Mirelly, quien me ha apoyado en todo momento, haciéndome querer ser la mejor versión de mí cada día. Agradezco también la profunda confianza que ha depositado en mí, por incentivarme a creer en todo mi esfuerzo y por todo el amor incondicional que recibo de ella. Gracias por estar siempre a mi lado, por entender mis silencios y por tu capacidad de sacarme una sonrisa en los momentos en que más lo necesitaba. A ella, a quien amo más allá de las estrellas.

Estoy agradecido con mi asesor el Dr. Román Romano Trujillo y con mis co-asesores el Dr. Jesús Capistrán Martínez y el Dr. Osvaldo López Hernández por su asesoría, capacitación, amistad, y el profundo conocimiento otorgado a lo largo de todo el transcurso de este trabajo de tesis.

Agradezco a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, al Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores (CIDS-ICUAP), al laboratorio de la Dirección de Innovación y Transferencia de Conocimiento (DITCo-BUAP) y al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), por permitirme utilizar sus laboratorios y equipos de caracterización para desarrollar los materiales semiconductores y fabricar celdas solares en el presente trabajo de investigación.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN I

AGRADECIMIENTOS II

ÍNDICE GENERAL III

ÍNDICE DE FIGURAS VI

ÍNDICE DE TABLAS X

ACRONIMOS Y NOMENCLATURA XI

1. CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES 1

1.1 Introducción 1

1.2 Objetivo general 2

1.3 Objetivos específicos 2

1.4 Justificación 2

1.5 Celdas solares de película delgada 3

1.5.1 Heterounión p-n 4

1.5.2 Circuito eléctrico equivalente de una celda solar 6

1.5.3 Curva J-V de celdas solares 8

1.6 Efecto fotovoltaico 11

1.7 Síntesis de semiconductores mediante depósito por baño químico 13

1.7.1 Sulfuro de antimonio plata: $AgSbS_2$ 13

1.7.2 Sulfuro de cadmio: CdS 15

2. CAPÍTULO 2: SÍNTESIS DE MATERIALES SEMICONDUCTORES 17

2.1 Depósito químico de sulfuro de antimonio-plata 17

2.1.1 Formula química y condiciones de depósito 17

2.1.2 Caracterización estructural de la película delgada de $AgSbS_2$ 21
2.1.3 Espesores de $AgSbS_2$ 22
2.1.4 Caracterización de propiedades ópticas de $AgSbS_2$ 23
2.2 Depósito químico de sulfuro de cadmio 26
2.2.1 Formula química y condiciones de depósito de CdS 26
2.2.2 Espesores de CdS 31
2.2.3 Caracterización de propiedades ópticas CdS 31
2.3 Síntesis de iones de selenio en solución 34
2.3.1 Formula y reacción química 34
2.3.2 Metodología de preparación de iones de selenio 35
3. CAPÍTULO 3: CELDA SOLAR DE SULFURO DE ANTIMONIO PLATA 37
3.1 Celda solar de $AgSbS_2$ con CdS hexagonal 37
3.1.1 Metodología de fabricación de la celda solar 37
3.1.2 Perfiles de temperatura del tratamiento térmico 38
3.1.3 Caracterización de curva J-V en obscuridad 39
3.1.4 Caracterización de curva JV bajo iluminación 40
3.2 Celda solar de $AgSbS_2$ con CdS cúbico 41
3.2.1 Caracterización de curva JV en obscuridad 41
3.2.2 Caracterización de curva JV bajo iluminación 43
4. CAPÍTULO 4: SELENIZACIÓN DE CELDA SOLAR POR INMERSIÓN EN IONES DE SELENIO 44
4.1 Selenización de celda solar por inmersión en iones de selenio 44
4.2 Celdas solares selenizadas con $AgSbS_2$ amorfo 46
4.2.1 Caracterización estructural de la celda solar de $AgSbS_2$ y $AgSb(S,Se)_2$ 46
4.2.2 Propiedades ópticas de celda solar selenizada con $AgSbS_2$ amorfo 48

4.2.3 Curva J-V bajo iluminación de celda solar $AgSb(S,Se)_2$ con un tratamiento térmico 52

4.2.4 Curva J-V en obscuridad de celda solar $AgSb(S,Se)_2$ con un tratamiento térmico 54

4.3 Celdas solares selenizadas con $AgSbS_2$ cristalino 56

4.3.1 Propiedades ópticas de celda solar selenizada con $AgSbS_2$ cristalino 56

4.3.2 Curva J-V bajo iluminación de celda solar $AgSb(S,Se)_2$ con doble tratamiento térmico 61

4.3.3 Curva J-V en obscuridad de celda solar $AgSb(S,Se)_2$ con doble tratamiento térmico 62

5. CONCLUSIONES GENERALES 64

6. BIBLIOGRAFÍA 65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquema de la celda solar de heterounión CdS/$AgSb(S,Se)_2$ en configuración superestrato que se desarrollará en el presente trabajo de tesis [11]..... 6
Figura 1.2 Modelo de circuito eléctrico equivalente de una celda solar con un solo diodo [12] ... 7
Figura 1.3 Curva característica J-V en oscuridad (línea punteada) y bajo iluminación (línea sólida) de una celda solar. 9
Figura 1.4 Espectro de radiación solar AM1.5 global, muestra la longitud de onda de los fotones (250 nm a 4000 nm) que llegan a la corteza terrestre [21] 12
Figura 1.5 Estructura cristalina de $AgSbS_2$ cubico (cuboargirita): Ag y Sb (esferas grises), S (esferas amarillas) [23]. 14
Figura 1.6 Estructura cristalina monoclínica (Miargirita) de $AgSbS_2$ correspondiente al mineral miargirita. Ag (esferas grises), Sb (esferas moradas) y S (esferas amarillas) [25]. 14
Figura 1.7 Estructuras cristalinas del CdS, a) Fase cúbica correspondiente al mineral hawleyita, b) Fase hexagonal correspondiente al mineral greenockita [29]. 15
Figura 2.1 Coloración de la solución de reacción para el depósito químico de $AgSbS_2$: a) solución de reacción recién preparada (t = 0 min), b) activación de la solución de reacción (color amarillo-naranja, t = 10-20 min), c) depósito químico de $AgSbS_2$ con solución de reacción activada (t > 25 min). 20
Figura 2.2 Coloración del baño químico de $AgSbS_2$ después de cuatro horas de depósito químico: a) Película delgada de $AgSbS_2$ sobre sustrato de vidrio, b) Solución de reacción color naranja intenso con polvo precipitado al fondo del vaso. 20
Figura 2.3 Difracción de rayos X de película delgada de $AgSbS_2$ depositada sobre sustrato de vidrio y cristalizada a 300°C en aire. 22
Figura 2.4 Caracterización de espesores de películas delgadas: a) 323 nm de $AgSbS_2$ amorfo depositado a 2 ºC sobre sustrato de vidrio durante 4 horas, b) 229 nm de $AgSbS_2$ cristalizado a 300 ºC..... 23
Figura 2.5 Caracterización óptica de películas delgadas de $AgSbS_2$ amorfo y $AgSbS_2$ cristalino: a) Transmitancia óptica, b) Reflectancia especular 24

Figura 2.6 Coeficiente de absorción óptica de películas delgadas de $AgSbS_2$ amorfo con 323 nm de espesor y $AgSbS_2$ cristalino de 229 nm de espesor..... 25
Figura 2.7 Ancho de banda prohibida con transición directa-prohibida de películas delgadas de sulfuro de antimonio plata: a) $AgSbS_2$ amorfo, b) $AgSbS_2$ cristalizado a 300 ºC..... 26
Figura 2.8 Depósito químico de CdS hexagonal a 80 ºC: a) Películas delgadas de CdS con variación de espesor al retirarse del baño químico a los 20, 40, 60 y 80 min. b) Solución de reacción de CdS a los 80 minutos. Se muestra una solución turbia y precipitado de polvo de CdS. 29
Figura 2.9 Depósito químico de CdS cúbico a 60 ºC durante 120 minutos: a) Películas delgadas de CdS cúbico sobre sustratos de vidrio conductor (TEC7); b) Solución de reacción de CdS cúbico en el vaso de precipitado al finalizar el depósito químico..... 30
Figura 2.10 Análisis de los espesores promedios de las películas delgadas de CdS. a) CdS de estructura hexagonal. b) CdS de estructura cúbica..... 31
Figura 2.11 Caracterización óptica de películas delgadas de cub-CdS y hex-CdS depositadas sobre sustratos de vidrio: a) Transmitancia óptica, b) Reflectancia especular..... 32
Figura 2.12 Coeficiente de absorción óptica de películas de hex-CdS y cub-CdS depositadas sobre sustratos de vidrio 80 ºC y 60 ºC respectivamente. 33
Figura 2.13 Análisis del ancho de banda prohibida con transición directa-permitida de películas delgadas: a) CdS hexagonal depositado a 80 ºC, b) CdS cúbico depositado a 60 ºC. 34
Figura 2.14 *Setup* para preparación de iones de selenio: a) Inicio del proceso de obtención de iones de selenio, la parrilla de calentamiento se coloca a 150 ºC y agitación en nivel 6. b) Solución de iones de selenio obtenida al finalizar la reacción (aprox. 20 minutos)..... 36
Figura 3.1 Diagrama de cada paso en la fabricación de la celda solar $AgSbS_2$..... 37
Figura 3.2 Temperaturas promediadas medidas para el tratamiento térmico en las celdas solares: a) Perfil de temperaturas medidas en el transcurso del tratamiento térmico a la celda solar con CdS hexagonal. b) Perfil de temperaturas medidas en el transcurso del tratamiento térmico a la celda solar con CdS cúbico. 39
Figura 3.3 Curvas J-V en obscuridad de celdas solares con tratamiento térmico a 197 °C, 261 °C y 326 °C en atmósfera de aire: a) Celda solar TCO/CdS/$AgSbS_2$/C con un solo tratamiento térmico; b) Celda solar TCO/CdS/$AgSbS_2$/C con dos tratamientos térmicos..... 40

Figura 3.4 Curvas J-V bajo iluminación a 1000 W/m^2 de celdas solares TCO/hex-CdS/$AgSbS_2$/C con tratamiento térmico a 197 °C, 261 °C y 326 °C: a) Celda solar con un solo tratamiento térmico; b) Celda solar con doble tratamiento térmico. 41
Figura 3.5 Curva J-V de celdas solares TCO/CdS-Cub/$AgSbS_2$/C con tres electrodos de carbón cada una (A = 0.45 cm^2) en condiciones de obscuridad a diferentes temperaturas promedio de tratamiento térmico, a) 227°C, b) 268°C, c) 298°C, d) fotografías de las celdas solares de película delgada. 42
Figura 3.6 Curva J-V de las celdas solares TCO/CdS-Cub/$AgSbS_2$/C con 3 electrodos de carbón cada uno (A=0.45 cm^2) en condiciones de iluminación a diferente tratamiento térmico. 43
Figura 4.1 Diagrama de flujo que muestra las etapas de fabricación de las celdas solares de $AgSbS_2$ selenizadas por inmersión en solución de iones de selenio. 44
Figura 4.2 Difracción de rayos X de celdas solares con un solo tratamiento térmico a 298 ºC: a) TCO/CdS/$AgSbS_2$, b)TCO/CdS/$AgSb(S,Se)_2$. 47
Figura 4.3 Acercamiento a la difracción de rayos X de celdas solares con un solo tratamiento térmico a 298 ºC: a) TCO/CdS/$AgSbS_2$, b)TCO/CdS/$AgSb(S,Se)_2$. 48
Figura 4.4 Caracterización óptica de estructuras TCO/cub-CdS/$AgSb(S,Se)_2$ selenizadas en función del tiempo de inmersión de $AgSbS_2$ amorfo en solución de iones de selenio durante 0, 1, 2, 4, y 8 minutos: a) Espectro de transmitancia óptica; b) Espectro de reflectancia especular. ... 49
Figura 4.5 Coeficiente de absorción óptica de las estructuras TCO/cub-CdS/$AgSb(S,Se)_2$ selenizadas por inmersión de $AgSbS_2$ amorfo en la solución de iones de selenio durante 0,1,2,4, y 8 min. 50
Figura 4.6 Análisis del ancho de banda prohibida de las estructuras de celda solar TCO/cub-CdS/$AgSb(S,Se)_2$ selenizadas por inmersión en solución de iones de selenio a) $AgSbS_2$-0min, b) $AgSb(S,Se)_2$ -1min, c) $AgSb(S,Se)_2$-2min, d) $AgSb(S,Se)_2$-4min, e) $AgSb(S,Se)_2$-8min. 52
Figura 4.7 Curva J-V de las celdas solares TCO/CdS/$AgSb(S,Se)_2$/C selenizadas de 0 a 8 minutos en solución de iones de selenio y cristalizadas con un solo tratamiento térmico a 298 ºC. Iluminación con lámpara de Tungsteno-Halógeno calibrada a 785 W/m^2 53
Figura 4.8 Caracterización J-V en obscuridad de la celda solar TCO/CdS/$AgSb(S,Se)_2$/C. a) Curva J-V en obscuridad de las celdas solares selenizadas a 1,2,4 y 8 minutos con un tratamiento térmico. b) Análisis del segmento recto de la curva J.V en obscuridad de las celdas solares selenizadas a 1, 2, 3, 4 y 8 minutos con un tratamiento térmico. 55

Figura 4.9 Caracterización óptica de estructuras TCO/cub-CdS/$AgSbS_2$ con doble tratamiento térmico, selenizadas por inmersión en solución de iones de selenio durante 0, 1, 2, 4, y 8 minutos: a) Espectros de transmitancia óptica; b) Espectros de reflectancia especular. 57
Figura 4.10 Coeficiente de absorción obtenido de celdas solares de $AgSb(S,Se)_2$ con doble tratamiento térmico a 300 ºC durante 10 minutos. El material absorbedor cuenta con selenización por inmersión de $AgSbS_2$ cristalino de 0 a 8 minutos en solución de iones de selenio. 58
Figura 4.11 Análisis de ancho de banda prohibida de celdas solares de $AgSb(S,Se)_2$ selenizadas de 0 a 8 minutos y sometidas a doble tratamiento térmico: a) $AgSbS_2$ (0-min), b) 1-min, c) 2-min, d) 4-min y e) 8-min. 60
Figura 4.12 Curva J-V de las películas delgadas con doble tratamiento térmico de TCO/CdS/$AgSb(S,Se)_2$/C bajo condiciones de iluminación. 61
Figura 4.13 Caracterización J-V en obscuridad de la celda solar TCO/CdS/$AgSb(S,Se)_2$/C. a) Curva J.V en obscuridad de las celdas solares selenizadas a 1, 2, 3, 4 y 8 minutos con doble tratamiento térmico. b) Análisis del segmento recto de la curva J-V en obscuridad de las celdas solares selenizadas a 1, 2, 3, 4 y 8 minutos con doble tratamiento térmico. 63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Formula química para preparar la solución de reacción de sulfuro de antimonio plata. 17
Tabla 2.2 Formulación para preparar películas delgadas de sulfuro de cadmio hexagonal mediante depósito por baño químico: 60 minutos, 80 ºC. 27
Tabla 2.3 Formula química para depositar sulfuro de cadmio cúbico mediante depósito por baño químico: 120 minutos a 60 ºC. 27
Tabla 2.4 Formula química para la preparación de iones de selenio en una parrilla con agitación magnética y calentamiento a 75 ºC. 35
Tabla 3.1 Parámetros eléctricos medidos de la celda solar $AgSbS_2$ en ambiente de iluminación con tratamiento a diferentes temperaturas. 43
Tabla 4.1 Valores de inicio de absorción de las estructuras con doble tratamiento térmico TCO/Cub-CdS/$AgSb(S,Se)_2$ selenizadas durante 0,1,2,4 y 8 min. 51
Tabla 4.2 Parámetros extraídos de la curva J-V de las celdas solares con estructura TCO/cub-CdS/$AgSb(S,Se)_2$/C selenizadas de 0 a 8 minutos en solución de iones de selenio. Medición realizada con una fuente de tungsteno halógeno a 785 W/m^2 54
Tabla 4.3 Parámetros J_o y n de las celdas solares de $AgSb(S,Se)_2$ con un solo tratamiento térmico a 300 ºC. 56
Tabla 4.4 Valores de inicio de absorción de las estructuras con un tratamiento térmico TCO/Cub-CdS/$AgSb(S,Se)_2$ selenizadas durante 0,1,2,4 y 8 min. 59
Tabla 4.5 Parámetros extraídos de curvas J-V de las celdas solares con estructura TCO/cub-CdS/$AgSb(S,Se)_2$/C sometidas a doble tratamiento térmico. La eficiencia de conversión fue calculada a una potencia de 785 W/m^2 62
Tabla 4.6 Parámetros extraídos de curva J-V en obscuridad de las celdas solares de $AgSb(S,Se)_2$ selenizadas y cristalizadas con doble tratamiento térmico en aire a 300 ºC. 63

ACRONIMOS Y NOMENCLATURA

Acrónimo	Unidad	Descripción
TT		Tratamiento térmico
V_{oc}	[V]	Voltaje en circuito abierto
I_{sc}	[mA]	Corriente de corto circuito
J	[mA/cm^2]	Densidad de corriente
J_{sc}	[mA/cm^2]	Densidad de corriente en corto circuito
J_o	[mA/cm^2]	Densidad de corriente de saturación
FF		Factor de forma
η	[%]	Eficiencia de conversión de energía
α	[cm^{-1}]	Coeficiente de absorción óptica
E_g	[eV]	Ancho de banda prohibida
a	[Å]	Parámetro de red de estructura cristalina
DRX		Difracción de rayos X
TCO		Óxido conductor transparente
Hex		Hexagonal
Cub		Cúbico

CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES

1.1 Introducción

En el contexto de la creciente demanda de energía renovable, los avances en la tecnología de paneles solares han llevado a la introducción de paneles solares de película delgada. Estos paneles se componen de capas delgadas de materiales semiconductores dispuestos sobre un sustrato conductor, lo que permite diseñar dispositivos fotovoltaicos con uniones p-n para mejorar la eficiencia de conversión [1]. Entre los materiales utilizados para fabricar celdas solares emergentes de película delgada se encuentra el sulfuro selenuro de antimonio plata ($AgSb(S,Se)_2$) el cual ha demostrado ser un material semiconductor prometedor debido a su bajo costo, abundancia y baja toxicidad ambiental [1].

Por otro lado, el sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) es un semiconductor del grupo V-VI de la tabla periódica, presenta estructura cristalina ortorrómbica, conductividad tipo-p y un ancho de banda prohibida (E_g) en el intervalo de 1.7 a 1.9 eV. Sin embargo, su estructura cristalina y composición pueden modificarse mediante la incorporación de plata, transformándolo en sulfuro de antimonio-plata ($AgSbS_2$) con una estructura cristalina cúbica y 1.74 eV de banda prohibida [2]. Además, al selenizar el $AgSbS_2$, es posible reducir su E_g, hacia 1.5 eV, lo que da lugar al material absorbedor sulfuro selenuro de antimonio-plata ($AgSb(S,Se)_2$), el cual debido a su mejor absorción de radiación solar es más adecuado para aplicaciones en celdas solares de película delgada [3].

Dada la importancia de utilizar cada día más las energías renovables, se ha despertado un especial interés en el desarrollo de celdas solares de película delgada de calcogenuros metálicos para reducir el costo de generación de electricidad mediante módulos fotovoltaicos [4] [5]. Por lo tanto, en esta tesis, se propone investigar materiales semiconductores emergentes para celdas solares mediante la selenización de un prototipo funcional de celda solar basada en sulfuro de antimonio-plata utilizando una solución de iones de selenio. Durante la investigación se llevará a cabo la caracterización y estudio de las modificaciones estructurales ocurridas durante el proceso de selenización. Además, se analizarán las propiedades de la heterounión $CdS/AgSb(S,Se)_2$

mediante el análisis de curvas J-V con la modificación del material absorbedor para obtener mejor eficiencia de conversión fotovoltaica [6].

El objetivo central de este trabajo es contribuir al desarrollo de materiales semiconductores emergentes para celdas solares y, así, aportar al avance de nuevas tecnologías para la conversión de energía solar en energía eléctrica. Con la creciente población y el aumento de la demanda de energía eléctrica, resulta indispensable impulsar la conversión de la máxima cantidad de energía posible proveniente de fuentes renovables.

1.2 Objetivo general

- Selenizar una celda solar de sulfuro de antimonio plata a través de una solución de iones de selenio para mejorar el material absorbedor.

1.3 Objetivos específicos

- Depositar películas de Ag-Sb-S mediante baño químico con incorporación de selenio variando el tiempo de inmersión.
- Realizar la caracterización estructural y óptica de las películas de $AgSb(S,Se)_2$.
- Depositar y caracterizar películas de CdS sobre un substrato conductor transparente (TCO).
- Incorporar selenio en la estructura de celda solar con sulfuro de antimonio plata como absorbedor.
- Caracterizar la heterounión para determinar parámetros del diodo en obscuridad.
- Caracterizar la celda solar bajo condiciones de iluminación para determinar I_{sc} y V_{oc}.
- Fabricar la celda solar de sulfuro seleniuro de antimonio plata.

1.4 Justificación

La obtención de energía por medio de las fuentes no renovables está afectando el planeta y en algún momento se llegará a la escasez de esas fuentes de energía, por lo que es necesario su remplazo por energías renovables. Con lo antes mencionado se vuelve imprescindible el desarrollo y la investigación en celdas solares para incrementar su eficiencia, ya sea modificando su estructura, ampliando su rango de espectro captado, modificando su composición, entre otros parámetros.

Durante los últimos años se ha generado un especial interés en el desarrollo de celdas solares de película delgada de calcogenuros metálicos para reducir el costo de la electricidad generada a través de módulos fotovoltaicos [1] [2]. En este trabajo se plantea selenizar una celda solar basada en un sulfuro de antimonio plata utilizando una solución de iones de selenio, así como su caracterización y estudio de las modificaciones que la estructura sufre a lo largo del proceso de selenización. Además, se estudiaran las propiedades eléctricas de la heterounión con la modificación del material absorbedor, en este sentido, la incorporación de selenio puede promover una mejora en la eficiencia de conversión fotovoltaica (convierte la luz en electricidad) [3].

1.5 Celdas solares de película delgada

La celda solar es un dispositivo semiconductor que transforma la energía solar en energía eléctrica a través del efecto fotovoltaico. En las celdas solares se utilizan materiales semiconductores para formar uniones p-n que permiten extraer los electrones y huecos generados cuando la luz interactúa con la celda solar. La tecnología de celdas solares de silicio cristalino es una de las tecnologías que ha tenido más desarrollo e investigación, consideradas como celdas solares de primera generación. Esta tecnología representa el 95% de la producción fotovoltaica a nivel mundial [4]. En 2023 la mejor eficiencia de conversión (η) la tiene la celda solar de silicio monocristalino desarrollada por la empresa LONGI con un $\eta =$ 26.8 % obtenida en un área activa de 274.4 cm^2, esta celda solar presenta un voltaje en circuito abierto (V_{oc}) de 0.751 V y una densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) de 41.45 (mA/cm^2) [5].

En el mercado actual de paneles fotovoltaicos también podemos encontrar la tecnología de celdas solares de película delgada. Entre las tecnologías más representativas se encuentran las de selenuro de cobre indio galio (CIGS), teluro de cadmio (CdTe) y silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) las cuales presentan eficiencia de conversión del 23.35%, 21.0% y 10.2% respectivamente. De acuerdo con sus propiedades ópticas y eléctricas los materiales CdTe y CIGS son similares ya que presentan una conductividad tipo-p y son considerados los absorbedores de radiación solar debido a que su ancho de banda prohibida se encuentre entre 1.1 eV y 1.5 eV. El CIGS se fabrica en configuración sustrato (*substrate*) ya que al contener selenio en su interior se deposita sobre recubrimientos metálicos como el Molibdeno (Mo), mientras que el CdTe es fabricado en

configuración superestrato (*superstrate*) donde es necesario utilizar vidrios conductores transparentes (*TCOs, Transparend Conductive Oxides*). [6].

El campo de la investigación científica de celdas solares se encuentra en la búsqueda de nuevos materiales semiconductores y en la optimización de las propiedades semiconductoras de los materiales con la intención de mejorar la eficiencia de conversión de las celdas solares. En este aspecto, los semiconductores de película delgada como las Perovskitas han demostrado ser una tecnología en desarrollo con alta eficiencia de conversión alcanzando en 2023 η = 23.7% en área activa de 0.1 cm^2. Sin embargo, la celda solar de Perovskita Hibrida (orgánico - inorgánico) aún tiene un largo camino que recorrer para llegar al consumidor final, ya que es necesario minimizar la degradación del material y escalar los dispositivos en áreas grandes para ser utilizados como módulos fotovoltaicos [7].

En la búsqueda de nuevos materiales semiconductores para celdas solares, nuestro grupo de investigación en el CIDS-ICUAP desarrolla calcogenuros metálicos como el sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) y el sulfuro de estaño (SnS). Al escoger estos materiales se ha prestado atención a que la materia prima sea abundante en la corteza terrestre, que los elementos que constituyen a los materiales semiconductores sean amigables con el medio ambiente y que sean en su totalidad materiales inorgánicos para lograr una mejor estabilidad de las celdas solares con el paso del tiempo. Entre estos nuevos materiales, el presente proyectos de tesis se centra en investigar a los calcogenuros de antimonio plata (Ag-Sb-S/Se) a los cuales se les puede modificar sus propiedades optoelectrónicas en función del contenido de selenio en su interior.

En 2023, los reportes de celdas solares emergentes muestran que las mejores celdas solares de calcogenuros de antimonio presentan una eficiencia de conversión del 10.75% para ($Sb_2(S, Se)_3$) [8] y en celdas solares de calcogenuros de antimonio-plata una eficiencia de 4.2% en 2023 [9]. Esta información muestra que nuestra participación en la búsqueda de nuevos semiconductores es un tema relevante para el desarrollo de tecnología fotovoltaica emergente.

1.5.1 Heterounión p-n

La unión p-n formada entre dos semiconductores puede tratarse de una homounión cuando se trate del mismo semiconductor, pero con distinto tipo de conductividad (tipo-p y tipo-n). O se puede

llevar a cabo como una heterounión p-n donde la unión está formada por dos materiales semiconductores diferentes. Esto quiere decir, presentan diferente conductividad eléctrica, tipo de conductividad y ancho de banda prohibida. En todos los materiales dopados, siempre se encuentre un portador que abunda más en ese material, a estos portadores se les llama "portadores de carga mayoritarios", mientras que los portadores que se encuentran en menor cantidad se les conoce como "portadores de carga minoritarios".

Material semiconductor tipo-n: Un material tipo-n, es un semiconductor que ha sido dopado con un átomo (impureza) que tiene más electrones en su última capa que el átomo del semiconductor. En el caso del silicio que tiene cuatro electrones de valencia, es posible obtener una conductividad tipo-n al incorporar átomos de fosforo (P) con cinco electrones de valencia. Estos electrones extra pueden moverse a través del material semiconductor. En el presente trabajo de tesis utilizaremos como material tipo-n al sulfuro de cadmio (CdS).

Material semiconductor tipo-p: Un material tipo-p es un semiconductor que ha sido dopado con un átomo de impureza que tiene menos electrones de valencia en su última capa que el semiconductor. En el caso de silicio, la conductividad tipo-p se obtiene al doparlo con átomos de boro (B), el cual tiene tres electrones de valencia en su última capa. La presencia de boro dentro del silicio crea enlaces covalentes insatisfechos y es en estos enlaces con falta de electrones que se crean los huecos. En este tipo de materiales los huecos son los portadores de carga mayoritarios [10].

En la Figura 2.1 se muestra el esquema de heterounión que se utiliza en celdas solares tipo superestrato. El sustrato es un óxido conductor transparente (TCO), este vidrio conductor será el contacto frontal de la celda solar. Después, sobre el TCO se observa el material tipo ventana que corresponde al material tipo-n que en nuestro caso utilizaremos al sulfuro de cadmio. Sobre el CdS se encuentra el material absorbedor de radiación solar, este semiconductor presenta una conductividad tipo-p como el sulfuro selenuro de antimonio plata ($AgSb(S,Se)_2$) que utilizaremos en este trabajo. Por último, encontramos el contacto posterior (trasero) el cual corresponde a un electrodo de carbón. Para realizar la medición en *forward bias* (voltajes positivos) se conectará la terminal positiva al electrodo de carbón y la negativa al TCO permitiendo una extracción de

electrones por el TCO y una inyección de electrones a través del electrodo de carbón a través del circuito externo de la celda solar TCO/CdS/AgSb$(S,Se)_2$/C.

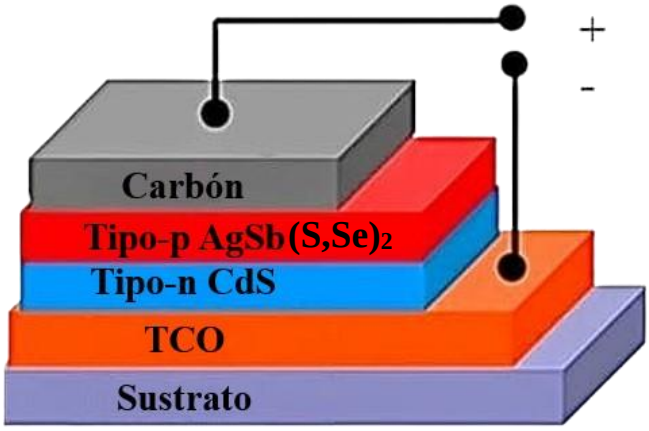

Figura 2.1 Esquema de la celda solar de heterounión CdS/AgSb$(S,Se)_2$ en configuración superestrato que se desarrollará en el presente trabajo de tesis [11]

1.5.2 Circuito eléctrico equivalente de una celda solar

El comportamiento del flujo de corriente interno de una celda solar se puede describir mediante un circuito equivalente, el cual representa sus propiedades físicas. Este tipo de modelo nos ayuda a entender los parámetros eléctricos y físicos de este dispositivo semiconductor. En la Figura 2.2, se puede observar el circuito equivalente de una celda solar, consta de una conexión en paralelo por donde fluye la corriente eléctrica fotogenerada (I_{ph}), la corriente eléctrica del diodo ideal (I_D) y una corriente eléctrica que pasa a través de una resistencia en paralelo (R_{sh}) que representa fugas de corriente en paralelo (I_{sh}), por lo tanto, la R_{sh} debe tener un valor alto para que la I_{sh} sea muy pequeño para reducir perdidas. Por último, a la salida de la conexión en paralelo se encuentra una resistencia serie (R_s) la cual limita el flujo de corriente eléctrica total (I) de la celda solar. Para que exista un valor alto de I será necesario reducir la R_s al valor mínimo. La R_L representa una resistencia de carga que se encuentra conectada a la celda solar el cual será un dispositivo que aprovecha la energía fotogenerada por la celda solar . [12]

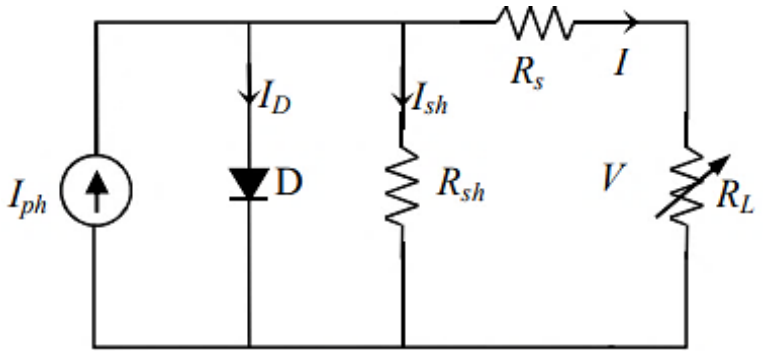

Figura 2.2 Modelo de circuito eléctrico equivalente de una celda solar con un solo diodo [12]

Al realizar el análisis del circuito eléctrico equivalente de la celda solar es posible obtener una ecuación de corriente eléctrica en función de los componentes del modelo: $I(I_{ph}, I_D, R_{sh}, R_s, V)$. Para realizar el análisis podemos ir incorporando cada uno de los elementos a la corriente del diodo ideal I_D

a) Diodo ideal: Si consideramos solamente al elemento del diodo tendremos una corriente del diodo (I_D) y un voltaje del diodo (V_D) el cual se describe mediante la siguiente Ecuación 2.1:

$$I_D = I_o \left[e^{\left(\frac{q}{nK_BT} \cdot V_D\right)} - 1 \right]$$

Ecuación 2.1

Si la celda solar se encuentra en obscuridad esta misma expresión puede ser utilizada para analizar su comportamiento. El termino I_o se denomina corriente de saturación y es la corriente eléctrica cuando $V < V_D$ y tiende a ser un valor muy pequeño tanto que se considera que no hay flujo de corriente eléctrica, n es la constante de idealidad del diodo y K_BT/q es el voltaje térmico de la celda [13].

b) Diodo ideal + R_s: Ahora, si agregamos una resistencia serie (R_s) al diodo ideal podremos obtener una ecuación que incorpora la resistencia eléctrica debido a los materiales semiconductores (tanto tipo-p como tipo-n), así como la resistencia eléctrica debida a los contactos eléctricos y a la interconexión entre celda solares.

$$I = I_o \left[e^{\left(\frac{q}{nK_BT} \cdot (V - R_s I) \right)} - 1 \right]$$

Ecuación 2.2

c) Diodo ideal + R_s + R_{sh}: Si agregamos el termino de resistencia en paralelo (R_{sh}) a la configuración de celda solar en obscuridad, estaremos considerando fugas de corriente eléctrica que se llevan a cabo dentro de la celda solar. Esto quiere decir que R_{sh} debe contar con un valor muy grande para limitar la fuga de corriente a través de defectos de fabricación o cortos circuitos entre los contactos eléctricos frontal y posterior [14].

$$I = I_o \left[e^{\left(\frac{q}{nK_BT} \cdot (V - R_s I) \right)} - 1 \right] + \frac{V - R_s I}{R_{sh}}$$

Ecuación 2.3

d) Diodo ideal + R_s + R_{sh} + I_L: Ahora consideramos que la celda solar es iluminada por lo tanto podemos agregar el termino de corriente eléctrica fotogenerada (I_L). Este término representa una corriente eléctrica en sentido contrario a I_D, por lo tanto, se agrega con signo negativo a la Ecuación 2.4 y en el diagrama de la Figura 2.2 [13]. Esta ecuación se utiliza para analizar las curvas J-V características de una celda solar.

$$I = I_o \left[e^{\left(\frac{q}{nK_BT} \cdot (V - R_s I) \right)} - 1 \right] + \frac{V - R_s I}{R_{sh}} - I_L$$

Ecuación 2.4

1.5.3 Curva J-V de celdas solares

La Figura 2.3 muestra las curvas J-V tanto en obscuridad (línea punteada) como bajo iluminación (línea sólida) de una celda solar. Estas curvas presentan un comportamiento exponencial al realizar un barrido de voltaje en *forward bias* (voltajes positivos). En el caso de la curva J-V de una celda solar ideal (ejemplo: silicio) la curva de obscuridad se desplaza hacia valores negativos debido a la corriente fotogenerada (J_{ph}) tal como se mostró en la Ecuación 2.4. Las leyendas que se muestran

en el cuarto cuadrante corresponden a los parámetros básicos que pueden extraerse para analizar la celda solar: voltaje en circuito abierto (V_{oc}), densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}), Voltaje máximo (V_m) y densidad de corriente máxima (J_m) [15].

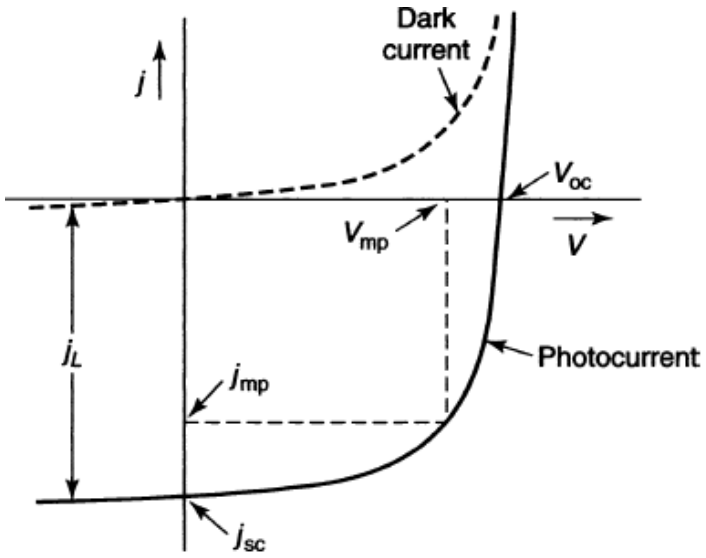

Figura 2.3 Curva característica J-V en oscuridad (línea punteada) y bajo iluminación (línea sólida) de una celda solar.

A continuación, se describen algunos aspectos de las curvas J-V de la celda solar que ayudan a entender el funcionamiento de la celda solar. Es importante recordar que comprender el comportamiento de cada uno de los parámetros nos ayudará a diagnosticar las celdas solares que desarrollaremos y por lo tanto será posible modificar algunos de los elementos que conforman al dispositivo:

Curva J-V en obscuridad:

- Los parámetros que podemos extraer de una curva J-V bajo oscuridad son los que se encuentran indicados en la Ecuación 2.2, específicamente la constante de idealidad del diodo (n) y la densidad de corriente de saturación (J_o). La constante de idealidad de la celda solar se utiliza para conocer el principal mecanismo de recombinación de portadores de carga en la celda solar. Mientras que J_o nos indica la corriente que fluye en la celda solar en voltajes negativos [14,16].

Curva J-V bajo iluminación:

- La eficiencia de conversión (η) de una celda solar se obtiene al obtener la razón entre la potencia de salida (P_{out}) generada por la celda solar y la potencia de entrada (P_{in}) debida a la radiación solar incidente tal como se muestra en Ecuación 2.5. La potencia de salida está definida por el producto de V_{oc}, J_{sc} y el factor de forma (FF), siendo el FF la cuadratura que tiene la curva J-V en el cuarto cuadrante de la Figura 2.3.

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}}$$

Ecuación 2.5

- Cuando la celda solar se encuentra en circuito abierto (I = 0) podemos identificar el valor del voltaje en circuito abierto (V_{oc}). Por otro lado, si nos encontramos en la condición de corto circuito (V = 0) podremos identificar el valor de la densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}) [13].
- La celda solar bajo iluminación, entrega un valor de potencia máxima ($P_{max} = V_{mp} * J_{mp}$) siendo V_{mp} y J_{mp} indicados en la Figura 2.3 como los puntos de corriente y voltaje máximo. [17]. Con estos dos parámetros V_{mp} y J_{mp} podemos obtener el factor de forma (FF) de la celda solar utilizando la Ecuación 2.6. El valor de FF es la razón que existe entre la potencia máxima de la celda solar y el producto $V_{oc}*J_{sc}$ que encontramos en el cuarto cuadrante de la curva J-V [17,18].

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot J_{mp}}{V_{oc} \cdot J_{sc}}$$

Ecuación 2.6

- La potencia de entrada (P_{in}) corresponde a la radiación solar que incide sobre la celda solar. Para poder comparar la eficiencia de conversión de diferentes celdas solares es importante utilizar un valor estandarizado. Por lo tanto, a estos parámetros de potencia de entrada se les conoce como "Condiciones de prueba estándar" (STC, por sus siglas en inglés, *Standard Test Conditions*). Esto quiere decir que los valores de iluminación estándar deben corresponder con las siguientes condiciones STC: Temperatura de 300 K e iluminación

bajo un espectro de radiación solar AM1.5 con irradiancia de 1000 W/m^2 (1 sol), ver Figura 2.4 [14].

1.6 Efecto fotovoltaico

El efecto fotovoltaico se podría definir como el proceso que ocurre al interior de la celda solar para transformar la energía del sol (hc/λ) en energía eléctrica [19]. Este efecto se compone de cuatro pasos principales: 1) Absorción de la luz que incide sobre la celda solar; 2) Generación de portadores de carga (electrones y huecos); 3) Separación de portadores de carga mediante el campo eléctrico interno de la celda solar y 4) colección de electrones y huecos mediante los contactos eléctricos.

Absorción de la luz: La luz que incide sobre la celda solar es absorbida cuando la energía del fotón supera la energía del ancho de banda prohibida del material absorbedor de la celda solar ($hc/\lambda > E_g$). Siendo h la constante de Planck ($h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s), c la velocidad de la luz y λ la longitud de onda del fotón incidente. La Figura 2.4 muestra el espectro de radiación solar AM1.5, el cual indica la longitud de onda e irradiancia solar de los fotones que llegan a la superficie terrestre. Aunque el espectro de irradiancia AM1.5 representa el 100% de los fotones que podríamos aprovechar, la celda solar solo puede absorber una pequeña región de este espectro. Esto quiere decir que si nuestro material absorbedor de la celda solar tiene un ancho de banda prohibida de 1.5 eV, la celda solar puede aprovechar solamente los fotones que tengan longitud de onda menores a 827 nm [20].

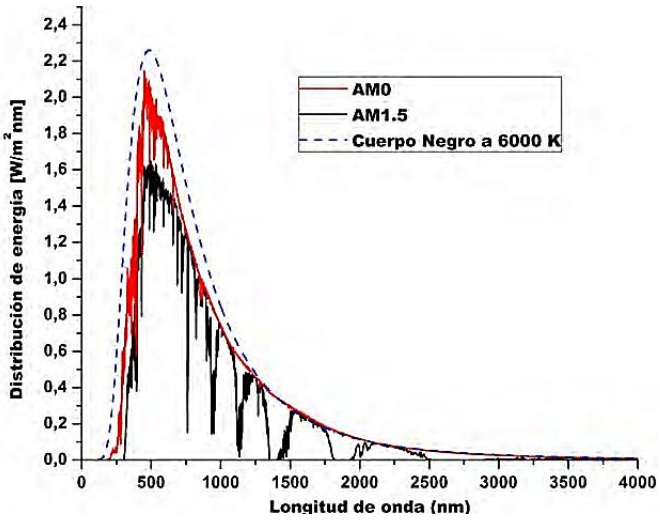

Figura 2.4 Espectro de radiación solar AM1.5 global, muestra la longitud de onda de los fotones (250 nm a 4000 nm) que llegan a la corteza terrestre [21]

Generación de portadores de carga: Los electrones y huecos se foto-generan cuando los electrones de la banda de valencia absorben suficiente energía de la radiación solar para saltar a la banda de conducción. Este proceso requiere al menos la energía del ancho de banda prohibida (E_g) del material semiconductor. En otras palabras, cuando un fotón con energía mayor a E_g impacta sobre el semiconductor, se genera un par electrón-hueco. Una vez que el electrón llega a la banda de conducción este se comporta como un electrón libre y puede moverse libremente hasta encontrar otra posición formada por un hueco. En algunos casos, la presencia de impurezas dentro del semiconductor puede proporcionar estados de energía intermedios dentro de la E_g que provocan la recombinación de los portadores de carga fotogenerados [22].

Separación de portadores de carga: La separación de los portadores de carga se logra gracias al campo eléctrico interno de la celda solar. Cuando un electrón fotogenerado en el material tipo-p llega al campo eléctrico este es arrastrado hacia el material tipo-n. Este proceso también ocurre en el material tipo-n, en este caso los huecos fotogenerados que llegan al campo eléctrico son arrastrados hacia el material tipo-p.

Colección de electrones y huecos: Los electrones y huecos fotogenerados que han sido separados por el campo eléctrico interno de la celda solar son recolectados por los contactos eléctricos en

cada lado de la celda solar. Los electrones son colectados en el contacto n y los huecos en el contacto p. Cuando estos contactos están conectados a un circuito externo, se produce un flujo de corriente eléctrica, generando así energía eléctrica a partir de la luz solar.

1.7 Síntesis de semiconductores mediante depósito por baño químico

El método de depósito mediante baño químico (CBD) es una técnica de síntesis de semiconductores a partir de reacciones químicas en solución. Un aspecto fundamental en este proceso de depósito es el control de la cinética de reacción el cual permite el crecimiento controlado de la película delgada sobre el sustrato. Uno de los retos más importantes en este proceso es obtener adherencia del semiconductor en el sustrato de trabajo. Para lograr una síntesis exitosa del semiconductor como CdS o $AgSbS_2$ es importante ajustar las condiciones de depósito como la concentración de precursores, el pH de la solución, el tiempo y la temperatura de depósito. La combinación de estos factores permite controlar el proceso de depósito químico.

1.7.1 Sulfuro de antimonio plata: $AgSbS_2$

El sulfuro de antimonio plata ($AgSbS_2$) es un semiconductor ternario del grupo V-VI, en su fase cúbica es un material metaestable con parámetro de red (*a*) de 5.652 Å y una densidad de 5.405 g/cm^3, ver Figura 2.5. En su forma monocristalina presenta un ancho de banda prohibida de 1.73 eV mientras que en películas delgadas este valor podría alcanzar el valor de 1.79 eV. En la parte eléctrica el $AgSbS_2$ cúbico cuenta con una movilidad de huecos (μ_p) de 0.24 cm^2/Vs [13]. El $AgSbS_2$ cúbico es un semiconductor atractivo para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos, debido que su coeficiente de absorción óptica (*a*) es mayor a 10^4 cm^{-1} en la región visible del espectro electromagnético [14] [9].

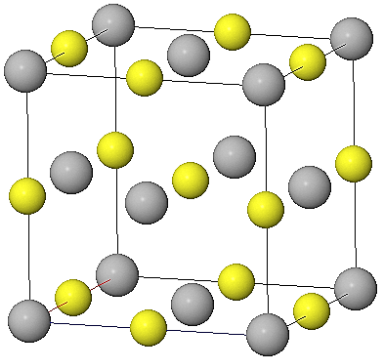

Figura 2.5 Estructura cristalina de $AgSbS_2$ cubico (cuboargirita): Ag y Sb (esferas grises), S (esferas amarillas) [23].

En la Figura 2.6, podemos observar la fase estable de $AgSbS_2$, este material se presenta en estructura cristalina monoclínica, el cual coincide con el PDF 88-08-0819 del mineral miargirita con una densidad de 5.29 g cm^{-3}. Los parámetros de red y ángulo β del $AgSbS_2$ monoclínico son $a = 1.2824$ nm, $b = 0.4406$ nm, $c = 1.3193$ nm, y $\beta = 98.57°$[24].

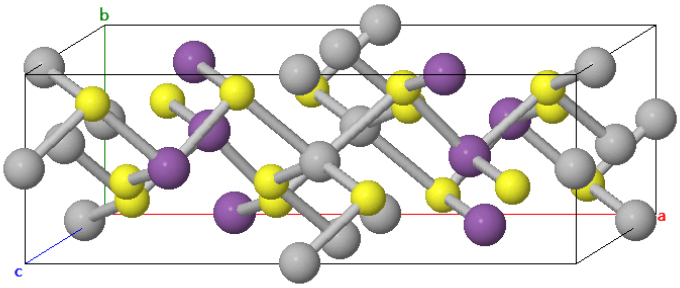

Figura 2.6 Estructura cristalina monoclínica (Miargirita) de $AgSbS_2$ correspondiente al mineral miargirita. Ag (esferas grises), Sb (esferas moradas) y S (esferas amarillas) [25].

La investigación en celdas solares basadas en $AgSbS_2$ cúbico se encuentra en desarrollo, en este momento se pueden encontrar en literatura el desarrollo de prototipos de celdas solares de $AgSbS_2$ mediante varias técnicas de depósito [26,27]. La eficiencia de conversión de las celdas solares de $AgSbS_2$ se encuentra como máximo en 2.25 %, mientras que las celdas solares de sulfuro selenuro de antimonio plata ($AgSb(S,Se)_2$) presentan eficiencias de conversión de hasta 4.2% [9,28].

1.7.2 Sulfuro de cadmio: CdS

El sulfuro de cadmio (CdS) es un semiconductor binario del grupo II-VI que es utilizando en dispositivos fotovoltaicos. Este material se presenta en dos fases cristalinas: hexagonal (wurtzita) y cúbica (zinc blenda), ver Figura 2.7. La fase hexagonal es comúnmente encontrada en la naturaleza por lo cual es la fase de CdS más estable [29]. Por otro lado, la fase cúbica es metaestable, esto quiere decir que no es común encontrarla en la naturaleza. Sin embargo, el CdS cúbico puede ser obtenido en condiciones de laboratorio específicas.

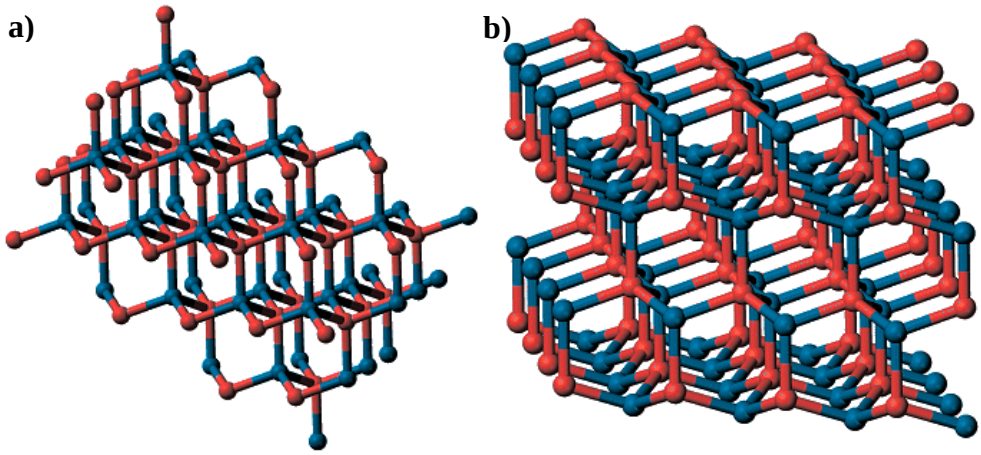

Figura 2.7 Estructuras cristalinas del CdS, a) Fase cúbica correspondiente al mineral hawleyita, b) Fase hexagonal correspondiente al mineral greenockita [29].

El CdS hexagonal puede ser obtenido mediante la técnica de depósito por baño químico (CBD), posee un ancho de banda prohibida de aproximadamente 2.47 eV [30]. Por otro lado, la fase cúbica del CdS presenta un ancho de banda prohibida similar y puede ser utilizado en aplicaciones donde se requiera la simetría cúbica. En la aplicación de celdas solares, el CdS se utiliza como capa ventana (material semiconductor tipo-n) para formar heterounión con materiales absorbedores de radiación solar (tipo-p). La brecha de energía del CdS permite el paso de fotones con longitud de onda mayores a 500 nm hacia el material absorbedor [31]. Esta cualidad permite a la celda solar aprovechar la mayor parte de los fotones de la región visible del especto electromagnético. [32] [33].

El CBD es una técnica de depósito de semiconductores en película delgada de gran superficie. El CBD es utilizado para obtener sulfuro de cadmio ya que puede producir películas de

CdS adherentes, uniformes y compactas. El crecimiento del CdS mediante CBD es fácil de controlar mediante la variación de la temperatura de reacción y la concentración de los reactivos que proporcionan la fuente de cadmio y azufre [34]. Además, en literatura se han reportado modificaciones a la técnica de CBD utilizando sistemas de ultrasonido, microondas, campo magnético y rotación de sustrato para cambiar las propiedades del material semiconductor [35].

CAPÍTULO 2: SÍNTESIS DE MATERIALES SEMICONDUCTORES

2.1 Depósito químico de sulfuro de antimonio-plata

2.1.1 Formula química y condiciones de depósito

El depósito por baño químico de películas delgadas de $AgSbS_2$ sobre sustratos de vidrio se realizó a una temperatura de 2 ºC, durante 4 horas. En la Tabla 3.1, podemos encontrar la fórmula química utilizada para preparar la solución de reacción de $AgSbS_2$. La temperatura del baño químico se logró controlar al preparar agua helada (agua con hielo) dentro de un recipiente de unicel. El recipiente se encarga de aislar el agua helada de la temperatura ambiente y de esta manera, la temperatura del baño químico se mantuvo constante durante todo el proceso de depósito.

Tabla 3.1 Formula química para preparar la solución de reacción de sulfuro de antimonio plata.

Reactivo	Concentración [M]	Cantidad
$SbCl_3$ (Tricloruro de antimonio)		520 mg
$(CH_3)_2CO$ (Acetona)		2 ml
$Na_2S_2O_3$ (Tiosulfato de sodio)	1	20 ml
$AgNO_3$ (Nitrato de plata)	0.1	10 ml
H_2O (Agua)		48 ml

Antes de iniciar el depósito aseguramos que los sustratos, y los reactivos se encuentren fríos. Estas condiciones son necesarias para asegurar una película delgada de $AgSbS_2$ de buena calidad. Al cumplir estas condiciones, la solución de reacción colocada a 2 ºC se activará a los 20-25 minutos. La activación de la solución de $AgSbS_2$ se observará cuando la solución se torne de color amarillo-naranja. A continuación, se describe el proceso para obtener películas delgadas de $AgSbS_2$ mediante los siguientes pasos: a) Lavado de sustratos, b) Preparación del medio frio, c) Preparación de reactivos, c) Mezclado de la solución de reacción, d) Limpieza de películas delgadas de $AgSbS_2$.

Lavado de sustratos: El lavado de los sustratos se realizó con jabón neutro (Extran, Merck, MA01) utilizando una esponja. Al finalizar el lavado con jabón, los sustratos se enjuagaron con agua desmineralizada utilizando una piseta. Posteriormente, se procede a secar cada sustrato con aire caliente. Este proceso se repite con cada uno de los sustratos prestando atención de no dejar gotas de agua sobre la superficie del sustrato. Cuando se termina de limpiar los sustratos estos se colocan dentro de un refrigerador para ser enfriados durante el depósito químico.

Preparación del medio frio: El medio frio es el recipiente que mantendrá el agua helada durante las cuatro horas de depósito químico de $AgSbS_2$. En este trabajo de tesis, el medio frio se preparó con la ayuda de una hielera como contenedor de agua y se utilizaron botellas PET con agua congelada para mantener agua fría a 2 ºC. Es importante revisar con termómetro que se ha alcanzado la temperatura necesaria para iniciar el depósito químico. Durante esta etapa se midieron las cantidades de agua y acetona que son necesarios para la preparación de los reactivos y se colocaron dentro del medio frio para asegurar que tengan una temperatura baja a la hora de ser utilizados.

Preparación de reactivos: El proceso de preparación de cada uno de los reactivos que indica la formula química de $AgSbS_2$ se inició con la medición de 0.169 g de nitrato de plata ($AgNO_3$) y disolviéndolo en 10 ml de agua fría. Una vez preparada esta solución se vierte en un vaso de precipitado que contiene 48 ml de agua fría. Este reactivo se mantiene dentro del medio frio para ser utilizado más adelante.

En segundo lugar, se midieron 4.96 g de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) utilizando un vaso de precipitado y una balanza analítica (*Shimadzu*). Posteriormente la sal de $Na_2S_2O_3$ se disolvió con 20 ml de agua fría para lograr la concentración 1M. Una vez preparado este reactivo también se coloca en el medio frio para evitar que la solución se caliente. En tercer lugar, se midió con mucho cuidado 0.520 g de tricloruro de antimonio ($SbCl_3$) ya que este reactivo es muy corrosivo. La preparación del Sb_2Cl_3 se realiza al final para evitar que se hidrate con la humedad del medio ambiente del laboratorio. Al obtener la cantidad deseada se agregan al $SbCl_3$ los 2 ml de acetona fría. Al lograr disolver este reactivo estamos listos para realizar el mezclado de todos los reactivos.

Mezclado de la solución de reacción de $AgSbS_2$: Una vez que se tienen preparados los reactivos y estos se encuentran fríos, se procede a mezclarlos en el siguiente orden: Primero se añade la solución de tricloruro de antimonio en la solución de tiosulfato de sodio. Mientras se mezclan estos reactivos se forman pequeños grumos blancos. Estos grumos se deben disolver agitando de forma vigorosa. La apariencia final en esta etapa es una solución ligeramente turbia con grumos muy pequeños los cuales indican que el $SbCl_3$ no se ha podido disolver por completo. Para finalizar la preparación de la solución de reacción se agrega el nitrato de plata disuelto en agua. Al final obtendremos un volumen total de 80 ml que deben ser agitados vigorosamente durante 10-15 segundos. Una vez que se han mezclado todos los reactivos es importante observar que la solución sea transparente (ligeramente turbia). Si estas condiciones se cumplen es posible agregar los sustratos (fríos) donde será depositada la película delgada de $AgSbS_2$. Una vez colocados los sustratos dentro del vaso de precipitado, este vaso se introduce en el medio frio y se mantiene durante cuatro horas para permitir que crezca la película delgada.

Limpieza de películas delgadas de $AgSbS_2$: Al finalizar las cuatro horas del depósito por baño químico, se retiran los sustratos con película delgada color naranja que indica la formación del $AgSbS_2$. Estas películas delgadas se enjuagan con agua fría para evitar un posible choque térmico entre el sustrato que se encuentra a 2 ºC y el agua para enjuagar. Para finalizar, las películas delgadas ya enjuagadas se dejan secar de forma natural a temperatura ambiente.

En la Figura 3.1 podemos observar el cambio de coloración del proceso de activación de la solución de reacción de $AgSbS_2$. En la Figura 3.1(a) se observa un color transparente en la solución que se ha preparado inicialmente, esta apariencia suele mantenerse durante los primeros 10 minutos de depósito químico. Posteriormente, en la Figura 3.1(b) logramos observar que la solución transparente se torna de forma en un color amarillo-naranja, este color nos indica la activación de la reacción y el inicio del depósito químico de $AgSbS_2$. En la Figura 3.1(c) podemos apreciar que después de 25 minutos la solución de reacción adquiere un color naranja intenso. Este color se mantendrá hasta el final del depósito químico de $AgSbS_2$.

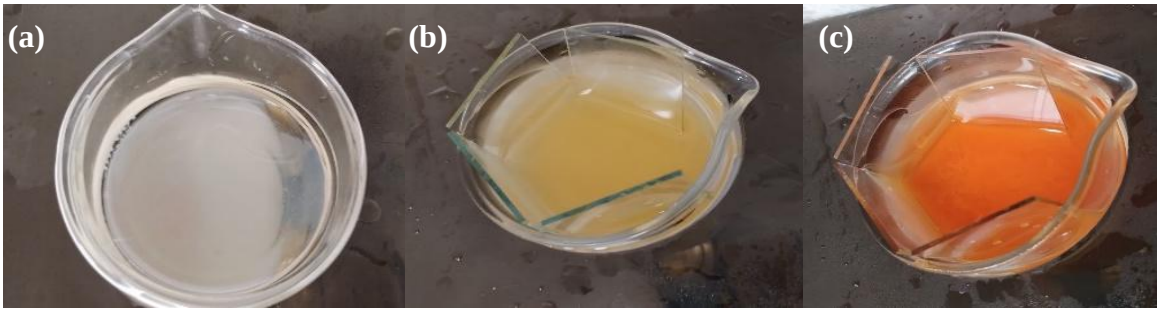

Figura 3.1 Coloración de la solución de reacción para el depósito químico de $AgSbS_2$: a) solución de reacción recién preparada (t = 0 min), b) activación de la solución de reacción (color amarillo-naranja, t = 10-20 min), c) depósito químico de $AgSbS_2$ con solución de reacción activada (t > 25 min).

Durante las cuatro horas que dura el depósito químico, el AgSbS2 se deposita lentamente sobre el sustrato para adquirir una película delgada homogénea. En la Figura 3.2 podemos observar la coloración final tanto de la película delgada como de la solución de reacción de AgSbS2. En la Figura 3.2(a) podemos observar una película delgada de AgSbS2 de color naranja que ha sido depositada sobre los dos lados del sustrato de vidrio. En la Figura 3.2(b) observamos el color final de la solución de reacción, el color naranja intenso se ha mantenido hasta el final del depósito químico. Es importante mencionar, que al finalizar el depósito químico podemos encontrar polvo precipitado al fondo del vaso.

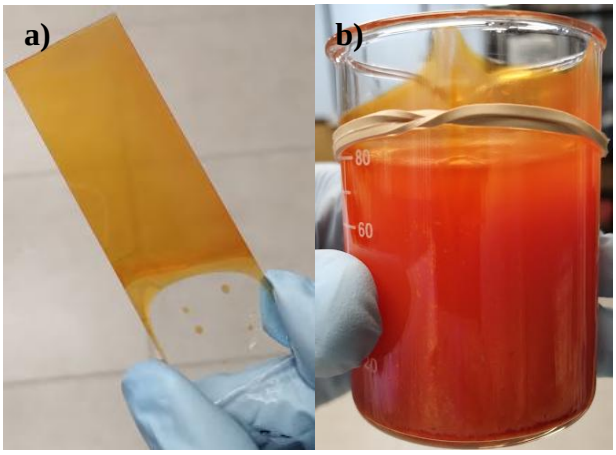

Figura 3.2 Coloración del baño químico de $AgSbS_2$ después de cuatro horas de depósito químico: a) Película delgada de $AgSbS_2$ sobre sustrato de vidrio, b) Solución de reacción color naranja intenso con polvo precipitado al fondo del vaso.

Al seguir la metodología que hemos presentado ha sido posible depositar películas delgadas de sulfuro de antimonio plata de excelente calidad. A continuación, se muestra una lista de cuidados que se deben cumplir para lograr esta calidad de película:

- Es importante tener cuidado con las temperaturas a las que manejamos los reactivos que se van a utilizar para preparar la solución de reacción.
- El depósito químico se realizó a una temperatura constante de 2 °C durante las 4 horas de depósito químico.

Finalmente, durante todo experimento se debe tener especial cuidado con los reactivos y sus reacciones químicas para cuidar la salud de la persona que realiza el proceso. Por ejemplo, en nuestro experimento el tricloruro de antimonio es un reactivo corrosivo que al contacto con la piel puede ocasionar quemaduras. Por lo tanto, es importante usar la protección adecuada como bata, guantes y lentes de protección. Por otro lado, el mismo $SbCl_3$ es un reactivo higroscópico por lo cual se debe manipular de forma rápida para reducir la hidratación de esta sal. Estos cuidados son factores importantes para lograr una alta reproducibilidad del depósito químico.

2.1.2 Caracterización estructural de la película delgada de $AgSbS_2$

En la Figura 3.3 se presenta el espectro de difracción de rayos X de la película delgada de $AgSbS_2$ depositada sobre un sustrato de vidrio y sometida a tratamiento térmico en aire a 300 ºC. La medición se realizó en configuración 2θ-θ en un intervalo de 20 a 60 grados. La posición de los picos de difracción (111), (200), (220), (311), y (222) concuerdan con la carta del mineral *cuboargyrite* (PDF 017-0456) el cual presenta una estructura cúbica con parámetro de red (*a*) de 5.6520 Å. Por otro lado, en la zona de 20-40º podemos observar una curva muy ancha (joroba) la cual proviene del sustrato de vidrio (SiO_4). El sustrato de vidrio al no ser cristalino (amorfo) no presenta picos de difracción en la medición. Finalmente, la difracción de rayos-X confirma la formación de una película delgada de $AgSbS_2$ con estructura cristalina cúbica.

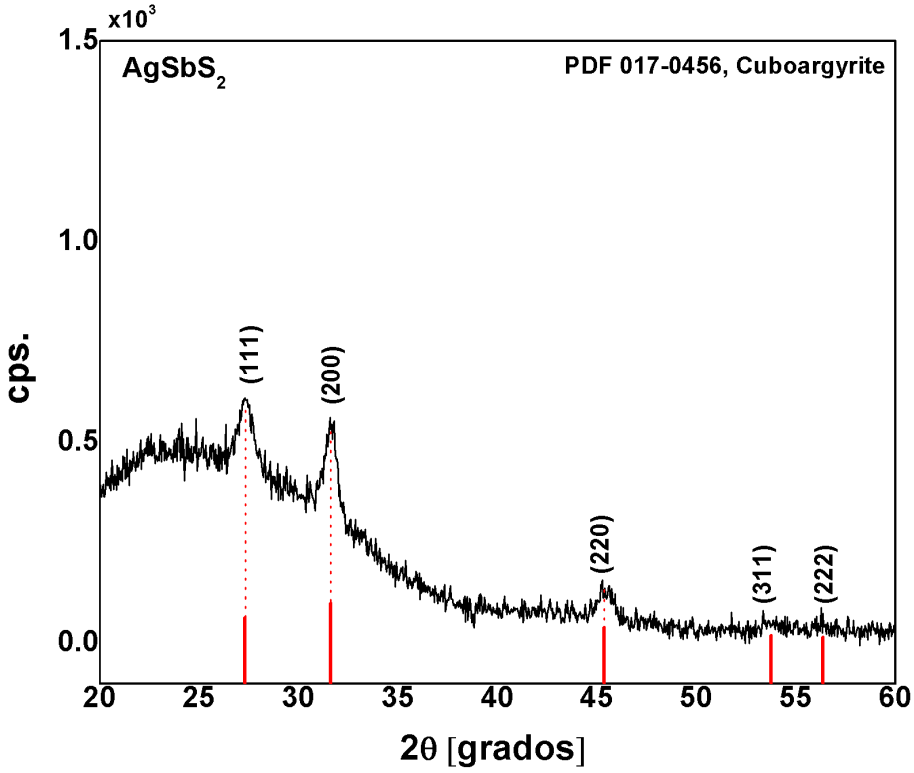

Figura 3.3 Difracción de rayos X de película delgada de $AgSbS_2$ depositada sobre sustrato de vidrio y cristalizada a 300°C en aire.

2.1.3 Espesores de $AgSbS_2$

En la Figura 3.4 se muestra la caracterización de espesores con el perfilómetro (Ambios-XP 200) de las películas delgadas sulfuro de antimonio plata depositadas sobre sustratos de vidrio. La Figura 3.4(a) muestra que la película delgada $AgSbS_2$ amorfa presenta un espesor de 323 nm. Una vez que se realiza el tratamiento térmico la película delgada de $AgSbS_2$ cristaliza por lo cual el color de la película cambia a un color marrón obscuro. Además, en la Figura 3.4(b) podemos observar que este tratamiento térmico también induce una reducción de espesor en $AgSbS_2$ cristalino quedando un espesor de película de 229 nm. Es importante señalar que los espesores de las películas son un factor importante ya que a mayor espesor será posible obtener mayor absorción de la radiación solar.

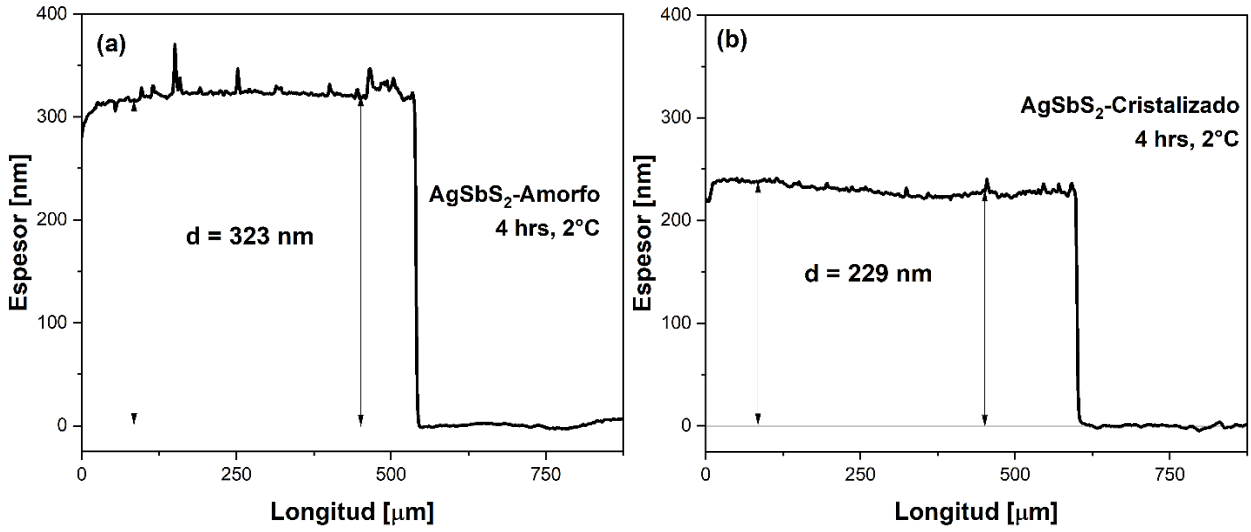

Figura 3.4 Caracterización de espesores de películas delgadas: a) 323 nm de $AgSbS_2$ amorfo depositado a 2 ºC sobre sustrato de vidrio durante 4 horas, b) 229 nm de $AgSbS_2$ cristalizado a 300 ºC.

2.1.4 Caracterización de propiedades ópticas de $AgSbS_2$

La Figura 3.5 muestra los espectros de transmitancia (T) y reflectancia óptica en la región UV-VIS-NIR del espectro electromagnético. Los espectros de T y R se obtuvieron con el espectrofotómetro (*Shimadzu UV-1800*) en un intervalo de longitud de onda (λ) de 0.3 μm a 1 μm con pasos de 2 nm. En la Figura 3.5(a) es posible observar que el $AgSbS_2$ amorfo tiene una transmitancia mayor al 60% para longitudes de onda $\lambda > 0.55$ μm. Este valor de transmitancia disminuye de forma contundente hacia 12% en $\lambda = 0.55$ μm y aumenta de forma constante hacia 60% para $\lambda > 0.8$ μm. La Figura 3.5(b) muestra que los dos espectros de reflectancia especular de $AgSbS_2$ amorfo y cristalino presentan una misma reflectancia promedio de aproximadamente 15%. Este efecto demuestra que la película delgada $AgSbS_2$ cristalizada absorbe mejor la radiación solar en la región visible ya que T+R+A = 1 donde A es la fracción de radiación absorbida por la película delgada. Una forma de confirmar esta observación se obtiene al calcular el coeficiente de absorción óptica (α) y compararlo entre las dos películas delgadas.

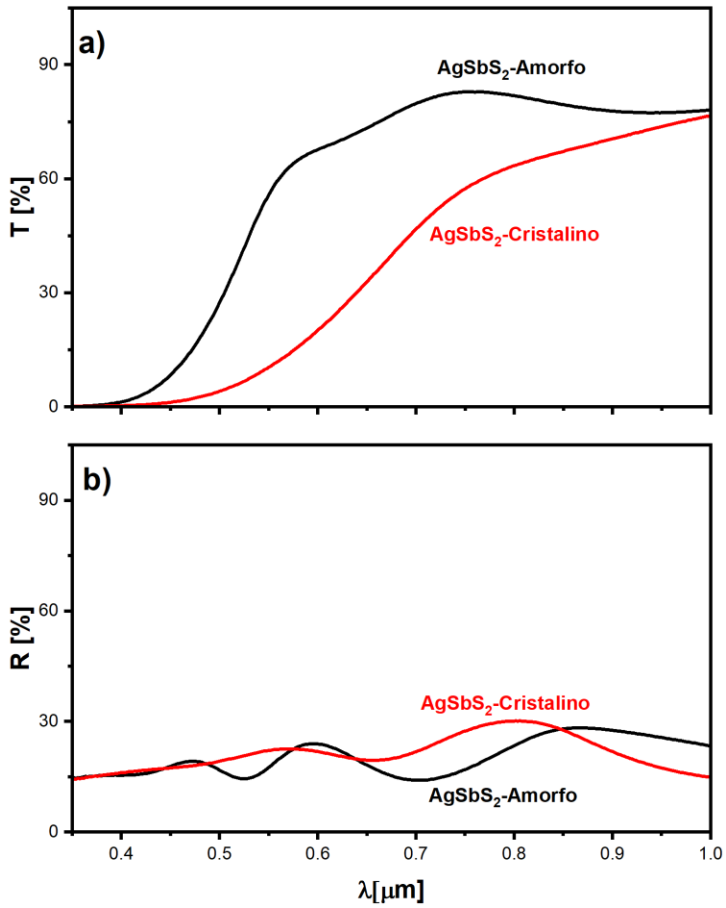

Figura 3.5 Caracterización óptica de películas delgadas de $AgSbS_2$ amorfo y $AgSbS_2$ cristalino: a) Transmitancia óptica, b) Reflectancia especular

La Figura 3.6 muestra el coeficiente de absorción óptico (α) de las películas delgadas amorfa y cristalina de $AgSbS_2$. Este parámetro fue calculado mediante la Ecuación 3.1, donde se utiliza el espesor del material en centímetros (*d*) y los espectros de transmitancia y reflectancia óptica de la película delgada (T, R) [36]. En la gráfica del coeficiente de absorción de $AgSbS_2$ se puede identificar mediante líneas punteadas el inicio de absorción, este valor se encuentra en 2.12 eV para $AgSbS_2$ amorfo y 1.59 eV para la película delgada $AgSbS_2$ cristalina.

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

Ecuación 3.1

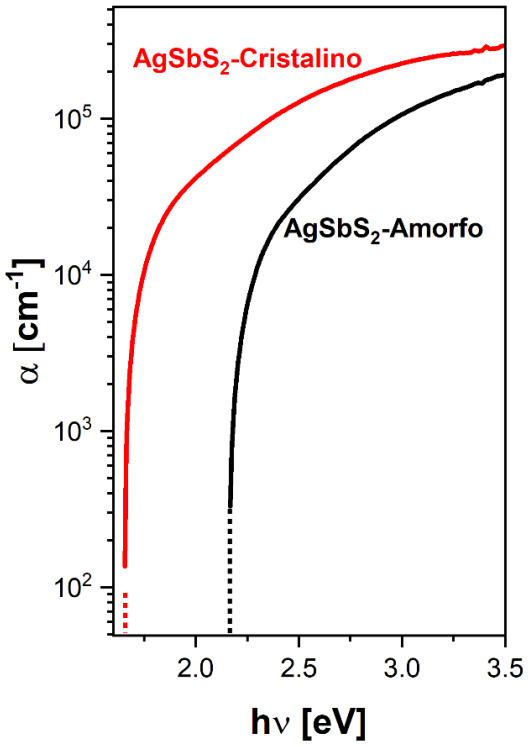

Figura 3.6 Coeficiente de absorción óptica de películas delgadas de $AgSbS_2$ amorfo con 323 nm de espesor y $AgSbS_2$ cristalino de 229 nm de espesor.

Una vez obtenido el coeficiente de absorción óptica de las películas es posible estimar el valor del ancho de banda prohibida (E_g) de $AgSbS_2$ mediante la Ecuación 3.2, donde *n=2/3* indica que presenta una transición directa-prohibida, *A* es una constante y *hv* es la energía del fotón que incide sobre el semiconductor [37]. Utilizando la Ecuación 3.2 para graficar la Figura 3.7 se puede obtener el valor de E_g al extrapolar la región lineal (indicada con líneas verticales) hacia el eje x.

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \qquad \text{Ecuación 3.2}$$

La Figura 3.7(a) muestra que la película delgada $AgSbS_2$ amorfa presenta una E_g de 2.1 eV al extrapolar la región lineal que se encuentra entre 2.2 y 2.7 eV. Por otro lado, la Figura 3.7(b) nos muestra una E_g de 1.6 eV para el $AgSbS_2$ cristalino que fue sometido a tratamiento. El corrimiento de E_g a valores menores de energía muestra que es importante cristalizar las películas delgadas a 300ºC. Además, aunque hay una reducción de espesor la película delgada cristalina es capaz de absorber mayor región del espectro de radiación.

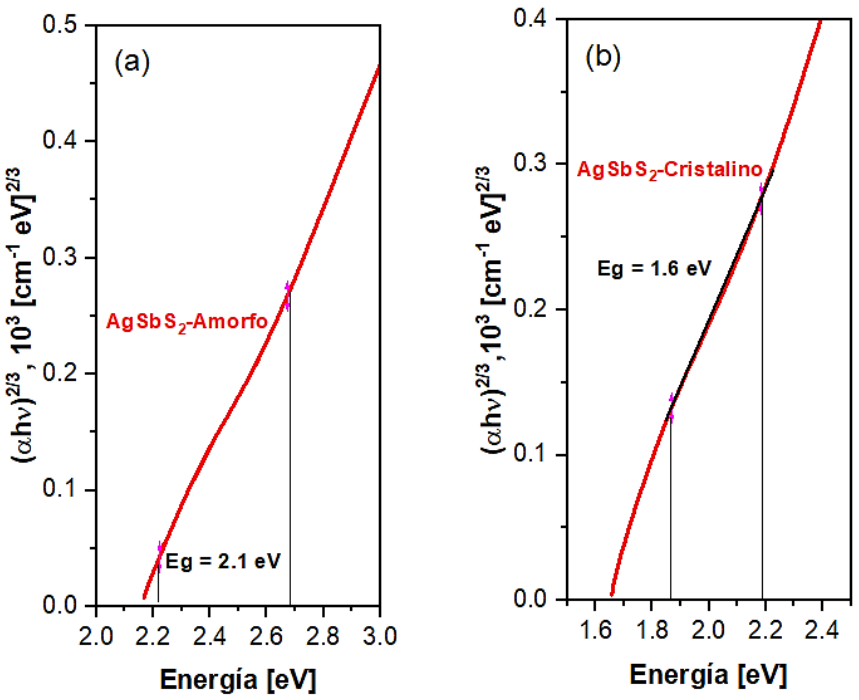

Figura 3.7 Ancho de banda prohibida con transición directa-prohibida de películas delgadas de sulfuro de antimonio plata: a) $AgSbS_2$ amorfo, b) $AgSbS_2$ cristalizado a 300 ºC.

2.2 Depósito químico de sulfuro de cadmio

2.2.1 Formula química y condiciones de depósito de CdS

El depósito por baño químico de sulfuro de cadmio (CdS) se realizó con dos formulaciones distintas. En la Tabla 3.2, podemos observar la formulación utilizada para obtener películas delgadas de sulfuro de cadmio hexagonal [35]. Por otro lado, en la Tabla 3.3 se muestra la formulación para obtener sulfuro de cadmio con estructura cristalina cúbica [32]. Si observamos los componentes de las dos formulaciones de CdS podemos observar que el único reactivo que cambia es el citrato de sodio por la trietanolamina (TEA). En literatura se tiene evidencia que el citrato de sodio o la TEA son agentes que ayudan a acomplejar los iones de cadmio. Esto quiere decir que la presencia de un agente complejante ayuda a controlar tanto la velocidad de depósito como la fase cristalina del CdS [34]. En ambos casos, el control de temperatura para el baño químico de CdS se realizó mediante un equipo de recirculación *Poly Science* modelo *SD20R-30-A11B*.

Tabla 3.2 Formulación para preparar películas delgadas de sulfuro de cadmio hexagonal mediante depósito por baño químico: 60 minutos, 80 ºC.

Reactivo	Concentración [M]	Volumen [ml]
$Cd(NO_3)_2$ (Nitrato de cadmio)	0.1	20
$Na_3C_6H_5O_7$ (Citrato de sodio)	1	12
NH_4OH (Hidróxido de amonio)		1.6
$(NH_2)_2CS$ (Tiourea)	1	4
H_2O (Agua)		42.4

Tabla 3.3 Formula química para depositar sulfuro de cadmio cúbico mediante depósito por baño químico: 120 minutos a 60 ºC.

Reactivo	Concentración [M]	Volumen [ml]
$Cd(NO_3)_2$ (Nitrato de cadmio)	0.1	4
TEA	3.7	4
NH_4OH (Hidróxido de amonio)		4
CH_4N_2S (Tiourea)	0.1	4
H_2O (Agua)		64

El proceso completo para obtener películas delgadas de sulfuro de cadmio consta de cinco etapas importantes las cual se describen a continuación: a) Limpieza de sustratos, b) Preparación de reactivos, c) Preparación de solución de reacción, d) Depósito químico de CdS, e) Limpieza de películas delgadas de CdS.

Limpieza de sustratos: El lavado de los sustratos se realizó con un algodón humedecido y jabón neutro (Extran, Merck, MA01). Después de retirar el jabón con abundante agua, el sustrato limpio se enjuaga con agua desmineralizada y se seca utilizando una pistola de aire caliente. Al terminar el proceso de limpieza, se realiza una inspección visual para identificar manchas de agua. Si después del secado, se llega a identificar gotas de agua sobre el sustrato de vidrio, se deberá repetir el proceso. En el presente trabajo de tesis se realizaron depósitos de CdS sobre sustratos de vidrio Corning y sustratos de vidrio conductor TCO (TEC15) con un área de 2.5x7.5 cm^2.

***Preparación de reactivos**:* Antes de iniciar el pesaje de cada uno de los reactivos que se utilizan para el depósito de CdS hexagonal se verificó que la balanza analítica (Shimadzu) estuviese nivelada. El nitrato de cadmio ($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, J.T. Baker) con concentración de 0.1 M se obtiene al diluir 0.617 g en 20 ml de agua. Esta mezcla es homogénea por lo cual se debe agitar hasta conseguir que la sal se disuelva por completo. Después, para obtener el citrato de sodio a 1M, se disolvieron 3.529 g de sal de citrato de sodio en 12 ml de agua. El aspecto final de este reactivo es una mezcla homogénea por lo cual se debe agitar hasta lograr una solución transparente que indica una disolución completa. Finalmente, la fuente de azufre se obtiene mediante la tiourea (TU), de este reactivo se utilizan 4 ml al 1 M. Para obtener la concentración de 1M se disuelven en un vaso de precipitado 0.304 g de tiourea (CH_4N_2S, J.T. Baker) en 4 ml de agua. Después, se midieron los 42.4 ml de agua desmineralizada y al final se miden 1.6 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH, J.T. Baker). El hidróxido de amonio se mide dentro de una campana de laboratorio para evitar respirarlo y que dañe nuestras vías respiratorias. Además, su uso debe ser casi inmediato para evitar que se pierda su concentración.

***Preparación de la solución de reacción**:* Los reactivos se mezclaron hacia el vaso donde se prepararon los 20 ml de $CdNO_3$ en orden descendente de la fórmula química que se muestra en la Tabla 3.2. Al añadir el citrato de sodio, se observó una pequeña efervescencia (color blanco) que iba desapareciendo mientras más se mezclaba la solución, esta mezcla es homogénea y la solución es clara e incolora. El tercer reactivo que se agrega es el hidróxido de amonio, inmediatamente se nota una apariencia aceitosa la cual se quita al agitar vigorosamente. Después se añade la tiourea y finalmente, se agregaron los 42.4 ml de agua desmineralizada para obtener un volumen total de 80 ml de solución de reacción.

Depósito químico de CdS: Una vez que tenemos la solución de reacción lista, se sumergen los sustratos en la solución y se colocan en forma vertical. En esta etapa nos aseguramos de que el lado del sustrato donde se quiere depositar el CdS debe estar hacia la pared del vaso de precipitado. Por último, cuidadosamente se colocan el vaso de precipitado con la solución de reacción y los sustratos en el baño de recirculación a 80 ºC. Al momento de introducir el vaso, se inicia una alarma de reloj que nos avisará que el proceso ha terminado a los 60 minutos.

Limpieza de la película delgada de CdS: Las películas delgadas de CdS se retiran a un tiempo determinado para controlar su espesor. Al retirar cada sustrato con CdS, este se sumerge en un vaso de precipitado con agua para detener la reacción. Después, la película delgada se enjuaga con agua y se limpia el polvo de CdS acumulado sobre la superficie de la película delgada. Para finalizar, las películas delgadas de CdS se enjuagan con agua desmineralizada y se secan con aire caliente. Cada muestra que se obtiene es etiquetada con marcador para identificar la variación que se trabajó.

En la Figura 3.8, podemos observar las películas delgadas obtenidas de CdS sobre sustratos de vidrio Corning y la solución de reacción al final del depósito con un color verde-amarillo. En la Figura 3.8(a) se muestran cuatro sustratos de vidrio retirados del baño químico de CdS a los 20, 40, 60 y 80 min. En esta figura se observa claramente el aumento del espesor de CdS al mantenerse mayor tiempo dentro de la solución de reacción. Esto quiere decir, que a mayor espesor se logra obtener un color más intenso del CdS. A los sustratos, se les escribió con marcador permanente el nombre del material y la duración de depósito químico del CdS. En la Figura 3.8(b) se puede observar una solución de CdS turbia y con una cantidad considerable de precipitado de polvo de CdS. Estos precipitados son recolectados en recipientes cerrados para evitar el contacto directo con CdS.

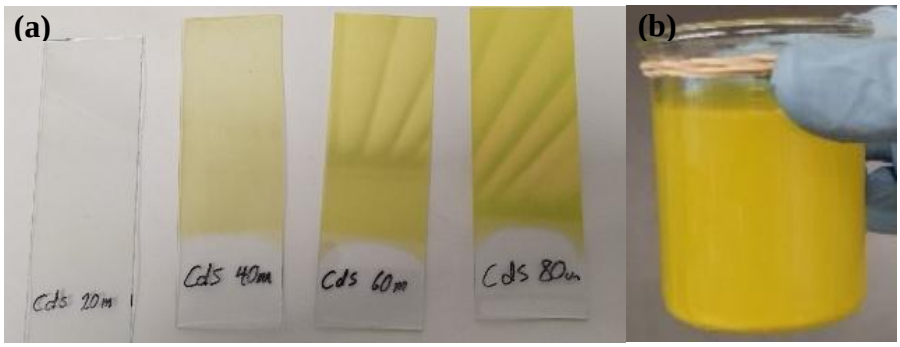

Figura 3.8 Depósito químico de CdS hexagonal a 80 ºC: a) Películas delgadas de CdS con variación de espesor al retirarse del baño químico a los 20, 40, 60 y 80 min. b) Solución de reacción de CdS a los 80 minutos. Se muestra una solución turbia y precipitado de polvo de CdS.

Con la metodología antes presentada es posible obtener películas delgadas de buena calidad y homogéneas para su uso como capa venta de una celda solar. Para lograr obtener reproducibilidad en la calidad del CdS es importante medir cuidadosamente los pesos de cada reactivo, y cuidar que la preparación de los reactivos se realice en la concentración indicada por la formula química. Otro aspecto importante es mezclar los reactivos en el orden establecido por la formula química presentada en la Tabla 3.2.

En la Figura 3.9(a) se muestran las películas delgadas de CdS cúbico depositadas sobre sustratos de vidrio conductor (TEC7) utilizando la formula química de la Tabla 3.3. Debido a que la temperatura utilizada en este depósito es de 60 ºC, las muestran fueron retiradas a los 120 minutos. En la Figura 3.9(b) se muestra el vaso de precipitado al finalizar el depósito químico de CdS cúbico. Al observar el color de la solución de reacción es posible identificar un color amarillo que corresponde al sulfuro de cadmio cúbico. Por otro lado, también es posible identificar una cantidad considerable de polvo de CdS que ha precipitado al fondo del vaso el cual no se adhiere al sustrato.

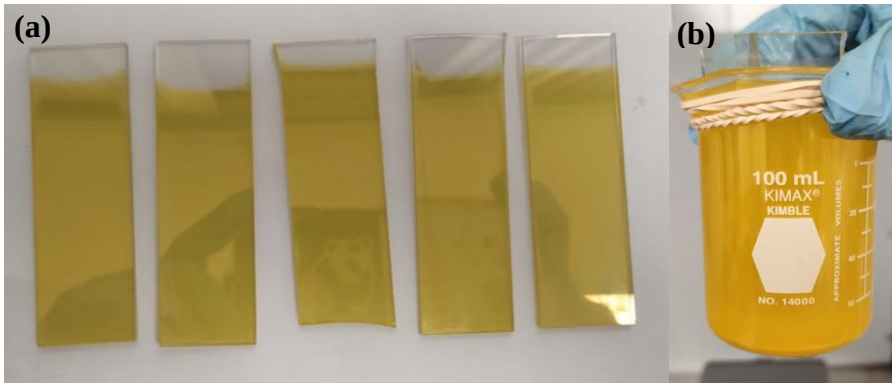

Figura 3.9 Depósito químico de CdS cúbico a 60 ºC durante 120 minutos: a) Películas delgadas de CdS cúbico sobre sustratos de vidrio conductor (TEC7); b) Solución de reacción de CdS cúbico en el vaso de precipitado al finalizar el depósito químico.

Las películas delgadas de CdS fueron depositadas sobre sustratos de vidrio para aprender la técnica de depósito por baño químico. Durante este entrenamiento se cuidó en lograr superficies homogéneas y reflectivas. Posteriormente, el CdS tanto hexagonal como cúbico fueron depositados sobre sustratos conductores TEC7 para elaborar las celdas solares.

2.2.2 Espesores de CdS

La Figura 3.10 muestra el análisis de perfilometría de las películas delgadas de hex-CdS y cub-CdS que fueron depositadas sobre sustratos de vidrio 80 ºC y 60 ºC respectivamente. En la Figura 3.10(a) se puede observar que el hex-CdS presenta un espesor promedio de 103 nm y de forma cualitativa podemos identificar que la superficie es más rugosa que la superficie del cub-CdS. Por otro lado, en la Figura 3.10(b) el cub-CdS muestra un espesor promedio de 94 nm. Debido a que se redujo la temperatura a 60 ºC para obtener cub-CdS, la velocidad del depósito químico se reduce generando una película de CdS compacta y con el espesor de 100 nm que estamos buscando. El aumento de espesor de hasta 700 nm justo en la interfaz de la película delgada y el vidrio corresponde a la acumulación de material al realizar el escalón con la ayuda de ácido clorhídrico diluido.

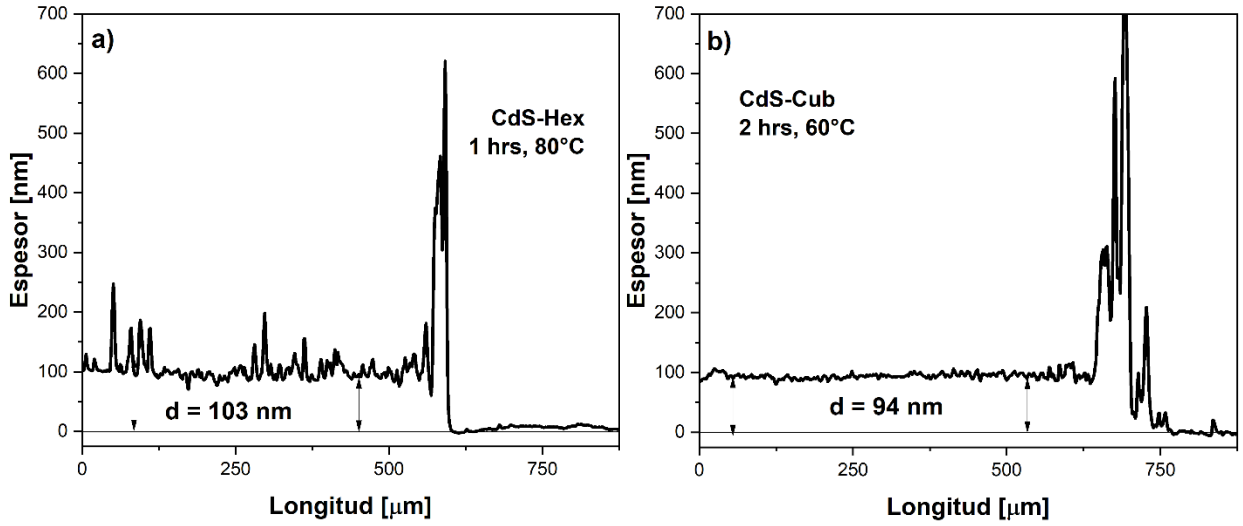

Figura 3.10 Análisis de los espesores promedios de las películas delgadas de CdS. a) CdS de estructura hexagonal. b) CdS de estructura cúbica.

2.2.3 Caracterización de propiedades ópticas CdS

La Figura 3.11 muestra la caracterización óptica de las películas delgadas de cub-CdS y hex-CdS mediante la adquisición de sus espectros de transmitancia y reflectancia óptica. En la Figura 3.11(a) se puede observar que la transmitancia es mayor al 75% para longitudes de onda mayores a 600 nm. Además, se puede apreciar una caída de transmitancia para longitudes de onda menores a 500 nm. Esta región se considera el borde de absorción por lo tanto los fotones con longitudes

de onda menores a 500 nm son absorbidos por el CdS. En la Figura 3.11(b) es posible observar que las películas delgadas de hex-CdS presentan mayor reflectancia especular (28% aprox.) que las películas de cub-CdS (14% aprox.) para longitudes de onda mayores a 600 nm. Por otro lado, en estos espectros de reflectancia también podemos apreciar el borde de absorción ya que para longitudes de onda menores a 500 nm existe un decaimiento de R% en ambas películas delgadas.

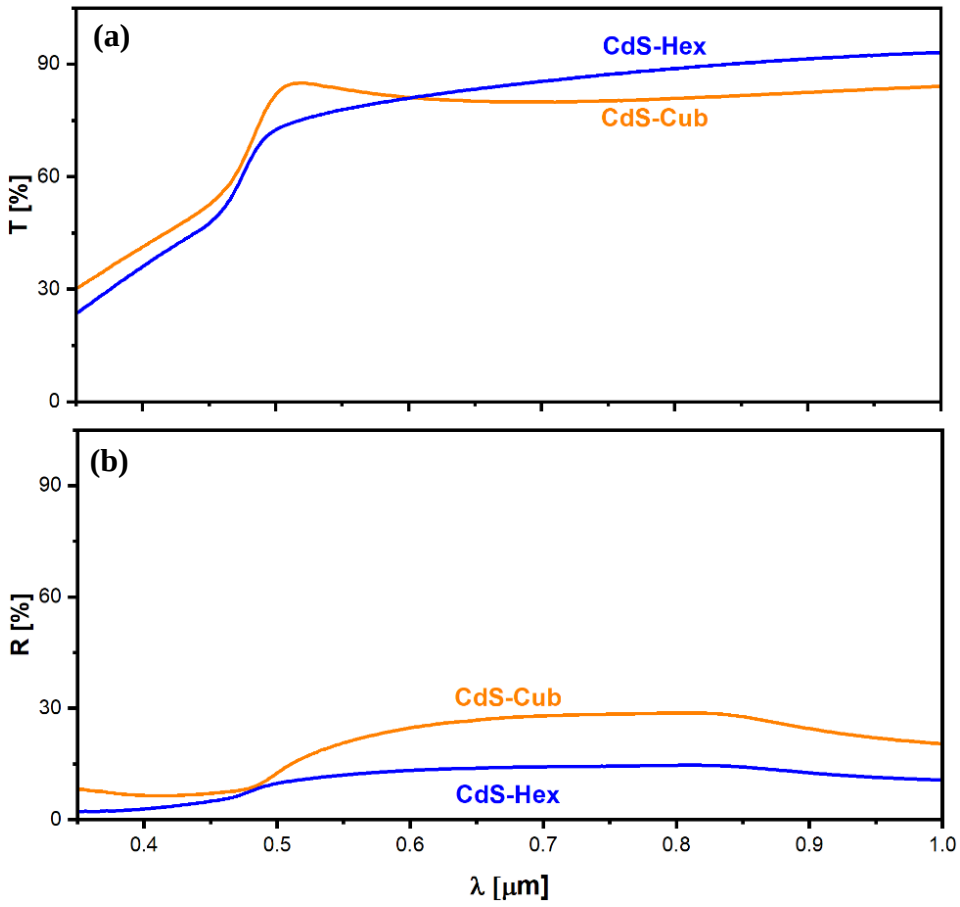

Figura 3.11 Caracterización óptica de películas delgadas de cub-CdS y hex-CdS depositadas sobre sustratos de vidrio: a) Transmitancia óptica, b) Reflectancia especular.

La Figura 3.12 muestra el coeficiente de absorción óptico (α) de CdS. En este espectro es posible apreciar como absorbe el semiconductor la radiación electromagnética en función de la energía del fotón ($h\nu$). Los espectros del coeficiente de absorción fueron calculados de acuerdo con la Ecuación 3.1 que se ha explicado anteriormente. Además, se consideró un espesor de 103 nm para el hex-CdS y 93 nm para el cub-CdS. Estos valores fueron obtenidos mediante perfilometría en el equipo AmbiosXP-200. El inicio de absorción para el hex-CdS se encuentra en

2.25 eV, mientras que para el cub-CdS es 2.5 eV. Cabe destacar que en ambas películas de CdS, la absorción fuerte se encuentra para valores de $\alpha > 10^4$ cm^{-1} y justo en $\alpha = 10^4$ cm^{-1} los espectros tienden a juntarse, por lo tanto, alrededor de 2.6 eV es probable que se encuentre el ancho de banda prohibida.

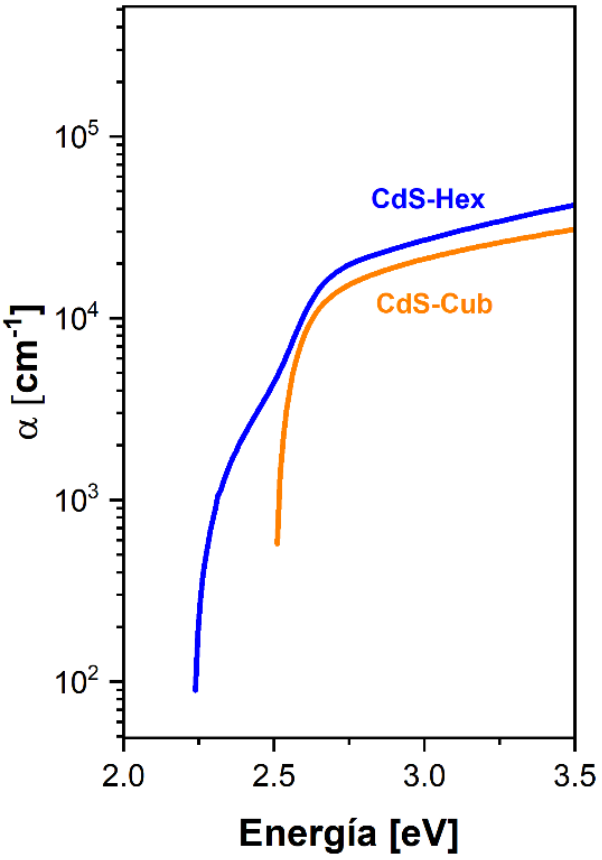

Figura 3.12 Coeficiente de absorción óptica de películas de hex-CdS y cub-CdS depositadas sobre sustratos de vidrio 80 ºC y 60 ºC respectivamente.

La Figura 3.13 muestra el análisis para obtener el ancho de banda prohibida con transición directa permitida $(\alpha h\nu)^n$ donde n = 2. Este análisis está basado en la Ecuación 3.2 descrita en la sección anterior. En la Figura 3.13(a) el valor de E_g = 2.54 eV del hex-CdS se obtuvo al extrapolar la región lineal de la curva y obtener el valor de la intersección con el eje-x. Por otro lado, la Figura 3.13(b) nos muestra que el cub-CdS presenta una E_g = 2.55 eV muy similar. El CdS depositado sobre los sustratos de vidrio conductor (TEC7) es considerado como la capa ventana

de la celda solar ya que solamente dejará pasar fotones con energía menor a su ancho de banda prohibida ($h\nu < 2.55$ eV).

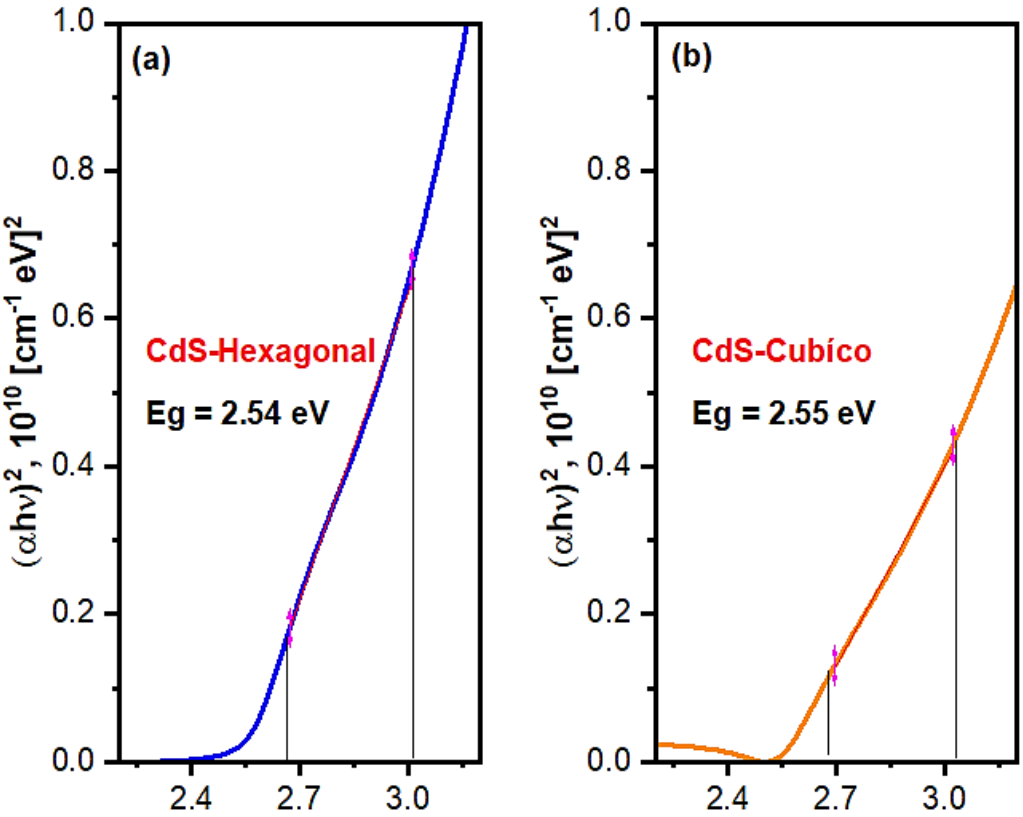

Figura 3.13 Análisis del ancho de banda prohibida con transición directa-permitida de películas delgadas: a) CdS hexagonal depositado a 80 ºC, b) CdS cúbico depositado a 60 ºC.

2.3 Síntesis de iones de selenio en solución

2.3.1 Formula y reacción química

La Tabla 3.4 muestra los componentes que constituyen la formula química para obtener una solución homogénea de iones de selenio. La fuente de selenio (Se, Aldrich, -100 *mesh*, ≥99.5% *trace metals basis*) es un polvo de color obscuro y fino el cual será mezclado en agua junto al boro hidruro de sodio ($NaBH_4$) para generar los iones de selenio (Se^{2-}). Esta reacción ha sido estudiada con anterioridad por el Dr. Román Romano, donde los iones de selenio sirven como fuente de Se^{2-} para la elaboración de nanopartículas de PbSe [38].

Tabla 3.4 Formula química para la preparación de iones de selenio en una parrilla con agitación magnética y calentamiento a 75 ºC.

Reactivo	Cantidad	Características
Selenio	79.66 mg	Polvo obscuro y fino
$NaBH_4$	75.66 mg	Grado reactivo
H_2O	50 ml	Agua desmineralizada

A continuación, en la Ecuación 3.3 podemos ver la reacción química que se lleva a cabo entre el selenio y el borohidruro de sodio: a) En la primera etapa la reacción produce seleniuro de sodio (NaHSe) y borato de sodio ($Na_2B_4O_7$); b) En la segunda, al seguir calentando la solución el NaHSe reacciona y produce Na_2Se en presencia de ácido bórico (H_3BO_3); c) En la tercer etapa al mantenerse bajo temperatura (cerca del punto de ebullición) y agitación el $NaSe_2$ junto al H_3BO_3 producen los iones de selenio Se^{2-} en presencia de subproductos como el tetraborato de sodio ($Na_2B_4O_7$) y el hidróxido de sodio (NaOH).

a) $2Se + 4NaBH_4 + 12H_2O \rightarrow 2NaHSe + Na_2B_4O_7 + 5H_2O$

b) $2NaHSe + Na_2B_4O_7 + 5H_2O + 14H_2 \rightarrow 2Na_2Se + 4H_3BO_3$

c) $2Na_2Se + 4H_3BO_3 \rightarrow 2Se^{2-} + Na_2B_4O_7 + 2NaOH + 3H_2O + 2H_2$

Ecuación 3.3

2.3.2 Metodología de preparación de iones de selenio

La preparación de los iones de selenio se lleva a cabo mediante disolución del selenio en polvo en presencia de boro hidruro de sodio. Para generar esta reacción se deben colocar dentro de un matraz las cantidades indicadas en la formula química, ver Tabla 3.4. Para medir el peso se utilizó una balanza analítica, la cual se aseguró que estuviese nivelada para evitar errores de medición. Con la balanza en óptimas condiciones se procede a medir 0.080 g de polvo de selenio (*Aldrich Chemistry*, -100 Malla) en una charola para pesaje. Posteriormente en una segunda charola se miden 0.075 g de borohidruro de sodio ($NaBH_4$, J.T. Baker), durante este paso es importante verificar que el reactivo no se encuentre hidratado (solidificado) para asegurar una buena reacción.

El siguiente paso es colocar los materiales hacia un matraz de Erlenmeyer al cual se le agregan 50 ml de agua destilada.

La Figura 3.14 muestra el *setup* utilizado para obtener los iones de selenio bajo agitación constante. En la Figura 3.14(a) se puede observar el inicio del proceso, en esta etapa del proceso el polvo de selenio está totalmente separado del agua por lo cual se requiere una temperatura cerca del punto de ebullición del agua, configurando la parrilla a 150 °C, pero siendo la temperatura real 75 °C para activar la reacción entre el selenio y el borohidruro de sodio. La Figura 3.14(b) muestra la solución de iones de selenio activada después de 13 minutos de calentamiento y agitación constante. El cambio de color a café-naranja es el indicativo de que hemos obtenido la solución de iones de selenio, posteriormente cuando la solución se deja reposar a temperatura ambiente por un par de horas podremos observar un color rojo-cobre.

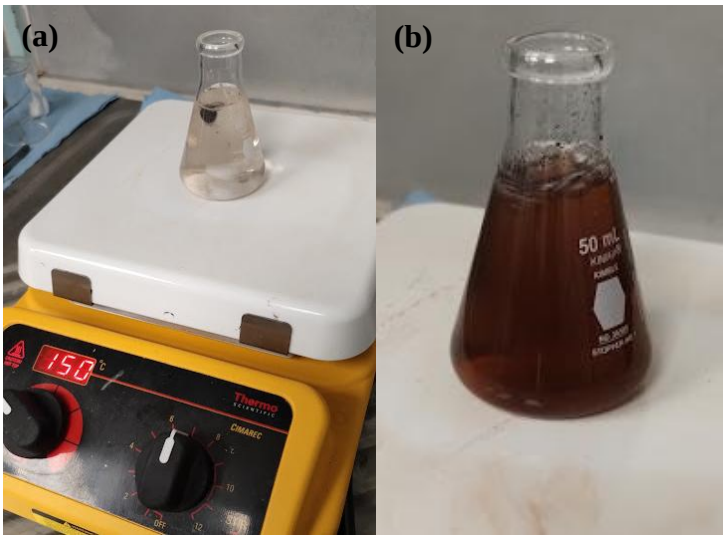

Figura 3.14 *Setup* para preparación de iones de selenio: a) Inicio del proceso de obtención de iones de selenio, la parrilla de calentamiento se coloca a 150 ºC y agitación en nivel 6. b) Solución de iones de selenio obtenida al finalizar la reacción (aprox. 20 minutos).

CAPÍTULO 3: CELDA SOLAR DE SULFURO DE ANTIMONIO PLATA

3.1 Celda solar de $AgSbS_2$ con CdS hexagonal

3.1.1 Metodología de fabricación de la celda solar

En la Figura 4.1 se presenta un diagrama que muestra las variaciones realizadas al proceso de fabricación de las celdas solares de $AgSbS_2$. Como primer paso se utilizó un vidrio conductor (TCO) el cual sirve como sustrato de soporte y contacto eléctrico. Después, mediante depósito químico se coloca una película delgada de CdS la cual funciona como capa ventana de la celda solar.

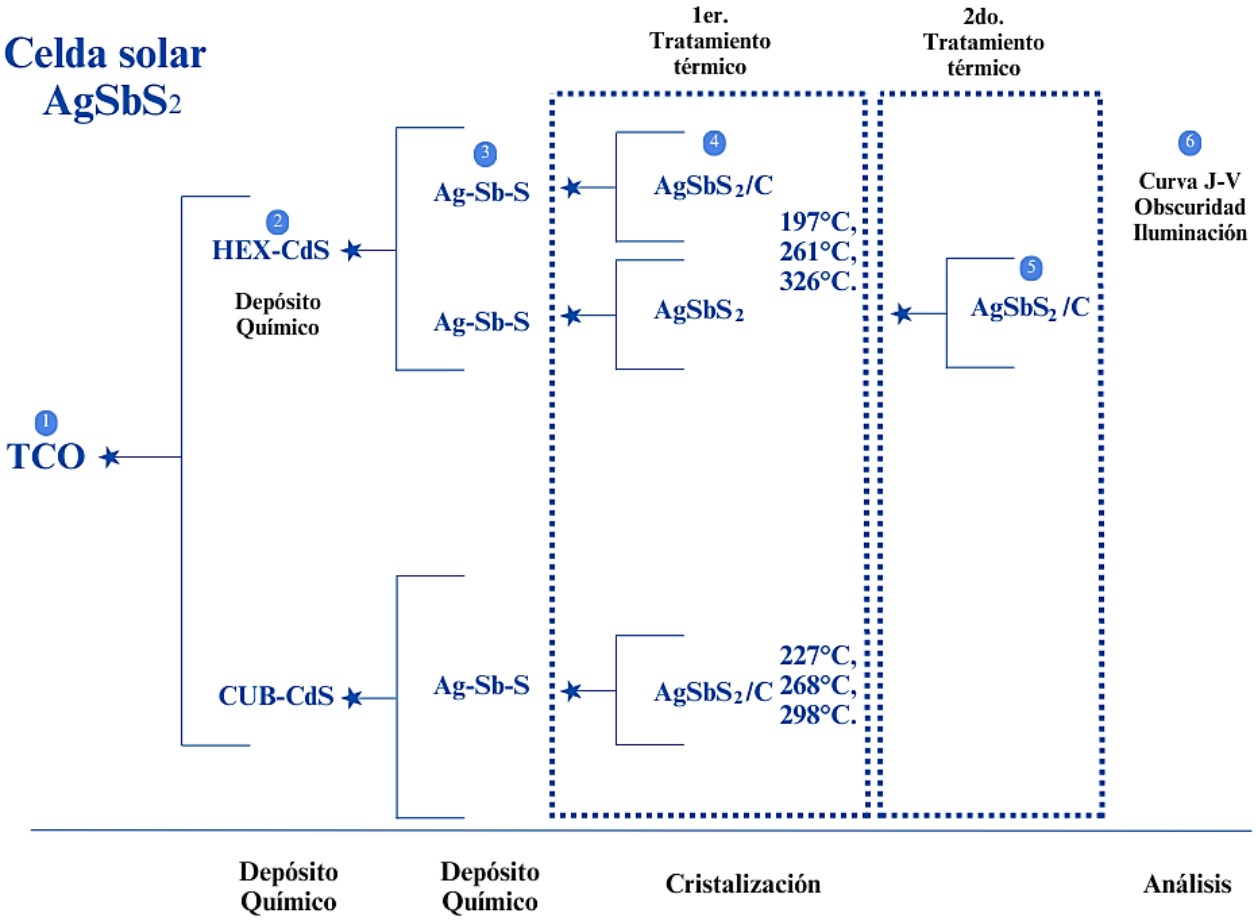

Figura 4.1 Diagrama de cada paso en la fabricación de la celda solar $AgSbS_2$.

En el depósito de la capa ventana se exploraron dos formulaciones de CdS (cub y hex) manteniendo un espesor de 100 nm para ambos casos. Como tercer paso, se realiza el depósito químico de $AgSbS_2$ amorfo (Ag-Sb-S), el cual fungirá como el material absorbedor de radiación solar una vez que se haya cristalizado (sometido a tratamiento térmico).

El cuarto paso corresponde al tratamiento térmico de toda la estructura TCO/hex-CdS/$AgSbS_2$, particularmente en la ruta de fabricación con hex-CdS se exploraron dos rutas. En la primera ruta se colocó el electrodo de carbón (A = 0.75 cm^2) sobre el $AgSbS_2$ amorfo TCO/hex-CdS/$AgSbS_2$/C y se realiza un solo tratamiento térmico, el cual tiene la función de cristalizar al $AgSbS_2$ y curar el electrodo de carbón. La segunda ruta que se exploró sobre hex-CdS fue la de realizar dos tratamientos térmicos, siendo el primer tratamiento térmico para cristalizar el $AgSbS_2$ y el segundo tratamiento térmico para curar el electrodo de carbón. En el caso de las celdas solares con cub-CdS estas solamente se obtuvieron con la ruta de un solo tratamiento térmico a toda la estructura TCO/cub-CdS/$AgSbS_2$/C con los electrodos de carbón ya colocados sobre el $AgSbS_2$ amorfo. El último paso en el desarrollo de las celdas solares es la caracterización de curva J-V en condiciones de obscuridad y de iluminación para cada una de las muestras obtenidas a lo largo de este proyecto de tesis.

3.1.2 Perfiles de temperatura del tratamiento térmico

En la Figura 4.2 se presentan las temperaturas registradas cada minuto en la parrilla de calentamiento, para calcular la temperatura promedio del tratamiento térmico a las celdas solares. En la Figura 4.2 (a) se presentan las temperaturas para el tratamiento térmico a las celdas solares con CdS con estructura hexagonal; tuvieron una duración n de 15 minutos. Al analizar el comportamiento de la temperatura en la parrilla, se optó por realizar los tratamientos térmicos para las celdas solares con CdS cúbico, de 25 minutos registrando su temperatura y su promedio en la Figura 4.2 (b).

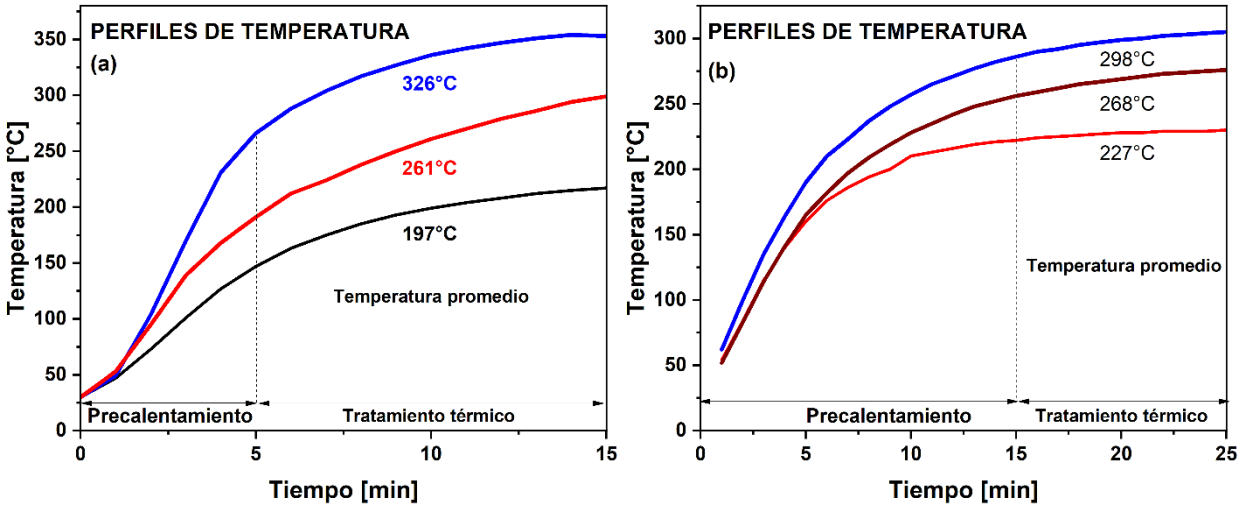

Figura 4.2 Temperaturas promediadas medidas para el tratamiento térmico en las celdas solares: a) Perfil de temperaturas medidas en el transcurso del tratamiento térmico a la celda solar con CdS hexagonal. b) Perfil de temperaturas medidas en el transcurso del tratamiento térmico a la celda solar con CdS cúbico.

3.1.3 Caracterización de curva J-V en obscuridad

En la Figura 4.3 se muestran las curvas de densidad de corriente eléctrica vs. voltaje (J-V) en obscuridad de las celdas solares con estructura TCO/hex-CdS/AgSbS2/C que recibieron uno y dos tratamientos térmicos en atmósfera de aire durante 15 minutos. El tratamiento térmico se realizó en una parrilla de calentamiento colocando la temperatura deseada de 200 ºC, 250 ºC y 300 ºC en el control de la parrilla, posteriormente se mantuvo el calentamiento durante 15 minutos. Con esta metodología de calentamiento se midió con un termopar Tipo-K un exceso de temperatura promedio, 11 ºC y 26 ºC por lo tanto las temperaturas reales de cristalización fueron 197 ºC, 261 ºC y 326 ºC respectivamente. Por lo cual se puede observar en la Figura 4.3 que las curvas J-V de las celdas cristalizadas a 326 ºC presentan menor calidad.

En la Figura 4.3(a) se muestra la estructura TCO/hex-CdS/AgSbS2/C que fue sometida a un solo tratamiento térmico después de colocar los electrodos de carbón. Al realizar este procedimiento se obtuvo la cristalización de la película de AgSbS2 amorfa (Ag-Sb-S) junto al proceso de curado de los electrodos de carbón. En el caso de la celda sometida a tratamiento térmico a 326 ºC, se observa un rompimiento de voltaje en 0.2 V, lo cual sugiere que la heterounión se degradó debido al exceso de temperatura durante la etapa de cristalización. En la Figura 4.3(b)

se presenta la curva J-V de las estructuras AgSbS2 con dos tratamientos térmicos, la muestra cristalizada a 197 ºC durante 15 minutos es la que presenta mejor comportamiento de diodo y al aumentar la temperatura a 197 ºC y 326 ºC se observa degradación lo cual puede ser causado por un exceso de temperatura durante el tratamiento térmico.

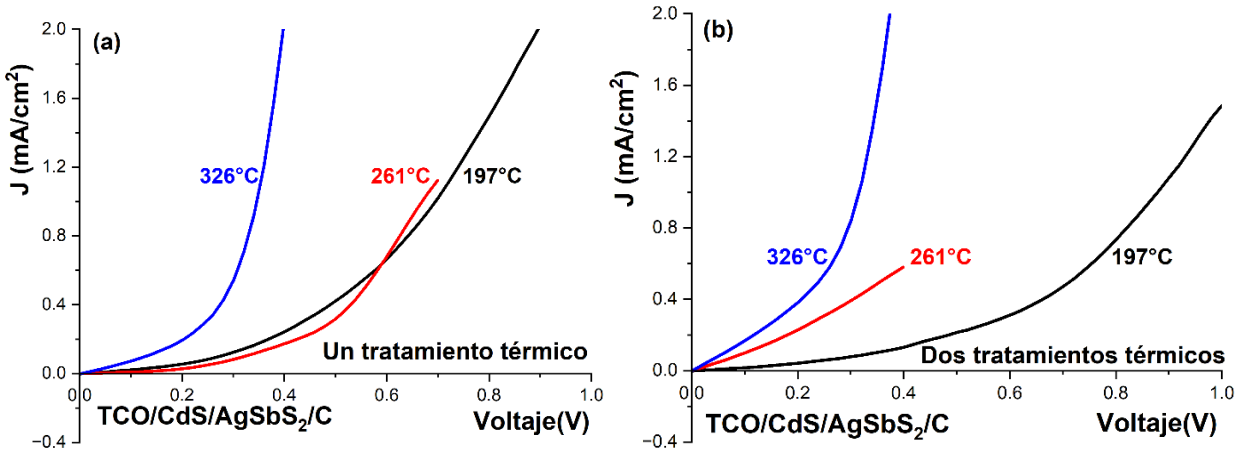

Figura 4.3 Curvas J-V en obscuridad de celdas solares con tratamiento térmico a 197 °C, 261 °C y 326 °C en atmósfera de aire: a) Celda solar TCO/CdS/$AgSbS_2$/C con un solo tratamiento térmico; b) Celda solar TCO/CdS/$AgSbS_2$/C con dos tratamientos térmicos.

3.1.4 Caracterización de curva JV bajo iluminación

En la Figura 4.4 se muestra la caracterización de curvas J-V de las celdas solares bajo iluminación a 1000 W/m^2 con una fuente de Tungsteno-Halógeno. Las estructuras de celda solar TCO/hex-CdS/$AgSbS_2$/C fueron sometidas a uno o dos tratamientos térmicos. La Figura 4.4(a) muestra las curvas J-V de las celdas solares con un solo tratamiento térmico, en esta caracterización se observa que las celdas con tratamientos térmicos a 197 ºC y 261 ºC presentan V_{oc} de 0.320 V y 0.480 V respectivamente.

La celda sometida a 365 ºC presenta el comportamiento de un corto circuito (línea recta) por lo cual se observa que un exceso de temperatura T > 300 ºC degrada la heterounión de la celda solar. Por otro lado, la densidad de corriente máxima en corto circuito de 0.28 mA/cm^2 se encuentra en la celda solar con un solo tratamiento térmico a 261 ºC. Este valor de J_{sc} es pequeño y debe incrementar hacia 28 mA/cm^2 con una mayor investigación sobre el tratamiento térmico del material absorbedor.

La Figura 4.4(b) muestra un V_{oc} máximo de 0.120 V para las celdas solares con doble tratamiento térmico. La disminución de V_{oc} en comparación de las curvas J-V de las celdas solares con un solo tratamiento térmico indica que la celda solar de heterounión hex-CdS/$AgSbS_2$ también se degrada al utilizar un doble tratamiento térmico. Al observar la Figura 4.4(b) es posible identificar que solamente la muestra con tratamiento a 261 ºC presenta fotogeneración de corriente eléctrica J_{sc} < 0.3 mA/cm^2.

Es importante señalar que en los seis dispositivos desarrollados con hex-CdS/$AgSbS_2$ se utilizaron electrodos de carbón con un área de 0.75 cm^2 (0.5 ancho por 1.5 cm largo) por lo cual es muy probable que los parámetros de las celdas solares sean bajos ya que la calidad de la celda solar depende de la calidad de la superficie del material absorbedor. Esto quiere decir que si el electrodo de carbón toca una parte defectuosa de $AgSbS_2$ entonces toda la celda solar sufrirá de disminución tanto de V_{oc} como de J_{sc}.

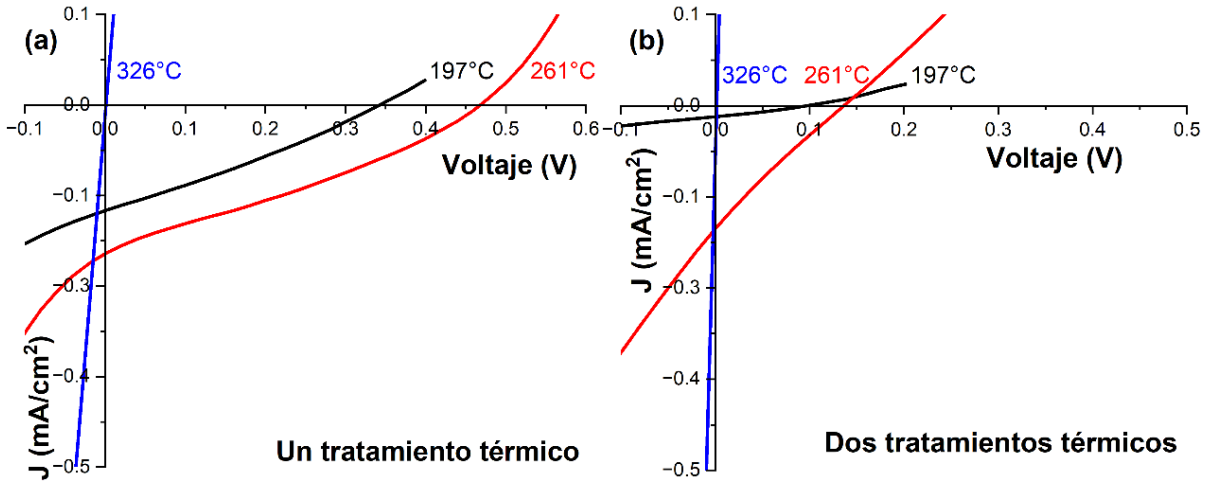

Figura 4.4 Curvas J-V bajo iluminación a 1000 W/m^2 de celdas solares TCO/hex-CdS/$AgSbS_2$/C con tratamiento térmico a 197 °C, 261 °C y 326 °C: a) Celda solar con un solo tratamiento térmico; b) Celda solar con doble tratamiento térmico.

3.2 Celda solar de $AgSbS_2$ con CdS cúbico

3.2.1 Caracterización de curva JV en obscuridad

En la Figura 4.5 se demuestran las mediciones de la curva J-V de las muestras de TCO/CdS-Cub/$AgSbS_2$/C en condiciones de oscuridad. En estas celdas solares se le realizaron las mediciones

a cada electrodo de cada muestra, 3 electrodos por muestra; cada electrodo tiene 5 capas de tinta de carbón con un área = 0.45 cm^2. Se puede observar en la Figura 4.5 (b) y (c) mayor temperatura de tratamiento térmico.

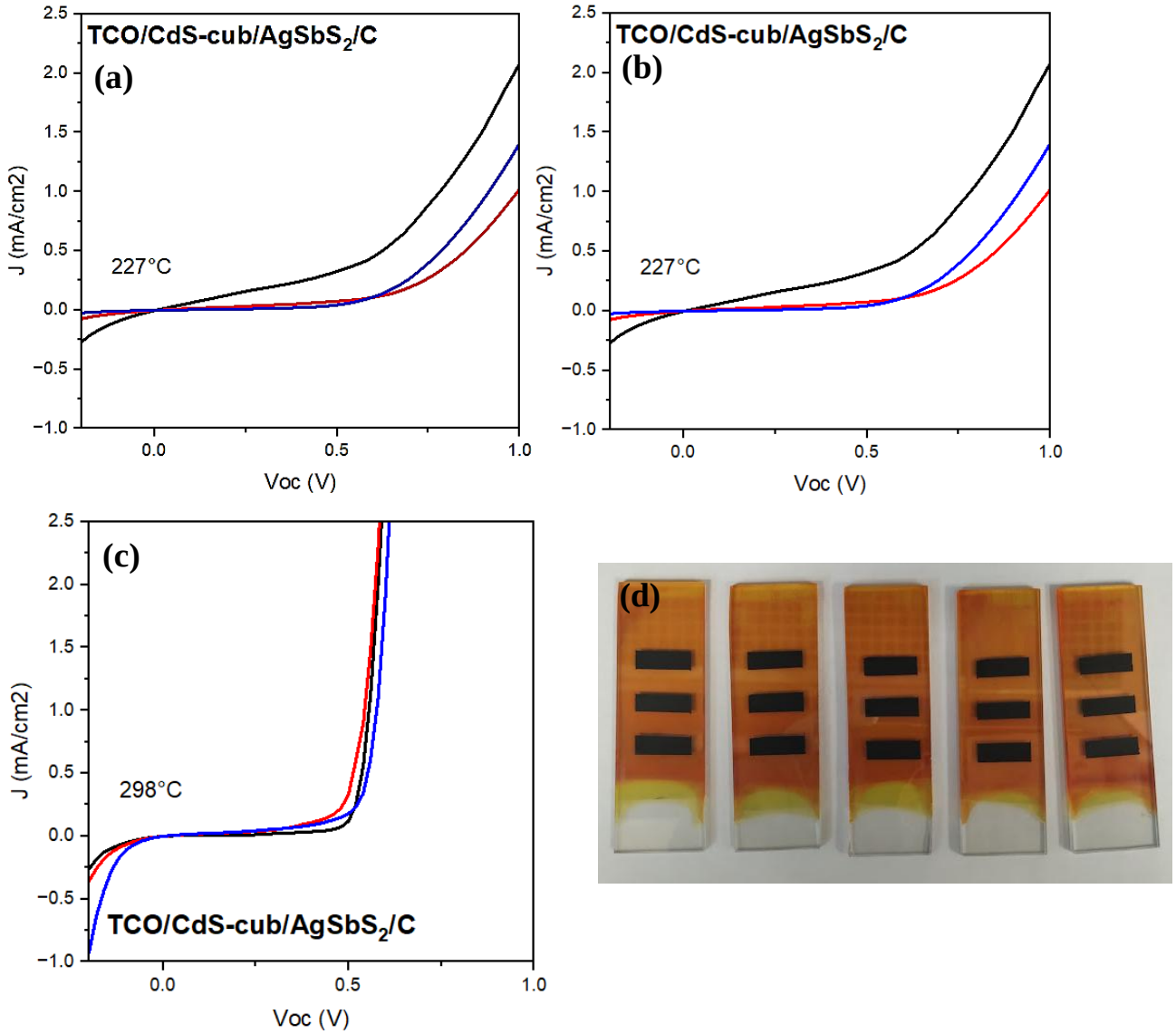

Figura 4.5 Curva J-V de celdas solares TCO/CdS-Cub/$AgSbS_2$/C con tres electrodos de carbón cada una (A = 0.45 cm^2) en condiciones de obscuridad a diferentes temperaturas promedio de tratamiento térmico, a) 227°C, b) 268°C, c) 298°C, d) fotografías de las celdas solares de película delgada.

3.2.2 Caracterización de curva JV bajo iluminación

En la Figura 4.6 se presenta la curva J-V de las celdas solares con la estructura TCO/CdS-Cub/$AgSbS_2$/C bajo iluminación. Se puede apreciar que la muestra con mejor comportamiento de celda solar es la tratada térmicamente a 298 °C.

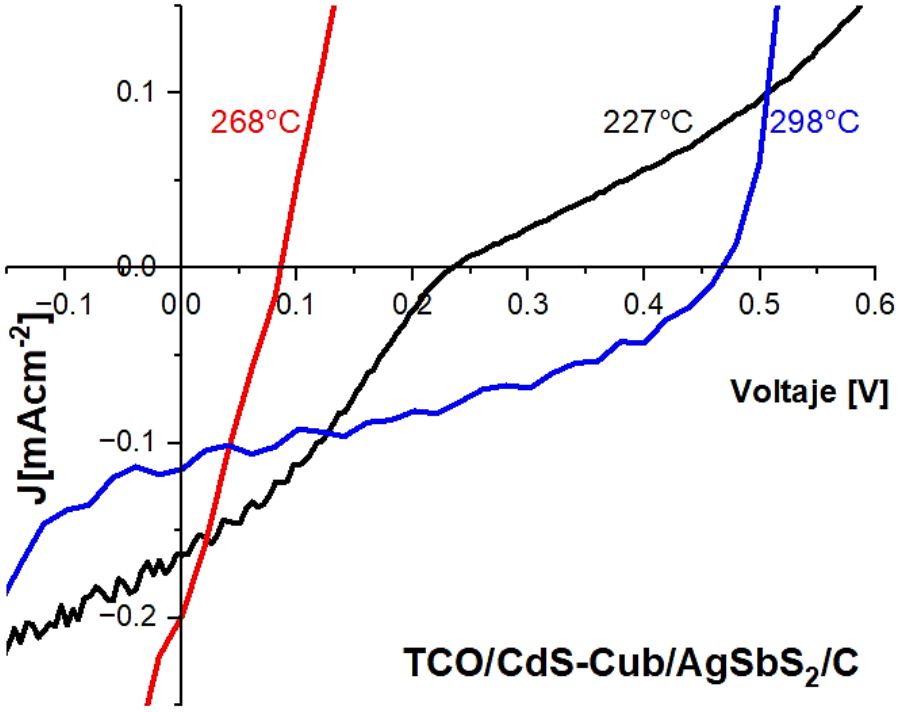

Figura 4.6 Curva J-V de las celdas solares TCO/CdS-Cub/$AgSbS_2$/C con 3 electrodos de carbón cada uno (A=0.45 cm^2) en condiciones de iluminación a diferente tratamiento térmico.

En la Tabla 4.1 se muestran los parámetros que se obtuvieron en las celdas de $AgSbS_2$ con tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Los parámetros de V_{oc}, Jsc y FF nos ayudaron a determinar los valores de la eficiencia en cada celda, para esto se calcularon con la Ecuación 2.5.

Tabla 4.1 Parámetros eléctricos medidos de la celda solar $AgSbS_2$ en ambiente de iluminación con tratamiento a diferentes temperaturas.

T [°C]	V_{OC} [V]	J_{SC} (mA/cm^2)	FF	Eficiencia (%)
227	0.234	0.164	0.313	0.015
268	0.086	0.199	0.247	0.005
298	0.467	0.115	0.385	0.026

CAPÍTULO 4: SELENIZACIÓN DE CELDA SOLAR POR INMERSIÓN EN IONES DE SELENIO

4.1 Selenización de celda solar por inmersión en iones de selenio

En la Figura 5.1, se puede observar el diagrama de flujo que muestra las cinco etapas del proceso de fabricación de las celdas solares de $AgSbS_2$ selenizadas en solución de iones de selenio. La primera etapa consiste en depositar la estructura cub-CdS/$AgSbS_2$ sobre los sustratos de vidrio conductor (TCO, TEC7) donde el $AgSbS_2$ se mantiene en fase amorfa (Ag-Sb-S, color naranja).

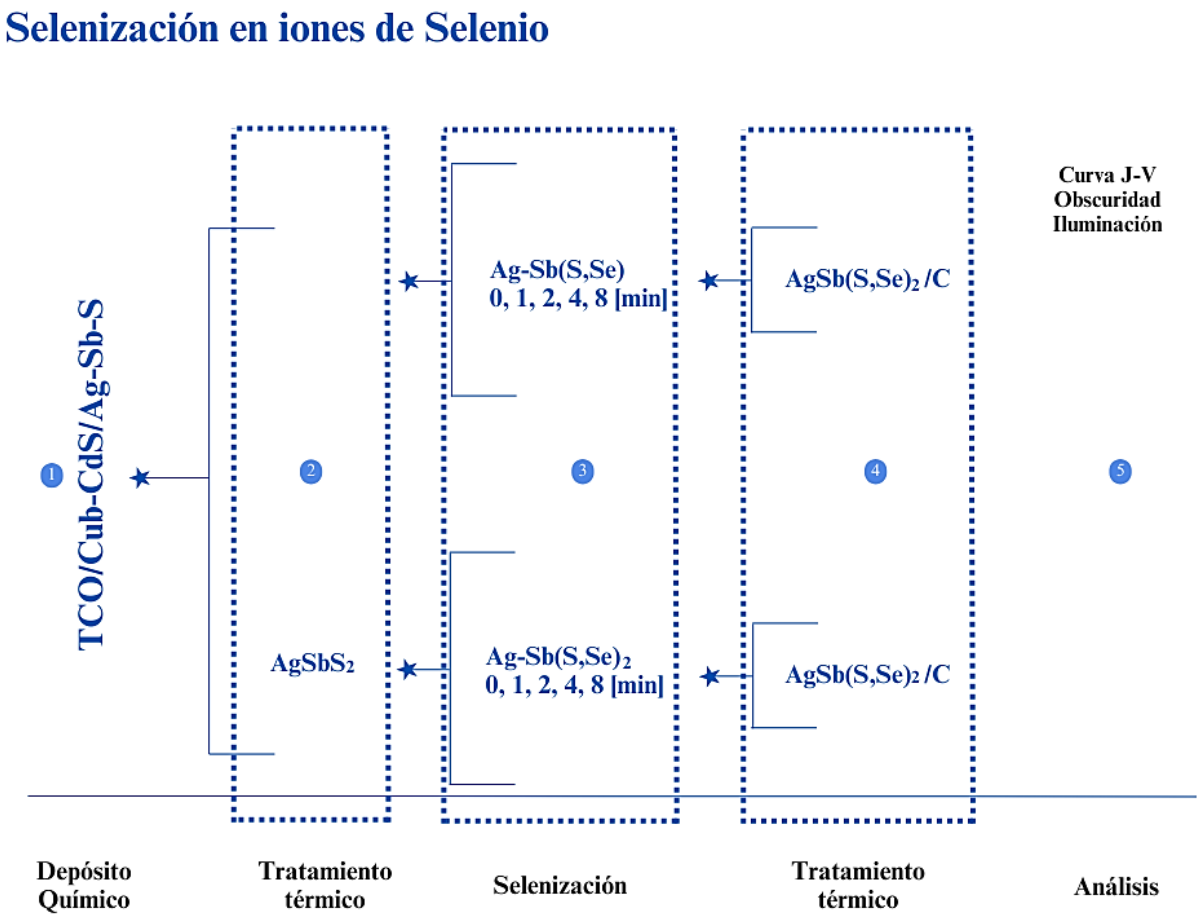

Figura 5.1 Diagrama de flujo que muestra las etapas de fabricación de las celdas solares de $AgSbS_2$ selenizadas por inmersión en solución de iones de selenio.

En la segunda etapa, el proceso de fabricación se divide en dos caminos, en el primero una de las estructuras recibe un tratamiento térmico a una temperatura promedio de 298 ºC durante 10 minutos promoviendo la cristalización de $AgSbS_2$ y en el segundo camino se mantiene el $AgSbS_2$ amorfo (Ag-Sb-S). Esta variación se realiza para estudiar cual es la condición más adecuada para selenizar el $AgSbS_2$.

La tercera etapa del proceso de fabricación consiste en la inmersión de iones de selenio de cinco muestras durante 0, 1, 2, 4 y 8 minutos de cada una de las estructuras con $AgSbS_2$ amorfo y cristalino. La muestra indicada con 0 min sirve como línea base, esto quiere decir que son las celdas solares que no fueron sumergidas en los iones de selenio. Por otro lado, la inmersión se realizó de forma sistemática duplicando el tiempo de exposición a la solución de iones de selenio. En las muestras con $AgSbS_2$ amorfo se puede observar que las muestras se obscurecen al incrementar el tiempo de inmersión mientras que las estructuras con $AgSbS_2$ cristalino no se puede detectar este obscurecimiento debido a la selenización.

En la cuarta etapa después de selenizar las estructuras TCO/cub-CdS/$AgSb(S,Se)_2$ se procede a colocar electrodos de carbón con un área efectiva de 0.45 cm^2 (1.5 cm de largo y 0.3 cm de ancho). En esta misma etapa se realiza un segundo tratamiento térmico a 298 ºC para curar los electrodos de carbón y mejorar la incorporación del selenio en el material absorbedor $AgSb(S,Se)_2$. De acuerdo con las curvas J-V en obscuridad de la Figura 4.5 el tratamiento térmico a 298 ºC reduce la resistencia eléctrica del electrodo de carbón por lo tanto las curvas muestran una respuesta idéntica. Finalmente, la quinta etapa del proceso de fabricación consiste en la caracterización de curvas J-V en condiciones de obscuridad e iluminación para extraer parámetros de la celda solar que nos permitan diagnosticar el comportamiento del dispositivo y poder realizar cambios al proceso de fabricación de las celdas solares TCO/CdS-cub/$AgSb(S,Se)_2$/C

4.2 Celdas solares selenizadas con $AgSbS_2$ amorfo

4.2.1 Caracterización estructural de la celda solar de $AgSbS_2$ y $AgSb(S,Se)_2$

La Figura 5.2 muestra la caracterización estructural de las celdas solares de $AgSbS_2$ y $AgSb(S,Se)_2$ sometidas a un solo tratamiento térmico de 298 ºC en aire. La Figura 5.2(a) muestra el difractograma correspondiente a la estructura TCO/CdS/$AgSbS_2$/C la cual no fue inmersa en la solución de iones de selenio (t = 0 min). En esta muestra es posible observar los picos de difracción (110), (101), (200), (211) y (220) localizados en 26.61, 33.89, 37.95, 51.78 y 54.76 2θ grados correspondiente al sustrato conductor (FTO). El sustrato conductor es un óxido de estaño impurificado con flúor (SnO_2:F) por lo tanto su difracción de rayos-X concuerda con la carta del mineral Casiterita (PDF 041-1445) el cual presenta una estructura cristalina tetragonal (a = 4.7382 Å, b = 4.7382 Å, c = 3.1872 Å). La presencia de flúor en SnO_2 no es apreciable ya que el contenido de flúor no modifica la estructura cristalina del oxido de estaño. La presencia del sulfuro de cadmio no se aprecia en los resultados de XRD ya que los picos de difracción (111) y (311) localizados en 26.46º, y 51.96º de la estructura cristalina cúbica (Hawleyita, PDF 041-1049) se mezclan con los picos de difracción de la mayor intensidad del SnO_2:F. Por otro lado, si es posible observar los picos de difracción (111), (200) y (220) correspondientes a la cuboargirita (PDF 017-0456) del sulfuro de antimonio plata.

En la Figura 5.2(b) se muestra el XRD de la estructura TCO/CdS/$AgSb(S,Se)_2$ que fue selenizada por inmersión en solución de iones de selenio con $AgSbS_2$ era amorfo (color naranja), que posteriormente se sometió a un solo tratamiento térmico a 298 ºC. En este difractograma se puede observar la incorporación de selenio en $AgSbS_2$ mediante el desplazamiento hacia la izquierda del pico de difracción (200) el cual se encuentra en 31.46 º para $AgSb(S,Se)_2$ y 31.78º para $AgSbS_2$. El desplazamiento a valores menores de 2θ es ligero. Sin embargo, una selenización completa podría generar un desplazamiento hasta 31.03º que correspondería al selenuro de antimonio plata cúbico ($AgSbSe_2$).

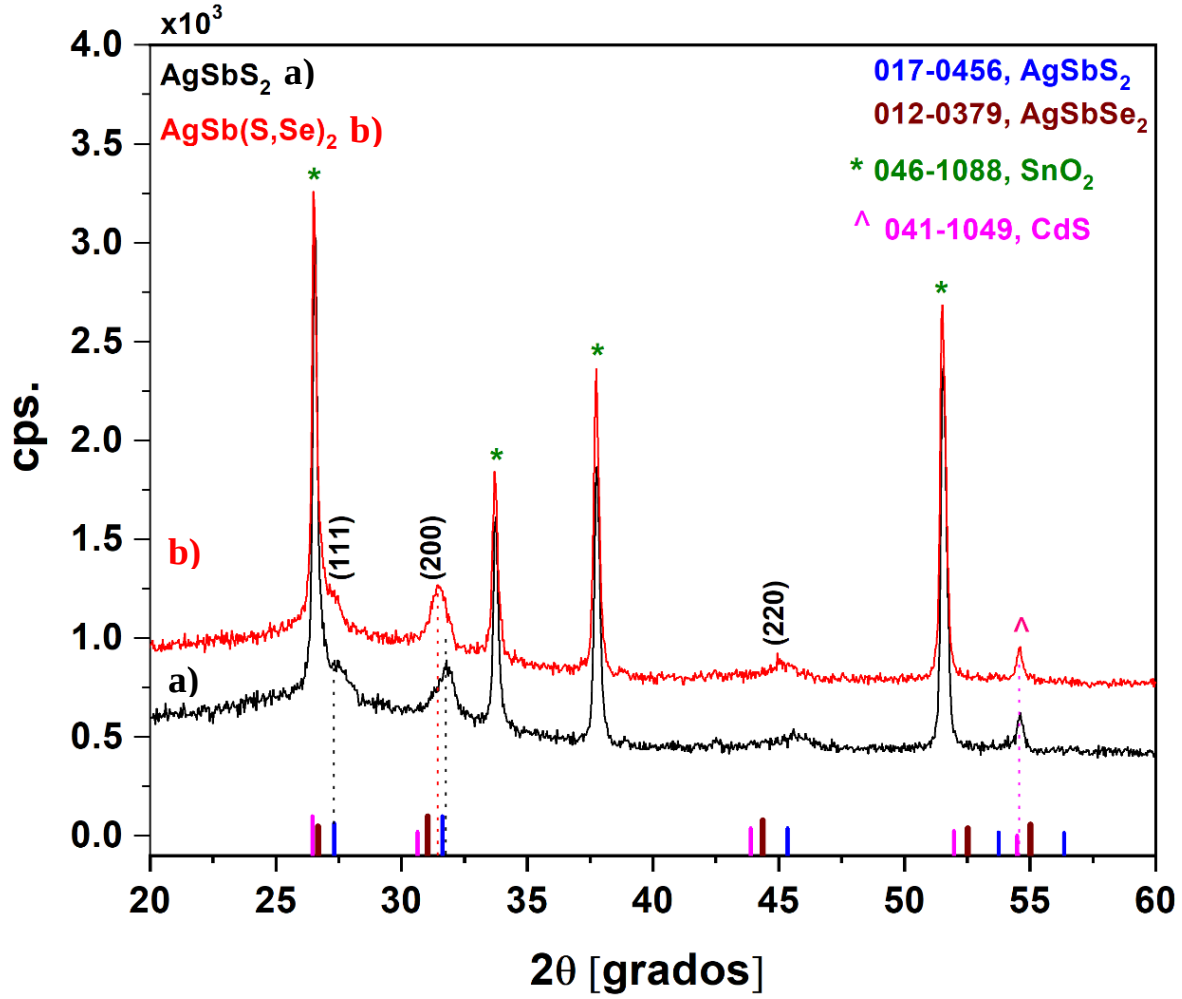

Figura 5.2 Difracción de rayos X de celdas solares con un solo tratamiento térmico a 298 ºC: a) TCO/CdS/$AgSbS_2$, b)TCO/CdS/$AgSb(S,Se)_2$.

En la Figura 5.3 se muestra un acercamiento al pico de difracción (200) de $AgSbS_2$ y $AgSb(S,Se)_2$. El punto máximo del pico (200) del $AgSb(S,Se)_2$ esta ligeramente dezplazado a la izquierda de $AgSbS_2$, lo cual indica que una inmersión de $AgSbS_2$ amorfo (color naranja) en la solución de iones de selenio genera satisfactoriamente la incorporación de iones de selenio en $AgSbS_2$. Por otro lado, la Figura 5.3 también nos muestra que el espectro de difracción de la estructura TCO/CdS/$AgSbS_2$ que no fue selenizada se encuentra ligeramente dezplazada hacia la derecha con respecto a su estándar (PDF 017-0456). Este corrimiento, se produce debido a la colocación de la muestra en el quipo de difracción ya que la medición de XRD de $AgSbS_2$ sobre sustrato de vidrio corresponde exactamente con el estándar de la cuboargirita, ver Figura 3.3.

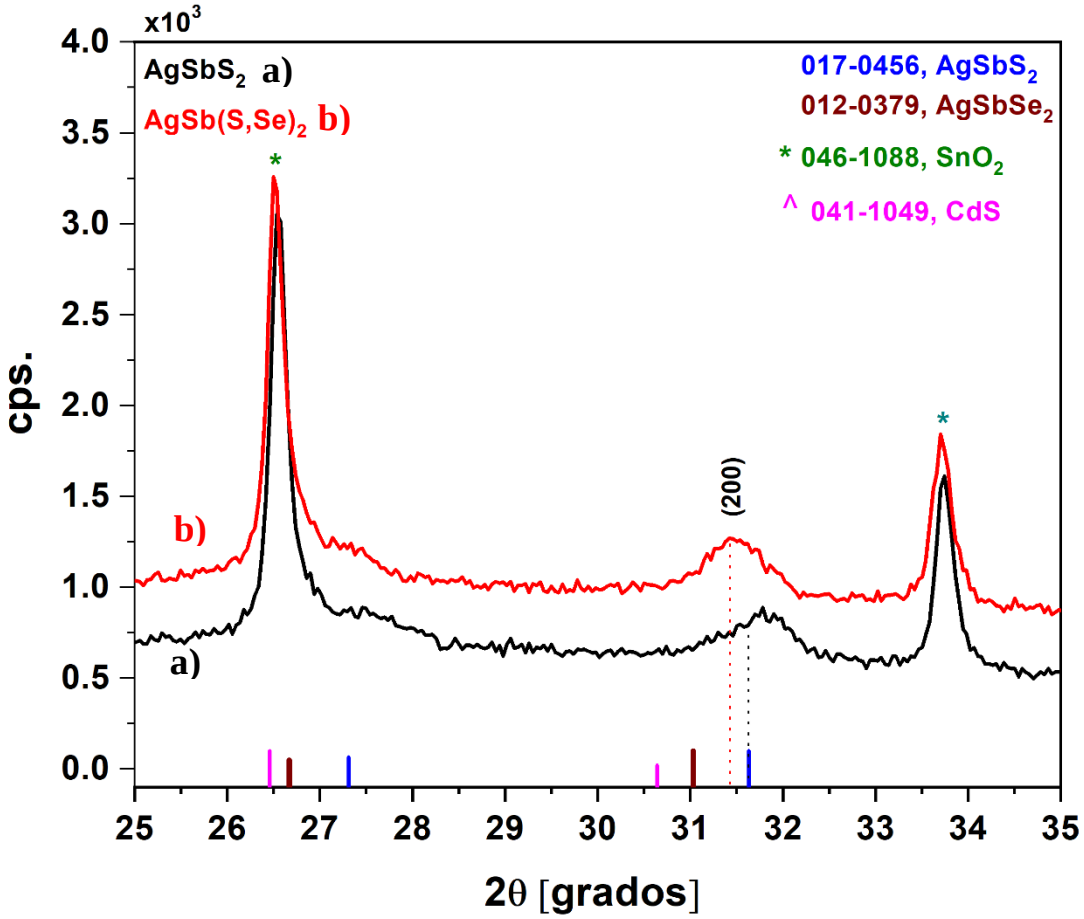

Figura 5.3 Acercamiento a la difracción de rayos X de celdas solares con un solo tratamiento térmico a 298 ºC: a) TCO/CdS/$AgSbS_2$, b)TCO/CdS/$AgSb(S,Se)_2$.

4.2.2 Propiedades ópticas de celda solar selenizada con $AgSbS_2$ amorfo

En esta sección se realiza un análisis óptico mediante la medición de espectros de transmitancia (T) y reflectancia óptica (R) directamente sobre las estructuras de celda solar selenizadas y sometidas a los dos tratamientos térmicos indicados en el proceso de fabricación de la Figura 5.1. El análisis de los espectros de T y R nos ayudan a calcular el coeficiente de absorción de $AgSb(S,Se)_2$ en función del tiempo de inmersión en la solución de iones de selenio.

La Figura 5.4 muestra los espectros de transmitancia óptica (T) y reflectancia especular (R) en la región UV-VIS-NIR de las estructuras de celda solar TCO/cub-CdS/$AgSb(S,Se)_2$ selenizadas en iones de selenio de 0 a 8 min cuando la película de $AgSbS_2$ se encuentra en fase amorfa.

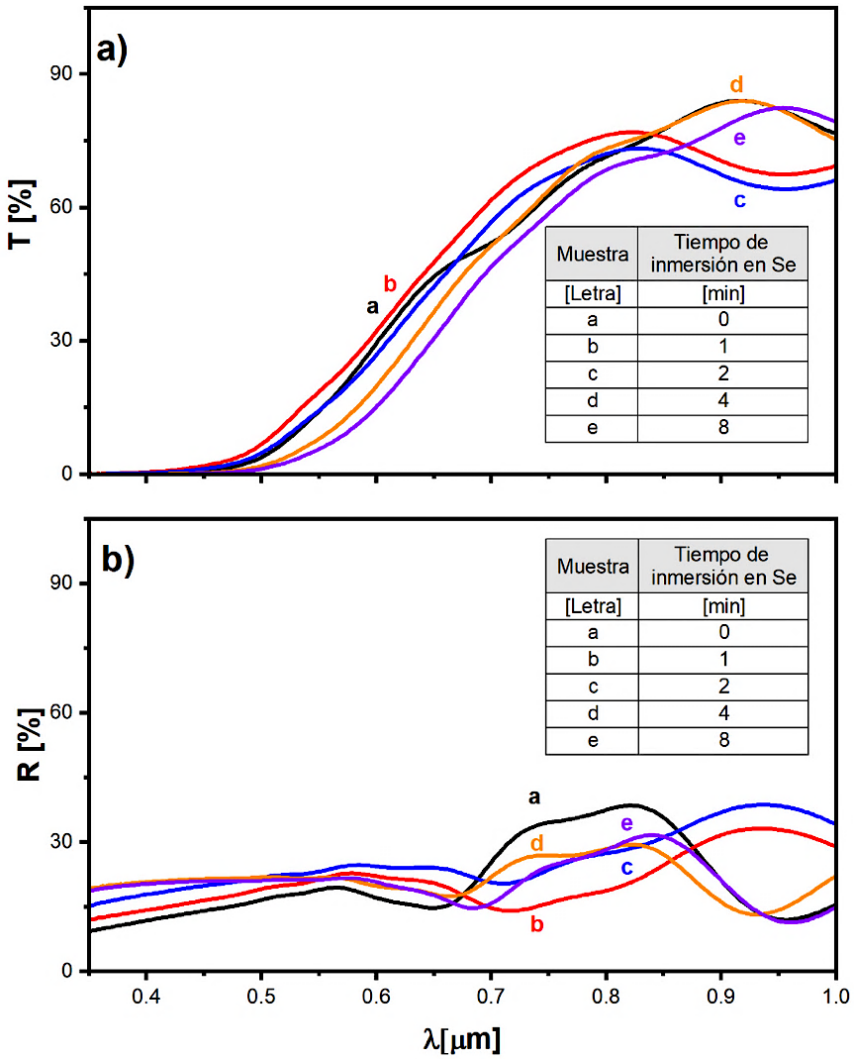

Figura 5.4 Caracterización óptica de estructuras TCO/cub-CdS/AgSb(S,Se)$_2$ selenizadas en función del tiempo de inmersión de $AgSbS_2$ amorfo en solución de iones de selenio durante 0, 1, 2, 4, y 8 minutos: a) Espectro de transmitancia óptica; b) Espectro de reflectancia especular.

En la Figura 5.4(a) se puede observar que la transmitancia óptica es mayor al 60% para longitudes de onda $\lambda > 0.75$ μm. En el borde de absorción la transmitancia se reduce de forma contundente hacia T = 5% para longitudes de onda menores a 0.55 μm. Es en la región de absorción cuando T = 30 %, donde podemos observar un corrimiento de los espectros de T hacia mayores longitudes de onda en función del tiempo de selenización. Este comportamiento indica que a mayor tiempo de selenización se logra un incremento de la absorción del espectro de radiación solar. Por

otro lado, la Figura 5.4(b) muestra una reflectancia especular promedio de 15 % para todas las estructuras TCO/cub-CdS/AgSb(S,Se)$_2$. Además, es posible apreciar un cambio sistemático de la reflectancia de forma ascendente cuando $\lambda = 0.3$ μm conforme al aumento del tiempo de inmersión en los iones de selenio. Este cambio no es tan grande como el corrimiento de los espectros de transmitancia. La Figura 5.5 muestra el análisis del coeficiente de absorción óptico (α) de las estructuras TCO/cub-CdS/AgSb(S,Se)$_2$ con diferentes tiempos de inmersión en iones de Se. La estimación de α se realizó utilizando la Ecuación 3.1 y los espectros de T y R mostrados en la Figura 5.4. La tabla que se encuentra dentro de la Figura 5.5 indica el valor del inicio de absorción para cada una de las estructuras selenizadas.

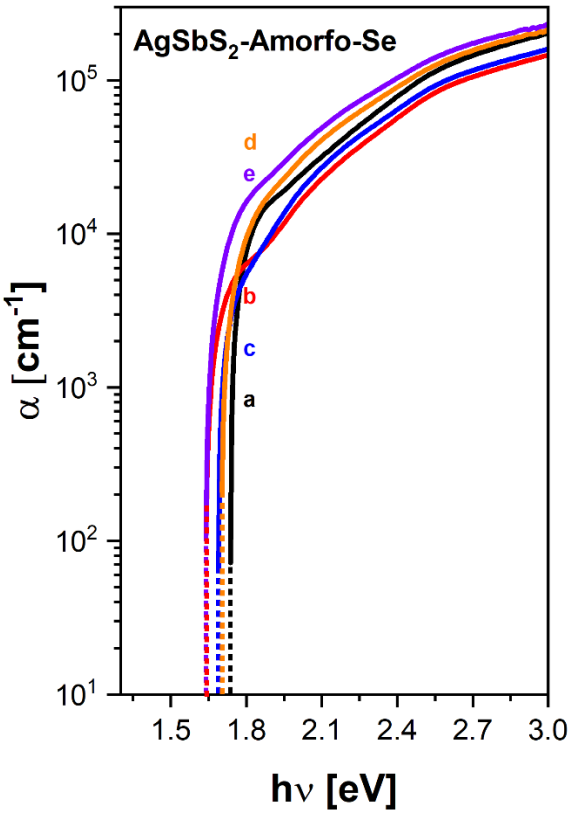

Figura 5.5 Coeficiente de absorción óptica de las estructuras TCO/cub-CdS/AgSb(S,Se)$_2$ selenizadas por inmersión de $AgSbS_2$ amorfo en la solución de iones de selenio durante 0,1,2,4, y 8 min.

En la Tabla 5.1 se resumen los valores que se obtuvieron de las estructuras de la celda solar AgSb(S,Se)$_2$ de los inicios de absorción de cada una.

Tabla 5.1 Valores de inicio de absorción de las estructuras con doble tratamiento térmico TCO/Cub-CdS/$AgSb(S,Se)_2$ selenizadas durante 0,1,2,4 y 8 min.

Muestra	**Tiempo de inmersión en Se**	**Inicio de absorción**
[Letra]	[min]	[eV]
a	0	1.74
b	1	1.64
c	2	1.69
d	4	1.7
e	8	1.64

El valor de energía para α es de 1.74 eV que corresponde a la estructura que no ha sido selenizada y de 1.64 eV para (d) $AgSb(S,Se)_2$ la estructura que fue inmersa durante 8 minutos en los iones de selenio. Se puede observar que la energía de absorción presenta un corrimiento hacia la izquierda, lo cual corrobora que a mayor tiempo de inmersión del $AgSbS_2$ en la solución iones de selenio la absorción de fotones se desplaza a menores valores de energía.

La Figura 5.6 muestra el análisis para obtener el valor de ancho de banda prohibida (E_g) de las estructuras de celda solar TCO/cub-CdS/$AgSb(S,Se)_2$ utilizando la Ecuación 3.2 y la metodología que se utilizó para obtener la E_g con transición directa prohibida de $AgSbS_2$, ver Sección 2.2. El valor de la E_g para la estructura que se sometió a un solo tratamiento térmico sin inmersión de Se es de 1.85 eV. Posteriormente, en la Figura 5.6 (b-e) el valor de E_g se reduce a 1.84 eV, 1.79 eV, 1.72 eV y 1.70 eV para las estructuras selenizadas con $AgSbS_2$ amorfo mediante inmersión en iones de selenio durante 1, 2, 4 y 8 minutos respectivamente. Los resultados que aquí se muestran corroboran que a medida que se incrementa el tiempo de inmersión en la solución de iones de Se, el valor de E_g se va reduciendo. Es importante recordar que todas las estructuras TCO/cub-CdS/$AgSbS_2$ fueron selenizadas con $AgSbS_2$ amorfo y posteriormente se cristalizan con un solo tratamiento térmico a 300 ºC.

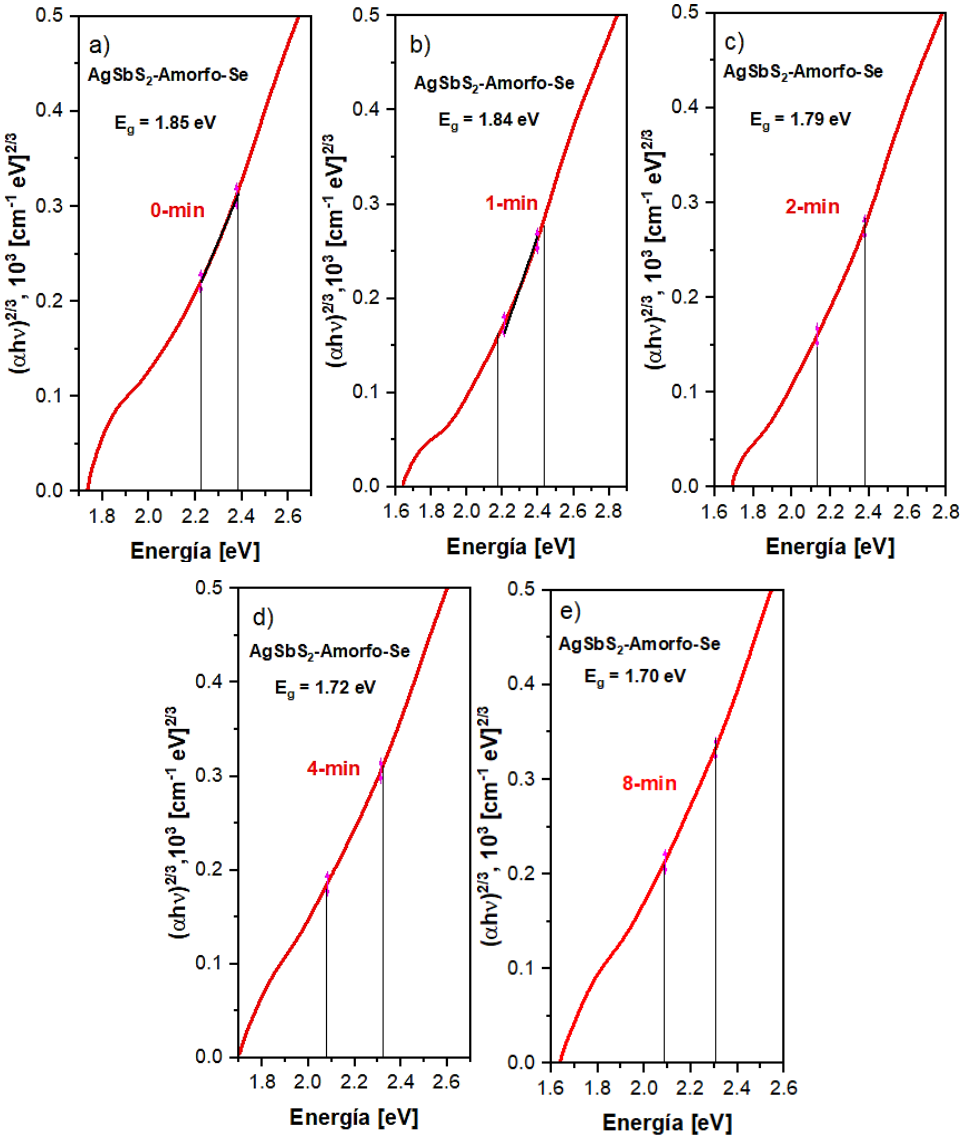

Figura 5.6 Análisis del ancho de banda prohibida de las estructuras de celda solar TCO/cub-CdS/AgSb(S,Se)$_2$ selenizadas por inmersión en solución de iones de selenio a) AgSbS$_2$-0min, b) AgSb(S,Se)$_2$ -1min, c) AgSb(S,Se)$_2$-2min, d) AgSb(S,Se)$_2$-4min, e) AgSb(S,Se)$_2$-8min.

4.2.3 Curva J-V bajo iluminación de celda solar AgSb(S,Se)$_2$ con un tratamiento térmico

En la Figura 5.7 se muestran las curvas J-V de las celdas solares con estructura TCO/cub-CdS/AgSb(S,Se)$_2$/C que han sido selenizadas y cristalizadas con un solo tratamiento térmico a 300 ºC durante 10 minutos junto a su respectivo electrodo de carbón. La fuente de iluminación que se utilizó es una lámpara de Tungsteno-Halógeno calibrada a 785 W/m^2. La Figura 5.7 muestra que

todas las celdas solares presentan efecto fotovoltaico: densidad de corriente eléctrica en corto circuito (J_{sc}) y voltaje de circuito abierto (V_{oc}). La curva J-V revela de forma contundente que las celdas solares selenizadas durante 4 y 8 minutos son las que presentan el mayor voltaje en circuito abierto V_{oc} > 450 mV. El mayor valor de J_{sc} = 0.25 mA/cm^2 lo presenta la celda solar selenizada durante 8 minutos. Este valor J_{sc} debe ser mejorado hacia 25 mA/cm^2 mediante mayor investigación del material absorbedor.

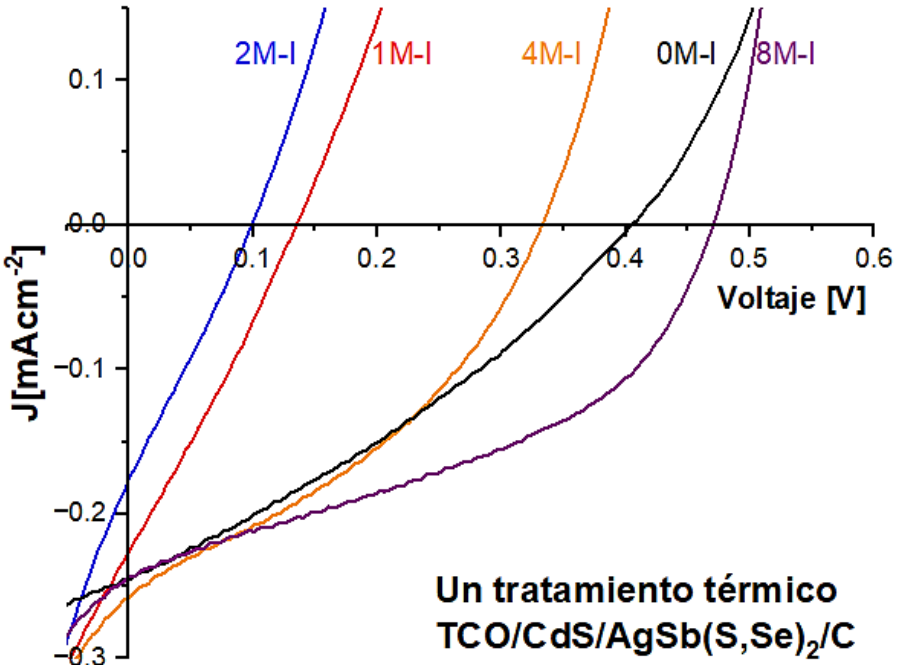

Figura 5.7 Curva J-V de las celdas solares TCO/CdS/AgSb(S,Se)$_2$/C selenizadas de 0 a 8 minutos en solución de iones de selenio y cristalizadas con un solo tratamiento térmico a 298 ºC. Iluminación con lámpara de Tungsteno-Halógeno calibrada a 785 W/m^2 .

La Tabla 5.2 nos muestra los parámetros extraídos de la curva J-V de las celdas solares TCO/cub-CdS/AgSb(S,Se)$_2$/C caracterizadas bajo iluminación. Los parámetros V_{oc}, J_{sc}, FF y η varían en función de los diferentes tiempos de inmersión en la solución de iones de Se ya que la metodología utilizada en su fabricación ha sido la misma. El mejor valor de eficiencia de conversión es η = 0.023 % para la celda solar selenizada durante 8 minutos. Estos valores de eficiencia tan pequeños se deben a que las celdas solares presentan muy poca densidad de corriente y un FF alrededor de 0.3. Para mejorar estos dos parámetros será importante prestar atención a las

resistencias serie y paralelo de la celda solar, tal como se mostró en el modelo eléctrico de la celda solar, ver capítulo 1.5.2.

Para el cálculo de la eficiencia de conversión se utilizó la Ecuación 2.5 $\eta = (V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF)/(785 W/m^2)$ donde la potencia de entrada corresponde a la radiación de la lámpara de tungsteno halógeno sobre la celda solar. Cabe mencionar, que es importante medir las celdas solares bajo condiciones estándar como son un espectro de radiación AM1.5 a calibrado a 1000 W/m^2, estas condiciones se pueden obtener mediante un simulador solar.

Tabla 5.2 Parámetros extraídos de la curva J-V de las celdas solares con estructura TCO/cub-CdS/AgSb$(S,Se)_2$/C selenizadas de 0 a 8 minutos en solución de iones de selenio. Medición realizada con una fuente de tungsteno halógeno a 785 W/m^2

Muestra	Voc [V]	Jsc [mA cm-2]	FF	η [%]
0M-I	0.407	0.240	0.33	0.041
1M-I	0.138	0.220	0.29	0.012
2M-I	0.099	0.180	0.28	0.006
4M-I	0.332	0.247	0.41	0.042
8M-I	0.469	0.253	0.42	0.064

4.2.4 Curva J-V en obscuridad de celda solar $AgSb(S,Se)_2$ con un tratamiento térmico

En la Figura 5.8 se puede observar el comportamiento de las curvas J-V bajo obscuridad de las celdas solares TCO/cub-CdS/AgSb$(S,Se)_2$/C sometidas a un solo tratamiento térmico a 300 ºC. La caracterización de curva J-V en obscuridad se realizó después de hacer las mediciones bajo iluminación, esto para mantener las propiedades de los semiconductores CdS y AgSb$(S,Se)_2$ previamente iluminados. En la Figura 5.8(a) la curva J-V de la celda que no fue selenizada muestra una región de saturación cerca de 0.65 V donde no hay incremento de densidad de corriente. Sin embargo, para valores mayores a 0.7 V se observa un incremento considerable de corriente que demuestra el comportamiento de la celda solar bajo obscuridad como un diodo. Al incrementar el tiempo de selenización 1M, 2M, 4M y 8 M es contundente la reducción de la zona de saturación hacia 0.5 V. Si observamos las curvas J-V en la región de saturación, observaremos que las muestra selenizada durante 8 minutos (8M) y la que no fue selenizada (0M) son las que se mantienen muy

pegadas a 0 mA/cm^2. Por otro, lado las muestras selenizadas durante 1, 2 y 4 minutos (1M, 2M, 4M) presentan una región de saturación con V < 0.4V. La Figura 5.8(b) muestra las curvas J-V bajo obscuridad en una escala semilogarítmica de las cuales en la región lineal es posible extraer los parámetros de densidad de corriente de saturación (J_o) y constante del diodo (n).

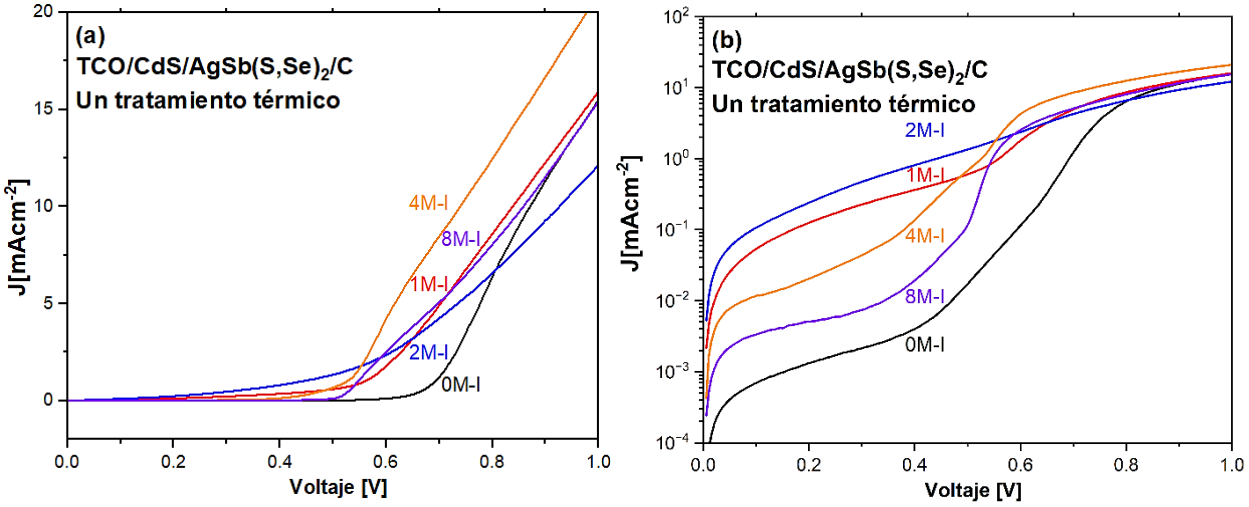

Figura 5.8 Caracterización J-V en obscuridad de la celda solar TCO/CdS/AgSb(S,Se)$_2$/C. a) Curva J-V en obscuridad de las celdas solares selenizadas a 1,2,4 y 8 minutos con un tratamiento térmico. b) Análisis del segmento recto de la curva J.V en obscuridad de las celdas solares selenizadas a 1, 2, 3, 4 y 8 minutos con un tratamiento térmico.

En la Tabla 5.3 se muestran los valores calculados de densidad de corriente de saturación (J_o) y de constante de diodo (n) de las curvas J-V bajo obscuridad de las celdas solares AgSb(S,Se)$_2$ presentadas en la Figura 5.8(b). Para realizar la estimación de J_o y n se utilizó la ecuación de corriente eléctrica de un diodo ideal, ver Ecuación 5.1, donde se realizó un ajuste de curva en la región lineal con el siguiente modelo:

$$\ln(J) = \frac{q}{nK_BT}V + \ln(J_o)$$

Ecuación 5.1

En el ajuste de curva la pendiente toma el valor de q/nK_BT por lo cual es fácil despejar el valor de n. Por otro lado, el valor $ln(J_o)$ nos informa la intersección con el eje y del cual es posible

obtener el valor de J_o. En la Tabla 5.3 podemos observar cómo varían los valores J_o y n de cada celda solar en función del tiempo de inmersión en la solución de iones de Se.

Tabla 5.3 Parámetros J_o y n de las celdas solares de $AgSb(S,Se)_2$ con un solo tratamiento térmico a 300 ºC.

Muestra	Inmersión [min]	J_o [mA/cm^2]	n
0M-I	0	2.93x10-^{6}	1.81
1M-I	1	1.19x10-^{1}	1.87
2M-I	2	2.23x10^{-1}	1.20
4M-I	4	5.34x10^{-4}	2.87
8M-I	8	3.17x10^{-5}	3.88

4.3 Celdas solares selenizadas con $AgSbS_2$ cristalino

A continuación, se presenta una variación en el proceso de fabricación de las celdas solares, siguiendo el proceso que se mostró en la Figura 5.1. En esta variación del proceso de selenización, se analizará el efecto de la inmersión de iones de selenio de las estructuras de celda solar TCO/cub-CdS/$AgSbS_2$ con la película de $AgSbS_2$ es cristalina. Posteriormente, toda la estructura se somete a un segundo tratamiento térmico de 300 ºC durante 10 minutos con la intención de mejorar la incorporación de selenio en el material absorbedor $AgSb(S,Se)_2$ y promover el curado de los electrodos de carbón.

4.3.1 Propiedades ópticas de celda solar selenizada con $AgSbS_2$ cristalino

En la Figura 5.9 se puede apreciar el análisis óptico mediante espectros de transmitancia y reflectancia de las estructuras TCO/cub-CdS/$AgSbS_2$ con $AgSbS_2$ cristalino selenizadas por inmersión en solución de iones de selenio hasta por 8 minutos. Una vez que las estructuras se han selenizado se someten a un segundo tratamiento térmico a 300 ºC durante 15 minutos junto a su electrodo de carbón con la finalidad de formar la estructura final de la celda solar TCO/cub-CdS/$AgSb(S,Se)_2$/C. En la Figura 5.9(a) se observa la transmitancia óptica, estas estructuras presentan una transmitancia mayor del 60% para $\lambda > 0.8$ μm. Además, se observa el borde de absorción para longitudes de onda de $\lambda < 0.75$ μm. En la Figura 5.9(a) cuando T = 15 % podemos identificar un corrimiento hacia la derecha de los espectros de transmitancia. Este desplazamiento

nos indica que hubo una incorporación satisfactoria de selenio. Finalmente, en la Figura 5.9(b) se puede apreciar en la reflectancia especular promedio del 22% para todas las estructuras.

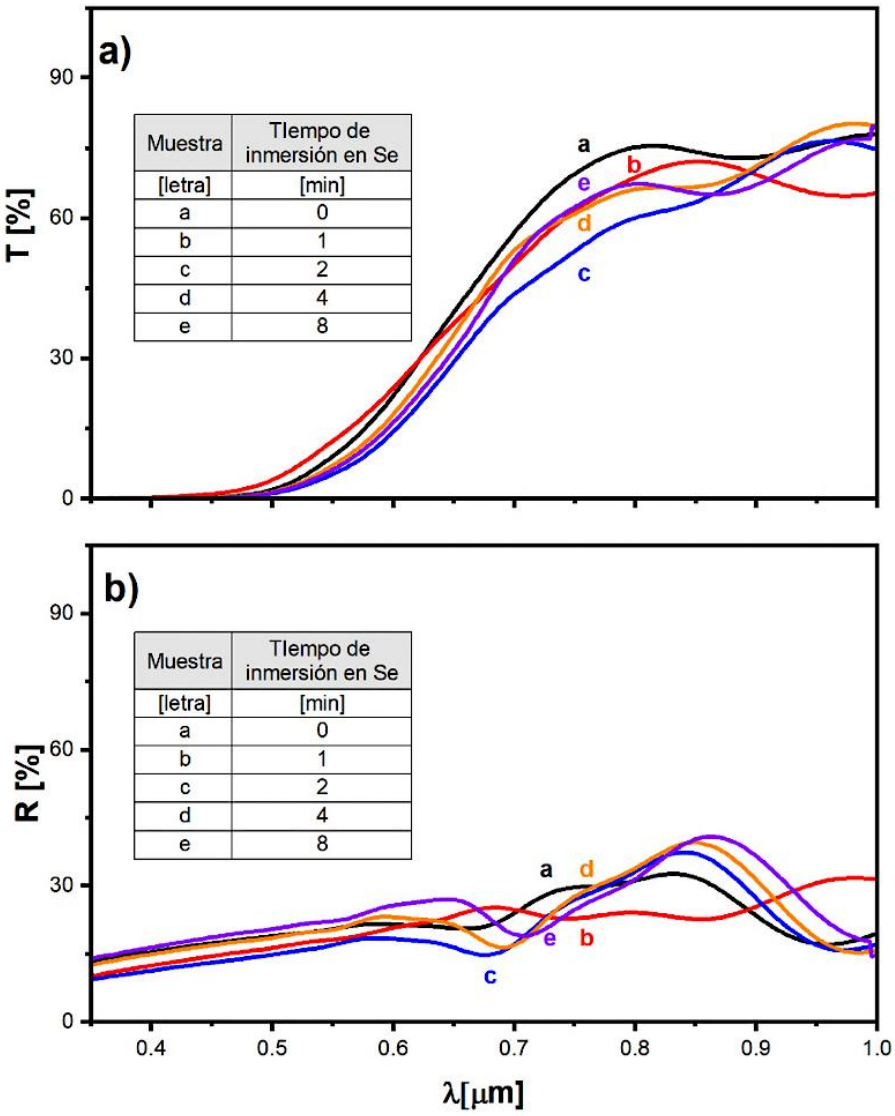

Figura 5.9 Caracterización óptica de estructuras TCO/cub-CdS/$AgSbS_2$ con doble tratamiento térmico, selenizadas por inmersión en solución de iones de selenio durante 0, 1, 2, 4, y 8 minutos: a) Espectros de transmitancia óptica; b) Espectros de reflectancia especular.

En la Figura 5.10 se muestra el coeficiente de absorción (α) para las celdas solares de $AgSb(S,Se)_2$ con doble tratamiento térmico que fueron selenizadas por inmersión en iones de selenio. La grafica nos muestra el inicio de absorción de cada película delgada cuando α tiende al

valor de 10^2 cm^{-1} . En la Figura 5.10 también se puede observar un corrimiento de α hacia menores valores de energía en función del tiempo de inmersión en la solución de iones de Se.

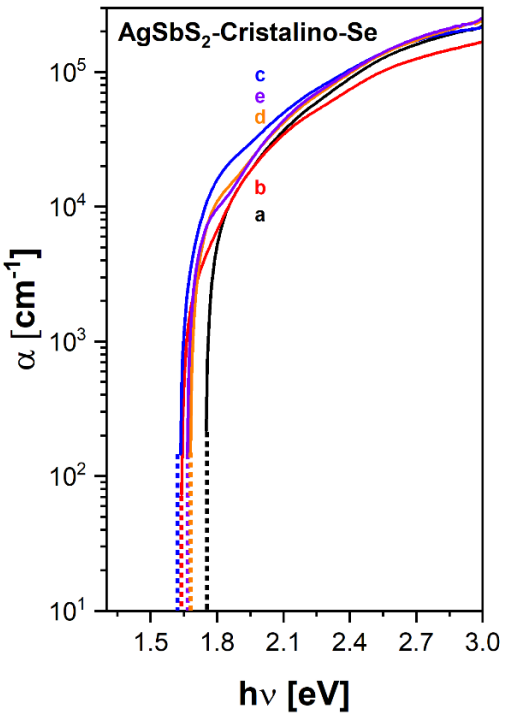

Figura 5.10 Coeficiente de absorción obtenido de celdas solares de $AgSb(S,Se)_2$ con doble tratamiento térmico a 300 ºC durante 10 minutos. El material absorbedor cuenta con selenización por inmersión de $AgSbS_2$ cristalino de 0 a 8 minutos en solución de iones de selenio.

En la Tabla 5.4 se presenta un resumen de los valores de inicio de absorción que se obtuvieron del análisis del coeficiente de absorción óptica de las celdas solares de AgSb(S,Se)2 que pasaron por el proceso de selenización a diferentes tiempos de inmersión, con un tratamiento térmico.

Tabla 5.4 Valores de inicio de absorción de las estructuras con un tratamiento térmico TCO/Cub-CdS/$AgSb(S,Se)_2$ selenizadas durante 0,1,2,4 y 8 min.

Muestra	**Inmersión en Se**	**Inicio de absorción**
[letra]	[min]	[eV]
a	0	1.75
b	1	1.64
c	2	1.62
d	4	1.68
e	8	1.66

La Figura 5.11 muestra el análisis E_g de las estructuras de celda solar TCO/cub-CdS/$AgSb(S,Se)_2$ que recibieron doble tratamiento térmico a 300 ºC durante 10 minutos. De acuerdo con lo observado en el coeficiente de absorción de la Figura 5.10, el mayor corrimiento hacia menores valores de energía se encuentra en la estructura selenizada durante 2 minutos.

Al comparar el valor obtenido de E_g para cada una de las estructuras de la Figura 5.11(b-e) podemos observar que la E_g más pequeña es de 1.66 eV y pertenece a la celda solar selenizada durante 2 minutos. Por otro lado, la E_g de la celda solar $AgSbS_2$ que no fue selenizada es de 1.75 eV. Esta variación en el valor del ancho de banda prohibida nos confirma que aun con el $AgSbS_2$ cristalino es posible incorporar selenio al material absorbedor mediante la inmersión en la solución de iones de selenio.

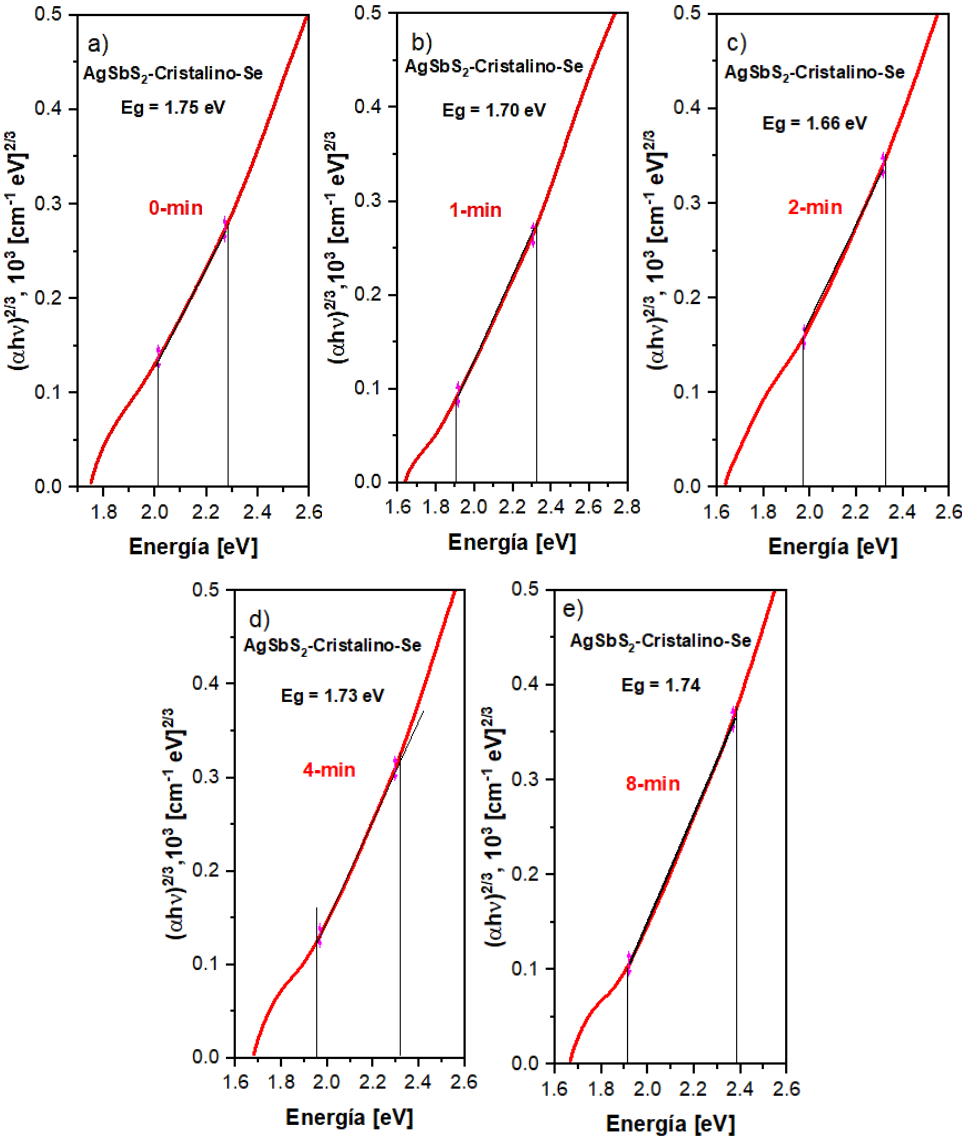

Figura 5.11 Análisis de ancho de banda prohibida de celdas solares de $AgSb(S,Se)_2$ selenizadas de 0 a 8 minutos y sometidas a doble tratamiento térmico: a) $AgSbS_2$ (0-min), b) 1-min, c) 2-min, d) 4-min y e) 8-min.

En la Figura 5.11(a-c) es posible observar la reducción de E_g de 1.75 a 1.70 y 1.66 eV tal como se espera, debido al incremento de tiempo en la inmersión de iones de selenio durante 0, 1

y 2 minutos respectivamente. Por otro lado, en la Figura 5.11(d-e) se observa un aumento de E_g de 1.73 y 1.74 eV para las estructuras que fueron selenizadas durante 4 y 8 minutos respectivamente.

4.3.2 Curva J-V bajo iluminación de celda solar $AgSb(S,Se)_2$ con doble tratamiento térmico

En la Figura 5.12 se muestran las curvas J-V de las celdas solares con estructura TCO/cub-CdS/$AgSb(S,Se)_2$/C que han sido selenizadas y cristalizadas durante dos tratamientos térmicos en aire a 300 ºC durante 10 minutos. La fuente de iluminación que se utilizó es una lámpara de Tungsteno-Halógeno calibrada a 785 W/m^2. La Figura 5.12 muestra que todas las celdas solares presentan efecto fotovoltaico, esto quiere decir que presenta valores de corriente eléctrica fotogenerada y de voltaje en circuito abierto. La curva J-V revela de forma contundente que las celdas solares selenizadas durante 4 y 8 minutos son las que presentan el mayor valor de voltaje en circuito abierto V_{oc} > 450 mV.

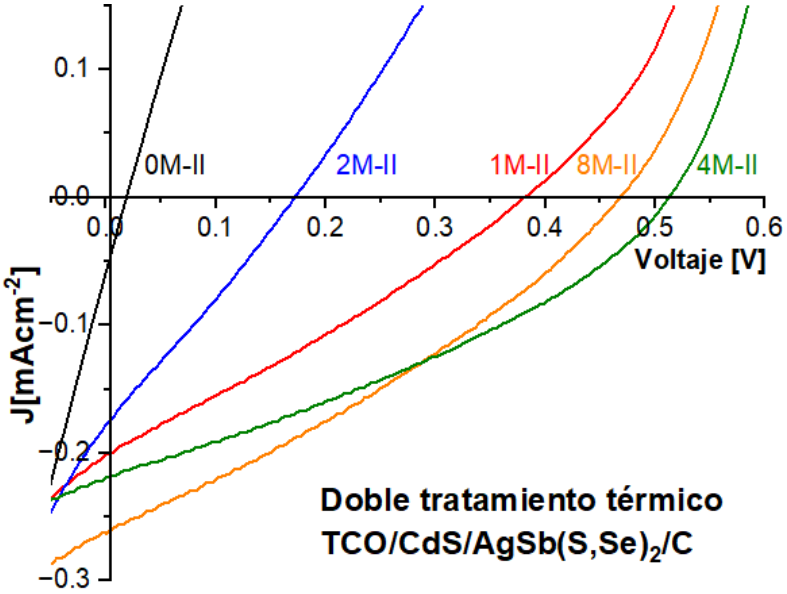

Figura 5.12 Curva J-V de las películas delgadas con doble tratamiento térmico de TCO/CdS/$AgSb(S,Se)_2$/C bajo condiciones de iluminación.

En la Figura 5.12 también es importante señalar que la muestra que no fue selenizada muestra un comportamiento de resistencia eléctrica (línea recta) por lo tanto este dispositivo pudo haber sido degradado durante los dos tratamientos térmicos. Por otro lado, el mayor valor de J_{sc} = 0.25 mA/cm^2 lo presenta la celda solar selenizada durante 8 minutos. Este valor J_{sc} es muy similar al obtenido en las celdas solares de $AgSb(S,Se)_2$ de un solo tratamiento térmico. Por lo tanto, es

importante realizar mayor investigación sobre la selenización por inmersión con tiempos prolongados y tratamiento térmico en atmosfera controlada. La Tabla 5.5 muestra los parámetros básicos extraídos de las curvas J-V de celdas solares de $AgSb(S,Se)_2$ con doble tratamiento térmico. Estos valores presentan una variación de acuerdo con el tiempo de inmersión en la solución de iones de selenio. Al observar la variación de Voc y Jsc podemos determinar que las mejores celdas solares obtenidas son las que pasaron por el proceso de selenización por inmersión durante 4 y 8 minutos.

Tabla 5.5 Parámetros extraídos de curvas J-V de las celdas solares con estructura TCO/cub-CdS/$AgSb(S,Se)_2$/C sometidas a doble tratamiento térmico. La eficiencia de conversión fue calculada a una potencia de 785 W/m^2 .

Muestra	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm^{-2}]	FF	η [%]
0M-II	0.018	0.058	0.27	0.004
1M-II	0.390	0.209	0.29	0.030
2M-II	0.170	0.189	0.31	0.013
4M-II	0.513	0.224	0.35	0.051
8M-II	0.467	0.256	0.34	0.051

4.3.3 Curva J-V en obscuridad de celda solar $AgSb(S,Se)_2$ con doble tratamiento térmico

La Figura 5.13 muestra la caracterización de curvas J-V en obscuridad de las celdas solares de TCO/CdS-cub/$AgSb(S,Se)_2$/C selenizadas de 0 a 8 minutos y cristalizadas con doble tratamiento térmico. En la Figura 5.13(a) podemos observar que las muestras selenizadas durante 4 y 8 min son las que presentan mayor voltaje de diodo de hasta 0.7 V mientras que las muestras con menor tiempo de selenización presentan región de entre 0.45 V y 0.55 V. Una vez que se supera el voltaje interconstruido la densidad de corriente eléctrica incrementa rápidamente lo cual demuestra el comportamiento no lineal característico de un diodo rectificador. Si observamos la curva J-V de la muestra que no fue selenizada (0M) nos daremos cuenta de que es la celda solar con menor región de saturación V < 0.2 volts. Por lo tanto, es muy probable que exista un deterioro en la celda solar debido al doble tratamiento térmico a la cual ha sido sometida. La Figura 5.13(b), muestra la curva J-V en una gráfica semilogarítmica, es con esta grafica con la cual podemos extraer de la

zona lineal la densidad de corriente de saturación (J_o) y la constante del diodo (n) utilizando la Ecuación 5.1.

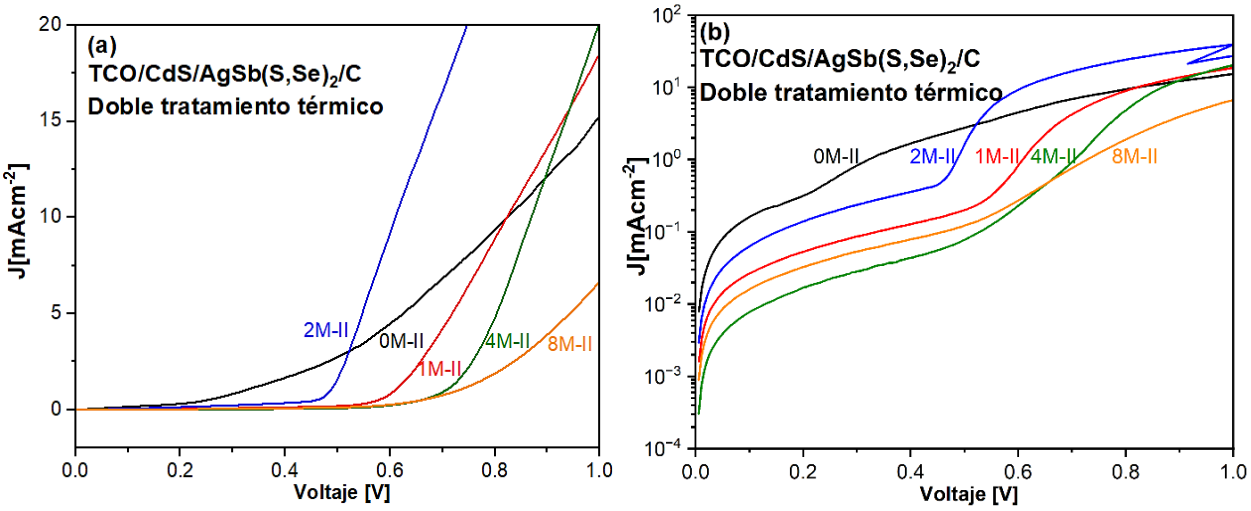

Figura 5.13 Caracterización J-V en obscuridad de la celda solar TCO/CdS/AgSb(S,Se)$_2$/C. a) Curva J.V en obscuridad de las celdas solares selenizadas a 1, 2, 3, 4 y 8 minutos con doble tratamiento térmico. b) Análisis del segmento recto de la curva J-V en obscuridad de las celdas solares selenizadas a 1, 2, 3, 4 y 8 minutos con doble tratamiento térmico.

La Tabla 5.6 muestra los parámetros Jo y n extraídos de la Figura 5.13(b) utilizando la Ecuación 5.1. Esta información nos permite identificar que las celdas solares con menor valor de constante de diodo son las mejores celdas solares que se han diseñado en este experimento. Además, también podemos discernir que las muestras que presenten menor valor de Jo son las celdas solares que presentan mejor región de saturación tal es el caso de las celdas de AgSb(S,Se)2 que han sido selenizadas durante 4 y 8 minutos.

Tabla 5.6 Parámetros extraídos de curva J-V en obscuridad de las celdas solares de AgSb(S,Se)$_2$ selenizadas y cristalizadas con doble tratamiento térmico en aire a 300 ºC.

Muestra	**Inmersión [min]**	J_o **[mA/cm^2]**	***n***
0M-II	0	3.9×10^{-2}	3.80
1M-II	1	3.5×10^{-6}	1.87
2M-II	2	1.8×10^{-7}	1.20
4M-II	4	7.5×10^{-5}	2.87
8M-II	8	7.1×10^{-4}	3.88

CONCLUSIONES GENERALES

Las películas delgadas depositadas sobre los sustratos TCO para la fabricación de celdas solares de películas delgadas presentaron una apariencia homogénea. El material ventana, el semiconductor tipo n, tanto hexagonal como cúbico, exhiben un ancho de banda prohibida (Eg) de 2.54 eV, como se demostró en el análisis de las curvas de ancho de banda prohibida de las películas delgadas. Sin embargo, el dispositivo con el semiconductor tipo n de estructura cúbica, CdS cúbico, muestra un mejor rendimiento según la curva J-V bajo condiciones de iluminación, con un factor de forma de 0.38 y una corriente de cortocircuito de 0.115 mA/cm^2. Además, presenta un comportamiento mejorado como diodo en condiciones de oscuridad.

La temperatura óptima del tratamiento térmico para la fabricación de las celdas solares se encontró en un promedio de 298°C. Se ha demostrado que esta temperatura produce resultados favorables en el análisis de las curvas J-V bajo iluminación, mostrando un factor de forma de 0.38 y una corriente de fotogeneración de 0.155 mA/cm^2 en comparación con otras temperaturas. Sin embargo, las temperaturas de tratamiento térmico que superaron los 300°C en este estudio de tesis resultaron en el rompimiento de la heterounión, así como en la degradación de los materiales del dispositivo.

La incorporación de selenio en las celdas solares de películas delgadas basadas en $AgSbS_2$ se logró en estados amorfo y cristalino. La presencia de selenio en las muestras se observó en el oscurecimiento gradual de cada muestra a medida que aumentaba el tiempo de inmersión en selenio. La selenización en las celdas solares provocó una reducción en el ancho de banda prohibida a medida que aumentaba el tiempo de inmersión de los iones de selenio en cada celda solar de $AgSbS_2$.

El dispositivo óptimo se logra al someter la celda solar de $AgSbS_2$ cristalino a un proceso de selenización seguido de un doble tratamiento térmico. Esto se evidencia en los resultados obtenidos de las curvas J-V, la fotogeneración y el factor de forma bajo condiciones de iluminación, así como en la pendiente de la curva J-V en condiciones de oscuridad de la celda solar. Las celdas solares fabricadas con $AgSbS_2$ y $AgSb(S,Se)_2$ muestran efecto fotovoltaico, sin embargo, presentan eficiencias pequeñas, menores al 1%, debido a una densidad de corriente de cortocircuito aproximadamente de 0.3 mA/cm^2.

BIBLIOGRAFÍA

[1] J. Dong, Y. Liu, Z. Wang, Y. Zhang, Boosting VOC of antimony chalcogenide solar cells: A review on interfaces and defects, Nano Select 2 (2021) 1818–1848. https://doi.org/10.1002/nano.202000288.

[2] N.S. Seroka, R. Taziwa, L. Khotseng, Solar Energy Materials-Evolution and Niche Applications: A Literature Review, Materials 15 (2022) 5338. https://doi.org/10.3390/ma15155338.

[3] C. Wu, L. Zhang, H. Ding, H. Ju, X. Jin, X. Wang, C. Zhu, T. Chen, Direct solution deposition of device quality Sb2S3-xSex films for high efficiency solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells 183 (2018) 52–58. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.04.009.

[4] Future of Photovoltaic, (2019). https://www.irena.org/publications/2019/Nov/Future-of-Solar-Photovoltaic (accessed September 22, 2023).

[5] M.A. Green, E.D. Dunlop, G. Siefer, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, X. Hao, Solar cell efficiency tables (Version 61), Progress in Photovoltaics: Research and Applications 31 (2023) 3–16. https://doi.org/10.1002/pip.3646.

[6] Design of thin film solar cells based on a unified simple analytical model, (n.d.). https://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S1665-64232017000600599&script=sci_arttext&tlng=en (accessed August 17, 2023).

[7] S. Shao, J. Liu, G. Portale, H.-H. Fang, G.R. Blake, G.H. ten Brink, L.J.A. Koster, M.A. Loi, Highly Reproducible Sn-Based Hybrid Perovskite Solar Cells with 9% Efficiency, Advanced Energy Materials 8 (2018) 1702019. https://doi.org/10.1002/aenm.201702019.

[8] J. Wang, K. Li, J. Tang, C. Chen, A Perspective of Antimony Chalcogenide Photovoltaics toward Commercialization, Solar RRL n/a (n.d.) 2300436. https://doi.org/10.1002/solr.202300436.

[9] A. Nadukkandy, S. Shaji, D.A. Avellaneda, J.A. Aguilar-Martínez, B. Krishnan, Cubic structured silver antimony sulfide-selenide solid solution thin films for sustainable photodetection and photovoltaic application, Journal of Alloys and Compounds 942 (2023) 169072. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169072.

[10] Dopaje | PVEducation, (n.d.). https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/dispositivos-semiconductores/dopaje (accessed September 26, 2023).

[11] D. Canto Reyes, ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE FULLERENO EN LA ESTRUCTURA P3HT:PCBM PARA APLICACIONES EN CELDAS SOLARES ORGÁNICAS, 2015. https://doi.org/10.13140/RG.2.2.27383.68009.

[12] M.B.H. Rhouma, A. Gastli, L. Ben Brahim, F. Touati, M. Benammar, A simple method for extracting the parameters of the PV cell single-diode model, Renewable Energy 113 (2017) 885–894. https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.064.

[13] S. Arya, P. Mahajan, Solar Cells: Types and Applications, Springer Nature, 2023.

[14] A. Shah, Solar Cells and Modules, Springer Nature, 2020.

[15] Lindholm, J.G. Fossum, E.L. Burgess, Application of the superposition principle to solar-cell analysis, IEEE Transactions on Electron Devices 26 (1979) 165–171.

[16] F.F. Muhammadsharif, S. Hashim, A Simple and Efficient Determination of the Ideality Factor of Solar Cells and Modules from the Knee Point of the Shunt Resistance Curve, Arab J Sci Eng 48 (2023) 8217–8225. https://doi.org/10.1007/s13369-023-07860-3.

[17] Chalcogenide Photovoltaics | Wiley Online Books, (n.d.). https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527633708 (accessed March 12, 2024).

[18] K.W. Böer, Handbook of the Physics of Thin-Film Solar Cells, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36748-9.

[19] P. Rappaport, The photovoltaic effect and its utilization, Solar Energy 3 (1959) 8–18. https://doi.org/10.1016/0038-092X(59)90002-7.

[20] Conducción en un Semiconductor | PVEducation, (n.d.). https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/dispositivos-semiconductores/conducci%C3%B3n-en-un-semiconductor (accessed October 12, 2023).

[21] Reference Air Mass 1.5 Spectra, (n.d.). https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html (accessed September 26, 2023).

[22] P. Würfel, U. Würfel, Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts, John Wiley & Sons, 2016.

[23] Cuboargyrite, (n.d.). https://mindat.org/min-6893.html (accessed September 16, 2023).

[24] J. Capistrán-Martínez, P.K. Nair, Photoconductive thin films of AgSbS2 with cubic crystalline structure in solar cells, Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science 212 (2015) 2869–2876. https://doi.org/10.1002/pssa.201532496.

[25] Miargyrite, (n.d.). https://mindat.org/min-2702.html (accessed September 27, 2023).

[26] L. Zhang, C. Zhu, T. Chen, Solution processed AgSbS2 film for efficient planar heterojunction solar cells, Applied Physics Letters 119 (2021) 151906. https://doi.org/10.1063/5.0064802.

[27] K. Lv, C. Shi, Y. Yang, Q. Wang, X. Sun, W. Chen, The pyrolysis preparation of the compact and full-coverage AgSbS2 thin films and the photovoltaic performance of the corresponding solar cells, Journal of Materials Science & Technology 98 (2022) 268–271. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.04.070.

[28] F. Xie, H. Tang, X. Zhao, M. Li, L. Li, J. Cheng, Thin-Film Solar Cells using a Selenized Silver Antimony Sulfide Absorber Prepared by Spray Pyrolysis Deposition, Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters 15 (2021) 2000514. https://doi.org/10.1002/pssr.202000514.

[29] Cadmium Sulfide, Chemistry LibreTexts (2015). https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3_d-Block_Elements/Group_12%3A_Transition_Metals/Chemistry_of_Cadmium/Cadmium_Sulfide (accessed September 19, 2023).

[30] J.N. Ximello-Quiebras, G. Contreras-Puente, J. Aguilar-Hernández, G. Santana-Rodriguez, A. Arias-Carbajal Readigos, Physical properties of chemical bath deposited CdS thin films, Solar Energy Materials and Solar Cells 82 (2004) 263–268. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.01.023.

[31] S.G. Kumar, K.S.R.K. Rao, Physics and chemistry of CdTe/CdS thin film heterojunction photovoltaic devices: fundamental and critical aspects, Energy Environ. Sci. 7 (2013) 45–102. https://doi.org/10.1039/C3EE41981A.

[32] M.T.S. Nair, P.K. Nair, J. Campos, Effect of bath temperature on the optoelectronic characteristics of chemically deposited CdS thin films, Thin Solid Films 161 (1988) 21–34. https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90232-5.

[33] S. Suresh, Studies on the dielectric properties of CdS nanoparticles, Appl Nanosci 4 (2014) 325–329. https://doi.org/10.1007/s13204-013-0209-x.

[34] G. Hodes, Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films, CRC Press, 2002.

[35] K. Hyon Chol, C. Hyon Ho, K. Yong Jo, S. Gwang Il, Effect of the reactant concentration, bath temperature and deposition time on the properties of CdS thin film prepared by the chemical bath deposition method, Optical Materials 112 (2021) 110790. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110790.

[36] Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells | Wiley Online Books, (n.d.). https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527636280 (accessed September 27, 2023).

[37] S. Suresh, The Growth and the Optical, Mechanical, Dielectric and Photoconductivity Properties of a New Nonlinear Optical Crystal—L-Phenylalanine-4-nitrophenol NLO Single Crystal, 2013 (2013). https://doi.org/10.4236/jcpt.2013.33014.

[38] R. Romano-Trujillo, E. Rosendo, M. Ortega, A. Morales-Sánchez, J.M. Gracia, T. Díaz, G. Nieto, G. García, J.A. Luna-López, M. Pacio, Synthesis and characterization of PbSe nanoparticles obtained by a colloidal route using Extran as a surfactant at low temperature, Nanotechnology 23 (2012) 185602. https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/18/185602.