

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**DESARROLLO DE ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS TIPO
CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂ POR MEDIO DE TÉCNICAS DE BAJA
TOXICIDAD Y COSTO**

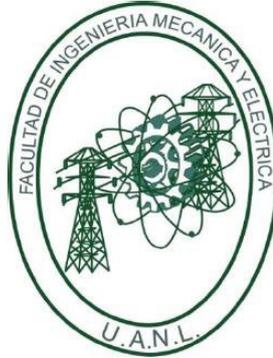
Por

M.C. JORGE OSWALDO GONZÁLEZ GARZA

Como requisito parcial para obtener el Grado de Doctor
en Ingeniería de Materiales

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, OCTUBRE, 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**DESARROLLO DE ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS TIPO
 $\text{CdS/AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ POR MEDIO DE TÉCNICAS DE BAJA
TOXICIDAD Y COSTO**

Por

M.C. JORGE OSWALDO GONZÁLEZ GARZA

Como requisito parcial para obtener el Grado de
Doctor en Ingeniería de Materiales

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, OCTUBRE, 2013

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Los miembros del comité de tesis aprobado por la **Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**, recomendamos que la tesis "**Desarrollo de estructuras fotovoltaicas tipo CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂ por medio de técnicas de baja toxicidad y costo**" sea aceptada para su defensa como Examen Profesional de Doctorado; con la finalidad de que el M.C. Jorge Oswaldo González Garza obtenga el título de: Doctor en Ingeniería de Materiales.



Asesor

Dra. Bindu Krishnan



Revisor

Dr. Sadasivan Shaji

Revisor

Dr. Eduardo Martínez G.



Revisor

Dr. David Avellaneda A.

Revisor

Dr. Manuel García M.

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

Subdirector de Posgrado

“ALERE FLAMMAM VERITATIS”

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza N.L., Octubre 2013

Agradecimientos

Ante todo, quiero darle gracias a Dios por brindarme la oportunidad de continuar con mi formación académica. A mis padres, María de los Ángeles Garza Lozano y Oswaldo González Aguilar por apoyarme, guiarme y aconsejarme cada vez que lo necesité. A mis hermanas y cuñados. A mi novia Tania Tapia por alentarme a terminar mis estudios y por ser un apoyo muy sólido en mi vida.

Quiero dar gracias a la Dra. Bindu Krishnan por ser parte fundamental en mi formación académica, por alentarme a continuar mis estudios de doctorado y apoyarme en la conclusión de los mismos.

También quiero dar gracias al Director de la F.I.M.E., el M.C. Esteban Báez Villarreal por el apoyo brindado para la asistencia a congresos internacionales, los cuales fueron muy importantes en mi formación académica.

Quiero agradecer al Dr. David Avellaneda por todos los consejos que me dio acerca de la caracterización de las estructuras fotovoltaicas.

También agradezco al Dr. Sadasivan Shaji por apoyarme y motivarme durante mis estudios Doctorado, así como a mis revisores: Dr. Eduardo Martínez y Dr. Manuel García por sus valiosos comentarios.

También quiero agradecer al Dr. Alan Castillo, Dr. Alberto Pérez, Dra. Martha Guerrero, Dr. Moisés Hinojosa, Dra. Ana María Arato.

Quiero agradecer al MC. Raúl Ernesto Ornelas por apoyarme con las mediciones de XPS, además del procesamiento de los resultados.

Gracias al Dr. Domingo García por el entrenamiento que me brindó para la operación del microscopio electrónico de barrido. A mis compañeros de trabajo ya que siempre estuvieron alegrándome el día.

Gracias a la M.C. María Luisa Ramón del IER-UNAM, Temixco Morelos, por las mediciones de XRD.

También agradezco a Pilkington por la donación del vidrio conductor.

Además me gustaría agradecer a CONACYT por el apoyo de beca, así como también a SEP CONACYT 48609-2005, PROMEP-México y PAICYT-UANL.

A todos mis compañeros muchas Gracias y deseo que Dios los bendiga como a mí, que me dio la oportunidad de conocer a personas tan espléndidas como ustedes.

Dedicatoria

A toda mi familia que siempre me apoyó.....

María de los Ángeles Garza Lozano

Oswaldo González Aguilar

Melissa González Garza

Ángela Citlalli González Garza

A mi novia Tania Tapia Flores

A mis cuñados

A mis amigos

Publicaciones

- 1.- J.G. Garza, S. Shaji, A.M. Arato, E. Perez-Tijerina, A. C. Rodriguez, T. K. Das Roy, B. Krishnan, Chemically Deposited Silver Antimony Selenide Thin Films for Photovoltaic Applications, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1165 (2009), 1165-M08-25.
- 2.- J.G. Garza, S. Shaji, A.C. Rodriguez, T.K. Das Roy, B. Krishnan, AgSbSe₂ and AgSb(S,Se)₂ thin films for photovoltaic applications, Applied Surface Science 257 (2011), 10834 – 10838.
- 3.- J.O. González, S. Shaji, D. Avellaneda, A.G. Castillo, T.K. Das Roy, B. Krishnan, AgSb(S_xSe_{1-x})₂ thin films for solar cell applications, Materials Research Bulletin 48 (2013), 1939 – 1945.

Congresos y Talleres

1.- MRS 2009, spring meeting.

Presentación tipo poster: "Chemically Deposited Silver Antimony Selenide Thin Films for Photovoltaic Applications".

2.- IMRC 2011.

Presentación tipo poster: "Silver Antimony Selenide thin films for Photovoltaic Applications".

3.- Simposio de óptica 2011.

Presentación oral: "Películas delgadas de Seleniuro de Plata Antimonio para aplicaciones fotovoltaicas".

4.- 1^{er} Taller de Innovación fotovoltaica y celdas solares, CIE UNAM, 2011.

5.- 2^{do} Taller de Innovación fotovoltaica y celdas solares, CIE UNAM, 2011.

6.- IMRC 2012.

Presentación oral: "CdS/AgSbSe₂ photovoltaic structures".

7.- MRS 2013, spring meeting.

Presentación de poster: "CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂ photovoltaic structures".

8.- 3^{er} Taller de Innovación fotovoltaica y celdas solares, IER UNAM, 2013.

Índice

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN.....	4
JUSTIFICACIÓN	8
OBJETIVO GENERAL	9
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
HIPÓTESIS.....	10
 RADIACIÓN SOLAR Y CELDAS SOLARES	
1. Introducción	13
1.1. Radiación solar.....	13
1.2. Celdas solares.....	16
1.2.1. Funcionamiento y componentes de una celda solar	18
1.2.1.1. Material absorbedor.....	21
1.2.1.2. Material tipo ventana	24
1.2.1.3. Óxido conductor transparente	26
1.2.1.4. Contacto metálico	26
1.2.2. Parámetros de una celda solar	28
1.2.2.1. Voltaje de circuito abierto.....	28

1.2.2.2. Corriente de corto circuito	30
1.2.2.3. Factor de llenado.....	31
1.2.2.4. Eficiencia.....	32
1.2.2.5. Resistencias parasíticas.....	33

MATERIALES SEMICONDUCTORES PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS

2. Introducción	41
2.1. Materiales semiconductores	41
2.1.1. Semiconductores Intrínsecos	42
2.1.2. Semiconductores Extrínsecos	44
2.1.2.1. Tipo-n.....	45
2.1.2.2. Tipo-p.....	47
2.1.3. Transición directa	48
2.1.4. Transición indirecta	51
2.1.5. La unión tipo p-n	53
2.1.5.1. Homounión.....	57
2.1.5.2. Heterounión.....	58

CELDA SOLARES DE PELÍCULAS DELGADAS: EN BUSQUEDA DE LA REDUCCIÓN DE COSTO

3. Introducción	62
3.1. Antecedentes	62
3.2. Celdas solares de silicio amorfo	64
3.3. Celdas solares de seleniuro de cobre indio galio	66
3.4. Celdas solares de telurio de cadmio	68
3.5. Situación actual y problemáticas de las actuales tecnologías	

.....	69
3.6. Nuevos avances	72
3.6.1. Películas delgadas de cobre zinc estaño azufre	72
3.6.2. Nuevos Candidatos: Películas delgadas de bajo costo y baja toxicidad	73
3.6.2.1. Películas delgadas de sulfuro de antimonio	74
3.6.2.2. Películas delgadas de sulfuro de estaño	74
3.6.2.3. Películas delgadas de selenuro de plata antimonio ...	75

PELÍCULAS DELGADAS: TÉCNICAS DE DEPÓSITO DE BAJO COSTO Y CARACTERIZACIÓN

4. Introducción	81
4.1. Técnicas de depósito de películas delgadas	81
4.1.1. Técnicas por métodos físicos	82
4.1.1.1. Calentamiento por resistencia	83
4.1.2. Técnicas por métodos químicos	85
4.1.2.1. Depósito por baño químico	86
4.2. Técnicas de caracterización de películas delgadas	91
4.2.1. Difracción de rayos X	92
4.2.2. Microscopía electrónica de barrido	93
4.2.3. Microscopía de fuerza atómica	94
4.2.4. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X	95
4.2.5. Conductividad y fotoconductividad	97
4.2.6. Espectroscopia ultravioleta-visible	102

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

5. Introducción	107
5.1. Trabajo experimental	108
5.1.1. Preparación de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$...	108
5.1.2. Caracterización de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$	111
5.2. Resultados y discusión	112
5.2.1. Análisis estructural.....	112
5.2.2. Morfología.....	137
5.2.3. Análisis superficial y perfil de composición	151
5.2.4. Propiedades ópticas	160
5.2.5. Propiedades eléctricas	173

ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS BASE $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

6. Introducción	185
6.1. Trabajo experimental	186
6.1.1. Preparación de estructuras fotovoltaicas de Vidrio/FTO/CdS/ $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ /C.....	186
6.1.2. Caracterización y discusión de estructuras fotovoltaicas de Vidrio/FTO/CdS/ $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ /C.....	188

CONCLUSIONES.....	207
-------------------	-----

LISTADO DE TABLAS	212
-------------------------	-----

LISTADO DE FIGURAS	213
--------------------------	-----

Resumen

La tecnología fotovoltaica consiste en el desarrollo de dispositivos llamados celdas solares los cuales son capaces de convertir directamente la radiación solar en electricidad. Actualmente, existen diferentes generaciones en la tecnología fotovoltaica; la primera generación se basa en el silicio monocristalino, la segunda generación se basa en películas delgadas de materiales semiconductores con espesores aproximados de 1 a 5 μm y finalmente la tercera generación se basa en el uso de tintas las cuales tienen como función la absorción de la radiación solar. El mercado actual es dominado por las celdas solares de silicio monocristalino, sin embargo, los costos de producción de este material son muy altos, aunado a que este material presenta una transición óptica indirecta por lo que se requieren espesores de varios cientos de micras para poder absorber mayor cantidad de radiación solar. En el caso de las celdas solares de película delgada actualmente se encuentran en el mercado las tecnologías del silicio amorfo (a-Si:H), telurio de cadmio (CdTe) y diselenuro de cobre indio galio (CIGS). Estas tecnologías, sin embargo presentan diversas problemáticas como en el caso del a-Si:H el cual tiene problemas de estabilidad, lo cual tiene como resultado la pérdida de eficiencia debido a que presenta un efecto llamado Steabler-Wronski, el telurio de cadmio tiene como problema el uso del elemento cadmio, el cual es un elemento tóxico aunado a que durante su proceso de fabricación se utilizan gases tóxicos como el CdCl_2 , y por último el CIGS presenta el problema de la escasez del elemento indio, lo cual limita su producción masiva. Debido a lo mencionado anteriormente, éste proyecto de tesis surge ante la necesidad de desarrollar un material absorbedor preparado mediante técnicas de bajo costo y

no tóxicas, utilizando elementos que se encuentren en abundancia en la corteza terrestre, y que pueda ser utilizado en aplicaciones fotovoltaicas.

En general, los factores que determinan el éxito de una celda solar son la eficiencia y el costo de la electricidad que producen, el cual está dado en $\$/W_p$, en donde W_p es watt pico. Conforme aumenta la eficiencia de la celda solar y esta se vuelve exitosa, surgen nuevos desafíos para escalar esta tecnología a niveles industriales y proveer de esta manera electricidad a escala global. Los principales factores que determinan el costo de los dispositivos de tecnología de película delgada son el costo de los equipos para la producción y el costo de la materia prima. Conforme aumenta la preocupación por el calentamiento global, también aumenta la necesidad de que gran parte de la electricidad producida por las plantas termoeléctricas sea generada utilizando tecnología fotovoltaica. Es por ello, que los esfuerzos se dirigen al desarrollo de nuevos materiales y tecnologías que sirvan como apoyo a las tecnologías ya existentes. En este sentido, se busca preparar un material en película delgada utilizando métodos de síntesis amigables con el medio ambiente, los cuales sean escalables a niveles industriales y sean económicamente factibles. Además, las materias primas deben ser abundantes y estar disponibles localmente.

Es por ello que en el presente trabajo se presenta la preparación de un material absorbedor alternativo al CIGS, el $AgSb(S_xSe_{1-x})_2$, el cual fue incorporado a estructuras fotovoltaicas tipo FTO/CdS/ $AgSb(S_xSe_{1-x})_2$ /C, en las cuales el CdS (material ventana) y el $AgSb(S_xSe_{1-x})_2$ (material absorbedor) fueron preparados mediante técnicas de bajo costo y baja toxicidad, utilizando materiales abundantes en la corteza terrestre. Para el

depósito de películas delgadas de CdS se utilizó la técnica de deposición por baño químico (CBD). Las películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ se prepararon a partir del calentamiento de multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 / Ag/Se y de vidrio/ Sb_2S_3 / $\text{Ag}/\text{Se}/\text{Ag}/\text{Se}$, en las cuales el Sb_2S_3 se depositó por CBD, la Ag por evaporación térmica y el selenio por CBD. Los resultados de rayos X confirman la formación de la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ en el cual el valor de x varió en el rango de 0.42 a 0.71. Las películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ presentaron un coeficiente de absorción $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en el rango del espectro visible y una transición óptica indirecta con un valor de brecha de energía en el rango de 0.90 a 1.05 eV. La conductividad eléctrica varió entre 10^{-1} y $10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Las estructuras fotovoltaicas preparadas fueron caracterizadas y la mejor de ellas mostró un voltaje de circuito abierto, $V_{oc} = 520 \text{ mV}$, una densidad de corriente de corto circuito, $J_{sc} = 9.70 \text{ mA/cm}^2$, un factor de llenado, $\text{FF} = 0.50$ y una eficiencia, $\eta = 2.77 \%$.

Introducción

Actualmente, aproximadamente el 80 % de la electricidad producida a nivel mundial es a partir de la quema de combustibles fósiles. Estos tienen la desventaja de su disponibilidad limitada, además de generar gases de efecto invernadero (durante su combustión), teniendo como resultado el calentamiento global [1]. Es por ello que se están buscando fuentes alternativas y sustentables para la generación de electricidad como lo son la eólica, geotérmica, fotovoltaica, entre otras. La tecnología fotovoltaica está siendo estudiada extensivamente debido a que el combustible utilizado para la generación de electricidad es la radiación proveniente del Sol, además de no generar ningún tipo de gases durante su operación. La tecnología fotovoltaica se basa en el efecto fotovoltaico que consiste en la generación de potencia a partir de la absorción de radiación solar [1].

Un dispositivo fotovoltaico o celda solar convierte la energía solar en energía eléctrica mediante la absorción de radiación solar. Una celda solar opera de la siguiente manera [1]:

1. Absorbe la energía solar (fotones) generando pares de hueco – electrón (portadores de carga).
2. Los portadores de carga son separados mediante un campo eléctrico, que es generado a partir de la unión p-n.
3. Los portadores de carga son colectados (extraídos) de la celda solar utilizando contactos metálicos así como también óxidos conductores transparentes.

Por lo tanto, los componentes principales de una celda solar son el óxido semiconductor transparente, el contacto metálico, el

semiconductor tipo-p y el semiconductor tipo-n, los cuales forman la unión tipo p-n. La primer celda solar fue desarrollada en 1954 por Chapin et al en los Laboratorios Bell, basada en silicio cristalino y con una eficiencia del 6 % [2]. El principal problema con las celdas solares de silicio monocristalino son los altos costos de producción derivados de:

1. Métodos costosos para la fabricación de monocristales "Método Czchoralski".
2. Gran generación de desperdicios durante el maquinado para la producción de obleas de silicio.
3. Se utilizan grandes espesores de material de 200 a 500 μm para la absorción de la radiación solar. Esto debido a que el coeficiente de absorción del silicio (10^4 cm^{-1}) es más bajo que el de otros materiales como el GaAs (10^5 cm^{-1}), en el rango del visible [1].

Es por ello que se desarrollaron las celdas solares de segunda generación, las cuales están basadas tecnología de películas delgadas, en las cuales se utilizan espesores de 1 a 5 μm aproximadamente. Entre las celdas solares de película delgada más eficientes se encuentran las celdas solares basadas en a-Si:H, CdTe y Cu(In,Ga)Se₂ con eficiencias de ~ 9.47 , ~ 16.5 y ~ 20.4 %, respectivamente [1]. Las películas delgadas de CIGS y sus compuestos (con estructura tipo calcopirita) son los materiales absorbedores más prometedores para aplicaciones en celdas solares de película delgada debido a su alta eficiencia, estabilidad a largo término y a sus bajos costos de producción [1]. Actualmente, la investigación de celdas de CIGS se enfoca en la preparación de este material mediante el uso de técnicas de depósito de bajo costo principalmente el electro-depósito. Mediante el uso de esta técnica se obtienen películas delgadas de alta calidad y de bajo costo,

además de que esta técnica permite el depósito sobre áreas más grandes permitiendo se escalabilidad a nivel industrial [3-4]. Recientemente, películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) han llamado la atención de los investigadores debido a que posee un band gap ideal para aplicaciones fotovoltaicas de 1.4 – 1.5 eV [5], además de los elementos que la conforman son abundantes en la corteza terrestre. Películas delgadas de CZTS y su aleación $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ han sido preparadas por diferentes métodos como lo son el rocío pirolítico, evaporación, erosión catódica, sol-gel, electro-depósito, entre otros, alcanzando eficiencias del 9.7 % [6]. Existen otros materiales como el CuSbS_2 ($E_g = 1.5$ eV), SnS ($E_g = 1.1$ eV), Cu_2SnS_3 ($E_g = 1.15$ eV), AgSbSe_2 ($E_g = 1$ eV), los cuales son candidatos prometedores para aplicaciones fotovoltaicas debido a sus excelentes propiedades ópticas, así como a sus métodos de preparación de bajo costo [7]. Existen pocos reportes sobre el material AgSbSe_2 , por lo que su campo de estudio es enorme. En 2005, Bindu et al prepararon películas delgadas de AgSbSe_2 mediante el calentamiento de multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 / Ag en contacto con una película de Se (depositada sobre ZnS) a 80 °C por 1 h en vacío para la formación de Ag_2Se , posteriormente se incrementó la temperatura a 300 °C por 1 h en atmósfera de N_2 para que se llevara a cabo la reacción entre Sb_2S_3 y Ag_2Se y se formara el compuesto AgSbSe_2 [8]. Las películas delgadas de AgSbSe_2 presentaron una transición indirecta permitida con un E_g de 0.9 eV, una conductividad de $10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y una concentración de portadores de carga de 10^{22} m^{-3} . Estas películas delgadas fueron incorporadas a la estructura tipo: SnO_2 - CdS -(i) Sb_2S_3 -(p) AgSbSe_2 obteniéndose un $V_{oc} = 530$ mV, $J_{sc} = 1.7$ mA/cm², $R_s = 1.70$ k Ω , $R_{sh} = 80$ k Ω . En 2006, Bindu et al prepararon películas delgadas de AgSbSe_2 las cuales fueron depositadas utilizando únicamente la técnica de CBD [9]. Las películas delgadas de AgSbSe_2 fueron preparadas mediante el calentamiento de multicapas de

vidrio/Sb₂S₃/Ag₂Se en contacto con una película delgada de Se utilizando dos tratamientos térmicos diferentes: 200 °C por 1 h y 300 °C por 30 min, ambas en una atmósfera de N₂. Los resultados de difracción de rayos X muestran la formación de la fase AgSbSe₂ en ambos tratamientos térmicos, sin embargo, fases adicionales de Sb₂S₃ y Sb₂Se₃ fueron encontradas para el caso de 200 °C por 1 h. Las propiedades ópticas de las películas muestran un coeficiente de absorción de $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ en el rango del visible y una transición directa prohibida con un E_g de 1.02 eV. Se prepararon estructuras fotovoltaicas tipo: vidrio/SnO₂:F/n-CdS/Sb₂S₃/p-AgSbSe₂/Ag, obteniéndose un V_{oc} = 580 mV, J_{sc} = 1.5 mA/cm², a esta estructura fotovoltaica se le aplicó un tratamiento térmico en aire a 300 °C por 5 min observándose una mejora en los parámetros de la celda V_{oc} = 550 mV, J_{sc} = 2.3 mA/cm², FF = 0.30, η = 0.4 %. En 2009, J. González et al prepararon películas delgadas de AgSb(S,Se)₂ y AgSbSe₂ mediante el calentamiento de multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag₂Se/Ag en contacto con una película delgada de Se a 350 °C por 1 h en vacío [10]. Los espesores de Ag utilizados fueron 100, 200 y 300 Å, y el espesor de Se varió de 1 y 3 h. Los resultados de rayos X para las muestras preparadas utilizando 100, 200 y 300 Å de Ag con 1 h de Se muestran la formación de la fase AgSb(S,Se)₂. Cuando se utilizó 100 Å de Ag con 3 h de Se la fase AgSbSe₂ fue obtenida. La fase AgSb(S,Se)₂ mostró una brecha de energía de 1.5 eV, el cual es el valor ideal para aplicaciones fotovoltaicas. Se preparó una estructura fotovoltaica tipo: vidrio/ITO/CdS/AgSbSe₂/Ag mostrando un V_{oc} = 370 mV, J_{sc} = 0.5 mA/cm².

Justificación

Actualmente existen muy pocos reportes sobre la utilización de películas delgadas de AgSbSe_2 y sus aleaciones en aplicaciones fotovoltaicas, por lo que el campo de estudio es enorme. Aunado a lo anterior, el AgSbSe_2 tiene excelentes propiedades ópticas con una brecha de energía de ~ 1.0 eV y un coeficiente de absorción en el rango de 10^4 a 10^5 cm^{-1} en el espectro visible, además de tener buenas propiedades eléctricas con una conductividad en el rango de 10^{-2} a 10^{-3} $(\Omega \text{ cm})^{-1}$, debido a esto es un candidato prometedor en aplicaciones fotovoltaicas. Además, en las aleaciones tipo $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ es posible modificar tanto las propiedades ópticas como las propiedades eléctricas mediante la variación de "x", esto permite mejorar el desempeño en aplicaciones fotovoltaicas.

Objetivos

Objetivo General

Preparar y caracterizar estructuras fotovoltaicas base CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂ utilizando técnicas de bajo costo.

Objetivos Específicos

- Preparar películas delgadas de AgSb(S_xSe_{1-x})₂ mediante el calentamiento de multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se y vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se/Ag/Se.
- Estudiar el efecto del selenio en la formación de las películas delgadas de AgSb(S_xSe_{1-x})₂.
- Estudiar el efecto del selenio en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas de AgSb(S_xSe_{1-x})₂.
- Estudiar el efecto del tratamiento térmico en la formación de las películas delgadas de AgSb(S_xSe_{1-x})₂.
- Estudiar el efecto del tratamiento térmico en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas de AgSb(S_xSe_{1-x})₂.
- Preparar estructuras fotovoltaicas tipo vidrio/FTO/CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂/C.
- Estudiar el efecto del espesor del material absorbedor sobre el desempeño de las estructuras fotovoltaicas.
- Estudiar el efecto del tiempo de depósito del CdS sobre el desempeño de las estructuras fotovoltaicas.
- Estudiar el efecto de postratamientos sobre el CdS antes del depósito del material absorbedor sobre el desempeño de las estructuras fotovoltaicas.

Hipótesis

Es posible preparar películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ mediante el calentamiento de multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 /Ag/Se y vidrio/ Sb_2S_3 /Ag/Se/Ag/Se y modificar tanto las propiedades ópticas y eléctricas mediante la variación de "x".

Es posible preparar estructuras fotovoltaicas tipo vidrio/FTO/CdS/AgSb($\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$)₂ y mejorar el desempeño de las mismas mediante la variación de espesores tanto del CdS como del AgSb($\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$)₂, así como también mediante la aplicación de postratamientos térmicos al CdS antes de la incorporación del material tipo-p.

Referencias

- 1.- Antonio Luque, Steven Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, First edition, John Wiley & Sons (2003), pp. 1 – 15, 72 -73, 567, 617.
- 2.- Adolf Goetzberger, Crystalline Silicon Solar Cells, First edition, John Wiley & Sons (1998), pp. 1 – 3.
- 3.- Raghu N.Bhattacharya, Mi-KyungOh, YounghoKim, CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited precursor films, Solar Energy Materials and Solar Cells 98 (2012), 198 – 202.
- 4.- Raghu N.Bhattacharya, CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited stacked Cu/In/Ga layers, Solar Energy Materials and Solar Cells 113 (2013), 96 – 99.
- 5.- R.B.V. Chalapathy, Gwang Sun Jung, Byung Tae Ahn, Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by sulfurization of Cu/ZnSn/Cu precursor layers in sulfur atmosphere for solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011), 3216 – 3221.
- 6.- C.M. Fella, A.R. Uhl, Y.E. Romanyuk, A.N. Tiwari, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ absorbers processed from solution deposited metal salt precursors under different selenization conditions, Physica Status Solidi A6(2012), 1043 – 1048.
- 7.- J.O. González, S. Shaji, D. Avellaneda, A.G. Castillo, T.K. Das Roy, B. Krishnan, $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ thin films for solar cell applications, Materials Research Bulletin 48 (2013), 1939 – 1945.
- 8.- K Bindu, José Campos, M T S Nair, A Sánchez, P K Nair, Semiconducting AgSbSe_2 thin film and its application in a photovoltaic structure, Semicond. Sci. Technol. 20 (2005), 496 – 504.
- 9.- K. Bindu, M. T. S. Nair, T. K. Das Roy, and P. K. Nair, Chemically Deposited Photovoltaic Structure Using Antimony Sulfide and Silver Antimony Selenide Absorber Films, Electrochemical and Solid-State Letters 9(2006), G195 - G199.

10.- J.G. Garza, S. Shaji, A.C. Rodriguez, T.K. Das Roy, B. Krishnan, AgSbSe₂ and AgSb(S,Se)₂ thin films for photovoltaic applications, Applied Surface Science 257 (2011), 10834 – 10838.

Radiación solar y celdas solares

1. Introducción

En este capítulo se explica la forma en que se genera la radiación solar y que factores hacen que solo una parte de la misma llegue a la Tierra. Es muy importante conocer el espectro de radiación generado por el Sol ya que a partir de éste se diseñan las estructuras fotovoltaicas. Además, se explica el funcionamiento de una celda solar, sus componentes y parámetros característicos utilizados para medir su desempeño.

1.1. Radiación Solar

El Sol es una esfera de gas caliente con temperaturas internas que alcanzan los 20 millones de grados Kelvin, esto debido a las reacciones de fusión nuclear, en las cuales se convierte hidrógeno en helio. Durante esta reacción hay una diferencia en masa, la cual es convertida en energía. La superficie del Sol se encuentra a una temperatura aproximada de 5,762 K; a esta temperatura todos los elementos se encuentran en cierto grado ionizados y sus líneas espectrales son muy anchas, por lo que la radiación consiste de una gran cantidad de líneas espectrales; por consiguiente, la superficie gaseosa del Sol emite radiación como un cuerpo negro [1].

Para determinar la cantidad de radiación que llega a la superficie de la Tierra es necesario conocer el diámetro del Sol (1.39×10^6 km), el diámetro de la Tierra (1.27×10^4 km) y la distancia media entre ellos ($\sim 1.5 \times 10^8$ km). Actualmente, el valor

de la radiación fuera de la atmósfera terrestre es de 1.353 kW/m^2 , este valor es conocido como la constante solar (D_0) [1].

La radiación fuera de la atmósfera terrestre se mantiene relativamente constante, sin embargo, la radiación que llega a la superficie de la Tierra tiene una gran variación debido a:

- Variaciones locales en la atmósfera, como lo son: vapor de agua, nubes, contaminación.
- Latitud del lugar.
- Época del año y hora del día.

Para estandarizar la radiación que llega a la superficie de la Tierra utilizamos la masa de aire (AM). La masa de aire cuantifica la reducción en radiación solar conforme esta pasa por la atmósfera y es absorbida por el aire y polvo. La masa de aire (AM) se expresa como [2]:

$$AM = \frac{1}{\cos\theta} \quad \text{Ec' n 1.1}$$

La masa de aire AM se clasifica de la siguiente manera:

- AM0: Esta se refiere a la radiación fuera de la atmósfera terrestre. Esta se puede aplicar a los satélites en el espacio.
- AM1: Esta es la incidencia vertical de la luz solar.
- AM1.5: Esta es la radiación solar a través de una masa de aire 1.5 veces mayor que en el caso vertical. Esta masa de aire es la utilizada como estándar (1 kW/m^2) para mediciones en aplicaciones fotovoltaicas terrestres [2]. Existen 2 masas de aire 1.5, global (g) y directa (d), en el caso de la g se toma en cuenta la radiación directa y la difusa, en el caso de

la d solamente se toma en cuenta la radiación directa. Para mediciones fotovoltaicas terrestres se utiliza la AM1.5g.

En la figura 1.1 se muestra la distribución espectral para AM0 y AM1.5.

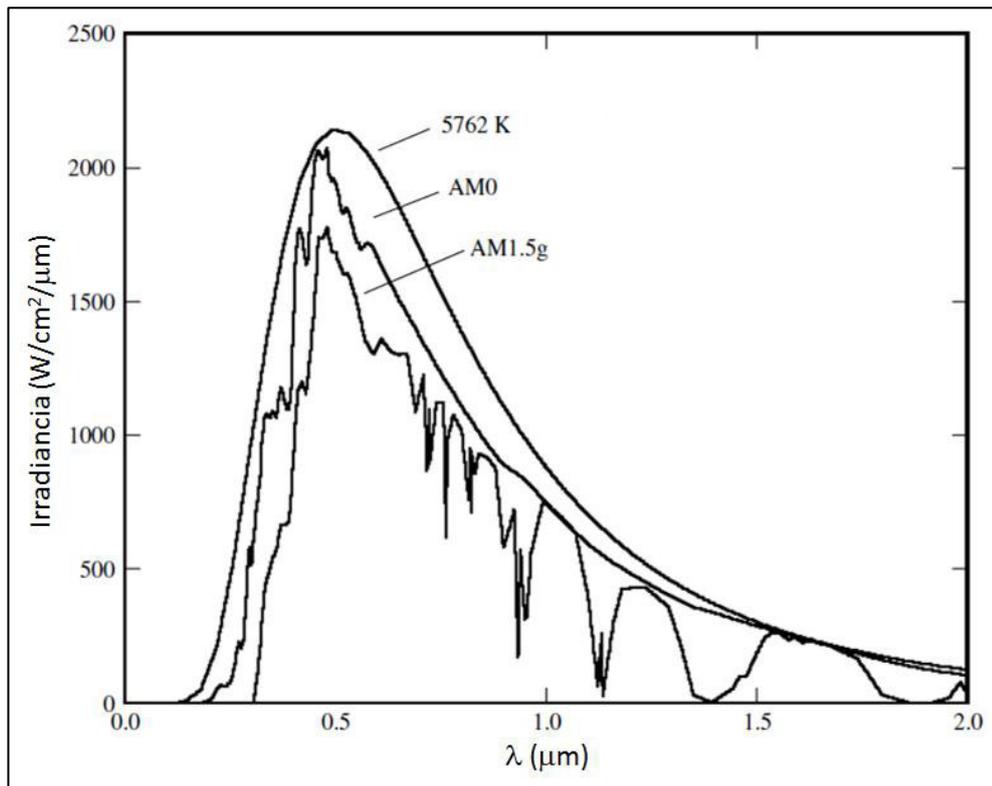


Figura 1.1. Espectro de radiación para un cuerpo negro a 5762 K, espectros AM0 y AM1.5g.

Una manera sencilla de medir la masa de aire es a partir de la sombra de un objeto completamente vertical, como se muestra en la figura 1.2.

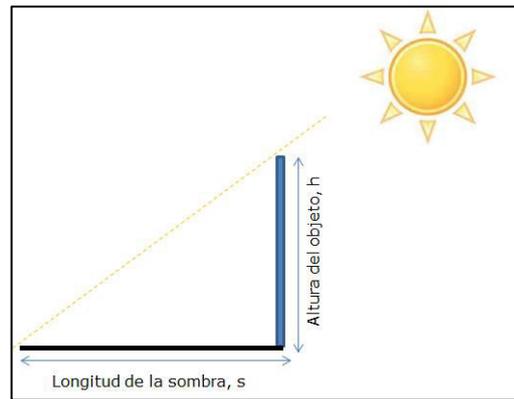


Figura 1.2. Proyección de la sombra de un objeto.

La masa de aire es la hipotenusa dividida por la altura del objeto h , aplicando el teorema de Pitágoras obtenemos [2]:

$$AM = \sqrt{1 + \left(\frac{s}{h}\right)^2} \quad \text{Ec' n 1.2.}$$

La radiación electromagnética que llega a la Tierra se encuentra en el rango de 100 nm a 1 mm y ésta se divide en diferentes regiones: la región del ultravioleta abarca de 100 nm a 380 nm, la región del visible abarca de 380 nm a 780 nm y por último la región del infrarrojo abarca de 780 nm a 1 mm. Las fracciones energéticas que ocupan cada una de estas regiones son 3 % para el UV, 44 % para el visible y el resto para la región del infrarrojo [2].

1.2. Celdas solares

Las celdas solares son dispositivos que transforman directamente la energía solar a energía eléctrica. Estas se componen de materiales semiconductores, que tienen la capacidad de absorber la luz y entregar una porción de la energía de los fotones absorbidos a los portadores de carga, electrones o huecos.

Un diodo semiconductor separa los portadores de carga y conduce la corriente eléctrica generada preferencialmente en una dirección específica, la colección de los portadores de carga se lleva a cabo mediante el uso de electrodos. Las celdas solares poseen las siguientes ventajas sobre otras formas de conversión de energía [2]:

- **Confiabilidad:** Incluso en días nublados, existe producción de energía eléctrica. Las celdas solares previenen fallas en el suministro de energía muy costosas en situaciones en donde la operación continua es crítica.
- **Durabilidad:** La mayoría de los módulos solares están garantizados por los fabricantes hasta por 25 años, y se estima que puedan seguir produciendo energía por más tiempo.
- **Bajos costos de mantenimiento:** El transporte de personal y material a áreas de difícil acceso es caro. Debido a que los sistemas fotovoltaicos requieren solo de inspección periódica y mantenimiento ocasional, estos costos son usualmente menores que en los sistemas convencionales de combustible.
- **No hay costo de combustible:** Debido a que el combustible es la energía solar, no hay costos asociados con la compra, almacenamiento o transporte del mismo.
- **Reducción en la contaminación del ruido:** Los sistemas fotovoltaicos operan silenciosamente y con movimiento mínimo.
- **Seguridad:** Los sistemas fotovoltaicos no requieren del uso de combustibles por lo que son seguros cuando son diseñados e instalados apropiadamente.

1.2.1. Funcionamiento y componentes de una celda solar

Funcionamiento de una celda solar

En la figura 1.3. se muestra el funcionamiento básico de una celda solar, en la cual la configuración esquematizada es superestrato: la radiación solar pasa a través del vidrio, el óxido conductor transparente y el material capa ventana, hasta llegar al material absorbedor. Una vez en el material absorbedor, los fotones con una energía igual o mayor a la brecha de energía excitarán a los electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, generando pares de hueco – electrón. Estos pares hueco – electrón son separados por el campo eléctrico generado en la unión p-n, en los cuales los huecos se mueven en una dirección y los electrones en la dirección opuesta. Después, los portadores de carga son colectados y conducidos hacia el circuito externo por medio del óxido conductor transparente (TCO) y del contacto metálico. Finalmente, una vez que los electrones han perdido su energía (mediante la realización de un trabajo) regresan al dispositivo donde se recombinan con los huecos [3].

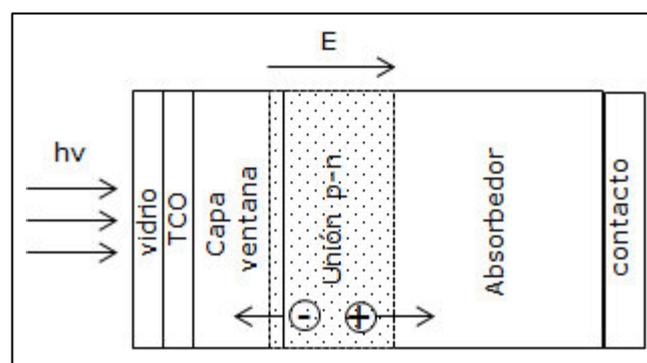


Figura 1.3. Funcionamiento de una celda solar.

La función de una celda solar es la generación de potencia mediante la iluminación con radiación solar, por lo tanto, el objetivo general es la generación de corriente (I) y voltaje (V). La corriente (I) se obtiene por medio de la generación y colección de los portadores de carga, y el voltaje (V) se genera a partir de la acumulación de los mismos. La corriente y el voltaje generados por una celda solar dependen directamente de las propiedades ópticas y eléctricas de sus componentes. Cuando se ilumina la celda solar en configuración superestrato, la radiación debe atravesar el vidrio, por lo que este debe tener una transmitancia superior al 80 % en el rango del visible. Después debe pasar a través del óxido conductor transparente (TCO), por lo que este debe tener una brecha de energía amplia de aproximadamente 3.0 eV o superior; además este material también tiene la función de contacto, por lo que debe presentar una resistividad de 10^{-4} (Ω cm) [4]. El material capa ventana debe dejar pasar la radiación solar, por lo que debe tener una brecha de energía de 2.4 eV o superior. El material absorbedor debe tener una brecha de energía en el rango de 1.1 a 1.5 eV para absorber la mayor cantidad de radiación solar y presentar una conductividad en el rango de 10^{-2} a 10^{-3} (Ω cm) $^{-1}$. Por último, el contacto metálico debe presentar buena conductividad para mejorar la colección de los portadores de carga; además, éste debe formar un contacto óhmico. La formación de un contacto óhmico entre el metal y el semiconductor depende de la función de trabajo (Φ) de ambos materiales; para un semiconductor tipo-n, $\Phi_{\text{semiconductor}}$ debe ser mayor que la Φ_{metal} , mientras que para un tipo-p, $\Phi_{\text{semiconductor}}$ debe ser menor que la Φ_{metal} .

Componentes de una celda solar

Una celda solar se compone esencialmente de un material absorbedor (semiconductor tipo-p), un material tipo capa ventana (semiconductor tipo-n), un óxido conductor transparente y un contacto metálico. La parte medular de una celda solar es la unión tipo p-n, la cual tiene como función la separación de las cargas fotogeneradas. La unión tipo p-n, formada entre un semiconductor tipo-n y uno tipo-p, puede ser de 2 tipos: Homounión y heterounión. En una homounión el material semiconductor es el mismo (por lo que la brecha de energía es la misma), simplemente se dopa para formar de un lado un semiconductor tipo-p y del otro lado un semiconductor tipo-n; el caso más común es el de las celdas solares de silicio monocristalino. Una heterounión se forma a partir de un semiconductor tipo-p y un semiconductor tipo-n, los cuales son distintos entre sí, por lo tanto, ambos tienen diferentes brechas de energía. Las heterouniones presentan las siguientes ventajas sobre las homouniones:

- Se puede incrementar la cantidad de radiación que llega al material absorbedor mediante el uso de un material tipo ventana con una brecha de energía amplia. Lo anterior es el principal problema de las homouniones.
- Se pueden alcanzar eficiencias mayores debido a que se tienen 2 brechas de energía las cuales se pueden ajustar mejor al espectro solar.

Sin embargo, las heterouniones también presentan las siguientes desventajas:

- La recombinación en la interfase p-n es mayor debido a defectos e imperfecciones en la unión.

- Si las afinidades electrónicas y los niveles de dopado son muy diferentes entre ambos semiconductores se generan picos en la banda de conducción lo cual es perjudicial para la heterounión.
- Si las estructuras cristalinas de los 2 materiales semiconductores son diferentes y no se acoplan se generarán niveles energéticos dentro de la banda prohibida, los cuales actúan como centros de recombinación muy eficientes.

1.2.1.1. Material absorbedor

Los materiales absorbedores son la parte más importante en una estructura fotovoltaica. Estos deben ser capaces de absorber en el rango de energía en el cual la cantidad de fotones es mayor y generar estados excitados mediante esa absorción. Los estados excitados generados deben ser móviles, pares de hueco-electrón libres, los cuales pueden ser separados, o excitones, los cuales pueden ser disociados en electrones y huecos libres y separados. Los materiales absorbedores pueden ser semiconductores orgánicos o inorgánicos, moléculas de colorante o puntos cuánticos [3].

Propiedades

Las propiedades más importantes en un material absorbedor son las propiedades eléctricas y las propiedades ópticas. En las propiedades eléctricas un buen material absorbedor debe presentar conductividades en el rango de 10^{-3} a $10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. En las propiedades ópticas una propiedad muy importante es la brecha de energía " E_g ". La brecha de energía se puede definir como la diferencia de energía que existe entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia; en otras

palabras, es la energía necesaria para excitar un electrón desde el máximo de la banda de valencia hasta el mínimo de la banda de conducción. El valor de la brecha de energía es de gran interés, ya que a partir de este valor podemos calcular la densidad de corriente de corto circuito J_{sc} posible para un material absorbedor. En la figura 1.4 se muestra la densidad de corriente de corto circuito en función de la brecha de energía del material absorbedor [3]. Esta se obtuvo a partir de la integración del espectro AM1.5g de la figura 1.1.

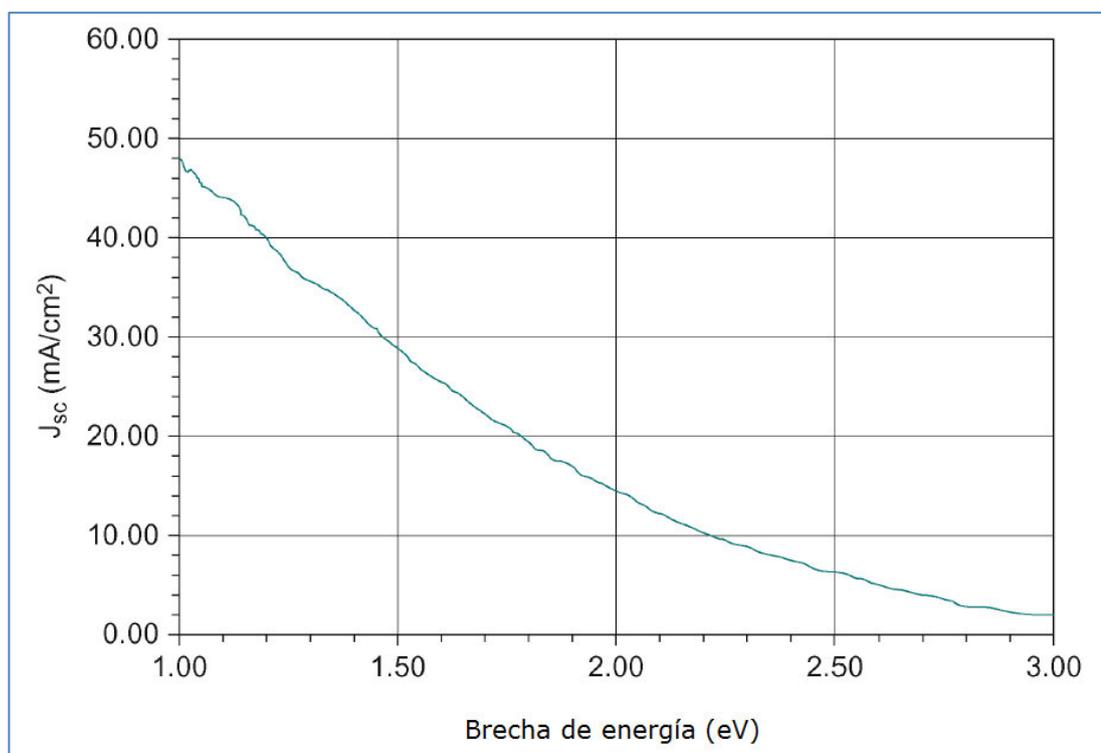


Figura 1.4. Densidad de corriente de corto circuito en función de la brecha de energía del material absorbedor para el espectro AM1.5g.

En la figura 1.4 se asume que todos los fotones entran en la celda solar y que cada fotón con energía igual o mayor a la brecha de energía produce un electrón en el circuito externo.

Para determinar el valor de brecha de energía óptimo es necesario conocer el efecto que tiene ésta última sobre la eficiencia de una estructura fotovoltaica, la cual viene dada por [3]:

$$\eta = \frac{FF(J_{sc}V_{oc})}{P_{IN}} \quad \text{Ec' n 1.3}$$

Donde:

FF = Factor de llenado.

J_{sc} = Densidad de corriente de corto circuito.

V_{oc} = Voltaje de circuito abierto.

P_{IN} = Potencia de entrada.

En la ecuación 1.3 podemos observar que la eficiencia depende del producto de la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) y del voltaje de circuito abierto (V_{oc}). Como observamos en la figura 1.4, conforme se incrementa el valor de la brecha de energía (E_g) disminuye la J_{sc} . El V_{oc} también depende de la brecha de energía, este aumenta conforme aumenta la brecha de energía. Por lo tanto, debe existir un valor de brecha de energía en el cual el valor de la eficiencia sea el máximo. Se han realizado estudios sobre que brecha del absorbedor maximiza la eficiencia; estos valores dependen de las suposiciones hechas y se muestran a continuación [3]:

1. Desde el punto de vista termodinámico, la eficiencia máxima es de $\eta = 44 \%$ con una $E_g = 1.1 \text{ eV}$. Este resultado se basa en considerar todos los fotones con energía menor a E_g como perdidos, todos los fotones con energía igual o mayor a E_g como colectados y el exceso de energía mayor a E_g como perdida. Se toma el voltaje de salida de la celda como E_g .

2. Si se toman en cuenta los mecanismos de recombinación, entonces el valor óptimo de brecha es de 1.5 eV con una eficiencia de 25 %.

Otra propiedad a considerar en un material absorbedor es el coeficiente de absorción. El coeficiente de absorción es una medida de que tanto puede penetrar un haz de luz de cierta longitud de onda en un material antes de ser absorbido. Un buen material absorbedor tiene un coeficiente de absorción en el rango de $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [3]. Existe un espesor óptimo de material absorbedor para el cual se alcanza la máxima J_{sc} , si se excede del espesor óptimo, el exceso actuará como resistencia en serie R_s disminuyendo el desempeño de la celda solar.

1.2.1.2. Material tipo ventana

La principal función de los materiales tipo capa ventana en una heterounión es crear el campo eléctrico (por medio de la unión) que será el encargado de separar los pares hueco-electrón; al mismo tiempo dejar pasar la máxima cantidad de energía solar hacia la región de la unión y hacia el material absorbedor [5]. Además, los materiales capa ventana deben tener pérdidas mínimas de absorción y al mismo tiempo deben ser capaces de transportar los portadores de carga fotogenerados con pérdidas mínimas por recombinación y mínima resistencia eléctrica. Por lo tanto, la brecha de energía debe de ser lo más grande posible y el espesor de la película debe ser lo más delgado posible para mantener baja la resistencia en serie.

El material tipo ventana utilizado en las celdas solares de película delgada de alta eficiencia CdTe/CIGS es el CdS. El CdS es un semiconductor que pertenece al grupo II-VI, y presenta una

brecha de energía de transición directa de 2.4 eV, lo que lo hace un material capa ventana adecuado para aplicaciones fotovoltaicas [5]. Las películas de CdS deben ser conductivas, delgadas para permitir una alta transmisión de radiación solar, y uniformes para evitar efectos de corto circuito. Se han utilizado una gran variedad de técnicas para el depósito de películas de CdS, como lo son: erosión catódica, sublimación en espacio cerrado, deposición por baño químico. La técnica de baño químico ha probado ser una técnica ideal para producir películas delgadas de CdS uniformes y de bajo costo. Mediante esta técnica se obtienen películas delgadas estables, adherentes y con buena reproducibilidad. Las películas de CdS preparadas por CBD contienen una gran concentración de impurezas, principalmente oxígeno, el cual es responsable de la baja resistencia de la película [5]. Estructuras fotovoltaicas de CdS/CdTe, en las cuales el CdS fue depositado por CBD, han demostrado eficiencias de 18.7% [6]. Además, el CdS ha sido incorporado en estructuras fotovoltaicas tipo CdS/CIGS obteniéndose la eficiencia record de más del 20 % [7]. Esta representa la eficiencia más alta reportada para la tecnología de película delgada.

Otro material que ha sido estudiado recientemente para aplicaciones fotovoltaicas como capa ventana es el In_2S_3 . Las películas delgadas de In_2S_3 presentan una estructura cúbica o tetragonal dependiendo de la relación de S/In, una brecha de energía con transición directa de 2.0 a 2.2 eV, una conductividad tipo n con valores de resistividad de 10^2 a $10^4 \Omega\text{cm}$, lo que lo hace factible para aplicaciones fotovoltaicas [8]. Además, este material ha sido incorporado como capa ventana en celdas solares de CIGS, obteniéndose eficiencias de 10.2 %, en las cuales los valores de V_{oc} y J_{sc} son equiparables a los obtenidos utilizando CdS [8].

1.2.1.3. Óxido conductor transparente

Los óxidos conductores transparentes (TCO) son utilizados en aplicaciones fotovoltaicas como electrodos transparentes y su principal función es la de coleccionar los portadores de carga y conducirlos hacia el circuito externo. Los TCO deben presentar una buena transparencia óptica, así como también una buena conductividad eléctrica. La conductividad eléctrica debe estar en el rango de $10^{-5} \Omega\text{cm}$, el coeficiente de absorción debe ser menor de 10^4 cm^{-1} cerca del rango del UV-Vis, y tener una brecha de energía mayor a 3 eV [9]. Estas propiedades dependen de la naturaleza, número y arreglo atómico de los cationes metálicos en las estructuras de los óxidos tanto amorfos como cristalinos, además de la presencia de defectos tanto intrínsecos como extrínsecos. Los semiconductores de TCO más importantes son el ZnO, In_2O_3 , SnO_2 y CdO, además de compuestos ternarios de Zn_2SnO_4 , ZnSnO_3 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$, In_2SnO_4 , CdSnO_3 , y óxidos multicomponentes los cuales consisten de combinaciones de ZnO, In_2O_3 y SnO_2 , todos ellos dopados con impurezas. Entre ellos, el In_2O_3 dopado con Sn (ITO) y el SnO_2 dopado con F (FTO) son los materiales preferidos para aplicaciones fotovoltaicas [10].

1.2.1.4. Contacto metálico

El contacto metálico, al igual que el TCO, tiene la función de coleccionar y conducir los portadores de carga hacia el circuito externo. Para ello, la unión entre el metal y el semiconductor debe conducir a la formación de un contacto óhmico. Un contacto óhmico es una unión (no rectificadora) que permite la conducción de corriente del semiconductor hacia el metal y viceversa. En este tipo de contacto la relación entre el voltaje aplicado y el flujo de

corriente a través de la unión es lineal, y es llamado contacto óhmico debido a que obedece la ley de Ohm [11].

Cuando se unen un metal y un material semiconductor tipo n con $\phi_M < \phi_S$, donde ϕ_M y ϕ_S son las funciones de trabajo del metal y semiconductor respectivamente, se genera un flujo de electrones (para disminuir su energía) desde el nivel de Fermi en el metal hacia la banda de conducción del semiconductor. Esto tiene como resultado que el potencial químico (nivel de Fermi) del semiconductor se desplace hacia arriba hasta alcanzar el equilibrio con el del metal, teniendo como resultado la deflexión de las bandas del semiconductor hacia arriba [12]. Lo anterior se muestra en la figura 1.5.

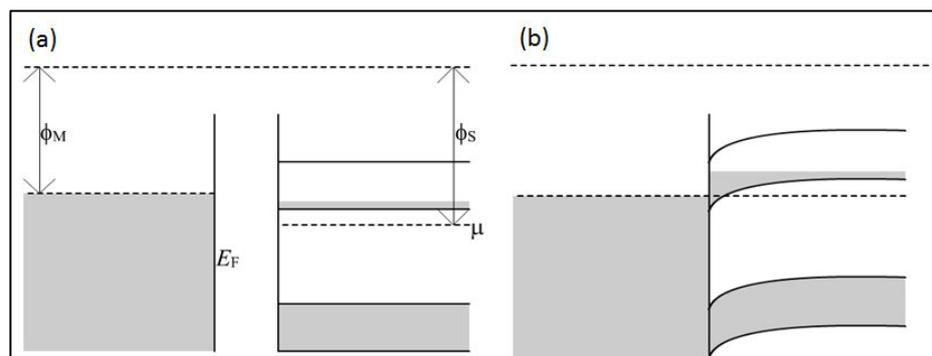


Figura 1.5. Unión metal – semiconductor tipo n. (a) antes de la unión, (b) después de la unión.

También es posible generar un contacto óhmico entre un semiconductor tipo p y un metal. Para ello la función de trabajo del metal debe ser igual o mayor que la función de trabajo del material semiconductor. Entre de los contactos metálicos más utilizados se encuentran: Ag, C, Au, Al. En la figura 1.6 se muestra la función de trabajo de algunos metales.

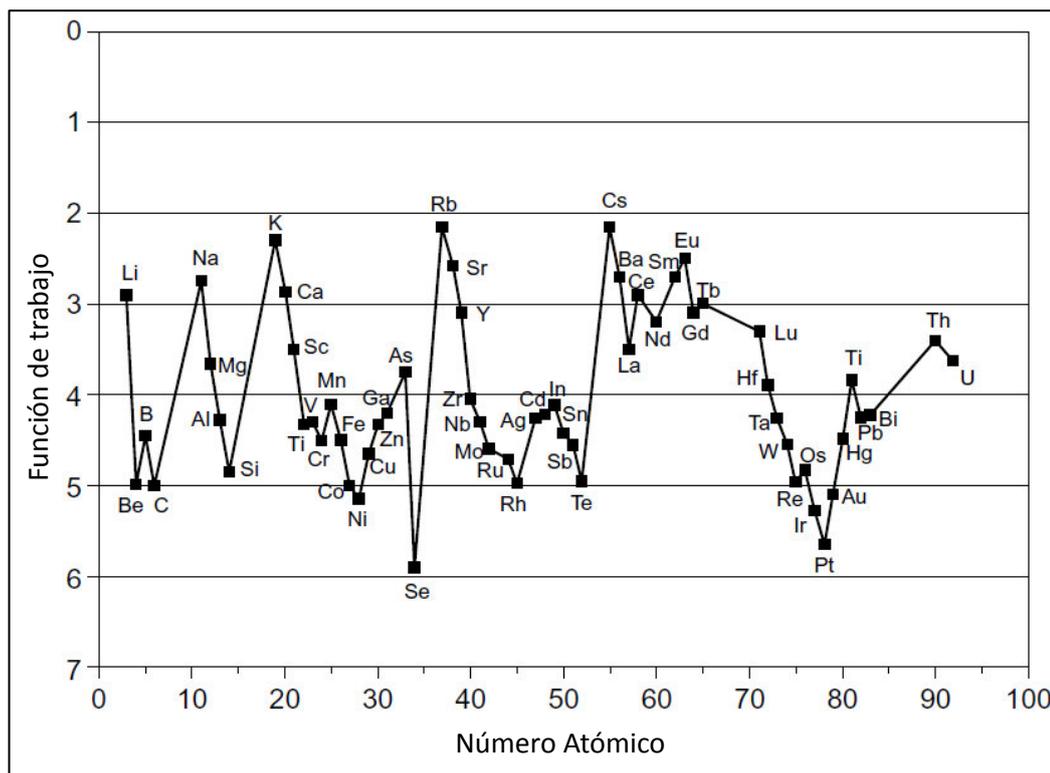


Figura 1.6. Función de trabajo de algunos metales en base a su número atómico.

1.2.2. Parámetros de una celda solar

Los parámetros utilizados en la caracterización de celdas solares son el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), corriente de corto circuito (I_{sc}), factor de llenado (FF), eficiencia (η) y las resistencias parasíticas (R_s y R_{sh}).

1.2.2.1. Voltaje de circuito abierto

El voltaje de circuito abierto, V_{oc} , es el máximo voltaje disponible de una celda solar, y este ocurre cuando la corriente es 0. Esto se da cuando la corriente de difusión en polarización directa, I_{Diff} , iguala en magnitud a la corriente foto-generada, I_L , y debido a que son opuestas la corriente total, I , es cero [1].

La ecuación para el V_{oc} se obtiene igualando a cero la ecuación de la celda solar, obteniendo [1]:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad \text{Ec' n 1.4}$$

Donde:

n = Factor de idealidad. Tiene valores entre 1 y 2.

kT/q = Voltaje térmico.

I_L = Corriente foto-generada.

I_0 = Corriente de saturación.

En la ecuación 1.4 podemos observar que el V_{oc} depende de la corriente de saturación de la celda solar, así como también de la corriente fotogenerada. La corriente fotogenerada por lo general tiene muy poca variación; sin embargo, en el caso de la corriente de saturación, ésta presenta una variación mucho mayor (diferentes órdenes de magnitud), por lo tanto, tiene un efecto mayor en el V_{oc} . La corriente de saturación, I_0 , depende de la recombinación en la celda solar, por ello, el V_{oc} puede definirse como una medida de la cantidad de recombinación en el dispositivo fotovoltaico [1]. Un ejemplo son las celdas solares de silicio monocristalino, las cuales pueden alcanzar valores de $V_{oc} = 730$ mV bajo condiciones de 1 sol ($1 \text{ sol} = 1 \text{ kW/m}^2$) y AM1.5, mientras que las celdas solares de silicio policristalino alcanzan valores de $V_{oc} = 600$ mV [1].

Como se mencionó anteriormente, el V_{oc} aumenta conforme se incrementa la brecha de energía; esto se debe a que la I_0 es inversamente proporcional la brecha de energía. En la figura 1.7 se muestra I_0 vs E_g , aquí podemos observar como pequeñas

variaciones de E_g tienen un gran impacto en el orden de magnitud de I_0 .

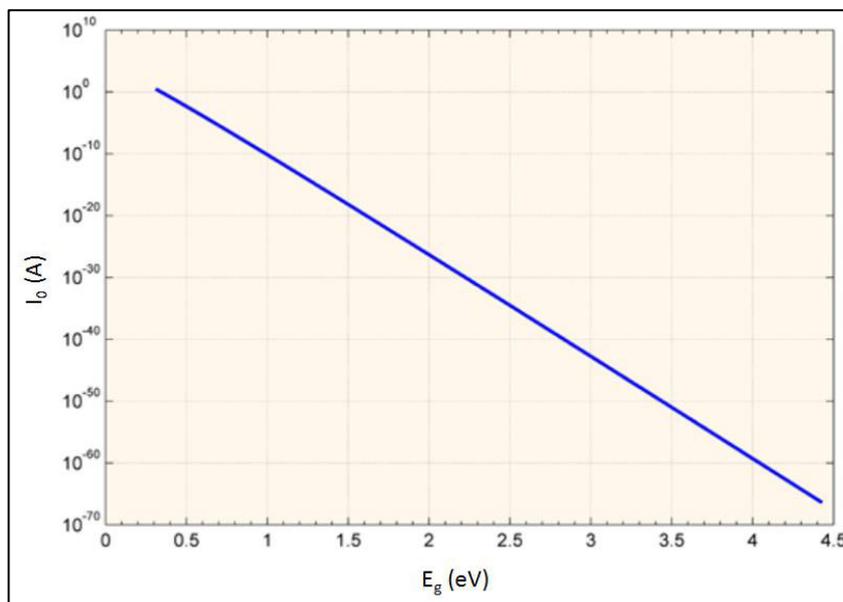


Figura 1.7. Corriente de Saturación del Diodo en función de E_g .

1.2.2.2. Corriente de corto circuito

La corriente de corto circuito, I_{sc} , es la corriente a través de una celda solar cuando el voltaje en la misma es cero. La corriente de corto circuito se debe a la generación y colección de portadores de carga foto-generados. En una celda solar ideal, las corrientes I_{sc} e I_L son idénticas. I_L es la máxima corriente que puede generar una celda solar, mientras que I_{sc} depende de factores como [1]:

- Área de la celda solar. Para eliminar esta dependencia utilizamos la densidad de corriente de corto circuito J_{sc} (mA/cm^2).
- Número de fotones. La I_{sc} varía linealmente con la intensidad de la luz.
- Espectro de la luz incidente. Para la medición de celdas solares el espectro estandarizado es el AM1.5.

- Propiedades ópticas. Absorción y reflexión.
- Probabilidad de colección de la celda solar. Depende de la pasivación de la superficie y del tiempo de vida de los portadores de carga minoritarios en el material base (tipo-p).

Cuando se hacen comparaciones de celdas solares del mismo material, los parámetros críticos del material son longitud de difusión y la pasivación de la superficie. En una celda solar con una superficie perfectamente pasivada y una generación uniforme, la ecuación de I_{sc} se puede aproximar a [1]:

$$J_{sc} = qG(L_n + L_p) \quad \text{Ec' n 1.5}$$

En donde L_n y L_p son las longitudes de difusión de electrones y huecos, respectivamente. En esta ecuación se hacen muchas suposiciones que generalmente no son verdaderas en la mayoría de las celdas solares, como lo son un alto nivel de inyección, la recombinación en la superficie (S_F) del contacto posterior es 0 cm/s y la generación es uniforme a través de la región del material base (material absorbedor) [2], sin embargo, lo que podemos observar es que la J_{sc} depende fuertemente de la generación y de la longitud de difusión.

1.2.2.3. Factor de llenado (FF)

El factor de llenado, FF, es un parámetro que en conjunto con el V_{oc} y I_{sc} determinan la máxima potencia que puede generar una celda solar. El FF se define como la relación entre la potencia máxima generada por una celda solar y el producto entre el V_{oc} e I_{sc} [1]. Gráficamente, es una medida de que tan cuadrada es la curva I-V de la celda solar, por lo tanto entre más cuadrada la curva I-V mayor será el FF.

$$FF = \frac{V_{mp}I_{mp}}{V_{oc}I_{sc}} \quad \text{Ec' n 1.6}$$

Donde:

V_{mp} = Voltaje a la máxima potencia.

I_{mp} = Corriente a la máxima potencia.

V_{oc} = Voltaje de circuito abierto.

I_{sc} = Corriente de corto circuito.

1.2.2.4. Eficiencia (η)

La eficiencia es el parámetro más común utilizado para comparar el desempeño entre celdas solares. La eficiencia se define como la relación entre la potencia de salida generada por la celda solar y la potencia de entrada proveniente del sol. La eficiencia depende del espectro e intensidad de la luz incidente, así como de la temperatura. Por lo tanto, las condiciones en las cuales la eficiencia es medida deben ser cuidadosamente controladas para poder comparar el desempeño entre celdas. Para condiciones terrestres se utiliza AM1.5 y una temperatura de 25 °C. Para aplicaciones espaciales, se utiliza AM0. La eficiencia de una celda solar se determina como la fracción de potencia incidente que es convertida en electricidad [1]:

$$\eta = \frac{V_{mp}J_{mp}}{P_{IN}} \quad \text{Ec' n 1.7}$$

Donde:

η = Eficiencia.

V_{mp} = Voltaje a la máxima potencia.

J_{mp} = Densidad de corriente a la máxima potencia.

P_{IN} = Potencia de entrada.

1.2.2.5. Resistencias parasíticas (* R_{sh})

Los efectos resistivos en las celdas solares reducen el factor de llenado, y por consiguiente la eficiencia de las mismas. Las resistencias parasíticas más comunes son la resistencia en serie y resistencia en paralelo. La inclusión de estas resistencias en el modelo de la celda solar se muestra en la figura 1.8.

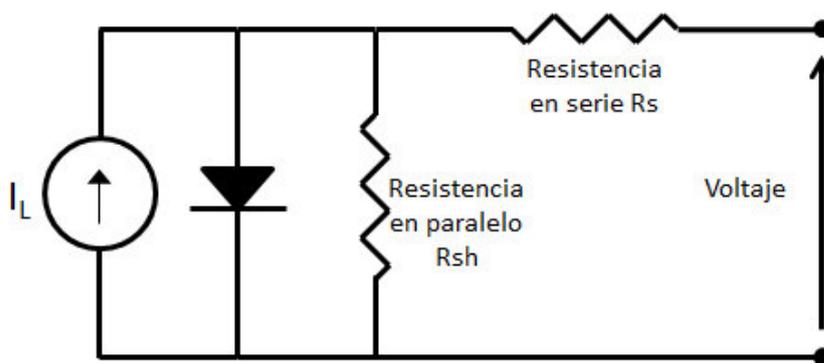


Figura 1.8. Circuito equivalente de una celda solar.

La resistencia en serie se debe principalmente a 3 razones [13]:

1. Resistencia en el material base (tipo-p) y en el material emisor (tipo-n).
2. Resistencia entre el material semiconductor y el contacto metálico.
3. Resistencia de los contactos metálicos.

El principal efecto de la resistencia en serie es el de reducir el factor de llenado, sin embargo, cuando ésta toma valores muy elevados puede disminuir la corriente de corto circuito (I_{sc}). Si incorporamos el efecto de la resistencia en serie en la ecuación de la celda solar en iluminación, esta queda de la siguiente forma [13]:

$$I = I_L - I_0 \exp \left[\frac{q(V + IR_s)}{nkT} \right] \quad \text{Ec' n 1.8}$$

Donde: I es la corriente de salida de la celda, I_L es la corriente foto-generada, V es el voltaje a través de la terminales, T es la temperatura, q es la carga del electrón (1.602×10^{-19} C), k es la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K), n es el factor de idealidad y R_s es la resistencia en serie. El efecto de la resistencia en serie sobre la curva I-V se muestra en la figura 1.9. Aquí, podemos observar que cuando se incrementa la resistencia en serie disminuye el voltaje de máxima potencia (V_m), sin embargo, cuando R_s toma valores muy altos afecta también la I_{sc} .

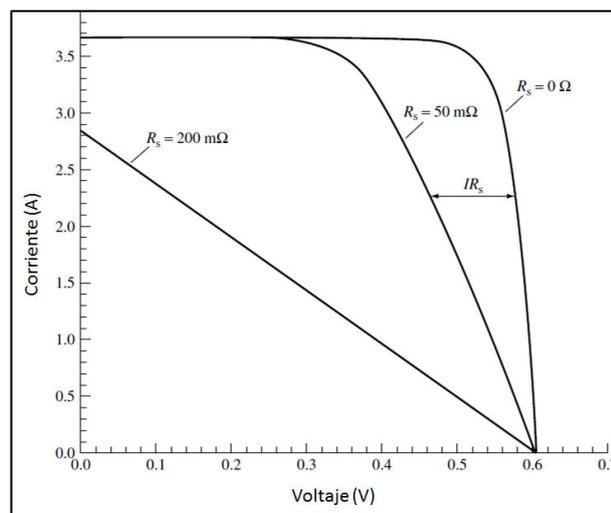


Figura 1.9. Efecto de la resistencia en serie sobre la curva I-V.

Un método directo y sencillo para estimar la resistencia en serie es a partir de la pendiente de la curva I-V en el punto de voltaje de circuito abierto, V_{oc} . Se puede obtener una ecuación para el factor de llenado en función de la resistencia en serie, haciendo notar que para valores moderados de resistencia en serie, la potencia máxima (P'_{mp}) se puede aproximar a la potencia en ausencia de resistencia (P_{mp}) menos la potencia perdida en la

resistencia en serie. Por lo tanto, la ecuación de máxima potencia para una celda solar toma la forma [13]:

$$P'_{mp} \approx V_{mp}I_{mp} - I_{mp}^2R_s = V_{mp}I_{mp} \left(1 - \frac{I_{mp}}{V_{mp}}R_s\right) = P_{mp} \left(1 - \frac{I_{sc}}{V_{oc}}R_s\right) \quad \text{Ec 'n 1.9}$$

$$P'_{MP} = P_{MP} \left(1 - \frac{R_s}{R_{CH}}\right) \quad \text{Ec 'n 1.10}$$

En donde $R_{CH} = V_{oc}/I_{sc}$. Definiendo la resistencia en serie normalizada como:

$$r_s = \frac{R_s}{R_{CH}} \quad \text{Ec 'n 1.11}$$

Sustituyendo la ecuación 1.11 en 1.10 obtenemos:

$$P'_{MP} = P_{MP}(1 - r_s) \quad \text{Ec 'n 1.12}$$

Asumiendo que el voltaje de circuito abierto y la corriente de corto circuito no son afectadas por la resistencia en serie, podemos determinar el impacto de la resistencia en serie sobre el factor de llenado, obteniendo [13]:

$$FF_s = FF_0(1 - r_s) \quad \text{Ec 'n 1.13}$$

Donde FF_s es el factor de llenado que es afectado por la resistencia en serie, FF_0 es el factor de llenado que no es afectado por la resistencia en serie. Aquí podemos observar que el factor de llenado FF_s disminuye conforme aumenta la resistencia en serie, ya que aumenta r_s . Existe una relación empírica que brinda mejores resultados [13]:

$$FF_s = FF_0(1 - 1.1r_s) + \frac{r_s^2}{5.4} \quad \text{Ec' n 1.14}$$

La cual es válida para $r_s < 0.4$ y $V_{oc} > 10$.

La resistencia en paralelo se debe principalmente a defectos de manufactura más que a un diseño pobre de la celda. Bajos valores de resistencia en paralelo causan pérdidas en potencia en las celdas solares debido a que proveen de un camino alternativo para el flujo de la corriente fotogenerada. Por lo tanto se reduce el flujo de corriente a través de la unión de la celda solar, reduciéndose el voltaje [13]. El efecto de la resistencia en paralelo es especialmente severo a bajos niveles de iluminación debido a que habrá menos corriente foto-generada. Incorporando el efecto de la resistencia en paralelo a la ecuación de la celda en iluminación, obtenemos [13]:

$$I = I_L - I_0 \exp\left[\frac{qV}{nkT}\right] - \frac{V}{R_{SH}} \quad \text{Ec' n 1.15}$$

Donde: I es la corriente de salida de la celda, I_L es la corriente foto-generada, V es el voltaje a través de las terminales, T es la temperatura, q y k son constantes, n es el factor de idealidad y R_{SH} es la resistencia en paralelo.

El efecto de la resistencia en paralelo sobre la curva I-V se muestra en la figura 1.10. Como podemos observar, para resistencias en paralelo muy grandes el efecto sobre la curva I-V es prácticamente nulo, esto se debe a que no hay fugas de corriente; sin embargo, conforme el valor de R_{SH} es menor la corriente disminuye. Cuando el valor de R_{SH} es muy pequeño afecta al V_{oc} .

Una forma sencilla y práctica para calcular el valor de la resistencia en paralelo es a partir del inverso de la pendiente de la curva I-V en el punto cercano a I_{SC} .

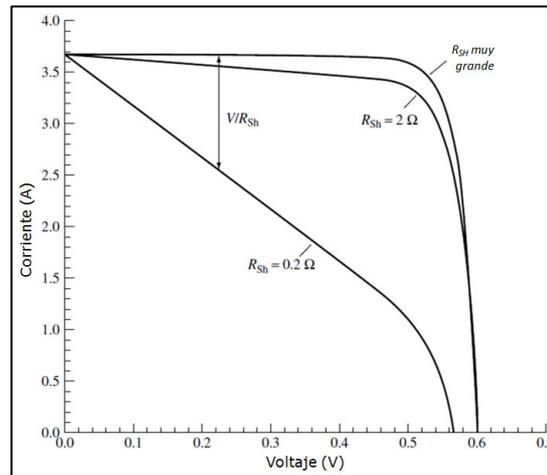


Figura 1.10. Efecto de la resistencia en paralelo sobre la curva I-V.

De igual manera como se hizo para la resistencia en serie, se puede calcular el efecto de la resistencia en paralelo sobre el factor de llenado [13]:

$$P'_{MP} \approx V_{MP} I_{MP} - \frac{V_{MP}^2}{R_{SH}} = V_{MP} I_{MP} \left(1 - \frac{V_{MP}}{I_{MP}} \frac{1}{R_{SH}} \right) = P_{MP} \left(1 - \frac{V_{oc}}{I_{sc}} \frac{1}{R_{SH}} \right) \quad \text{Ec' n 1.16}$$

$$P'_{MP} = P_{MP} \left(1 - \frac{R_{CH}}{R_{SH}} \right) \quad \text{Ec' n 1.17}$$

Definiendo la resistencia en paralelo normalizada como:

$$r_{SH} = \frac{R_{SH}}{R_{CH}} \quad \text{Ec' n 1.18}$$

Sustituyendo la ecuación 1.18 en la 1.17 obtenemos:

$$P'_{MP} = P_{MP} \left(1 - \frac{1}{r_{SH}} \right) \quad \text{Ec' n 1.19}$$

Asumiendo que el voltaje de circuito abierto y la corriente de corto circuito no son afectadas por la resistencia en paralelo, podemos determinar el impacto de la resistencia en paralelo sobre el factor de llenado, obteniendo [13]:

$$FF_{SH} = FF_0 \left(1 - \frac{1}{r_{SH}}\right) \quad \text{Ec' n 1.20}$$

Existe una relación empírica que brinda mejores resultados [11]:

$$FF_{SH} = FF_0 \left(1 - \frac{V_{oc} + 0.7 FF_0}{V_{oc} r_{SH}}\right) \quad \text{Ec' n 1.21}$$

Válida para $r_{SH} > 0.4$.

Finalmente, incorporando la resistencia en serie y en paralelo en la ecuación del diodo en iluminación, obtenemos [13]:

$$I = I_L - I_0 \exp\left[\frac{q(V + IR_s)}{nkT}\right] - \frac{V + IR_s}{R_{SH}} \quad \text{Ec' n 1.22}$$

El efecto de la resistencia en serie y en paralelo sobre el factor de llenado queda de la siguiente manera [13]:

$$FF_{SH} = FF_0 \left[(1 - 1.1r_s) + \frac{r_s^2}{5.4} \right] \left\{ 1 - \frac{V_{oc} + 0.7 FF_0}{V_{oc} r_{SH}} \left[(1 - 1.1r_s) + \frac{r_s^2}{5.4} \right] \right\} \quad \text{Ec' n 1.23}$$

Por lo tanto, para mejorar el factor de llenado de una celda solar y por consiguiente su eficiencia es necesario que la resistencia en serie R_s sea muy alta (ideal $R_s = 0$) y que la resistencia en paralelo sea muy alta (ideal $R_p = \infty$).

Referencias

1. Adolf Goetzberger, *Crystalline Silicon Solar Cells*, First edition, John Wiley & Sons (1998), pp. 5 – 6, 69 – 71, 79 – 83.
2. Antonio Luque, Steven Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, First edition, John Wiley & Sons (2003), pp. 61 – 63.
3. Stephen J. Fonash, *Solar Cell Device Physics*, Second edition, Academic Press (2010), pp. 95 – 115.
- 4.- S. Calnan, A.N. Tiwari, High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells, *Thin Solid Films* 518 (2010), 1839 – 1849.
- 5.- Chhagan Lal, I.P. Jain, Hydrogenation effect on structural, electrical and optical properties of CdS thin films for solar cell, *International journal of hydrogen energy* 37 (2012), 3792 – 3796.
- 6.- <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=743398>.
- 7.- Philip Jackson, Dimitrios Hariskos, Erwin Lotter, Stefan Paetel, Roland Wuerz, Richard Menner, Wiltraud Wischmann, Michael Powalla, New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 19 (2011), 894 – 897.
- 8.- N. Naghavi, E. Chassaing, M. Bouttemy, G. Rocha, G. Renou, E. Leite, A. Etcheberry, D. Lincot, Electrodeposition of In₂S₃ buffer layer for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Energy Procedia* 10 (2011), 155 – 160.
- 9.- S. Calnan, A.N. Tiwari, High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells, *Thin Solid Films* 518 (2010), 1839–1849.
- 10.- Takuya Kawashima, Hiroshi Matsui, Nobuo Tanabe, New transparent conductive films: FTO coated ITO, *Thin Solid Films* 445 (2003), 241–244.

- 11.- William H. Hayt, Análisis de Circuitos en Ingeniería, Quinta edición, MC Graw Hill (1993), pp. 21 – 23.
- 12.- S.M. Sze, Kwok K. Ng, Physics of Semiconductor Devices, Third edition, Wiley (2006), 134 – 187.
- 13.- www.pveducation.org

Materiales semiconductores para aplicaciones fotovoltaicas

2. Introducción

Los materiales semiconductores son los componentes principales de las celdas solares. En este capítulo se presenta la clasificación de los mismos, los cuales pueden ser intrínsecos o extrínsecos, y presentar transiciones ópticas directas o indirectas. Además, se presenta la unión tipo p-n, la cual es la base para el funcionamiento de una celda solar. Por último, se presentan los tipos de uniones p-n que se forman cuando se une un semiconductor tipo p y uno tipo n, como lo son la homounión y la heterounión.

2.1. Materiales Semiconductores

Los semiconductores son materiales en los cuales existe una brecha de energía entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. Por lo general, poseen una brecha de energía en el rango de 0.4 – 3 eV. La conducción en estos materiales se lleva a cabo mediante la excitación de electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, dicha excitación puede ser provocada por diversas fuentes, ya sea térmicamente o mediante la absorción de fotones (radiación solar). La conductividad de los materiales semiconductores se encuentra en el rango de $10^4 < \sigma < 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [1]; ésta puede ser mejorada mediante la adición controlada de impurezas o dopantes, los cuales incrementan la cantidad de huecos/electrones en sus respectivas bandas, teniendo como

resultado un cambio en la conductividad. Estos materiales pueden ser elementos del grupo IV de la tabla periódica, o combinaciones entre elementos de los grupos III-V, y II-VI. El silicio, perteneciente al grupo IV, es el material semiconductor más popular debido a que constituye la base de los chips de los circuitos integrados además la mayoría de las celdas solares que se comercializan en la actualidad se basan en este material [2]. Los parámetros más importantes de los materiales semiconductores para aplicaciones fotovoltaicas son:

- Brecha de energía.
- Coeficiente de absorción.
- Número de portadores de carga libres.
- Tiempos de vida de los portadores de carga.
- Longitud de difusión de los portadores de carga.
- Conductividad.
- Generación y recombinación de los portadores de carga libres en respuesta a la iluminación en el material.

Los materiales semiconductores se clasifican en intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores extrínsecos se dividen en tipo-p y tipo-n. En los semiconductores tipo-p la conductividad es dominada por la presencia de un exceso de huecos en el material semiconductor; mientras que en el tipo-n, ésta es dominada por un exceso de electrones. Los materiales semiconductores también pueden clasificarse en directos o indirectos dependiendo del tipo de transición óptica que estos presenten.

2.1.1. Semiconductores Intrínsecos

Los semiconductores intrínsecos son materiales a los cuales no se les han agregado ninguna impureza, es decir, tienen el

mismo número de electrones y de huecos. La excitación térmica de un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción genera un hueco en la banda de valencia, a la concentración de estos portadores de carga se le llama concentración intrínseca, n_i . La concentración intrínseca es el número de electrones en la banda de conducción, el cual es igual al número de huecos en la banda de valencia, y su valor tiene una fuerte dependencia con la temperatura, además de la brecha de energía del material. Materiales con brechas de energía grandes tienen menores valores de n_i , y ésta aumenta (n_i) conforme aumenta la temperatura debido a que los electrones tienen más energía y pueden llegar hasta la banda de conducción [2]. En la figura 2.1 se muestra la estructura electrónica de un semiconductor intrínseco.



Figura 2.1. Estructura electrónica de un semiconductor intrínseco.

La concentración intrínseca está dada por [3]:

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{\left(-E_g/2kT\right)} \quad \text{Ec 'n 2.1}$$

Donde:

n_i = Concentración intrínseca.

N_c = Densidad de estados efectivos en la banda de conducción.

N_v = Densidad de estados efectivos en la banda de valencia.

E_g = Brecha de energía.

k = Constante de Boltzmann.

T = Temperatura.

N_c y N_v están dadas por:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{Ec' n 2.2}$$

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{Ec' n 2.3}$$

Donde m_p^* y m_n^* son las masas efectivas para huecos y electrones respectivamente, y h es la constante de planck.

Para el caso del Silicio el valor de n_i a 300 K es de $1.08 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $N_v = 3.10 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y $N_c = 2.86 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [1].

2.1.2. Semiconductores Extrínsecos

Un semiconductor extrínseco es un material semiconductor que ha sido dopado, esto es, que se le han agregado impurezas de manera controlada con el fin de modificar sus propiedades eléctricas. Estas impurezas modifican la concentración de los portadores de carga en el semiconductor en equilibrio térmico. La concentración del portador de carga dominante hace que éstos se clasifiquen en semiconductor tipo n o tipo p [3].

El dopado de semiconductores es un proceso el cual consiste en agregar de manera controlada impurezas a un semiconductor intrínseco para de esta manera obtener un semiconductor extrínseco. Las impurezas se clasifican como donadoras o

aceptoras dependiendo del efecto que estas tengan en el semiconductor intrínseco.

Los átomos de impurezas donadoras tienen más electrones de valencia que los átomos a los cuales reemplazan en la red del semiconductor intrínseco. Éste tipo de impurezas donan sus electrones extra de valencia a la banda de conducción del semiconductor, proveyendo de exceso de electrones al semiconductor intrínseco. Este exceso de electrones incrementa la concentración de electrones del semiconductor, haciéndolo tipo n [3].

Los átomos de impurezas aceptoras tienen menos electrones de valencia que los átomos a los cuales reemplazan en el semiconductor intrínseco, proveyendo de huecos (electro-vacancias) al semiconductor intrínseco. En el caso del silicio, el exceso de huecos incrementa la concentración de huecos en el semiconductor de 10^{10} a 10^{16} cm^{-3} , creando un semiconductor tipo-p [3].

2.1.2.1. Tipo-n

En los semiconductores extrínsecos tipo-n la concentración de electrones es mucho mayor que la concentración de huecos. Los portadores de carga mayoritarios son los electrones mientras que los huecos son los portadores de carga minoritarios. Este tipo de semiconductores se forman mediante la incorporación de impurezas donadoras. En la figura 2.2 se muestra el caso del silicio con 4 electrones de valencia dopado con fósforo (P) con 5 electrones de valencia; en este caso el fósforo actúa como impureza donadora [3]. El resultado del dopado tipo n es la formación de estados donadores localizados justo por debajo de la

banda de conducción, como se muestra en la figura 2.3a. Debido a que el electrón extra del fósforo se encuentra muy débilmente unido, es posible promoverlo a la banda de conducción a muy bajas temperaturas (figura 2.3b), por lo que la concentración de electrones "n" en la banda de conducción aumenta y por consiguiente aumenta la conductividad.

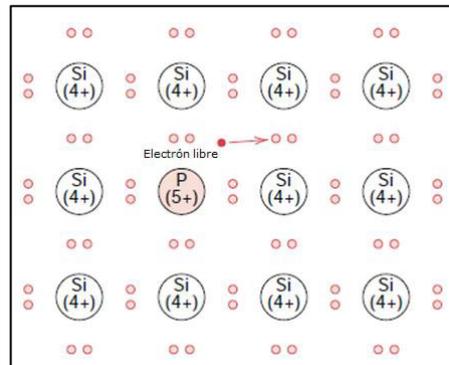


Figura 2.2. Modelo de semiconductor extrínseco tipo-n.

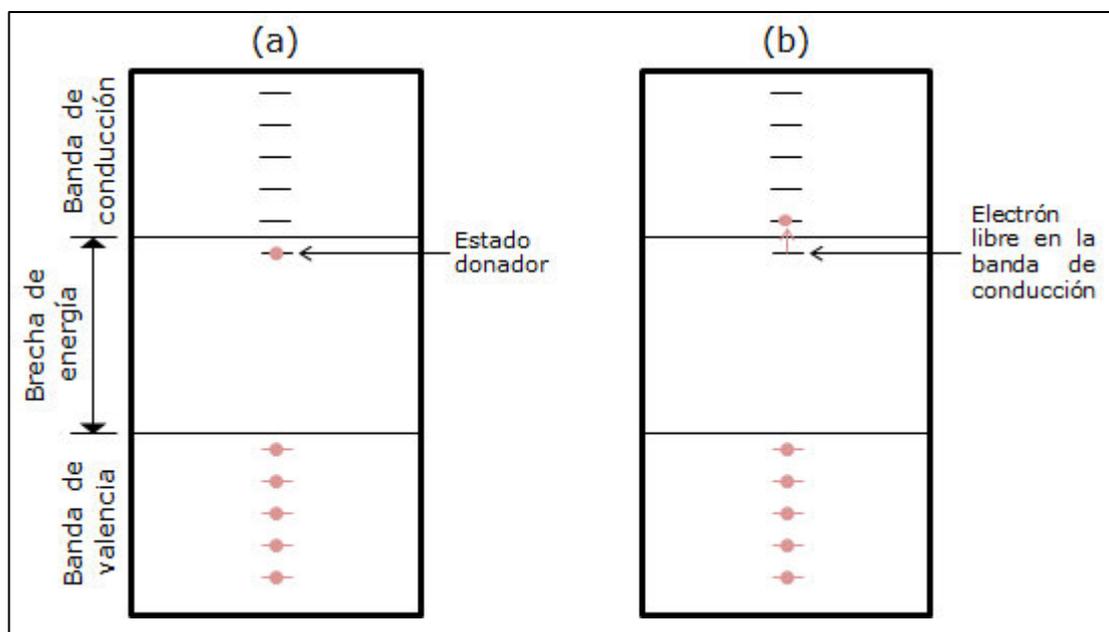


Figura 2.3. a) Esquema de bandas de energía para un nivel de impureza donadora, b) Excitación del estado donador generando un electrón en la banda de conducción.

2.1.2.2. Tipo-p

Los semiconductores tipo-p tienen una concentración de huecos mayor a la concentración de electrones. En este tipo de semiconductores los huecos son los portadores de carga mayoritarios mientras que los electrones son los minoritarios. Los semiconductores tipo-p se forman mediante el dopado del semiconductor intrínseco con impurezas aceptoras. El caso típico es el del silicio (con 4 electrones de valencia) el cual es dopado con boro (con 3 electrones de valencia), el cual se muestra en la figura 2.4. En este caso el boro actuará como impureza aceptora ya que tiene un electrón de valencia menos (3 electrones). Cada átomo de boro generará un enlace covalente insatisfecho debido a la deficiencia de 1 electrón, por lo que esta deficiencia puede ser vista como un hueco el cual está débilmente unido al boro. Este hueco puede ser liberado del boro mediante la transferencia de un electrón del enlace adyacente. El hueco en movimiento se encuentra en un estado excitado (figura 2.5b) y participa en el proceso de conducción de una manera análoga al electrón excitado en un material tipo-n. El resultado del dopado tipo-p es la formación de estados aceptores localizados justo por encima de la banda de valencia, como se muestra en la figura 2.5a.

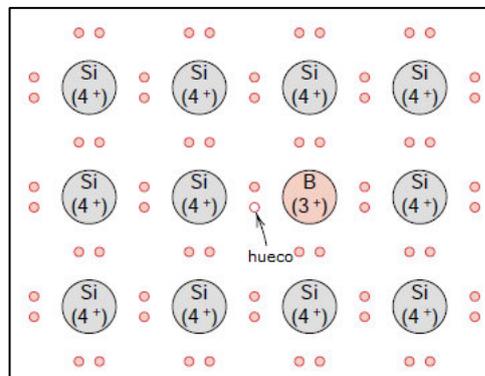


Figura 2.4. Modelo de semiconductor extrínseco tipo-p.

Los semiconductores intrínsecos también pueden presentar conductividad tipo-p o tipo-n, dependiendo del defecto intrínseco presente en el semiconductor. Un caso es el ZnO, el cual es un semiconductor intrínseco que presenta una conductividad tipo-n, la cual es atribuida a las vacancias de oxígeno presentes en el material [4].

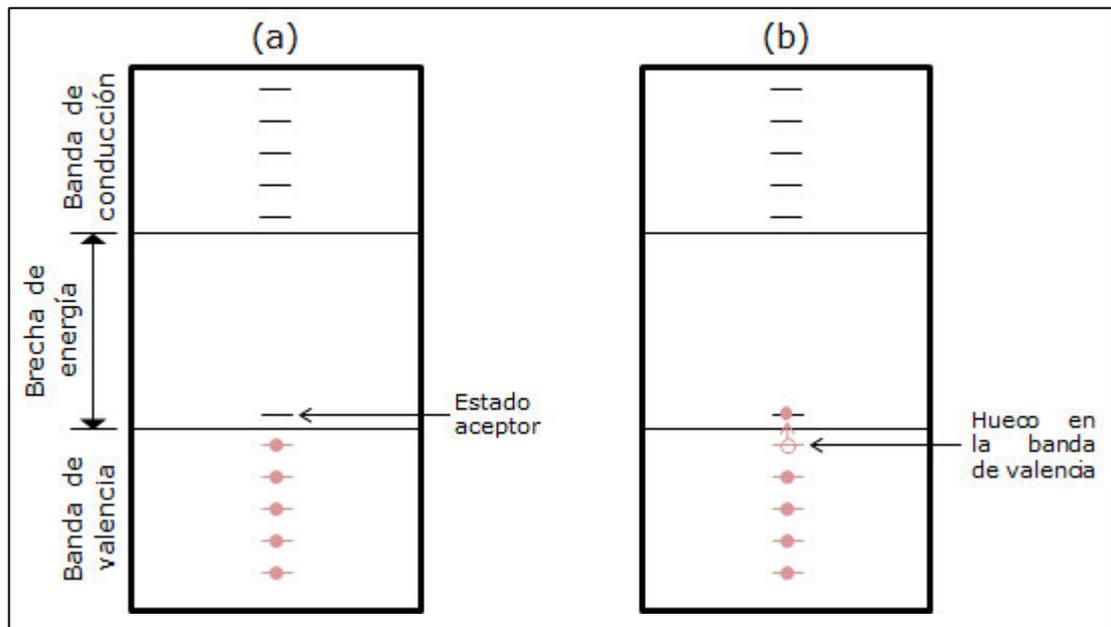


Figura 2.5. a) Esquema de bandas de energía en el cual se muestra un estado aceptor creado por el átomo impureza. b) Excitación de un electrón de la banda de valencia hacia el estado aceptor dejando un hueco.

2.1.3. Transición directa

Los semiconductores de transición directa son aquellos en los que el mínimo de energía de la banda de conducción y el máximo de energía de la banda de valencia se encuentran alineados al mismo valor de momento del cristal "p", como se muestra en la figura 2.6. Cuando un fotón es absorbido, la energía del fotón $E = hv$ es igual a la diferencia en energía entre el estado inicial y final del electrón en el cristal [5].

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

Ec' n 2.4

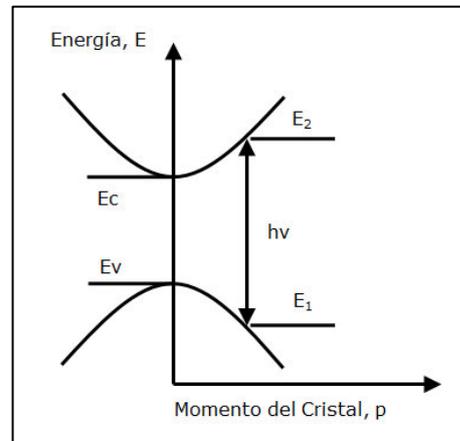


Figura 2.6. Diagrama de energía en función de momento para un semiconductor con transición directa.

Como se asumen bandas parabólicas, podemos determinar la energía del electrón en la banda de conducción de acuerdo a:

$$E_2 - E_c = \frac{p^2}{2m_n^*} \quad \text{Ec' n 2.5}$$

Y la energía del hueco en la banda de valencia esta dada por:

$$E_v - E_1 = \frac{p^2}{2m_p^*} \quad \text{Ec' n 2.6}$$

Si sustituimos 2.5 y 2.6 en 2.4 obtenemos:

$$h\nu - E_g = \frac{p^2}{2} \left[\frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right] \quad \text{Ec' n 2.7}$$

Podemos observar en la ecuación 2.7 que conforme aumenta la energía $h\nu$ de los fotones, también aumenta el momento en el cual ocurre la transición. La probabilidad de absorción depende de

la densidad de electrones en el estado inicial así como también de la densidad de estados libres en el estado final. Conforme nos alejamos del máximo de la banda de valencia y del mínimo de la banda de conducción, la densidad de electrones en la banda de valencia y la densidad de estados disponibles en la banda de conducción aumentan, teniendo como resultado que el coeficiente de absorción aumente para valores de energía mayores a la brecha de energía (E_g). En un transición directa permitida, la relación entre el coeficiente de absorción y la energía está dada por [5]:

$$\alpha(h\nu) \approx A^*(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec' n 2.8}$$

Donde A^* es una constante. En algunos materiales semiconductores, la transición a $p = 0$ es prohibida, pero a $p \neq 0$ es permitida. En esos casos, la transición directa prohibida está dada por [3]:

$$\alpha(h\nu) \approx B^*(h\nu - E_g)^{\frac{3}{2}} \quad \text{Ec' n 2.9}$$

En donde B^* es una constante.

En la figura 2.7 se presenta la estructura de bandas para el GaAs, el cual presenta una transición directa permitida. Se observa que el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se encuentran alineados al mismo valor del vector de onda, k .

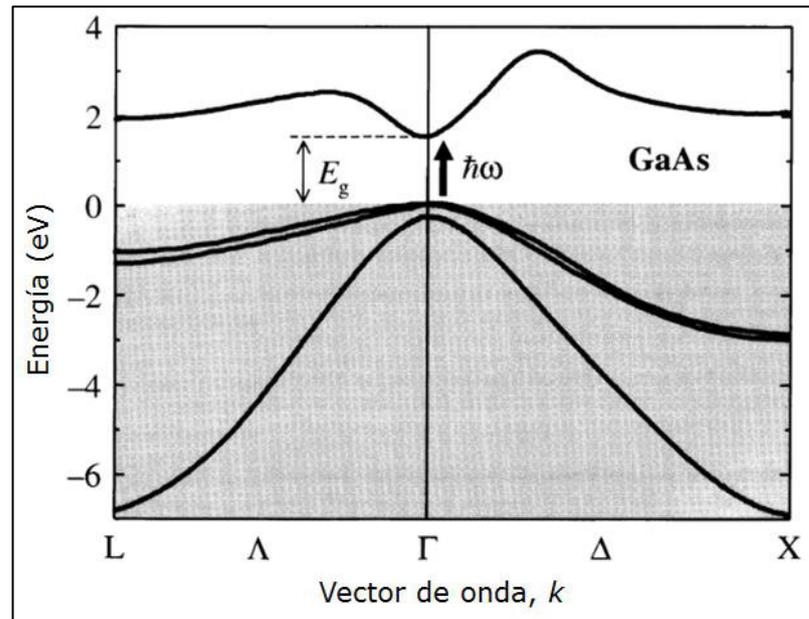


Figura 2.7. Diagrama de estructura de bandas para el GaAs.

2.1.4. Transición Indirecta

En los materiales semiconductores de transición indirecta, el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se encuentran en diferentes valores de momento del cristal [5], como se muestra en la figura 2.8.

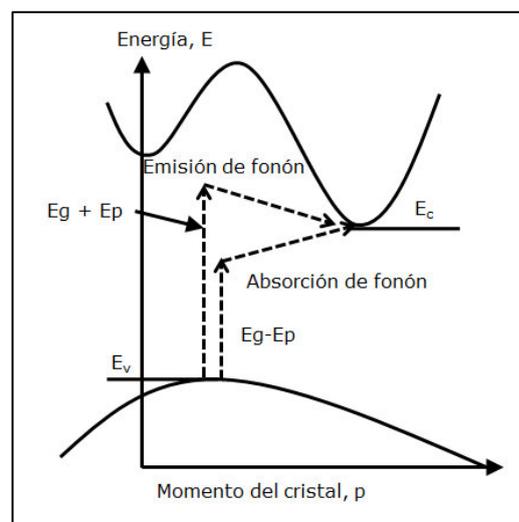


Figura 2.8. Energía en función de momento para un semiconductor con transición indirecta.

Es posible realizar transiciones directas desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, para ello la energía del fotón debe ser mayor a la brecha de energía. Sin embargo, es posible realizar transiciones desde el máximo de la banda de valencia hacia el mínimo de la banda de conducción (transición fundamental) mediante el cambio en momento del electrón. Esto se lleva a cabo mediante la absorción o emisión de fonones, los cuales representan vibraciones térmicas de la red (cuantizadas). Un fonón, aunque tiene muy baja energía (0.01 – 0.03 eV) en comparación con un fotón, posee un gran momento. Por lo tanto, la absorción fundamental de luz es ayudada mediante la absorción o emisión de fonones. El coeficiente de absorción cuando hay absorción de fonones está dado por [3]:

$$\alpha_a(h\nu) \approx \frac{A(h\nu - E_g + E_{ph})^2}{e^{E_{ph}/kT} - 1} \quad \text{Ec' n 2.10}$$

Donde E_{ph} es la energía del fonón.

Y cuando hay emisión de fonones,

$$\alpha_e(h\nu) \approx \frac{A(h\nu - E_g - E_{ph})^2}{1 - e^{-E_{ph}/kT}} \quad \text{Ec' n 2.11}$$

Debido a que ambos procesos son posibles:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad \text{Ec' n 2.12}$$

Debido a que se necesitan tanto un fonón como un electrón para hacer posible el proceso de absorción en un semiconductor con transición indirecta, el coeficiente de absorción no sólo depende de la densidad de estados inicial (llena) y la densidad de

estados final (vacía) sino también de la disponibilidad de fonones (absorbidos o emitidos) con el momento requerido. Por lo tanto, comparado con una transición directa, el coeficiente de absorción es relativamente mas pequeño, teniendo como resultado que la luz penetre más profundamente en el material semiconductor [3].

En la figura 2.9 se presenta la estructura de bandas para el Germanio, el cual presenta una transición indirecta. Se observa que el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se encuentran a diferentes valores del vector de onda, k .

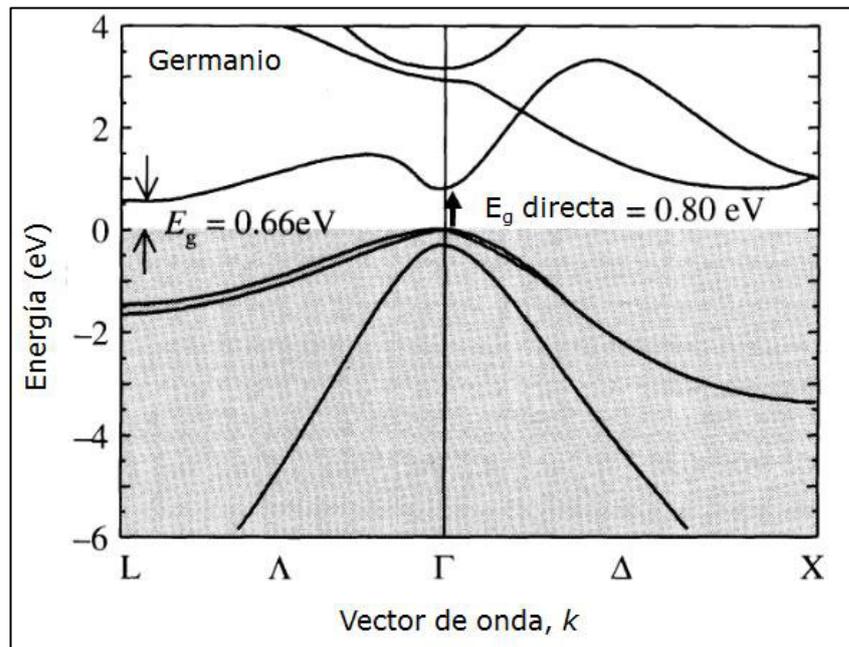


Figura 2.9. Diagrama de estructura de bandas para el Ge.

2.1.5. La unión tipo p-n

La unión tipo p-n se forma cuando se une un semiconductor tipo-p con un semiconductor tipo-n, como se muestra en la figura 2.10. Ya que el semiconductor tipo-n tiene una alta concentración de electrones y el semiconductor tipo-p una alta concentración de

huecos, los electrones difundirán del material tipo-n al material tipo-p y los huecos del material tipo-p hacia el tipo-n. En la unión p-n, cuando los electrones y huecos difunden hacia el otro lado de la unión dejan atrás cargas expuestas en los sitios de los átomos dopantes (dopantes ionizados), los cuales están fijos en la red cristalina y no son capaces de moverse. En el lado tipo-n quedan expuestos átomos de impureza ionizados con carga positiva, y en el lado tipo-p quedan expuestos átomos de impureza ionizados con carga negativa. Lo anterior genera un campo eléctrico entre los iones positivos en el material tipo-n y iones negativos en el material tipo-p. Esta región se le llama región de agotamiento debido a que el campo eléctrico rápidamente arrastra a los portadores de carga fuera de la misma, por lo tanto ésta presenta un agotamiento o escasez de portadores de carga. Además se forma un potencial V_{bi} debido al campo eléctrico [4].

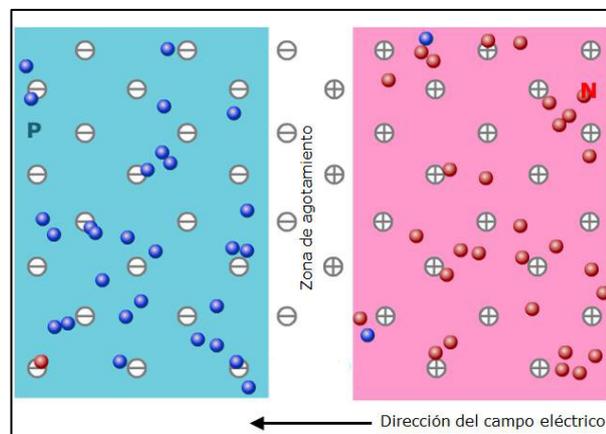


Figura 2.10. Unión tipo p-n.

El ancho de la zona de agotamiento formada en la unión p-n esta dada por [3]:

$$W_D = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{q} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) V_{bi}} \quad \text{Ec 'n 2.13}$$

En donde:

ϵ = Permitividad eléctrica del semiconductor.

q = Carga del electrón.

N_A = Número de aceptores por unidad de volumen.

N_D = Número de donadores por unidad de volumen.

V_{bi} = Potencial.

En la ecuación 2.13 se observa que el ancho de la zona de agotamiento depende del nivel de dopado tanto del material tipo p como del tipo n.

En la figura 2.11 se muestra el diagrama de bandas de la unión tipo p-n. Aquí podemos observar como los niveles de fermi del semiconductor tipo-p y del tipo-n llegan al equilibrio debido a la transferencia de portadores de carga (como se mencionó anteriormente), provocando una deflexión de bandas.

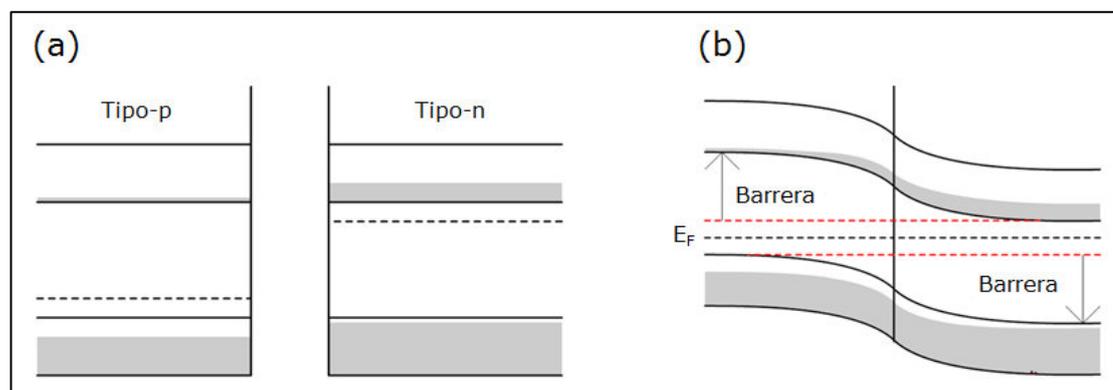


Figura 2.11. Diagrama de bandas de la unión p-n, a) antes, b) después de la unión.

Ahora analizamos el efecto de la polarización sobre una unión p-n. Primero analizamos el caso de la polarización directa (terminal positiva al material tipo p y terminal negativa al material tipo n). La polarización directa se refiere a la aplicación de un voltaje a través de la unión tipo p-n de tal manera que el campo eléctrico de la

unión se reduce. Mediante la aplicación de un voltaje positivo en el material tipo-p y un voltaje negativo en el material tipo-n, se genera un campo eléctrico a través de la unión con dirección opuesta al generado en la zona de agotamiento. El campo eléctrico neto es la diferencia entre el campo existente en la zona de agotamiento y el campo aplicado, teniendo como resultado una reducción en el campo eléctrico neto en la zona de agotamiento. Esta reducción en el campo eléctrico perturba el equilibrio existente en la unión, reduciendo la barrera de difusión de los portadores de carga de un lado de la unión hacia el otro e incrementando la corriente de difusión. Mientras que la corriente de difusión aumenta, la corriente de arrastre permanece prácticamente sin cambios ya que ésta depende del número de portadores generados en la zona de agotamiento o a una distancia de una longitud de difusión de la misma. Debido a que la reducción en el ancho de la zona de agotamiento es muy pequeña, el número de portadores de carga minoritarios arrastrados a través de la unión es esencialmente el mismo [1].

En la polarización inversa (terminal negativa al material tipo p y terminal positiva al material tipo n) se aplica un voltaje a través de la unión de tal manera que el campo eléctrico en la zona de agotamiento aumenta. Mediante el aumento en el campo eléctrico la probabilidad de que los portadores de carga puedan difundir de un lado de la unión hacia el otro disminuye, por lo tanto la corriente de difusión disminuye. Del mismo modo que en la polarización directa, la corriente por arrastre está limitada por el número de portadores de carga minoritarios en cada lado de la unión p-n, y ésta es relativamente la misma independientemente del aumento en el campo eléctrico. Solo un pequeño aumento en la corriente de arrastre es generado debido al incremento en el ancho de la zona de agotamiento, esto es para celdas solares de silicio;

sin embargo, en la tecnología de película delgada en donde el ancho de esta zona es casi la mitad del espesor de la celda solar, el cambio en el ancho de la misma tiene un gran impacto en la operación de la celda [1].

2.1.5.1. Homounión

Las homouniones se forman a partir del mismo material semiconductor, como es el caso del silicio, en el cual un lado se dopa con elementos con 3 electrones de valencia (como el Boro) para formar el tipo "p" y el otro lado se dopa con elementos con 5 electrones de valencia (como el fósforo) para formar el tipo "n", y en la interfase se forma la unión tipo p-n. En la figura 2.12 se muestra la formación de una homounión. Como se puede observar la brecha de energía es la misma solo el dopado cambia, un lado es tipo-n y el otro es tipo-p. Como podemos observar cuando se unen los niveles de fermi se nivelan debido al equilibrio termodinámico provocando una deflexión de bandas. Además, se genera un potencial qV_{bi} que es igual a la diferencia entre la función de trabajo del material tipo-p y la función de trabajo del material tipo-n [6].

$$qV_{bi} = \Phi_p - \Phi_n$$

Ec' n 2.14

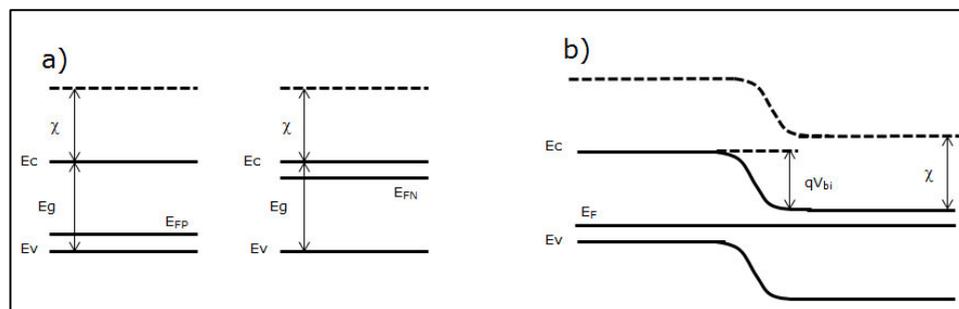


Figura 2.12. Homounión, a) antes, b) después de la unión.

2.1.5.2. Heterounión

Una heterounión se forma en la interfase de dos materiales semiconductores distintos los cuales poseen brechas de energía diferentes. Existen 3 tipos de heterouniones, como se muestra en la figura 2.13 [6]:

- Tipo I: Una heterounión tipo I se forma cuando se satisfacen simultáneamente las siguientes condiciones: χ_2 es mayor a χ_1 y $(\chi_2 + E_{g2})$ es menor a $(\chi_1 + E_{g1})$, en donde χ es la afinidad electrónica del material y representa la energía necesaria para pasar un electrón de la banda de conducción hasta el nivel de vacío.
- Tipo II: Este tipo de heterounión se forma cuando se cumplen las siguientes condiciones de manera simultánea: χ_2 es mayor a χ_1 y $(\chi_2 + E_{g2})$ es mayor a $(\chi_1 + E_{g1})$.
- Tipo III: La formación de una unión tipo III se da cuando: χ_2 es mayor a $(\chi_1 + E_{g1})$.

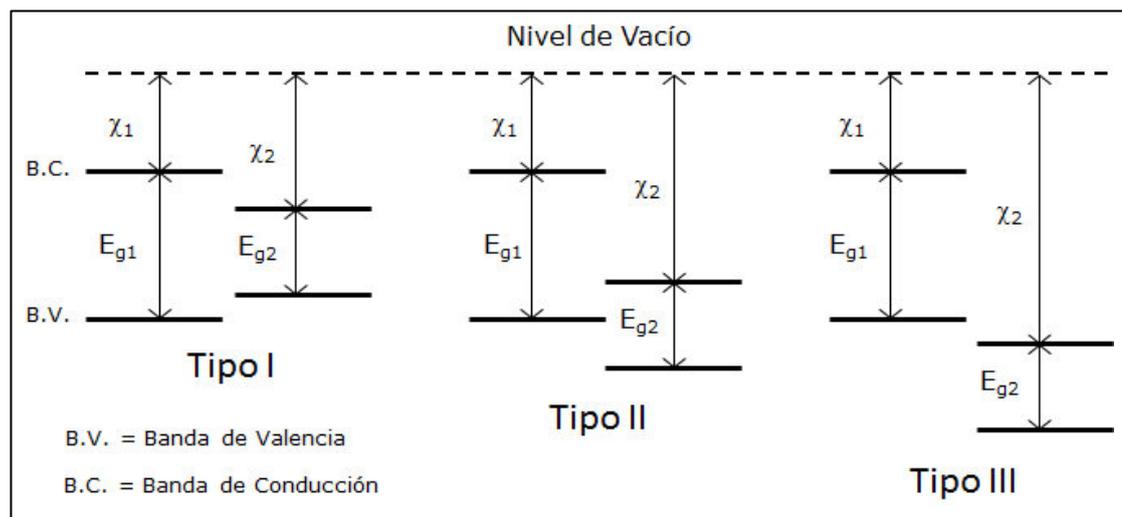


Figura 2.13. Clasificación de heterouniones.

En la figura 2.14 se muestra en ejemplo de una heterounión tipo I, $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As} : \text{GaAs}$ [6].

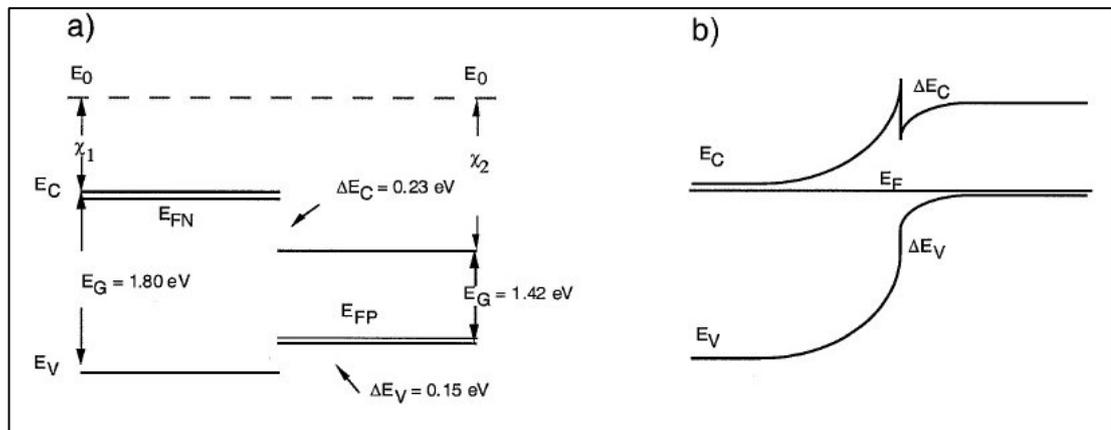


Figura 2.14. Heterounión tipo I entre $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As} : \text{GaAs}$, a) antes, b) después del contacto.

Algunas de las ventajas de las heterouniones sobre las homouniones son:

- Se puede incrementar la cantidad de radiación que llega al material absorbedor mediante el uso de un material tipo ventana con una brecha de energía amplia. Lo anterior es una de las principales limitantes de las homouniones.
- Se pueden alcanzar eficiencias mayores debido a que se tienen 2 brecha de energía las cuales se pueden ajustar mejor al espectro solar.

Conclusiones del Capítulo

En este capítulo se presentó la clasificación de los materiales semiconductores. Se observó que la conductividad del material semiconductor aumenta considerablemente mediante el dopado con átomos de impurezas donadoras o aceptoras. Además, se presentaron los tipos de transiciones ópticas de los materiales

semiconductores, las cuales se dividen en directas e indirectas; en donde la probabilidad de excitar un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción es mayor en una transición directa debido a que solo involucra la interacción del fotón con el electrón. Se demostró que el ancho de la zona de agotamiento depende del dopado del semiconductor tipo p y tipo n, N_A y N_D . Por último se presentaron los tipos de uniones p-n que se pueden formar así como las ventajas de las heterouniones sobre las homouniones.

Referencias

- 1.- Adolf Goetzberger, *Crystalline Silicon Solar Cells*, First edition, John Wiley & Sons (1998), pp. 9, 49 – 61.
- 2.- William D. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, Fifth edition, John Wiley & Sons, Inc (2001), pp. 376 – 383.
- 3.- Antonio Luque, Steven Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, First edition, John Wiley & Sons, Inc (2003), pp. 68 - 70.
- 4.- Tomlins, G.W., Routbort, J.L., Mason, T.O., Zinc self-diffusion, electrical properties, and defect structure of undoped, single crystal zinc oxide. *J. Appl. Phys. Rev.* 87 (2000), 117 – 123.
- 5.- Mark Fox, *Optical properties of solids*, First edition, Oxford university press (2001), 51 – 66.
- 6.- Mark Lundstrom, *Heterostructure fundamentals*, School of electrical and computer engineering (1995), pp. T3-1 – T3-21.

Celdas solares de películas delgadas: En búsqueda de la reducción en costo

3. Introducción

En este capítulo se presentan los inicios de las celdas solares, las tecnologías en película delgada que se encuentran actualmente en el mercado; así como también materiales alternativos preparados a partir de elementos abundantes en la naturaleza, utilizando técnicas de bajo costo.

3.1. Antecedentes

El efecto fotovoltaico fue demostrado por primera vez por el físico francés Becquerel cuando en 1839, fabricó la primera celda fotovoltaica. La primera celda solar práctica fue desarrollada en los laboratorios Bell en 1954 por Daryl Chapin, Calvin Souther Fuller y Gerald Pearson. La celda fotovoltaica fue preparada a partir de silicio, que fue dopado para formar la unión p-n, y la eficiencia obtenida fue de 6%. Hoffman mejoró la eficiencia de estas celdas solares alcanzando un 14%. El principal problema con las celdas solares de silicio monocristalino son los altos costos de producción, como lo son la producción de los lingotes monocristalinos, los desperdicios generados durante el maquinado para la generación de las obleas. Además de todo esto, el Silicio es un material semiconductor que presenta una transición indirecta, lo que hace que la probabilidad de absorción de fotones sea menor que en el caso de un material con transición directa, teniendo como resultado

que se requieran mayores espesores del material para que se lleve a cabo la absorción de la radiación solar [1]. Debido a lo anterior, emerge la tecnología de celdas solares de película delgada (TFSC) como candidata a sustituir a la tecnología del silicio cristalino. La finalidad de la tecnología de TFSC es la reducir los costos de fabricación y mejorar los procesos de manufactura a grandes escalas. Los bajos costos de las TFSC se deben a que presentan las siguientes características [2]:

- Los espesores utilizados son aproximadamente 100 veces menores (1 a 3 μm) que en el caso del silicio cristalino (c-Si).
- Se depositan sobre sustratos de bajo costo como lo son vidrio, metales o polímeros.
- Se depositan sobre áreas grandes y a temperaturas menores (200 a 500 $^{\circ}\text{C}$ en comparación con los 1500 $^{\circ}\text{C}$ del c-Si).
- Pueden tolerar un mayor contenido de impurezas, por lo que no se requieren materias primas de tan alta pureza como en el caso del c-Si.

Sin embargo, la tecnología de TFSC presenta las siguientes desventajas:

- Las eficiencias son menores que en el caso del c-Si.
- El conocimiento y la tecnología no están tan desarrollados como en el caso del c-Si.

Actualmente, las celdas solares de película delgada más importantes son las de silicio amorfo (a-Si), diseleniuro de cobre indio y galio (CIGS) y telurio de cadmio (CdTe).

3.2. Celdas solares de silicio amorfo

El silicio amorfo (a-Si) es un material semiconductor que carece de orden a largo alcance. Pequeñas desviaciones en los ángulos del enlace y en longitudes del enlace entre átomos vecinos tienen como resultado la pérdida en la periodicidad del material, generando una estructura atómica llamada red continua al azar. Como podemos ver en la figura 3.1 el a-Si tiene muchos enlaces no satisfechos entre los átomos de silicio; una forma de disminuir la cantidad de defectos (enlaces insatisfechos) es mediante la incorporación de hidrógeno en la red, obteniendo silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) [3].

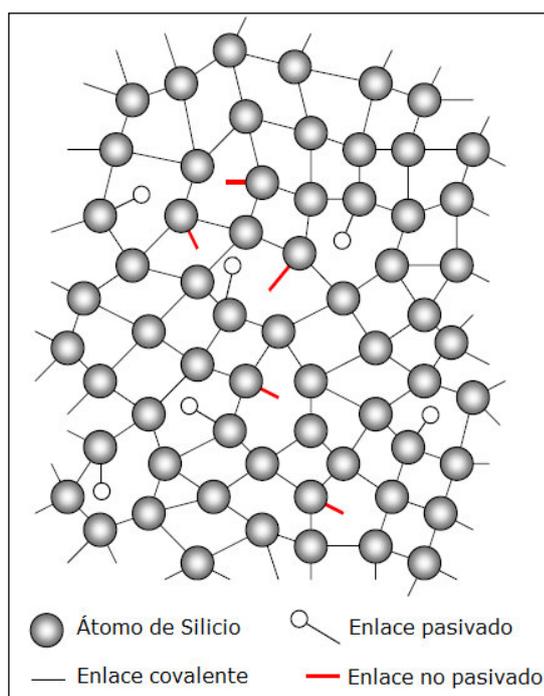


Figura 3.1. Estructura atómica del a-Si:H.

La pasivación por hidrógeno reduce la densidad de enlaces insatisfechos de alrededor de 10^{21} cm^{-3} para el caso de a-Si puro hasta $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ para a-Si:H, lo cual representa menos de 1 enlace insatisfecho por cada millón de átomos de Si [3].

El a-Si:H tiene un valor de brecha de energía de 1.8 eV [4] y un coeficiente de absorción 100 veces mayor que el c-Si en la parte visible del espectro solar. El alto valor del coeficiente de absorción se debe al desorden de la estructura atómica del a-Si:H, ya que el material se comporta como un semiconductor de transición directa. Por lo tanto, solo 1 μm de espesor es necesario para absorber el 90% de la radiación solar útil. En la práctica, los espesores de las celdas solares de a-Si:H son menores a los 0.5 μm , lo cual representa un espesor aproximadamente 100 veces menor que el utilizado en las celdas solares de silicio monocristalino [3].

Las películas delgadas de a-Si:H para aplicaciones fotovoltaicas son preparadas usando variaciones en la técnica de depósito químico de vapor (CVD) como lo son CVD asistido con plasma (PECVD), CVD con alambre caliente (HWCBD), ambas técnicas dependen de la mezcla de gas de silano (SiH_4) e hidrógeno [5]. Las celdas solares de silicio amorfo tienen la ventaja de ser procesadas a temperaturas menores de 600 $^{\circ}\text{C}$, lo que les permite ser depositadas en sustratos como el vidrio. Esta tecnología tiene muchas ventajas para generar electricidad a un bajo costo, como lo son el uso de espesores muy pequeños del material absorbedor, depósito de silicio en áreas grandes, a bajas temperaturas y sobre sustratos rígidos o flexibles. La única razón por la cual el a-Si:H no ha conquistado el mercado fotovoltaico es debido a la baja eficiencia de los módulos fotovoltaicos de aproximadamente 6 %, aunado a los problemas de estabilidad de los mismos [6]. El factor determinante en esta baja eficiencia es el efecto conocido como Staebler-Wronski, en el cual hay una degradación inducida por la luz de la eficiencia inicial del módulo. Actualmente, las eficiencias reportadas para las celdas solares de a-Si:H son cercanas al 13.2%, como la reportada por Banha Janthong et al en 2013 [7].

3.3. Celdas solares de seleniuro de cobre indio galio

El seleniuro de cobre indio galio (CIGS) cristaliza en una estructura tipo calcopirita con una red cúbica centrada en las caras. En este tipo de estructura cada átomo metálico está rodeado por 4 átomos de selenio, y cada átomo de selenio está rodeado por 2 átomos de In/Ga [8], como se muestra en la figura 3.2.

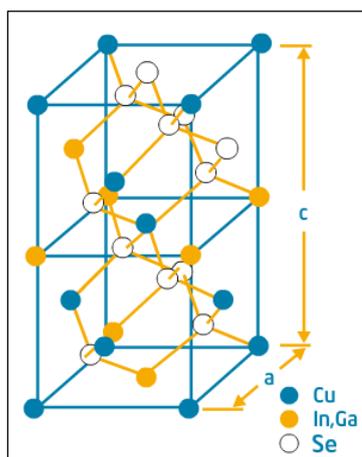


Figura 3.2. Estructura cristalina del CIGS.

Los compuestos de CIGS poseen una transición óptica directa, en donde la brecha de energía tiene una dependencia casi lineal con el contenido de Ga, con una E_g de 1.15 eV para CuInSe_2 (CIS) y E_g de 1.74 eV para CuGaSe_2 (CGS) [9]. El CIGS posee un alto coeficiente de absorción de $5.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [9], por lo que espesores de $0.8 \mu\text{m}$ son suficientes para absorber la mayoría de la luz con energías mayores a la brecha de energía. El CIGS es un material tipo-p con defectos superficiales del tipo vacancias de Cu (V_{Cu}) [10].

En lo que respecta a estructuras fotovoltaicas, el CIGS posee las más altas eficiencias entre todas las celdas solares de película delgada con una eficiencia a nivel laboratorio superior al 20 % [11]. Esta eficiencia fue obtenida utilizando la siguiente

configuración de la celda solar: vidrio comercial de 3 mm de espesor, 500 – 900 nm de molibdeno depositado por erosión catódica, 2.5 a 3 μm de CIGS, 40 – 50 nm de CdS depositado por la técnica de baño químico, 50 – 100 nm de ZnO y 50 – 100 nm de ZnO dopado con aluminio. Los contactos utilizados fueron de níquel/aluminio y se aplicó una capa de MgF_2 de 105 nm la cual sirvió como recubrimiento anti-reflejante. El área de la celda fue de 0.50 cm^2 y los parámetros de la celda obtenidos fueron $V_{oc} = 740 \text{ mV}$, $J_{sc} = 35.4 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 77.5 \%$ y $\eta = 20.3 \%$ [11].

La configuración más utilizada en estructuras fotovoltaicas base CIGS es la tipo sustrato, que se muestra en la figura 3.3. Este tipo de configuración da la mayor eficiencia debido a que las condiciones del proceso son más favorables y hay mejor compatibilidad entre los materiales. La preparación de la celda comienza con el depósito del contacto posterior, por lo general molibdeno, seguido por el depósito del CIGS, después se deposita la capa tipo buffer de CdS y por último se deposita el óxido conductor transparente (TCO) que puede ser ZnO:Al o In_2O_3 [12].

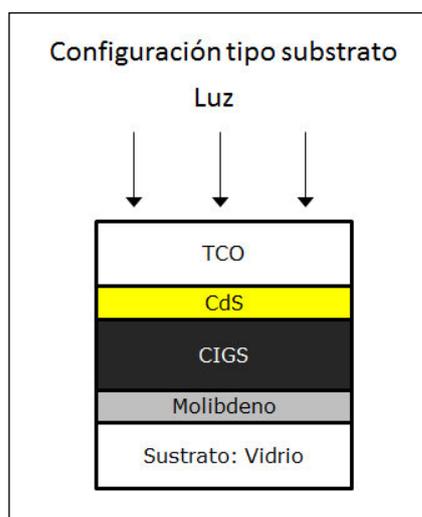


Figura 3.3. Configuración tipo sustrato para celdas solares de CIGS.

La estructura tipo superestrato también ha sido investigada por Duchemin et al. utilizando la técnica de rocío pirolítico, sin embargo las eficiencias obtenidas no excedieron del 5% [12]. La principal razón de ésta baja eficiencia en la configuración superestrato CdS/CIGS es la difusión del Cd a elevadas temperaturas, las cuales son necesarias para la formación del CIGS. Para solucionar este problema se han utilizado capas tipo buffer más estables, además de otras técnicas que utilizan bajas temperaturas para el depósito del CIGS como lo son la electrodeposición, co-evaporación con temperaturas de sustrato bajas, entre otras. Nakada y Mise reemplazaron el CdS por ZnO sin dopar y co-evaporaron Na_xSe durante el depósito del CIGS obteniendo celdas solares con una eficiencia del 12.8% [12].

Raghu N. utilizó la técnica de electro-depósito para depositar multicapas del Cu/In/Ga a las cuales se les aplicó un tratamiento de selenización a alta temperatura (550°C) obteniendo eficiencias del 11.7%. La técnica de electro-depósito está siendo estudiada ampliamente debido a los bajos costos de depósito para las películas delgadas de CIGS. Actualmente el principal obstáculo para que la tecnología de CIGS despegue son los altos costos de las técnicas de depósito como lo son: la co-evaporación con multi-etapas y el proceso en 2 pasos de erosión catódica seguido por selenización, además de la escasez de los elementos In y Ga [13].

3.4. Celdas solares de telurio de cadmio

El CdTe es un material semiconductor con una brecha de energía de 1.45 eV [14], ésta es muy cercana al valor óptimo para aplicaciones fotovoltaicas. El CdTe presenta una transición óptica directa y con un coeficiente de absorción en el rango de $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [14]. En 2004, Xuanzhi Wu reportó una eficiencia del 16.5 %

para este material [15]. En este trabajo se utilizó la siguiente configuración de la celda: vidrio tipo borosilicato, estanato de cadmio (TCO), ZnSnO_x (capa estandarizadora), CdS (material ventana) y CdTe como absorbedor, el cual fue preparado mediante la técnica de sublimación en espacio cerrado (CSS) a una temperatura entre 600 - 625 °C por un tiempo de 3 - 5 min en atmósfera de O_2/He , posteriormente se le aplicó un tratamiento con vapor de CdCl_2 a 400 - 430 °C por 10 - 15 min. Los parámetros de la celda fueron $V_{oc} = 845$ mV, $J_{sc} = 25.88$ mA/cm², FF = 75.51 %, $\eta = 16.5$ %, con un área de iluminación de 1.032 cm² [15]. Actualmente, la eficiencia más alta confirmada para este material es del 18.7 %, la cual fue reportada por First Solar en 2013 [16].

3.5. Situación actual y problemáticas de las actuales tecnologías

A la fecha, las celdas solares en tecnología de película delgada más exitosas son las de a-Si:H, y ocupan del 5 al 6% del mercado fotovoltaico. El principal problema con la tecnología del a-Si:H es la inestabilidad inducida por la luz conocida como el efecto Staebler-Wronski, el cual causa que la eficiencia de la celda solar sea degradada con el tiempo. Aunque las eficiencias a nivel laboratorio alcanzan el 12%, los módulos comerciales cuando son expuestos a la luz solar por un periodo de varios meses sufren un deterioro en la eficiencia de aproximadamente el 6% [5]. El origen exacto del efecto Staebler-Wronski no se conoce; sin embargo, está directamente relacionado con la formación de defectos como regiones de esfuerzo localizado, enlaces insatisfechos, microhuecos, que actúan como centros de recombinación [17]. Por lo anterior, el principal reto de esta tecnología es el de mantener la

eficiencia inicial. Existen varias propuestas para mitigar este efecto, una de ellas contempla la reducción del espesor del a-Si:H de tal manera que los portadores de carga fotogenerados se necesiten mover una menor distancia antes de llegar a los contactos minimizando las pérdidas por recombinación. Sin embargo, al reducir el espesor también se reduce la absorción de luz por lo que se requieren técnicas de confinamiento óptico para absorber más fotones [17].

Las celdas solares de CdTe han alcanzado eficiencias del 18.7 % [16], mientras que los módulos fotovoltaicos alcanzan eficiencias aproximadas al 12 % [18]. Hay que resaltar que este tipo de tecnología es la única con un precio de menos de 1 USD por Watt pico (Wp), actualmente se encuentra en \$0.68/watt [19]; sin embargo, el principal problema con esta tecnología son los aspectos ambientales de sus elementos constituyentes: Cd y Te. Actualmente, se aplica un tratamiento térmico a 400 – 500°C en una atmósfera de CdCl₂ y oxígeno con la finalidad de aumentar la eficiencia de la estructura fotovoltaica; sin embargo, se ha demostrado que los vapores de Cd son perjudiciales para la salud, generando enfermedades como neumonitis, edema pulmonar y la muerte [20].

Otro problema es encontrar un metal apropiado para formar el contacto posterior, cuya función de trabajo sea mayor que la función de trabajo del CdTe (> 4.5 eV), lo cual es un requisito para formar un contacto óhmico y no una barrera de potencial. La mayoría de los metales tienen funciones de trabajo por debajo de este valor. Se han utilizado contactos metálicos de Cu/Au o de ZnTe:Cu, sin embargo el problema es la difusión del Cu hacia la matriz del CdTe disminuyendo con el tiempo el desempeño de la estructura fotovoltaica [21].

La tecnología de CIS es la que ha demostrado la mayor eficiencia entre todas las celdas solares en película delgada, con una eficiencia del 20.3 % a nivel laboratorio [11]. Aunque los módulos comerciales de CIS son los que muestran el más alto desempeño entre las celdas de película delgada, los valores de eficiencia de entre el 11 y 13 % son sustancialmente menores a los demostrados a nivel laboratorio. La eficiencia más alta obtenida para módulos fotovoltaicos de 1 m² es de 13.9 % [22]. La eficiencia récord es del 15.5 % para módulos de 30 x 30 cm [22]. Actualmente, el método de fabricación del CIGS es por co-deposición en vacío, con el cual se alcanzan las mayores eficiencias. Sin embargo es costoso por lo que representa un obstáculo al intentar reducir los costos de los módulos comerciales. Por lo tanto, todos los esfuerzos se enfocan en el desarrollo de procesos que no utilicen vacío. Estos se clasifican en 3 tipos: i) Electroquímicos, Deposición por baño químico, ii) Procesos basados en partículas sólidas dispersas en un solvente para formar una tinta la cual puede recubrir el sustrato, iii) Procesos basados en recubrimientos depositados por medios mecánicos. Recientemente, se han reportado valores de eficiencia hasta del 14% para estructuras fotovoltaicas preparadas por métodos que no utilizan vacío [23].

Actualmente, las bajas eficiencias obtenidas para los módulos fotovoltaicos se deben principalmente a la dificultad de depositar uniformemente los componentes de las estructuras fotovoltaicas en áreas grandes. El principal problema de esta tecnología es la escasez del indio del cual solo hay disponibilidad para la producción de módulos fotovoltaicos de CIS que generarán en conjunto solo unos pocos de GWp [5].

3.6. Nuevos avances

Como se mostró en la sección anterior, las celdas solares de película delgada de a-Si:H, CIGS y CdTe presentan problemáticas como la escasez de los elementos que los conforman, toxicidad de sus componentes, entre otras. Es por ello que actualmente se están investigando materiales alternativos, que son preparados a partir de elementos abundantes en la corteza terrestre, y en los cuales los procesos de fabricación y los componentes de la estructura fotovoltaica son amigables con el humano y el medio ambiente. La finalidad de los materiales alternativos no es la de sustituir a los materiales actuales, sino más bien tener diferentes opciones en el mercado fotovoltaico, incrementando la participación de esta tecnología.

En esta sección se presentan las películas delgadas de CZTS que son el candidato más prometedor en aplicaciones fotovoltaicas. Además, también se presentan nuevos materiales absorbedores los cuales por sus excelentes propiedades ópticas como eléctricas así como también debido a su disponibilidad y técnicas de depósito de bajo costo, son los mejores candidatos para aplicaciones fotovoltaicas.

3.6.1. Películas delgadas de cobre zinc estaño azufre

El $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) es considerado un material absorbedor prometedor para aplicaciones fotovoltaicas debido a sus excelentes propiedades opto-electrónicas como lo es su brecha de energía cuyo valor ronda en 1.45 – 1.6 eV [24], el cual es el valor óptimo para maximizar la absorción en celdas solares. Presenta una

conductividad tipo-p y un alto coeficiente de absorción óptica 10^4 cm^{-1} [25]. Cristaliza en una estructura tipo kesterita y presenta la ventaja que sus elementos constituyentes, particularmente el Zn y Sn, son más abundantes (menos costosos) en la corteza terrestre que el In y Ga [25]. Recientemente, Todorov et al. reportaron una eficiencia del 9.55 % [26] para celdas solares basadas en $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, demostrando el potencial de este tipo de películas delgadas como material absorbedor. Películas delgadas de CZTS han sido depositadas por una gran variedad de métodos como los son: co-evaporación, erosión catódica asistida con RF y su sulfurización con fase vapor, electro-depósito y sulfurización, erosión catódica híbrida, erosión catódica reactiva, entre otras. La configuración típica de la estructura fotovoltaica es tipo sustrato Al/Al-ZnO/i-ZnO/CdS/CZTS/Mo/Vidrio [26].

3.6.2. Nuevos candidatos: Películas delgadas de bajo costo y baja toxicidad

El material absorbedor es el componente más importante en una celda solar, ya que es el responsable de absorber la radiación solar y generar pares hueco-electrón. Idealmente, un material absorbedor debe cumplir con los siguientes requerimientos [27]:

- Presentar brechas de energías en el rango de 1.1 - 1.7 eV.
- Altos coeficientes de absorción óptica con transiciones directas.
- Que sus elementos constituyentes sean abundantes y no tóxicos.
- Deben ser fabricados utilizando técnicas sencillas, reproducibles, de bajo costo y escalables en áreas más grandes.
- Presentar buena estabilidad a largo tiempo.

En esta sección se presentan 3 materiales candidatos como absorbedores en celdas solares; los cuales son: sulfuro de antimonio, sulfuro de estaño y seleniuro de plata antimonio. Estos 3 materiales se caracterizan por cumplir con la mayoría de los requerimientos necesarios de un buen material absorbedor.

3.6.2.1. Películas de sulfuro de antimonio

El sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) pertenece a la familia de semiconductores del grupo $\text{V}_2\text{-VI}_3$, posee una brecha de energía de transición directa en el rango de 1.78 – 2.5 eV y un coeficiente de absorción óptica de 10^5 cm^{-1} [28]. Este material se deposita por lo general mediante la técnica de depósito por baño químico a partir de soluciones precursoras de tiosulfato de sodio y tricloruro de antimonio. Sin embargo, existen reportes de la preparación de este material mediante la técnica de depósito físico de vapor (PVD) a través de la cual el Sb_2S_3 fue depositado sobre obleas de n-Si para la formación de la heterounión p- Sb_2S_3 /n-Si, obteniéndose un $V_{oc} = 500 \text{ mV}$, $J_{sc} = 14.53 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.32$, $\eta = 4.65 \%$, con una iluminación de 50 mW/cm^2 [29].

Messina et al. han utilizado el Sb_2S_3 como material absorbedor en las heteroestructuras tipo TCO/CdS/ Sb_2S_3 /PbS en las que los mejores resultados obtenidos fueron $V_{oc} = 640 \text{ mV}$, $J_{sc} = 3.73 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.29$ y $\eta = 0.7 \%$ bajo iluminación de 1000 W/m^2 [30].

3.6.2.2. Películas de sulfuro de estaño

Las películas delgadas de SnS tienen un gran potencial para aplicaciones fotovoltaicas debido a su valor de brecha de energía

de 1.3 eV y su coeficiente de absorción óptica de 10^5 cm^{-1} [31]. Se ha reportado como semiconductor tipo-p con una resistividad eléctrica de $32.9 \Omega\text{-cm}$ y una densidad de portadores de carga de 10^{15} cm^{-3} [32]. Las propiedades eléctricas de este material pueden ser modificadas mediante el dopado con elementos como Ag, Al, N y Cl. Películas delgadas de SnS han sido preparadas por varias técnicas como: Deposición química con vapor asistida con plasma (PECVD), electrodeposición, rocío pirolítico, depósito por baño químico, entre otras [32]. K.T. Ramakrishna Reddy et al. tienen el reporte de la eficiencia más alta para este material con un valor de 1.3 % [33]. En este trabajo el SnS fue depositado mediante la técnica de rocío pirolítico a partir de las soluciones de SnCl_2 y *n*, *n*-dietil tiourea, en donde la temperatura del sustrato se mantuvo a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ y se es espesor obtenido fue de $0.6 \mu\text{m}$. El material capa ventana utilizado fue CdS, el cual fue dopado con In para aumentar su conductividad. Los parámetros de esta estructura fotovoltaica fueron $V_{oc} = 260 \text{ mV}$, $J_{sc} = 9.6 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.53$ y $\eta = 1.3 \%$.

Reportes más recientes indican la preparación estructuras fotovoltaicas tipo $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/SnS}$ por la técnica de deposición por baño químico, obteniéndose un $V_{oc} = 370 \text{ mV}$, $J_{sc} = 1.23 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.44$, y $\eta = 0.2\%$ con una iluminación de 1 kW/m^2 [34].

3.6.2.3. Películas de selenuro de plata antimonio

El selenuro de plata antimonio (AgSbSe_2) es un material con una brecha de energía de $\sim 1 \text{ eV}$ y con un coeficiente de absorción óptica de 10^4 cm^{-1} , que cristaliza en una estructura tipo cloruro de sodio (NaCl) [35].

Se ha reportado la preparación de películas delgadas de AgSbSe_2 mediante el calentamiento de multicapas de

vidrio/Sb₂S₃/Ag₂Se en contacto con una película de Se depositada químicamente a una temperatura de 300 °C por 30 min en una atmósfera de N₂ [36].

También se han reportado la preparación de películas delgadas de AgSbSe₂ y AgSb(S,Se)₂ mediante el calentamiento de multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag₂Se/Se/Ag y vidrio/Sb₂S₃/Ag₂Se/Ag, respectivamente [37].

Recientemente, nuestro grupo de trabajo reportó la formación de heteroestructuras tipo Vidrio/SnO₂:F/CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂ obteniéndose un V_{oc} = 410 mV, J_{sc} = 5.7 mA/cm², FF = 0.35, y η = 0.81% con una iluminación de 1 kW/m² [38].

Conclusiones del capítulo

En éste capítulo se presentó la situación actual y problemáticas de las celdas solares en tecnología de película delgada, a-Si:H, CdTe y CIGS. A partir de las problemáticas presentadas, surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales absorbedores, los cuales deben cumplir idealmente con una serie de requerimientos para poder ser considerados como candidatos en aplicaciones fotovoltaicas. Uno de los requerimientos es que el material absorbedor pueda ser preparado por técnicas de bajo costo, es por ello, que en el siguiente capítulo se muestran algunas técnicas de depósito de bajo costo utilizadas en la síntesis de estos materiales y también las técnicas de caracterización de los mismos.

Referencias

- 1.- Adolf Goetzberger, *Crystalline Silicon Solar Cells*, First edition, John Wiley & Sons (1998), pp. 1 – 3.
- 2.- Antonio Luque, Steven Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, First edition, John Wiley & Sons, Inc (2003), pp. 27 - 31.
- 3.- J. I. Pankove, D. E. Carlson, Electrical and optical properties of hydrogenated amorphous silicon, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 10 (1980), 43 – 63.
- 4.- J. de Wild, A. Meijerink, J.K. Rath, W.G.J.H.M. van Sark, R.E.I. Schropp, Towards upconversion for amorphous silicon solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010), 1919 – 1922.
- 5.- V. Avrutin, N. Izyumskaya, H. Morkoç, Semiconductor solar cells: Recent progress in terrestrial applications, *Superlattices and Microstructures* 49 (2011), 337 – 364.
- 6.- Armin G. Aberle, Thin-film solar cells, *Thin Solid Films* 517 (2009), 4706 – 4710.
- 7.- Bantha Janthong, Yuki Moriya, Aswin Hongsingthong, Porponth Sichanugrist, Makoto Konagai, Management of light-trapping effect for a-Si:H/ μ c-Si:H tandem solar cells using novel substrates, based on MOCVD ZnO and etched white glass, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2013), article in press.
- 8.- Chih-Hung Chang, Fabrication of CuInGaSe₂ Thin Film Solar Cells using Low-cost Air-stable Inks, Thesis (2012), pp. 1 – 5.
- 9.- San Kang, Rahul Sharma, Jae-Kwan Sim, Cheul-Ro Lee, Band gap engineering of tandem structured CIGS compound absorption layer fabricated by sputtering and selenization, *Journal of Alloys and Compounds* 563 (2013), 207 – 215.
- 10.- MyoungGuk Park, SeJin Ahn, Jae Ho Yun, Jihye Gwak, Ara Cho, SeoungKyu Ahn, Keeshik Shin, Dahyun Nam, Hyeonsik Cheong, Kyunghoon Yoon, Characteristics of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS)

thin films deposited by a direct solution coating process, *Journal of Alloys and Compounds* 513 (2012), 68 – 74.

11.- Philip Jackson, Dimitrios Hariskos, Erwin Lotter, Stefan Paetel, Roland Wuerz, Richard Menner, Wiltraud Wischmann, Michael Powalla, New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 19 (2011), 894 – 897.

12.- Udai P. Singh, Surya P. Patra, *Progress in Polycrystalline Thin-Film Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells*, *International Journal of Photoenergy* (2010), 1 – 19.

13.- Raghu N. Bhattacharya, CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited stacked Cu/In/Ga layers, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 113 (2013), 96 – 99.

14.- Yongseob Park, Suho Lee, Junsin Yi, Byung-Duck Choi, Doyoung Kim, Jaehyeong Lee, Sputtered CdTe thin film solar cells with Cu₂Te/Au back contact, *Thin Solid Films* (2013), Article in Press.

15.- Xuanzhi Wu, High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells, *Solar Energy* 77 (2004), 803 – 814.

16.- <http://resources.made-in-china.com/article/company-news/JnEQFueMRxHD/First-Solar-Sets-18-7-Record-for-CdTe-Solar-Cell-Efficiency/>.

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

18.- Alessio Bosio, Daniele Menossi, Samantha Mazzamuto, Nicola Romeo, Manufacturing of CdTe thin film photovoltaic modules, *Thin Solid Films* 519 (2011), 7522 – 7525.

19.- <http://www.firstsolar.com/Innovation/Advanced-Thin-Film-Modules>.

- 20.- Fthenakis, V., Morris, S., Moskowitz, P. and Morgan, D., Toxicity of cadmium telluride, copper indium diselenide, and copper gallium diselenide. *Progress in Photovoltaics* 7 (1999), 489 - 497.
- 21.- D.L. Bätzner, R. Wendt, A. Romeo, H. Zogg, A.N. Tiwari, A study of the back contacts on CdTe/CdS solar cells, *Thin Solid Films* 361 – 362 (2000), 463 – 467.
- 22.- Franz Karg, High Efficiency CIGS Solar Modules, *Energy Procedia* 15 (2012), 275 – 282.
- 23.- C.J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D.B. Mitzi, D. Lincot, A.N. Tiwari, Non-vacuum methods for formation of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin film photovoltaic absorbers, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 18 (2010), 434 – 452.
- 24.- N.M. Shinde, R.J. Deokate, C.D. Lokhande, Properties of spray deposited Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 100 (2013), 12 – 16.
- 25.- Qinmiao Chen, Shuyi Cheng, Songlin Zhuang, Xiaoming Dou, Cu₂ZnSnS₄ solar cell prepared entirely by non-vacuum processes, *Thin Solid Films* 520 (2012), 6256 – 6261.
- 26.- R.B.V. Chalapathy, Gwang Sun Jung, Byung Tae Ahn, Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ films by sulfurization of Cu/ZnSn/Cu precursor layers in sulfur atmosphere for solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011), 3216 – 3221.
- 27.- Adolf Goetzberger, Christopher Hebling, Hans-Werner Schock, *Materials Science and Engineering* 40 (2003), 1 – 46.
- 28.- F. Aousgi, M. Kanzari, Study of the Optical Properties of Sn-doped Sb₂S₃ Thin Films, *Energy Procedia* 10 (2011), 313 – 322.
- 29.- K.F. Abd-El-Rahman, A.A.A. Darwish, Fabrication and electrical characterization of p-Sb₂S₃/n-Si heterojunctions for solar cells application, *Current Applied Physics* 11 (2011), 1265 – 1268.
- 30.- Sarah Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Solar cells with Sb₂S₃ absorber films, *Thin Solid Films* 517 (2009), 2503 – 2507.

- 31.- M. Sugiyama, K.T.R. Reddy, N. Revathi, Y. Shimamoto, Y. Murata, Band offset of SnS solar cell structure measured by X-ray photoelectron spectroscopy, *Thin Solid Films* 519 (2011), 7429 – 7431.
- 32.- M. Calixto Rodriguez, H. Martínez, A. Sánchez - Juárez, J. Campos-Alvarez, A. Tiburcio Silver, M.E. Calixto, Structural, optical, and electrical properties of tin sulfide thin films grown by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 517 (2009), 2497 – 2499.
- 33.- K.T. Ramakrishna Reddy, N. Koteswara Reddy, R.W. Miles, Photovoltaic properties of SnS based solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006), 3041 – 3046.
- 34.- David Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Photovoltaic structures using chemically deposited tin sulfide thin films, *Thin Solid Films* 517 (2009), 2500 – 2502.
- 35.- K Bindu, José Campos, M T S Nair, A Sánchez, P K Nair, Semiconducting AgSbSe_2 thin film and its application in a photovoltaic structure, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005), 496 – 504.
- 36.- K. Bindu, M. T. S. Nair, T. K. Das Roy, P. K. Nair, Chemically Deposited Photovoltaic Structure Using Antimony Sulfide and Silver Antimony Selenide Absorber Films, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (2006), G195 - G199.
- 37.- J.G. Garza, S. Shaji, A.C. Rodriguez, T.K. Das Roy, B. Krishnan, AgSbSe_2 and AgSb(S,Se)_2 thin films for photovoltaic applications, *Applied Surface Science* 257 (2011), 10834 – 10838.
- 38.- J.O. González, S. Shaji, D. Avellaneda, A.G. Castillo, T.K. Das Roy, B. Krishnan, $\text{AgSb(S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ thin films for solar cell applications, *Materials Research Bulletin* 48 (2013), 1939 – 1945.

Películas delgadas: Técnicas de depósito de bajo costo y caracterización

4. Introducción

En este capítulo se presentan algunas técnicas de deposición de películas delgadas, las cuales pueden ser depositadas mediante métodos tanto físicos como químicos, haciendo énfasis en las técnicas de bajo costo. Además, se presentan las técnicas de caracterización utilizadas para medir las propiedades estructurales, micro-estructurales y opto-electrónicas de las películas delgadas.

4.1. Técnicas de depósito de películas delgadas

Las técnicas para el depósito de películas delgadas se clasifican de acuerdo al método que utilicen para llevar a cabo el depósito; estas son: técnicas de depósito por métodos físicos y técnicas de depósito por métodos químicos. En la figura 4.1 se presentan algunas técnicas de depósito de películas delgadas y el método sobre el cual operan.

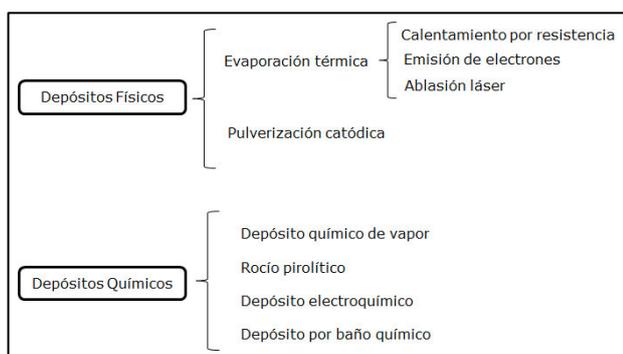


Figura 4.1. Técnicas de depósito de películas delgadas.

4.1.1. Técnicas por métodos físicos

Las técnicas de depósito por métodos físicos (PVD) son procesos de depósito atomísticos en los cuales un material es vaporizado ya sea por sublimación (sólido-vapor) o ebullición (líquido-vapor); el vapor generado en forma de átomos o moléculas es transportado en vacío hacia el sustrato en donde se condensa y forma la película. Típicamente, los procesos de PVD son utilizados para depositar películas con espesores en el rango de unos cuantos nanómetros hasta varios miles de nanómetros. Las velocidades más comunes de depósito varían en el rango de 10 – 100 Å/s [1].

Los procesos de PVD pueden ser usados para el depósito de elementos y aleaciones así como también de compuestos mediante el uso de procesos de depósito reactivo. En los procesos de depósito reactivo, el compuesto es formado mediante la reacción del material que se está depositando con el gas que forma la atmósfera, como puede ser el nitrógeno, así como también puede formarse mediante la reacción con un material co-depositado.

Entre las técnicas de depósito por métodos físicos se encuentran [1]:

- Evaporación por emisión de electrones: Ésta es una técnica en la cual el material a depositar es vaporizado por un haz de electrones de alta energía y el vapor generado es depositado sobre el sustrato.
- Pulverización catódica: El proceso de pulverización catódica es principalmente un proceso de bombardeo iónico, que consigue la deposición en fase de vapor, sobre un sustrato de vidrio, del material bombardeado.

Otra técnica muy importante para el depósito de películas delgadas es el calentamiento por resistencia, la cual se presenta en la siguiente sección.

4.1.1.1. Calentamiento por resistencia

La deposición en vacío, o evaporación en vacío, es un proceso físico en el cual los átomos o moléculas de una fuente de vaporización térmica llegan al sustrato sin colisionar con moléculas de gas residual (alto vacío) que se encuentra en la cámara de depósito [1]. La forma más común de llevar a cabo este proceso para materiales que vaporizan a menos de 1500 °C es mediante el calentamiento por resistencia, en el cual el material a vaporizar se pone en contacto con un material con superficie caliente el cual es calentado mediante el paso de corriente a través del material. En este tipo de proceso se requieren presiones del orden de 10^{-5} torr (o menores) para evitar la presencia gases residuales, los cuales pueden interactuar con el material a evaporar y contaminar la película. En la figura 4.2 se muestra el esquema típico del proceso.

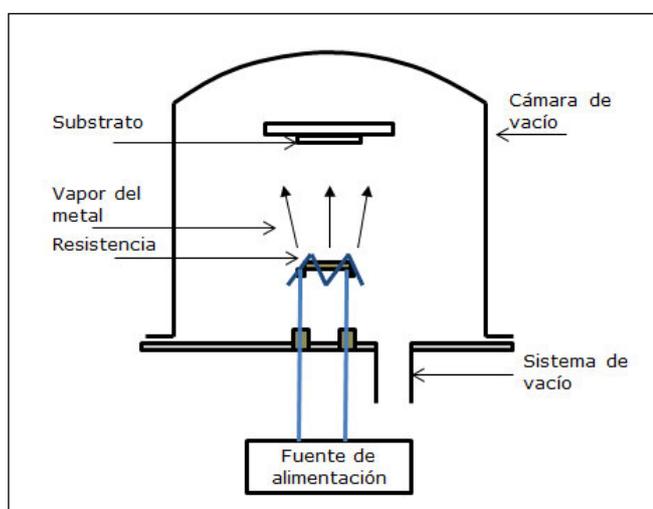


Figura 4.2. Esquema de PVD por calentamiento de resistencia.

Los materiales típicos utilizados como resistencia son metales refractarios como el W, Ta, Mo y materiales compuestos como el BN/TiB₂ [1]. Las principales funciones y características de estos materiales son:

- Transferir el calor hacia el material que se va a evaporar.
- Contener el metal fundido sin que este se derrame dentro de la cámara.
- No reaccionar con el metal a evaporar.

Existen diferentes geometrías de las resistencias para evaporación, algunas de ellas se presentan en la figura 4.3.

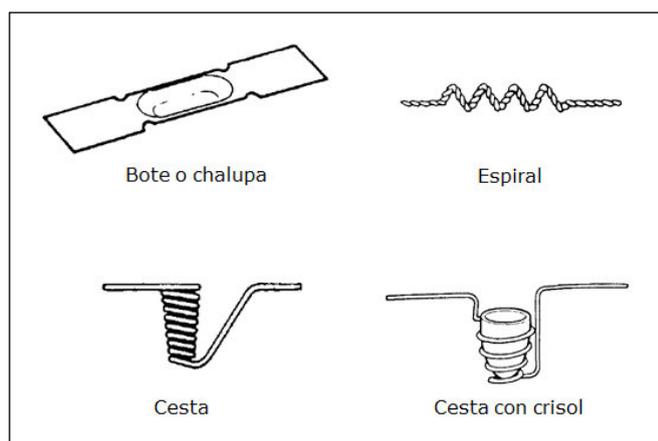


Figura 4.3. Geometrías de resistencias.

Mediante esta técnica se pueden evaporar muchos elementos, sin embargo hay otros como el Cr, Cd, Mg, As, los cuales subliman. Hay otros elementos como el Sb, Se y Ti que están entre la evaporación y la sublimación.

La técnica de calentamiento por resistencia presenta ventajas y desventajas comparada con otras técnicas de depósito, en general las ventajas son [1]:

- Se puede definir el área de depósito mediante el uso de máscaras.
- Se tiene buen control sobre el espesor de la película.
- Se obtienen películas de alta pureza, ya que se parte de elementos de alta pureza.
- Es un proceso amigable con el medio ambiente.

Las desventajas de ésta técnica son:

- No es factible el depósito de una gran cantidad de aleaciones y compuestos.
- Hay un gran desperdicio de calor en forma de radiación durante el proceso de depósito.
- Se desperdicia una gran cantidad de material.
- La inversión inicial es alta.
- Las velocidades de depósito son lentas.

4.1.2. Técnicas por métodos químicos

En este tipo de técnicas, los materiales precursores son transportados hacia la superficie del sustrato en donde reaccionan y forman la película. Algunas de las técnicas por métodos químicos son:

- Deposición química de vapor (CVD): En esta técnica, el sólido es depositado sobre una superficie caliente a partir de una reacción química, la cual se lleva en la fase vapor [2].
- Rocío pirolítico: Consiste en una solución precursora la cual es rociada en forma de gotas muy finas sobre un sustrato, en donde ocurre una reacción para formar el compuesto químico sobre éste último [3].

- Depósito por capa atómica (ALD): La técnica de ALD es similar a la de CVD en cuanto a la química, la diferencia radica en que la reacción en ALD se lleva a cabo en 2 pasos, manteniendo separados a los materiales precursores durante la reacción, además de que se tiene control sobre el depósito a escala atómica [4].

Una técnica de depósito por método químico muy importante para el depósito de películas delgadas es la de baño químico y se presenta en la siguiente sección.

4.1.2.1. Depósito por baño químico

La técnica de depósito por baño químico consiste en la deposición de películas sobre un sustrato a partir de una reacción que se lleva a cabo en solución. La clave de esta técnica es el control sobre la reacción de precipitación, lo cual se lleva a cabo mediante el control de parámetros como lo son la concentración, temperatura y pH; por lo anterior, a esta técnica también se le conoce como precipitación controlada [5].

Algunas de las ventajas de la técnica de baño químico son:

- Buen control del espesor de película.
- Parámetros fáciles de controlar, como el pH, temperatura, concentración.
- Puede cubrir áreas grandes.
- Reproducible.
- Bajo costo.
- No requiere de sistemas de vacío.

- En general, no se utilizan o generan vapores, como en el caso del CVD que utiliza vapores de Selenio los cuales son muy tóxicos.
- El proceso se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas y a presión atmosférica.

Existen 4 requerimientos básicos para que un material pueda ser depositado mediante la técnica de baño químico [5]:

1. El compuesto debe poder ser formado mediante el proceso de precipitación simple.
2. El compuesto debe ser relativamente insoluble en la solución usada.
3. El compuesto debe ser químicamente estable en la solución.
4. Si la reacción ocurre vía anión libre, éste debe ser generado de una manera relativamente lenta para prevenir la precipitación súbita. En caso que la reacción ocurra mediante la descomposición de un complejo metálico, ésta también se debe llevar a cabo de una manera lenta y controlada.

Los mecanismos de los procesos de baño químico se dividen en 2: formación del compuesto deseado a partir de reacciones iónicas las cuales involucran aniones libres, y descomposición de complejos metálicos.

Una manera de hacer crecer películas sobre sustratos a partir de reacciones iónicas es mediante el mecanismo de crecimiento de ion por ion. En este mecanismo, para que la nucleación se lleve de una manera homogénea se requiere de un alto grado de supersaturación [5]. La presencia de una superficie (el sustrato o las paredes del recipiente) genera un alto grado de heterogeneidad, lo cual facilita la nucleación. Es por esto, que las reacciones de ion

por ion tienden a ocurrir generalmente en el sustrato o en otras superficies, en vez de involucrar una gran cantidad de precipitado típicas de otros mecanismos. La superficie puede ser considerada como un catalizador para la nucleación. Las fuerzas de atracción entre el material y el sustrato son por lo general del tipo Van del Waals. Una vez que ha empezado la nucleación, el crecimiento de la película se hace más fácil ya que la deposición de material ocurre más fácilmente en una superficie nucleada que en una superficie limpia.

El proceso de formación de CdS mediante el mecanismo de crecimiento de ion por ion se muestra en la figura 4.4. En el inciso A podemos observar la difusión de iones de Cd y S hacia el sustrato, en B comienza la nucleación de los iones Cd y S sobre el sustrato formando núcleos de CdS, en C se lleva a cabo el crecimiento de los núcleos de CdS mediante la absorción de más iones de Cd y S, además de la formación de más núcleos de CdS, y finalmente en D continúa el crecimiento de cristales de CdS, los cuales se adhieren unos a otros mediante fuerzas de Van der Waals [5].

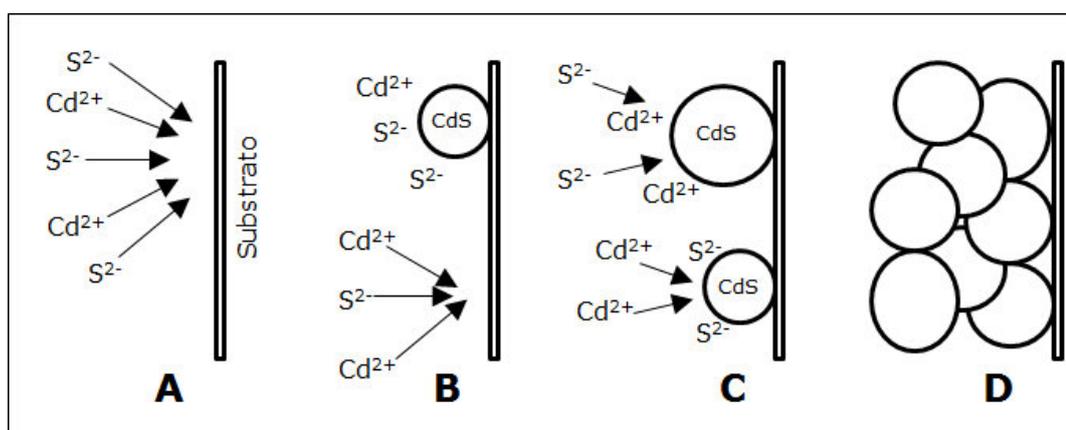


Figura 4.4. Mecanismo de crecimiento ion por ion.

Otro mecanismo para el crecimiento de películas es el de hidróxido, también llamado "mecanismo de agrupación (*cluster*)". Aquí, la nucleación es mucho más simple ya que tenemos presente una fase sólida, y el proceso se lleva a cabo mediante una reacción de sustitución en la fase sólida. En la figura 4.5 se muestra el mecanismo de hidróxido para la formación de CdS [5].

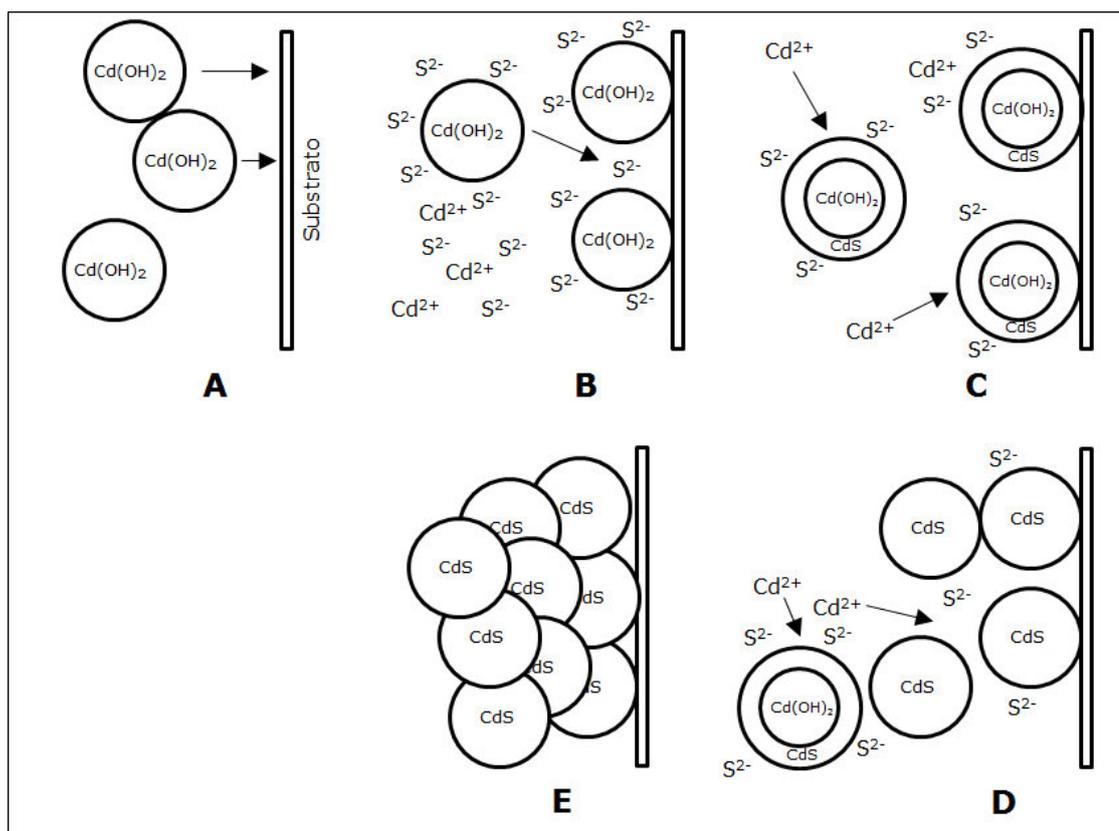


Figura 4.5. Mecanismo por hidróxido.

En el inciso A se muestra la difusión de partículas coloidales de hidróxido hacia el sustrato, en B las partículas de hidróxido se adhieren al sustrato y reaccionan con los iones de S^{2-} , en C se muestra la reacción de intercambio entre el sulfuro y el hidróxido, la cual se lleva de afuera hacia adentro, en D observamos que la reacción continúa tanto en los coloides absorbidos en la superficie como en los dispersos en solución hasta que la mayoría del

hidróxido es convertido en sulfuro, en E las partículas de CdS se adhieren unas con otras para formar la película.

Finalmente, en la figura 4.6 se muestra la formación de CdS a partir del mecanismo de descomposición del complejo, el cual se puede llevar a cabo ion por ion, o por agrupación [5].

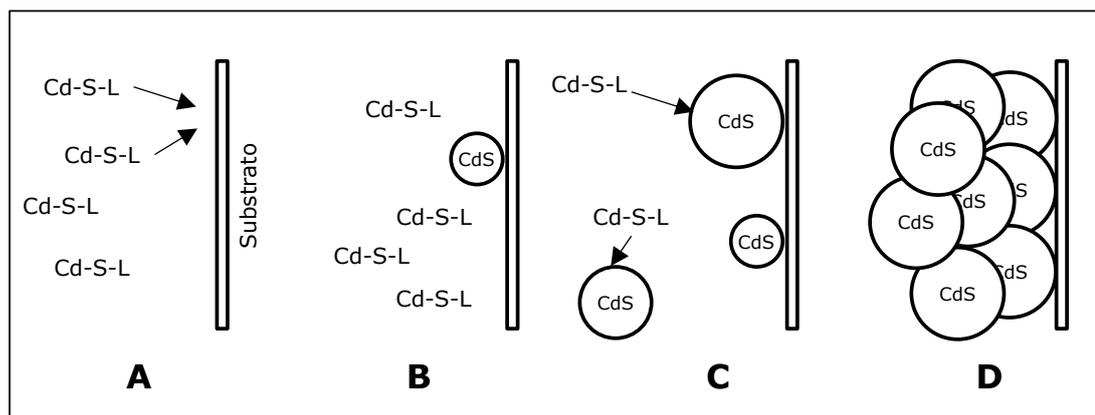


Figura 4.6. Mecanismo por descomposición del complejo.

En A y B el complejo difunde hacia la superficie del sustrato donde se descompone formando CdS, en C el núcleo del CdS formado crece mediante la absorción y descomposición de más complejos y finalmente en D se forman agregados de los cristales formando la película.

La calidad de las películas depositadas depende del mecanismo mediante el cual fueron depositadas. Mediante el mecanismo de agrupación (*cluster*) se obtienen películas muy uniformes y con un tamaño de grano pequeño, esto debido a que los grupos (*clusters*) simplemente se adhieren al sustrato, por lo que no se espera un incremento en el tamaño de grano cuando aumenta el espesor de la película. En el mecanismo de ion por ion, las películas presentan un tamaño de grano mayor y menor uniformidad, esto debido a la formación de islas las cuales solo

crecen en altura y no lateralmente, por lo que quedan espacios entre islas [5].

4.2. Técnicas de caracterización de películas delgadas

En esta sección se presentan algunas técnicas de caracterización de películas delgadas, que nos proporcionan información relacionada con las características estructurales, morfológicas, composición, propiedades ópticas y eléctricas. Estas nos ayudan a tomar decisiones sobre la utilización de éstas películas delgadas en aplicaciones fotovoltaicas.

Las técnicas que se presentan son:

- Difracción de rayos X: Ésta técnica nos permite identificar las fases presentes en nuestro material. Los difractómetros utilizados para caracterizar las muestras en el presente trabajo fueron: Bruker D advance, PANalytical (Emperian) y Rigaku D-max.
- Microscopio electrónico de barrido con un EDS incorporado: Mediante esta técnica se puede observar la morfología que presenta nuestro material, además, con apoyo del EDS, se puede hacer un análisis semi-cuantitativo de los elementos presentes en la muestra. En este proyecto se utilizó un FEI Nova NanoSem 200.
- Microscopio de fuerza atómica: Esta técnica nos permite observar la morfología y topografía de las muestras. El equipo utilizado fue un NT-MDT.
- Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X: Mediante esta técnica se puede determinar el estado de oxidación en que se encuentra cada elemento, la composición

y fases presentes en la muestra. El equipo utilizado fue un Thermo Scientific XPS (K-alpha).

- Caracterización eléctrica: Esta se llevó a cabo mediante el uso de un pico-amperímetro/fuente de voltaje (Keithley 6487), conectado a una computadora, con lo cual se determinó la conductividad y respuesta a la luz (fotorespuesta) de las muestras.
- Espectroscopia UV-Vis: Ésta técnica nos permite medir las propiedades ópticas de la muestra, como lo son la transmitancia, absorbancia y reflectancia. Los espectrofotómetros utilizados para caracterizar las muestras fueron: Shimadzu 3100 PC y Shimadzu UV 1800.

4.2.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X nos proporciona información sobre el arreglo atómico y molecular que presentan los sólidos. El proceso de difracción ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos ordenados los cuales son capaces de dispersar la onda y tienen espaciamientos que son comparables en magnitud con la longitud de onda. Además, la difracción es una consecuencia de relaciones específicas de fase que se establecen entre dos o más ondas, las cuales han sido dispersadas por los obstáculos [6].

La difracción de rayos X se basa en la ley de Bragg, la cual está dada por:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Ec'n4.1}$$

Mediante esta técnica es posible determinar el tamaño de cristal así como la micro-deformación de un material a través del análisis del pico más intenso presente en el difractograma.

Conforme aumenta el tamaño de grano del material el pico se hace más esbelto, mientras que lo contrario ocurre cuando éste disminuye. Las micro-deformaciones presentes en el material son ocasionadas debido a defectos puntuales y baja cristalinidad, entre otros. El efecto del tamaño de cristal y la micro-deformación puede ser separado mediante el método Williamson-Hall. De acuerdo a este método, el ancho del pico más intenso a la mitad de la altura total puede ser expresado como una combinación lineal de las contribuciones de la deformación (ε) y del tamaño de cristal (D) a través de la relación [7]:

$$\frac{\beta_c \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \varepsilon \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \quad \text{Ec'n4.2}$$

En donde:

D = Tamaño promedio del cristal (\AA).

λ = Longitud de onda de la radiación usada.

θ = Angulo de difracción.

β = Ancho del pico más intenso a la mitad de la altura total.

ε = Deformación de la red.

Al graficar $\beta \cos \theta / \lambda$ contra $\sin \theta / \lambda$, la pendiente de la línea recta nos proporcionará el valor de ε , la deformación residual, y la intersección será igual a $1/D$, a partir de la cual se puede obtener el tamaño del cristal.

4.2.2. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) se basa en la utilización de un haz de electrones como fuente de radiación, éste se enfoca mediante el uso de lentes electromagnéticas, y se lleva

a cabo un barrido línea por línea sobre la muestra siguiendo un patrón rectangular, obteniéndose una imagen topográfica de la misma [8]. Este microscopio permite observar detalles tan pequeños del orden de 0.1 nm.

4.2.3. Microscopía de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los piconewtons. Para esto se utiliza una sonda (probador), que interactúa con la superficie de la muestra, probando las fuerzas de atracción y de repulsión que existen entre la sonda y la muestra, generando de esta manera una imagen tridimensional topográfica de alta resolución de la superficie. Este microscopio permite el análisis de muestras conductoras así como no conductoras [9].

La parte principal de un AFM es la sonda (probador), la cual es montada en el extremo de un brazo flexible (micro-cantiléver). Mediante el barrido de esta sonda a través de la superficie de interés y al mismo tiempo midiendo la deflexión del brazo podemos obtener una imagen tridimensional de alta resolución de la superficie de la muestra. Dependiendo de las propiedades de la muestra y de la información que se desee recabar, el AFM puede ser operado en diferentes modos, estático y dinámico. Una forma de modo estático es el modo de contacto, en donde la sonda permanece en contacto constante con la muestra. En el caso del modo dinámico, como lo es el modo intermitente o de no-contacto, el cantiléver puede oscilar [9]. En la figura 4.7 se muestra el régimen de fuerza sobre el cual los modos de imagen ocurren.

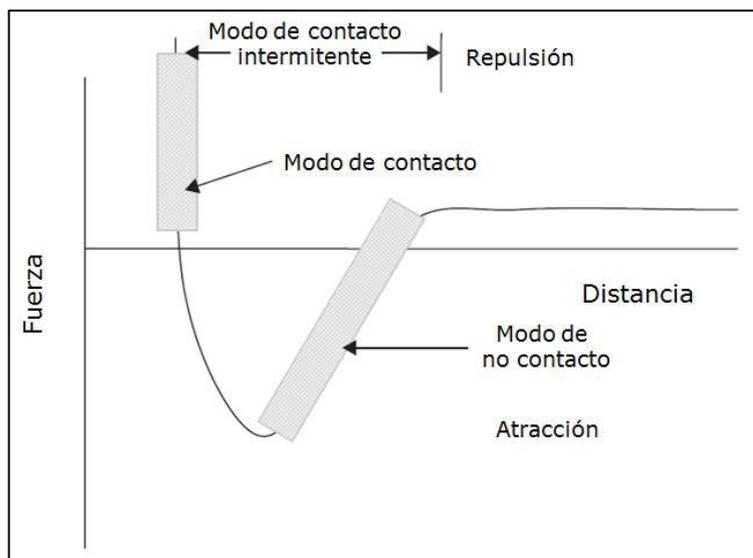


Figura 4.7. Regímenes de fuerzas bajo los cuales operan los modos de un AFM.

4.2.4. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) es una técnica de análisis superficial muy importante y es ampliamente utilizada en muchos campos de estudio tanto físicos como químicos, como los son la microelectrónica, catálisis heterogénea, geoquímica ambiental, entre otros. Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, en donde, la generación de fotoelectrones se lleva a cabo mediante la irradiación de rayos X sobre una muestra sólida. Estos fotoelectrones generados contienen información acerca del estado químico de oxidación, estructura electrónica y composición atómica del material analizado [10]. La representación esquemática de los niveles de energía para el proceso de XPS se muestra en la figura 4.8.

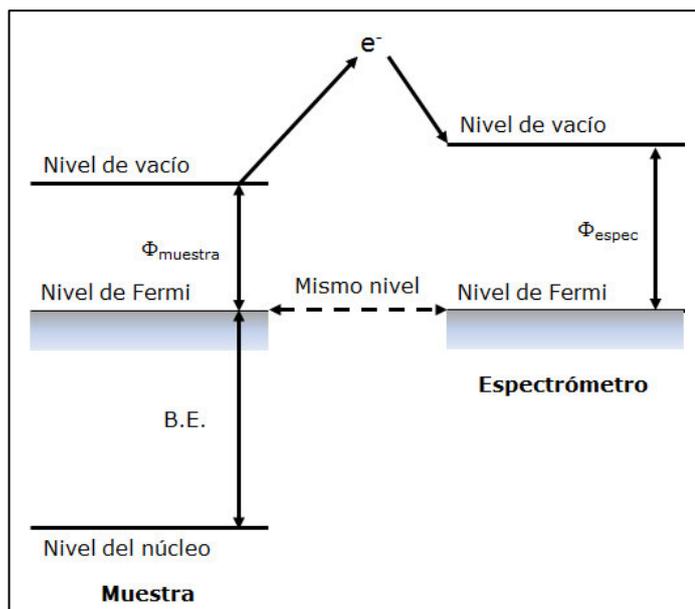


Figura 4.8. Representación esquemática de los niveles de energía para el proceso de XPS.

Los equipos de XPS miden la energía cinética de los fotoelectrones, la cual depende de la energía " $h\nu$ " de la fuente primaria de rayos X. El parámetro característico del fotoelectrón es su energía de enlace (B.E., por sus siglas en inglés). La relación entre estos parámetros viene dada por [10]:

$$B.E. = h\nu - E_c - \phi_{espec} \quad \text{Ec'n4.3}$$

En donde:

B.E. = Energía de enlace

$h\nu$ = Energía de los rayos X

E_c = Energía cinética de los fotoelectrones.

ϕ_{espec} = Función de trabajo del espectrómetro

A partir de la ecuación 4.3, podemos observar que solo energías de enlace menores que la energía de la fuente de excitación pueden ser probadas. La energías de radiación en el caso del Al- $K\alpha$ es de 1486.6 eV y para el caso del Mg- $K\alpha$ es de

1253.6 eV [10]. Cada elemento posee una estructura electrónica característica, y por lo tanto un espectro de XPS característico.

Esta técnica es utilizada para medir:

- Composición elemental de la superficie (1 a 10 nm).
- Elementos que contaminan la superficie.
- Uniformidad en la composición elemental en la superficie.
- Estado químico y electrónico de cada elemento en la superficie.
- Uniformidad en la composición elemental en profundidad.

4.2.5. Conductividad y fotoconductividad

Conductividad

La resistencia eléctrica (R) de un material se define como la oposición al flujo de corriente eléctrica. La ley que enuncia la relación entre corriente y voltaje en una resistencia es la ley de Ohm, la cual nos dice que la corriente es directamente proporcional al voltaje e inversamente proporcional a la resistencia [6].

$$I = \frac{V}{R} \quad \text{Ec'n4.4}$$

En donde la I es la corriente, V el voltaje y R es la resistencia.

El valor de la resistencia se obtiene a partir del inverso de la pendiente de la gráfica de corriente "I" contra el voltaje "V".

La resistencia depende de la geometría (longitud y área) del material, lo que hace necesario introducir el término de resistividad (ρ) que es el grado de dificultad que encuentran los electrones en su paso, es decir que la resistividad es una característica intrínseca del material. La conductividad de un material (σ), que se define como el inverso de la resistividad, presenta una dependencia con la temperatura, y para un semiconductor intrínseco viene dada por [6]:

$$\ln \sigma \cong C - \frac{E_g}{2kT} \quad \text{Ec'n4.5}$$

Donde:

C = Constante independiente de la temperatura

E_g = Brecha de energía del semiconductor

k = Constante de Boltzmann

T = Temperatura

La fórmula que relaciona la resistencia con la resistividad está dada por [6]:

$$R = (\rho) \left(\frac{l}{A} \right) \quad \text{Ec'n4.6}$$

Además,

$$A = (b)(t) \quad \text{Ec'n4.7}$$

Sustituyendo el área de la sección transversal en la ecuación de la resistencia y despejando para la resistividad obtenemos [6],

$$\rho = \frac{(R)(b)(t)}{l} \quad \text{Ec'n4.8}$$

En donde:

R = Resistencia del material (Ω)

ρ = Resistividad (Ω -cm)

l = Distancia entre contactos (cm)

b = Ancho del contacto (cm)

t = Espesor de la película (cm)

Para la medición de la resistividad de una película delgada se utiliza ya sea pintura de plata o de carbón para crear los contactos eléctricos, tal y como se muestra en la figura 4.9.

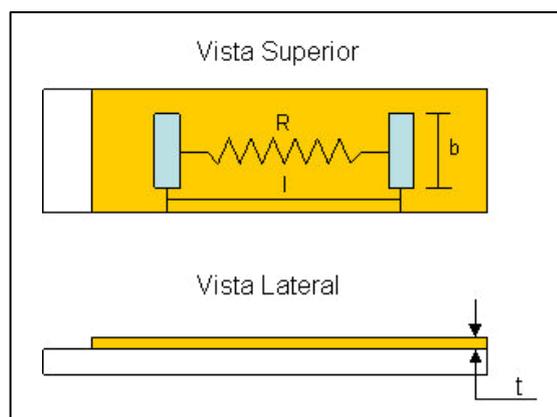


Figura 4.9. Esquema de una película delgada con electrodos de pintura de plata, vista superior y lateral.

Una vez pintados los contactos se procede a la medición de la corriente y voltaje utilizando para esto un pico-amperímetro equipado con fuente de voltaje. A partir de la curva I-V se obtiene la pendiente la cual es el inverso de la resistencia. Ya con el valor de la resistencia y las dimensiones de la muestra es obtenido el valor de la resistividad y a partir de este obtenemos la conductividad.

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

Ec'n4.9

La forma más común de medir la resistividad de un material semiconductor es mediante el método de 4 puntos, también conocido como método Kelvin. En éste método 2 probadores (sondas) son usados para suministrar corriente y los otros 2 probadores son usados para medir el voltaje. Mediante el uso de éste método se eliminan errores de medición ocasionados por la resistencia de los probadores y la resistencia generada en el contacto entre el probador metálico y el material semiconductor. En ésta técnica los 4 probadores, igualmente espaciados entre ellos, se colocan en contacto con el material semiconductor. A través los probadores externos se aplica una corriente, mientras que en los probadores internos se mide la caída de potencial a través de la muestra. La resistividad mediante ésta técnica está dada por [11]:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right) \left(\frac{V}{I}\right) (t)(k) \quad \text{Ec'n4.10}$$

En donde:

V = Voltaje medido.

I = Corriente aplicada.

t = Espesor de la muestra.

k = Factor geométrico.

Una técnica para determinar el tipo de portador de carga mayoritario, su concentración y movilidad en un material semiconductor, es mediante el efecto Hall.

El efecto Hall consiste en hacer pasar una corriente I a través del material semiconductor y aplicar un campo magnético (B) de manera perpendicular a la dirección de la corriente. Los portadores de carga negativa o positiva sentirán la acción de la fuerza magnética o de Lorentz desviándose y generando un campo eléctrico llamado campo de Hall (E_H), el cual es perpendicular al campo magnético y a la corriente aplicada. Aunado al campo E_H se genera el voltaje Hall (V_H), el cual puede ser medido utilizando un voltímetro. Dependiendo del valor del voltaje de Hall y conociendo el sentido de la corriente y del campo magnético se puede determinar el tipo de portadores de carga mayoritarios presentes en el material semiconductor (tipo de conductividad) [12].

Fotoconductividad

La fotoconductividad es un fenómeno óptico y eléctrico en el cual un material se vuelve más conductivo debido a la absorción de radiación electromagnética como lo es la luz visible, ultravioleta o infrarroja. Cuando la luz es absorbida por un material como un semiconductor, se generan pares hueco-electrón aumentando de esta manera la conductividad eléctrica del semiconductor. Para que se pueda llevar a cabo la excitación, la luz que incide sobre el semiconductor debe tener la suficiente energía (mayor o igual a E_g) para promover a los electrones a través de la brecha de energía [13].

Para realizar una medición de fotoconductividad se selecciona un potencial (V) fijo y se mide la corriente (I) en condiciones de oscuridad-iluminación-oscuridad en función del tiempo. A partir de estas mediciones se puede determinar la conductividad bajo condiciones de oscuridad e iluminación.

4.2.6. Espectroscopia ultravioleta-visible

La espectroscopia es UV-Vis es una técnica que permite determinar la cantidad de radiación absorbida, reflejada y transmitida por una muestra tanto sólida como líquida, en el rango de 190 a 900 nm [5]. Un espectrofotómetro de UV-vis trabaja bajo la ley de Beer-Lambert, la cual enuncia que la transmitancia es la razón entre la intensidad de radiación que atraviesa la muestra y la intensidad de radiación incidente sobre la misma, como se muestra en la figura 4.10.

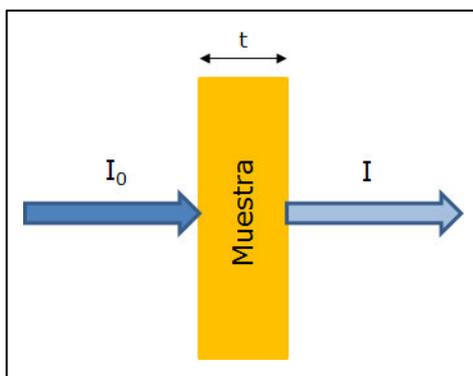


Figura 4.10. Esquema del paso de luz a través de una muestra.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Ec'n4.11}$$

Donde:

T = Transmitancia

I = Intensidad emergente

I_0 = Intensidad incidente

La relación entre el coeficiente de absorción, transmitancia y el espesor del material está dado por [5]:

$$T = e^{-\alpha t} \quad \text{Ec'n4.12}$$

En donde:

α = Coeficiente de absorción del material

t = Espesor del material

La transmitancia comúnmente se expresa en porcentaje, por lo que la ecuación 4.11 toma la forma:

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \text{Ec'n4.13}$$

La relación entre la transmitancia y absorbancia está dada por [5]:

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{Ec'n4.14}$$

La conversión entre absorbancia y transmitancia utilizando la ecuación 4.14 funciona bien solo en casos en que la muestra no sea reflectiva, como lo son las soluciones claras. En el caso de muestras reflectivas (como lo son las películas delgadas), la transmitancia a través de un medio absorbente con espesor "t" está dada por [14]:

$$T = (1 - R_1)e^{-\alpha t}(1 - R_2) \quad \text{Ec'n4.15}$$

En donde:

R_1 = Reflectancia en la superficie frontal

R_2 = Reflectancia en la superficie posterior

t = Espesor de la muestra

α = Coeficiente de absorción

Si la reflectancia en las superficies frontal y posterior son iguales, entonces la ecuación 4.15 toma la forma [16]:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha t} \quad \text{Ec'n4.16}$$

Por lo tanto, utilizando los valores de transmitancia y reflectancia para una muestra se puede determinar el coeficiente de absorción del material.

Conclusiones del capítulo

En este capítulo se presentaron algunas técnicas de depósito de películas delgadas; entre las técnicas por métodos químicos destaca la técnica de baño químico debido a que es sencilla, de bajo costo y escalable en áreas mayores. Entre las técnicas por métodos físicos destaca el calentamiento por resistencia debido a que se tiene buen control de los espesores, además de la alta pureza de las películas depositadas. Ambas técnicas fueron utilizadas para la preparación de películas delgadas en este trabajo de investigación. También se presentaron las técnicas de caracterización utilizadas para determinar las propiedades y características de las muestras preparadas en este proyecto. En el siguiente capítulo se presenta la síntesis y caracterización de películas delgadas del material absorbedor $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

Referencias

- 1.- Donald M. Mattox, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, First edition, Noyes publications, 1998, pp. 29 – 34.
- 2.- Hugh O. Pierson, Handbook of chemical vapor deposition (CVD), Second edition, Noyes publications, 1999, pp. 25 – 30.
- 3.- Pramod S. Patil, Versatility of chemical spray pyrolysis technique, Materials Chemistry and Physics 59 (1999), 185 – 198.
- 4.- Steven M. George, Atomic Layer Deposition: An Overview, Chem. Rev. 110 (2010), 111–131.
- 5.- Gary Hodes, Chemical solution deposition of semiconductors, First edition, Marcel Dekker Inc, 2002, pp. 12 – 41.
- 6.- William D. Callister Jr, Fundamentals of Materials Science and Engineering, Fifth edition, John Wiley & Sons, 2001, pp. S-6, 366 - 376.
- 7.- . M. Birkholz, Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, First Edition. Weimheim, 2006, pp. 75-80, 120-126.
- 8.- An Introduction to electron microscopy, FEI company.
- 9.- W. Richard Bowen, Atomic force microscopy in process engineering, First edition, Butterworth Heinemann, 2009, pp. 2 – 20.
- 10.- C.S. Fadley, X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 178–179 (2010), 2 – 32.
- 11.- Measuring the Resistivity and Determining the Conductivity Type of Semiconductor Materials Using a Four-Point Collinear Probe and the Model 6221 DC and AC Current Source, Keithley Application Note Series.
- 12.- Safa Kasap, Hall effect in Semiconductors, 2001, An e-Booklet.
- 13.- Antonio Luque, Steven Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, First edition, John Wiley & Sons, Inc (2003), pp. 61 – 70.

14.- Mark Fox, Optical properties of solids, First edition, Oxford University Press (2001), pp. 1 – 4.

Preparación y caracterización de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

5. Introducción

Las películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ fueron preparadas a partir del calentamiento de multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 / Ag/Se , en donde el Sb_2S_3 y el Se fueron depositados utilizando la técnica de depósito por baño químico, mientras que la plata (Ag) se depositó mediante calentamiento por resistencia. El $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ es un material cuyas propiedades ópticas y eléctricas pueden modificarse mediante la variación en la composición "x", por lo tanto, sus propiedades pueden optimizarse para aplicaciones fotovoltaicas. El $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ es una aleación de la fase AgSbSe_2 , que cristaliza en una estructura tipo NaCl , presenta una transición óptica indirecta con un valor de brecha de energía ~ 1 eV, tiene un coeficiente de absorción de 10^4 cm^{-1} y presenta una conductividad del orden de $10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$ [1]. La motivación de utilizar el $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ surge a partir del caso de éxito de las películas delgadas de CIS que presentan una brecha de energía de 1.02 eV la cual puede ser modificada y optimizada a un valor de 1.4 eV mediante la adición de galio; aunado a que las celdas solares basadas en CIGS son las que presentan la mayor eficiencia entre las celdas solares de película delgada con un valor $\sim 20\%$ [2].

5.1. Trabajo experimental

5.1.1. Preparación de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

La metodología utilizada para la preparación de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ fue por multi-etapas. Esta metodología consiste en apilar los materiales precursores (en forma de película delgada) y aplicarles un tratamiento térmico para la formación del compuesto deseado. Esta metodología ha sido ampliamente utilizada para la preparación de películas delgadas; como el trabajo reportado por Seong-Un Park et al. [2], en el que se describe la preparación de películas delgadas de CIGS mediante el apilamiento de multicapas precursoras de CuGa/In y In/(CuGa+In) y su posterior selenización; demostrando que las propiedades ópticas y eléctricas dependen de la secuencia de apilamiento de los materiales precursores. Una de las ventajas de esta metodología es el buen control de la estequiometría de las películas delgadas formadas, además de que los precursores pueden ser depositados por técnicas de bajo costo como lo son la electrodeposición y el baño químico, entre otros [3].

En este proyecto de investigación, las películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ fueron preparadas mediante el calentamiento de multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 /Ag/Se y vidrio/ Sb_2S_3 /Ag/Se/Ag/Se, donde el Sb_2S_3 y el Se fueron depositados mediante la técnica de baño químico y la Ag mediante evaporación térmica; el tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno de vacío.

El primer paso para el depósito de las películas delgadas por medio de la técnica de baño químico es la limpieza de los sustratos. Los sustratos utilizados fueron de la marca Corning, con

dimensiones de 72 x 25 x 1.1 mm. La limpieza se llevó a cabo utilizando detergente neutro (Jalmek), posteriormente los sustratos fueron enjuagados con agua corriente, seguido por el enjuague con agua destilada, y finalmente fueron secados utilizando una corriente de aire caliente.

La metodología para la preparación de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ a partir del calentamiento de multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 / Ag/Se y vidrio/ Sb_2S_3 / $\text{Ag}/\text{Se}/\text{Ag}/\text{Se}$ se llevó a cabo de la siguiente forma:

- Primera etapa: Se depositaron películas delgadas precursoras de Sb_2S_3 mediante la técnica de baño químico.
- Segunda etapa: Se depositaron películas delgadas de Ag sobre las películas de vidrio/ Sb_2S_3 previamente depositadas, para ello se utilizó la técnica de calentamiento por resistencia.
- Tercera etapa: En esta etapa se depositaron películas delgadas de Se sobre las multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 / Ag utilizando la técnica de baño químico.
- Cuarta etapa: En esta última etapa se aplicaron diferentes tratamientos térmicos a las multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 / Ag/Se para la formación del compuesto $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

En el caso de multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 / $\text{Ag}/\text{Se}/\text{Ag}/\text{Se}$ se agregaron 2 etapas: una de Ag y otra de Se antes de aplicar el tratamiento térmico.

Preparación de películas delgadas de Sb_2S_3 : Se pesaron 0.650 g de SbCl_3 los cuales fueron disueltos en 2.5 ml de acetona utilizando un vaso de precipitado de 100 ml; posteriormente se

agregaron 25 ml de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 1M, seguido por 72.5 ml de agua destilada [1]. Los sustratos de vidrio previamente limpiados fueron colocados horizontalmente en un recipiente de vidrio (figura 5.1) y la solución mencionada previamente, fue agregada a éste. El recipiente fue colocado en un baño de recirculación, a una temperatura controlada de 40 °C por 1 h, con lo cual se obtiene un espesor aproximado de 300 nm. Se obtuvieron muestras con 2 y 3 depósitos. La química de la reacción del Sb_2S_3 por la técnica de baño químico comienza con la formación de tiosulfato de antimonio ($\text{Sb}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$) el cual se obtiene a partir de la reacción del SbCl_3 y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, el cual posteriormente se hidroliza para formar el Sb_2S_3 [4]. Los iones Sb^{+3} y S^{-2} son producidos a partir de la descomposición del complejo intermediario del tiosulfato de antimonio. La reacción química para la formación de Sb_2S_3 es [4]:

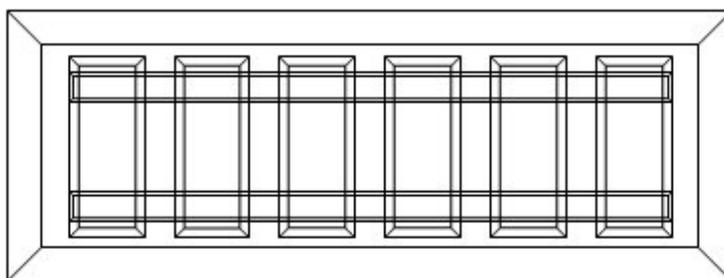
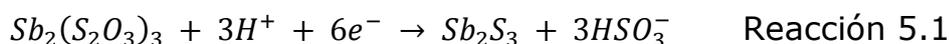


Figura 5.1. Arreglo de sustratos en el recipiente de vidrio.

Películas delgadas de Ag: Se evaporó alambre de plata, con una pureza de 99.999%, en alto vacío (2.5×10^{-5} torr). Se variaron los espesores de plata depositada en 70 y 100 nm. El espesor de plata fue medido utilizando un monitor de espesor de cristal de cuarzo el cual está incorporado en la evaporadora térmica.

Películas delgadas de Se: Se midieron 5 ml de una solución 0.1M de Na_2SeSO_3 a la cual se le agregaron 2.2 ml de ácido acético al 50% en volumen y posteriormente se añadieron 75 ml de agua destilada, la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente en un vaso de precipitado de 100 ml [1]. Los sustratos se colocaron de forma vertical y el tiempo de depósito varió de 5 minutos hasta 8 horas. En algunas muestras, se realizaron inmersiones múltiples a diferentes tiempos hasta completar el tiempo de depósito deseado.

Se aplicaron diferentes tratamientos térmicos y postratamientos a las multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 /Ag/Se y vidrio/ Sb_2S_3 /Ag/Se/Ag/Se, los cuales se enuncian a continuación:

- 300 °C por 2 horas y 3 horas en atmósfera de vacío (4×10^{-3} torr).
- 350 °C por 20 minutos y 1 hora en atmósferas de vacío (4×10^{-3} torr) y Ar (3×10^{-1} torr).
- 375 °C por 15 minutos en atmósfera de vacío (4×10^{-3} torr).
- Postratamiento a 325 °C por 2 horas en atmósfera de Ar (3×10^{-1} torr).

Los tratamientos térmicos fueron escogidos a partir de los trabajos realizados por Bindu et al. en 2005 y 2006 [5-6].

5.1.2. Caracterización de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en el rango de escaneo de 10° a 70° , utilizando 3 difractómetros:

1. Bruker D Advance, utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).
2. PANalytical (Empyrean), utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$).
3. Rigaku D-Max, utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

Los estudios morfológicos fueron hechos mediante el uso del Microscopio Electrónico de Barrido (FEI Nova NanoSem 200) y un Microscopio de Fuerza Atómica (NT-MDT), el análisis elemental se llevó a cabo usando el detector EDS incorporado al SEM. Los espesores de las películas fueron medidos utilizando un Microscopio Confocal (LSM 700). El análisis superficial y el perfil de concentración fueron obtenidos utilizando Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X, (Thermo Scientific K-alpha), XPS. La transmitancia y reflectancia especular de las películas fueron medidas utilizando dos espectrofotómetros: 1) Shimadzu 3100 PC en el rango de 250 – 2500 nm, 2) Shimadzu UV 1800 en el rango de 300 – 1100 nm. Las mediciones eléctricas fueron realizadas usando un pico-amperímetro con fuente de voltaje, Keithley 6487. Los contactos óhmicos, para la medición de la conductividad, fueron formados utilizando pintura de carbón; en este caso se pintaron 2 electrodos planos de 3 mm de longitud y 3 mm de separación. En el caso de las mediciones de fotoconductividad la fuente de iluminación fue una lámpara de halógeno de tungsteno con una intensidad de 870 W/m^2 .

5.2. Resultados y discusión

5.2.1. Análisis estructural

El análisis estructural se llevó a cabo utilizando la técnica de difracción de rayos X. La identificación de las fases se realizó

mediante la comparación de los difractogramas con los estándares (PDF); se comparó la posición 2θ de los picos así como la relación de intensidades. El valor de x , el tamaño de grano y microdeformación fueron calculados a partir del análisis del pico más intenso de XRD. Se estudió el efecto del tratamiento térmico en la formación de las películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

Películas delgadas con 2 depósitos de Sb_2S_3 y 70 nm de Ag en común.

Tratamiento Térmico a 300 °C por 2 y 3 h en vacío.

Se prepararon 3 muestras a las cuales se les aplicó el tratamiento térmico por 2 h. Estas muestras consisten en vidrio/ Sb_2S_3 , vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ y vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$, sus difractogramas se presentan en la figura 5.2. El tiempo de depósito de selenio fue de 30 min. Se analizaron las muestras de vidrio/ Sb_2S_3 y vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ para identificar los picos y las fases correspondientes de estas capas precursoras.

En la figura 5.2a se presenta el difractograma para la muestra de vidrio/ Sb_2S_3 . En el difractograma se observa una región amorfa entre ángulos 2θ de 10 y 35 °, lo cual es atribuido al sustrato de vidrio sobre el cual fue depositada la película delgada. Además, se observan picos bien definidos para ángulos 2θ (°) de: 15.70, 17.60, 22.35, 25.05, 25.73, 29.29, 32.60, 33.44, 35.65, 43.08, 47.30 y 54.60, los cuales fueron comparados con los patrones estándar del Sb_2S_3 y Sb_2O_3 , hallándose concordancia con el Sb_2S_3 (pdf#42-1393). Los picos observados corresponden a los planos cristalográficos: (200), (120), (220), (310), (111), (211), (140), (301), (420), (250), (002), y (630), respectivamente. Se observa que las películas delgadas de Sb_2S_3 son policristalinas y

presentan baja cristalinidad que puede atribuirse a la baja temperatura de síntesis. No se observa la presencia de fases residuales como el Sb_2O_3 , cuya probabilidad de formación es muy baja debido a que el tratamiento se lleva a cabo en vacío (10^{-3} torr).

En la figura 5.2b se muestra el difractograma para las multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 /Ag. Se observan reflexiones para ángulos 2θ (°) de: 27.82, 28.83, 31.03, 32.30, 32.94, 39.49, 45.51 y 54.85, los cuales fueron comparados con los patrones de las fases AgSbS_2 y Ag_3SbS_3 , encontrándose concordancia con la fase Ag_3SbS_3 (pdf#25-1187). Estos picos corresponden a los planos: (041), (-102), (-122), (-202), (-212), (042), (080) y (043), respectivamente. Además se observa la presencia de la fase residual de Sb_2S_3 (pdf#42-1393). La preparación de películas delgadas CIGS a partir del calentamiento de multicapas de In, Ga, Cu y Se ha sido reportada por E. R. Baek et al. en 2011 [7]. En este reporte el selenio reacciona con el Cu, In y Ga para formar las fases binarias de CuSe , In_2Se_3 y GaSe a bajas temperaturas, conforme se incrementa la temperatura se forma la fase ternaria de CuInSe_2 y comienza la formación de la fase cuaternaria de $\text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$ debido a la reacción entre las fases binarias con el selenio. Por lo tanto, la formación de la fase Ag_3SbS_3 puede llevarse a cabo mediante la interdifusión y reacción de los elementos Ag, Sb y S entre las películas delgadas de Sb_2S_3 y Ag. Las películas delgadas de Ag_3SbS_3 obtenidas son policristalinas y la baja cristalinidad que presentan puede deberse a la baja temperatura de síntesis.

Finalmente, en la figura 5.2c se presenta el difractograma para las multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 /Ag/Se. Aquí se observan reflexiones para ángulos 2θ (°) de: 27.68 y 13.54, correspondientes

a los planos (400) y (002), respectivamente, los cuales concuerdan con la fase monoclinica del AgSb(S,Se)_2 con pdf#46-1355. Además, se observan picos para ángulos 2θ (°) de: 22.24, 25.02, 32.30, 34.43, 45.46, 48.22 y 54.63, éstos corresponden a los planos cristalográficos: (220), (310), (221), (311), (440), (060) y (630), respectivamente, y concuerdan con el Sb_2S_3 pdf#42-1393. La formación de las películas delgadas policristalinas de AgSb(S,Se)_2 sugiere la reacción entre las capas de Sb_2S_3 y Ag_2Se , la cual se lleva a cabo mediante la interdifusión de los elementos entre ambas capas. El Ag_2Se se forma mediante la reacción entre la Ag y el Se durante el baño químico de selenio; como se demostrará posteriormente.

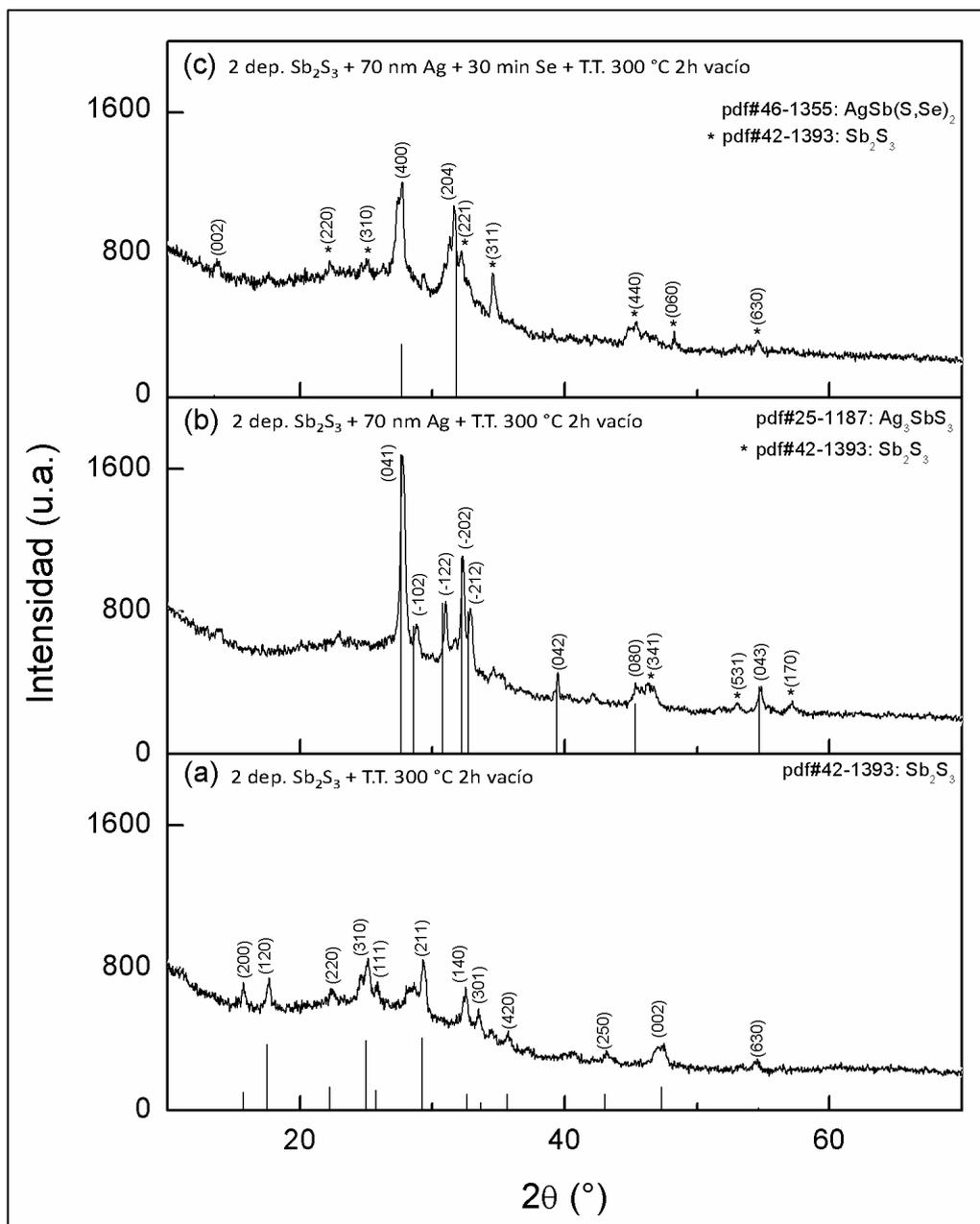


Figura 5.2. Patrones de difracción para las muestras de vidrio/ Sb_2S_3 , vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ y vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$ con 2 h de T.T. a 300 °C en vacío.

Para estudiar el efecto del tiempo del tratamiento térmico en la formación del $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, se prepararon muestras en las cuales el tiempo del tratamiento térmico fue de 3 h a la misma temperatura de 300 °C. Los difractogramas de éstas muestras se presentan en la figura 5.3.

El patrón de difracción para el vidrio/Sb₂S₃ a 300 °C por 3 h se presenta en la figura 5.3a. Se observa la formación de la fase Sb₂S₃, la cual es la misma que fue obtenida aplicando el tratamiento térmico por 2 h.

En la figura 5.3b se presenta el difractograma para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag. Aquí se observan reflexiones para ángulos 2θ (°) de: 27.70, 28.68, 30.87, 32.22, 32.75, 39.55, 45.61 y 54.73, los cuales corresponden a los planos: (041), (-102), (-122), (-202), (-212), (042), (080) y (043), respectivamente, y concuerdan con la fase monoclinica Ag₃SbS₃ con pdf#25-1187. Al igual que las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag con 2 h de tratamiento térmico, la formación de la fase policristalina de Ag₃SbS₃ sugiere la reacción entre las capas de Sb₂S₃ y Ag, la cual se lleva a cabo mediante la interdifusión de los elementos entre ambas capas.

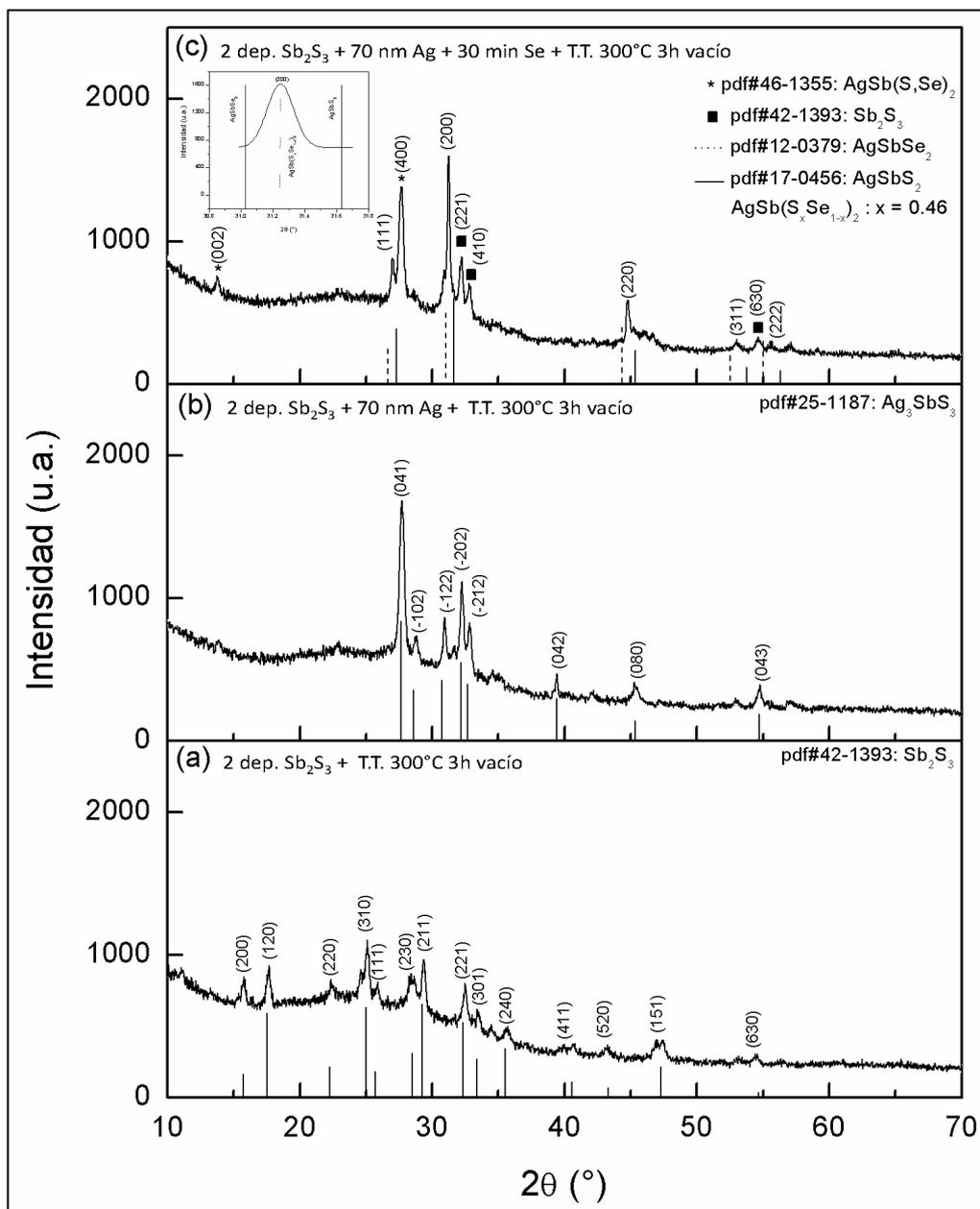


Figura 5.3. Patrones de difracción para las muestras de vidrio/ Sb_2S_3 , vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ y vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$ con 3 h de T.T. a 300 °C en vacío.

Finalmente, en la figura 5.3c se presenta el difractograma para multicapas de vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$. Se observan reflexiones para ángulos 2θ (°) de: 27.02, 31.23, 44.77, 53.02 y 55.66, comparándolos con el patrón estándar de la fase cúbica AgSbSe_2 (pdf#12-0379) se puede observar un corrimiento hacia ángulos 2θ mayores, además si lo comparamos con el patrón estándar de la

fase cúbica AgSbS_2 (pdf#17-0456) observamos un corrimiento hacia ángulos 2θ menores, lo anterior sugiere la formación de una solución sólida tipo $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ entre las fases cúbicas AgSbSe_2 y AgSbS_2 . El valor de x fue obtenido utilizando la Ley de Vegard [3], la cual establece que en una aleación, la constante de red es aproximadamente igual a la composición en peso de las constantes de red de los materiales puros. En este caso, $a_{\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2} = (x)a_{\text{AgSbS}_2} + (1 - x)a_{\text{AgSbSe}_2}$, obteniendo un valor de x de 0.46. Además de la solución sólida formada, se observa la formación de la fase secundaria de $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ (pdf#46-1355), además de trazas de Sb_2S_3 (pdf#42-1393). La formación de las fases $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ y $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ sugiere la reacción entre las capas de Sb_2S_3 y Ag_2Se , lo cual se lleva a cabo mediante la interdifusión de los elementos entre ambas capas. Se calculó el tamaño de cristal y la micro-deformación utilizando la relación de Hall-Williamson presentada en el capítulo 4, donde $\frac{\beta_c \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \varepsilon \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$, con β representando el ancho del pico a la mitad del pico más intenso; obteniendo un tamaño de cristal de 47 nm y una micro-deformación de 7.68×10^{-4} para la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. La baja cristalinidad de esta muestra puede atribuirse a la presencia de cristales finos, los cuales tiene como resultado el ensanchamiento de los picos.

Comparando las multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 / Ag/Se con 2 h y 3 h de tratamiento térmico a 300 °C, se observa que a mayor tiempo de tratamiento térmico se favorece la formación de la fase rica en selenio de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, debido a que los elementos de las capas de Sb_2S_3 y Ag_2Se tienen más tiempo para difundir y reaccionar entre sí.

Debido a que se obtuvieron fases secundarias en la formación de las películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ se procedió a modificar el tratamiento térmico; además se presenta el efecto del tiempo de depósito de selenio en la formación de las películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

Tratamiento Térmico a 350 °C por 1 h en vacío.

Para distinguir el efecto de la difusión y reacción de Ag con el Sb_2S_3 , se prepararon muestras sin selenio, las cuales consisten en vidrio/ Sb_2S_3 , precursor vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ y vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}$. Las fases obtenidas a partir del calentamiento de estas multicapas servirán de referencia para identificar su posible presencia en las multicapas de vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$ con T.T. a 350 °C por 1 h, las cuales se estudiarán más adelante. Los difractogramas se presentan en la figura 5.4., en donde se incluyen las condiciones de preparación de estas muestras.

En la figura 5.4a se presenta el difractograma para vidrio/ Sb_2S_3 en el cual se observa la formación de la fase Sb_2S_3 (pdf#42-1393). En el caso de las películas precursoras (sin tratamiento térmico) de vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ (figura 5.4b) se observan picos para ángulos 2θ (°) de 38.15, 44.32 y 64.45, los cuales corresponden a los planos (111), (200) y (220), respectivamente; se observa concordancia de estos picos con la fase cúbica de la plata, Ag (pdf#04-0783). No se observan picos de Sb_2S_3 indicando que este es amorfo, lo cual concuerda con lo reportado en literatura [4].

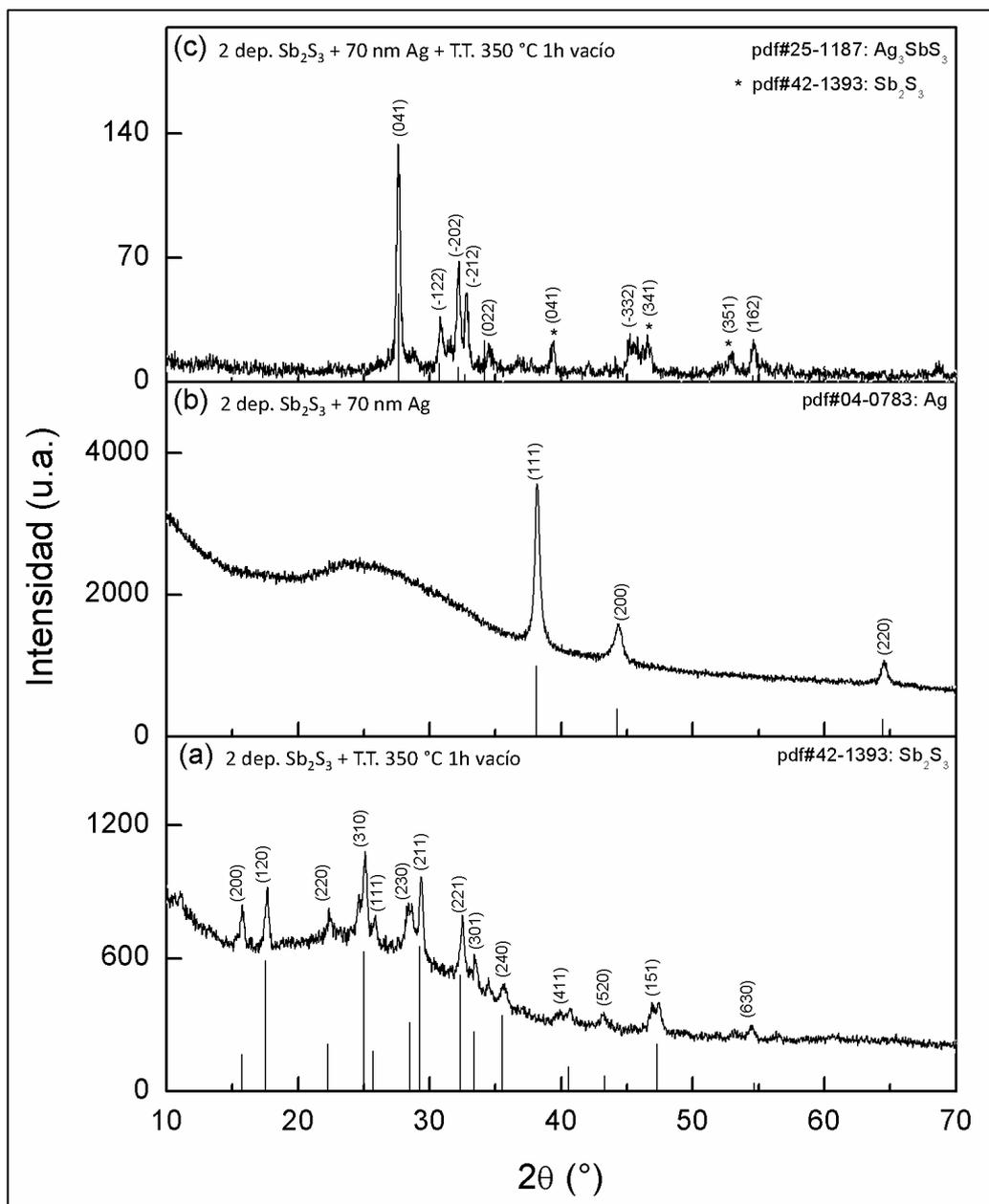


Figura 5.4. Patrones de difracción para las multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 , vidrio/ Sb_2S_3 /Ag con T.T. 350 $^\circ\text{C}$ por 1 h en vacío. Se incluye el precursor vidrio/ Sb_2S_3 /Ag.

El cambio en la fase debido a la reacción entre la Ag y el Sb_2S_3 se presenta en la figura 5.4c, en el difractograma para multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 /Ag; se observan reflexiones de los planos cristalográficos (041), (-122), (-202), (-212), (022), (-332) y (162), los cuales corresponden a la fase monoclinica del Ag_3SbS_3

(pdf#25-1187), además se observa la presencia de trazas de Sb_2S_3 .

Comparando estos resultados con los obtenidos a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h, se observa la formación de las mismas fases; Sb_2S_3 para el caso de vidrio/ Sb_2S_3 y Ag_3SbS_3 para el caso de multicapas de vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}$.

Para estudiar el efecto del tiempo de depósito de selenio en la formación de la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ se prepararon multicapas de vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$, en donde los espesores del Sb_2S_3 y Ag se mantuvieron constantes y sólo se modificó el tiempo de depósito de selenio, éste varió de la siguiente forma: 5 min, 30 min, 1 h, 2 h y 3 h.

El primer juego de muestras consiste de multicapas de vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$ con 5 y 30 min de tiempo de depósito de selenio, aquí también se incluye el precursor de la muestra con 30 min de Se. Los difractogramas para estas muestras se presentan en la figura 5.5. En la figura 5.5a se presenta el difractograma de la muestra precursora (sin tratamiento térmico) con 30 min de tiempo de depósito de Se en donde se observan picos para ángulos 2θ ($^\circ$) de 22.91, 26.73, 30.92, 32.71, 33.52, 34.72, 36.99, 40.24, 42.65, 43.44, 45.27, 46.75 y 48.37, los cuales corresponden a los planos cristalográficos (002), (111), (102), (120), (112), (121), (013), (122), (113), (201), (211), (004) y (123), respectivamente, y concuerdan con la fase ortorrómbica del Ag_2Se con carta pdf#24-1041. Los resultados obtenidos indican que durante el baño químico de Se, éste reacciona con la Ag para dar lugar a la formación del Ag_2Se policristalino.

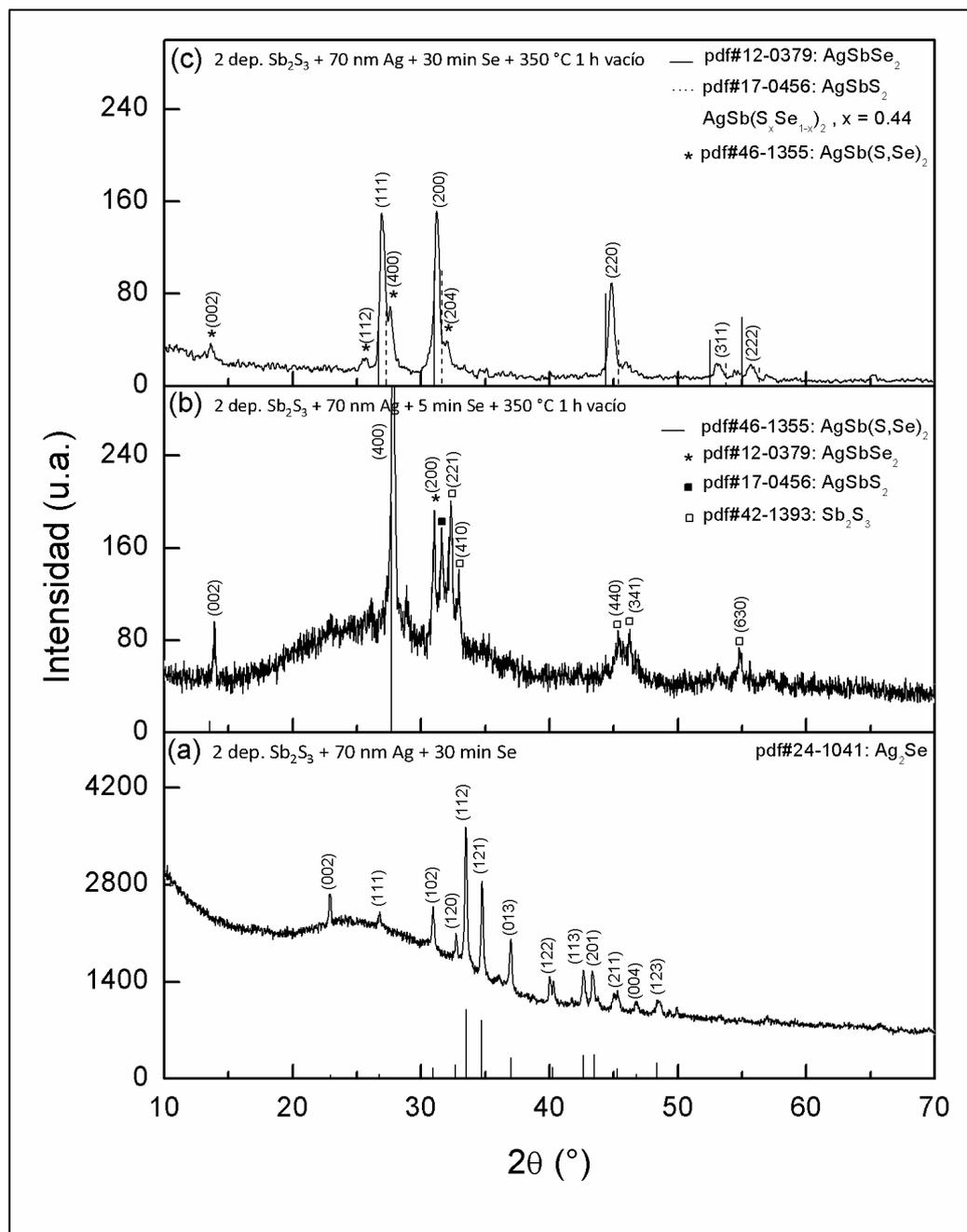


Figura 5.5. Patrones de difracción para las multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 /Ag/Se con 5 min y 30 min de tiempo de depósito de Se con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío. Se incluye el precursor con 30 min de tiempo de depósito de Se.

En la figura 5.5b se presenta el difractograma para la muestra con 5 min de tiempo de depósito de selenio. Se observa que la fase mayoritaria corresponde a $\text{AgSb}(\text{S,Se})_2$ (pdf#46-1355). Además, se observan 2 picos de baja intensidad para ángulos 2θ de

31.03 y 31.62, los cuales corresponden al plano cristalográfico (200) de las fases AgSbSe_2 (pdf#12-1379) y AgSbS_2 (pdf#17-0456), respectivamente. Es probable que estén presentes otros picos para las fases AgSbSe_2 y AgSbS_2 , sin embargo estos son de menor intensidad comparados con el pico principal. Además, se observa la presencia de trazas de Sb_2S_3 .

El difractograma para la muestra con 30 min de tiempo de depósito de selenio se presenta en la figura 5.5c. Se observan reflexiones de los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222), los cuales corresponden a la fase policristalina de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con $x = 0.44$, en donde el valor de "x" fue calculado utilizando la ley de Vegard. También se observan trazas de la fase $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ (pdf#46-1355).

La evolución estructural de las fases puede explicarse de la siguiente manera: la Ag en la muestra precursora (sin T.T.) de vidrio/Ag reacciona con el selenio durante el baño químico del mismo, dando lugar a la formación de vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$; cuando se aplica el T.T. a 350 °C por 1 h se lleva a cabo una reacción asistida por la difusión, teniendo como resultado la formación de las fases cuaternarias $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ y $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, las cuales dependen del contenido de selenio presente en la muestra. A mayor contenido de selenio, se favorece la formación de la fase rica en selenio de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

Se prepararon otras muestras en las cuales los tiempos de depósito de selenio fueron de 1, 2 y 3 h. Los difractogramas de estas muestras se presentan en la figura 5.6. En los difractogramas de las 3 muestras se observa que los picos más intensos (fase principal) corresponden a la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, para la cual x toma valores de 0.45, 0.42 y 0.71, respectivamente. Los valores

de x fueron calculados utilizando la ley de Vegard. Se observa que x disminuye de 0.45 a 0.42 cuando aumenta el tiempo de depósito de selenio de 1 a 2 h, esto se observa en el acercamiento del plano (200) en la figura 5.6b, en donde el pico de la muestra con 2 h de tiempo de depósito de selenio está más recorrido hacia la fase AgSbSe_2 que el pico de la muestra con 1 h de tiempo de depósito de selenio. Utilizando los valores de EDS se calculó el valor de x para las muestras con 1 y 2 h de tiempo de depósito de selenio, obteniéndose valores de 0.57 y 0.56, respectivamente. Comparando los valores de x calculados por EDS y XRD se observa que son diferentes, ésta diferencia entre ellos puede ser atribuida a que la técnica de EDS es semi-cuantitativa. En el caso de la muestra con 3 h de tiempo de depósito de selenio se observa un incremento en el valor de x (corrimiento hacia la fase AgSbS_2), el cual es indicativo de una disminución del contenido de selenio en la solución sólida $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$; esta disminución puede deberse a la presencia de la fase secundaria $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$, en la cual una parte del selenio contribuye a la formación de la misma. Otra posibilidad, es que el tiempo de depósito de selenio para la formación del Ag_2Se llegue a su límite, después del cual el espesor del mismo disminuye.

Los tamaños de cristal calculados para la fase mayoritaria $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ son 19, 19 y 29 nm, para $x = 0.45$, 0.42 y 0.71, respectivamente. Se observa que en las muestras con valores de x similares de 0.42 y 0.45 los tamaños de grano son iguales, sin embargo para el caso de $x = 0.71$ el tamaño de grano aumenta; este aumento puede atribuirse al cambio en la composición de esta fase.

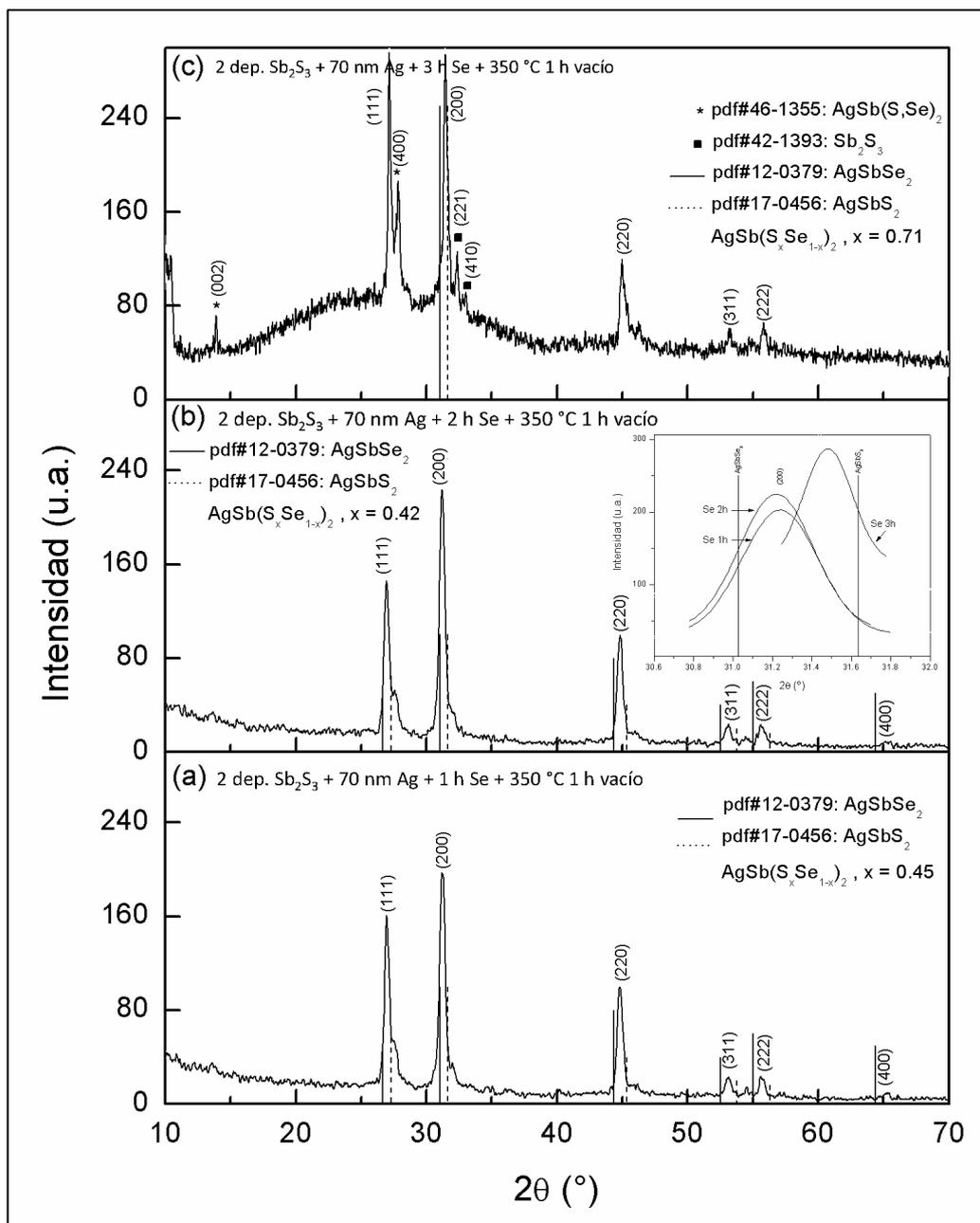


Figura 5.6. Patrones de difracción para las multicapas vidrio/ Sb_2S_3 /Ag/Se, con 1, 2 y 3 h de tiempo de depósito de Se a las cuales se les aplicó un T.T. a 350 °C por 1 h en vacío.

Películas delgadas con 3 depósitos de Sb_2S_3 y 100 nm de Ag en común.

Tratamiento Térmico a 350 °C por 20 min en vacío y postratamiento a 325 °C por 2 h en Ar.

Para estudiar el efecto del postratamiento térmico y del tiempo de depósito de selenio en la formación de las películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, se prepararon multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 /Ag/Se en las cuales el tiempo de depósito de selenio varió en 3 y 4 h, y a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico a 350 °C por 20 min en vacío. Después de ser caracterizadas estas muestras se procedió a aplicar un postratamiento térmico a 325 °C por 2 h en Ar.

En la figura 5.7 se presentan las muestras preparadas con 3 h de tiempo de depósito de selenio (2 + 1 h), a) corresponde a multicapas precursoras, b) a multicapas con tratamiento térmico y c) a multicapas con tratamiento térmico y postratamiento térmico. La cantidad de depósitos de Sb_2S_3 y el espesor de Ag se incluyen en la misma figura.

Analizando las multicapas precursoras (sin T.T.) se observa la formación de la fase Ag_2Se (pdf#24-1041).

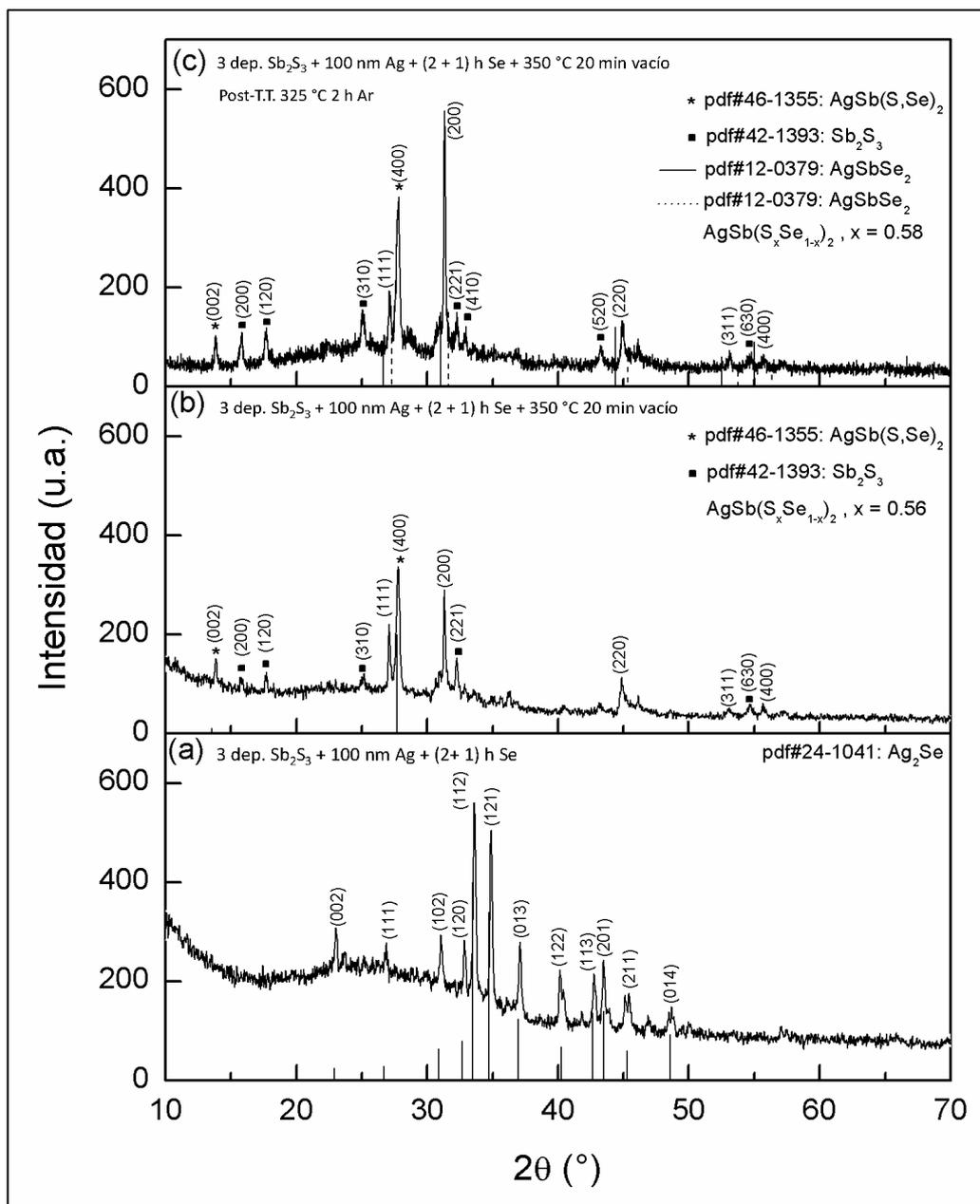


Figura 5.7. Patrones de difracción para las muestras con 3 h de tiempo de depósito de Se, con y sin postratamiento térmico.

En la muestra con 3 h de tiempo de depósito de selenio y tratamiento térmico se observa la formación de la fase $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ como mayoritaria, $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con $x = 0.56$ como fase secundaria y trazas de Sb_2S_3 . El valor de x fue determinado utilizando la ley de Vegard. El efecto del postratamiento térmico se presenta en 5.7c, aquí se observa que la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con $x = 0.58$ ahora representa la fase mayoritaria, $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ ahora es

la fase secundaria; lo anterior sugiere que la formación de la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ se lleva a cabo a expensas de la fase $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$. La diferencia en el valor de x puede deberse a la posible sublimación de selenio durante el postratamiento térmico. El postratamiento térmico induce la difusión de las especies dando paso a la formación de la fase rica en selenio de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Lo anterior se observa analizando el pico con el plano (200) de la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, el cual aumenta cuando se aplica el postratamiento térmico, en relación con el pico con el plano (400) de la fase $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$.

Las muestras con 4 h (2 + 2h) de selenio se presentan en la figura 5.8. Comparando estos difractogramas con los obtenidos para las muestras con 3 h de tiempo de depósito de selenio se observa que se encuentran presentes las mismas fases; además, también se observa la tendencia a incrementar la cantidad de la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ cuando se aplica el postratamiento. El valor de x antes y después del postratamiento es de 0.56 y 0.53, respectivamente; estos valores fueron calculados utilizando la ley de Vegard. El efecto del postratamiento es el mismo que en las muestras con 3 h de tiempo de depósito de selenio; favorecer la formación de la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ mediante la interdifusión y reacción de los elementos.

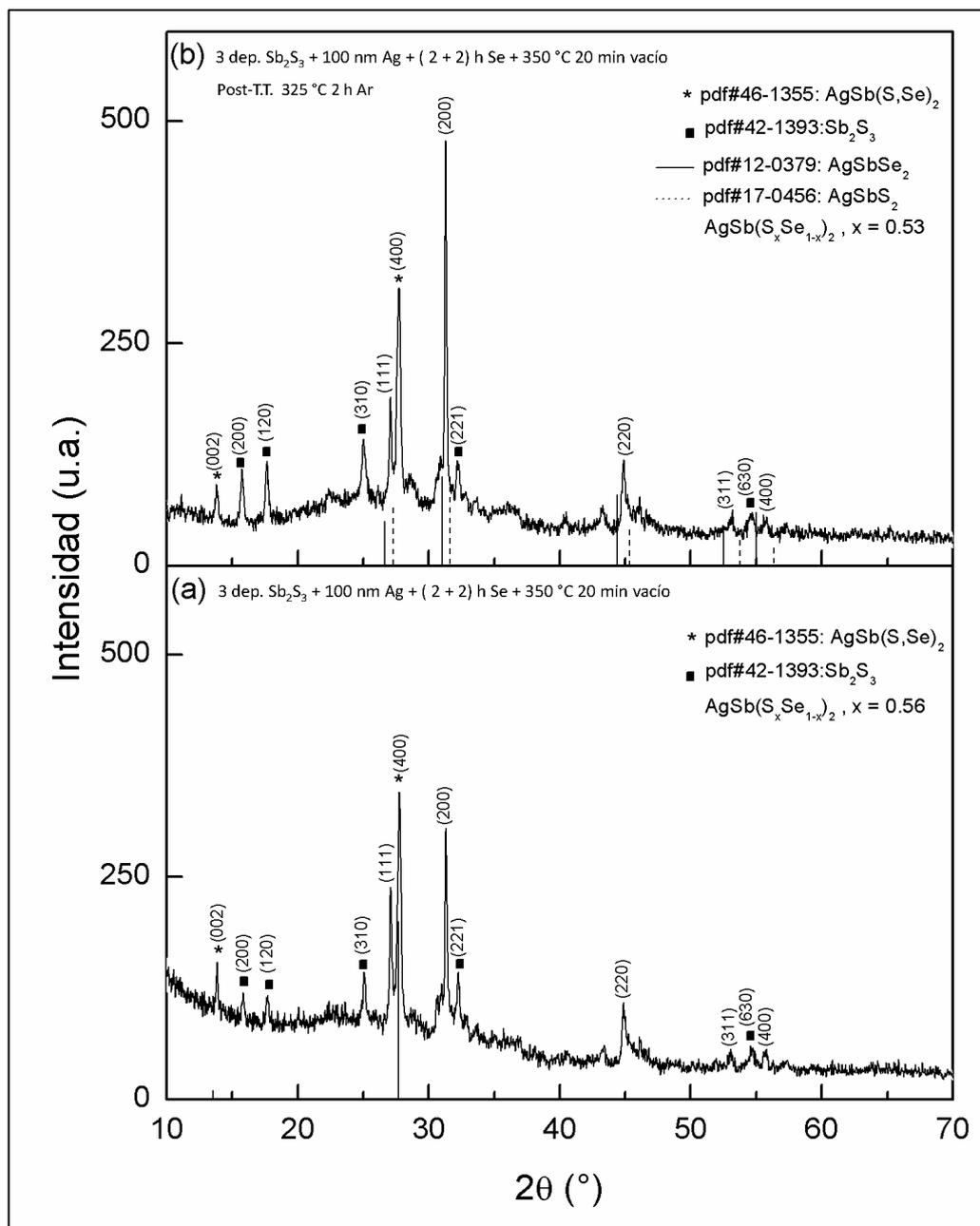


Figura 5.8. Patrones de difracción para las muestras con 4 h de tiempo de depósito de Se, con y sin postratamiento térmico.

Tratamiento Térmico a 350 °C por 1 h en Ar.

En esta sección se estudia el efecto del apilamiento de las películas delgadas precursoras, tratamiento térmico y tiempo de depósito de selenio en la formación de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Se cambió la configuración del apilamiento de las multicapas con la finalidad de incrementar el espesor del Ag_2Se . El

apilamiento de las multicapas consistió en vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se/Ag/Se y los tiempos de depósito de selenio fueron de 3 y 5 h. Los difractogramas para estas muestras se presentan en la figura 5.9; en ésta figura también se incluyen las condiciones de preparación de las muestras así como las multicapas del precursor con 5 h de selenio.

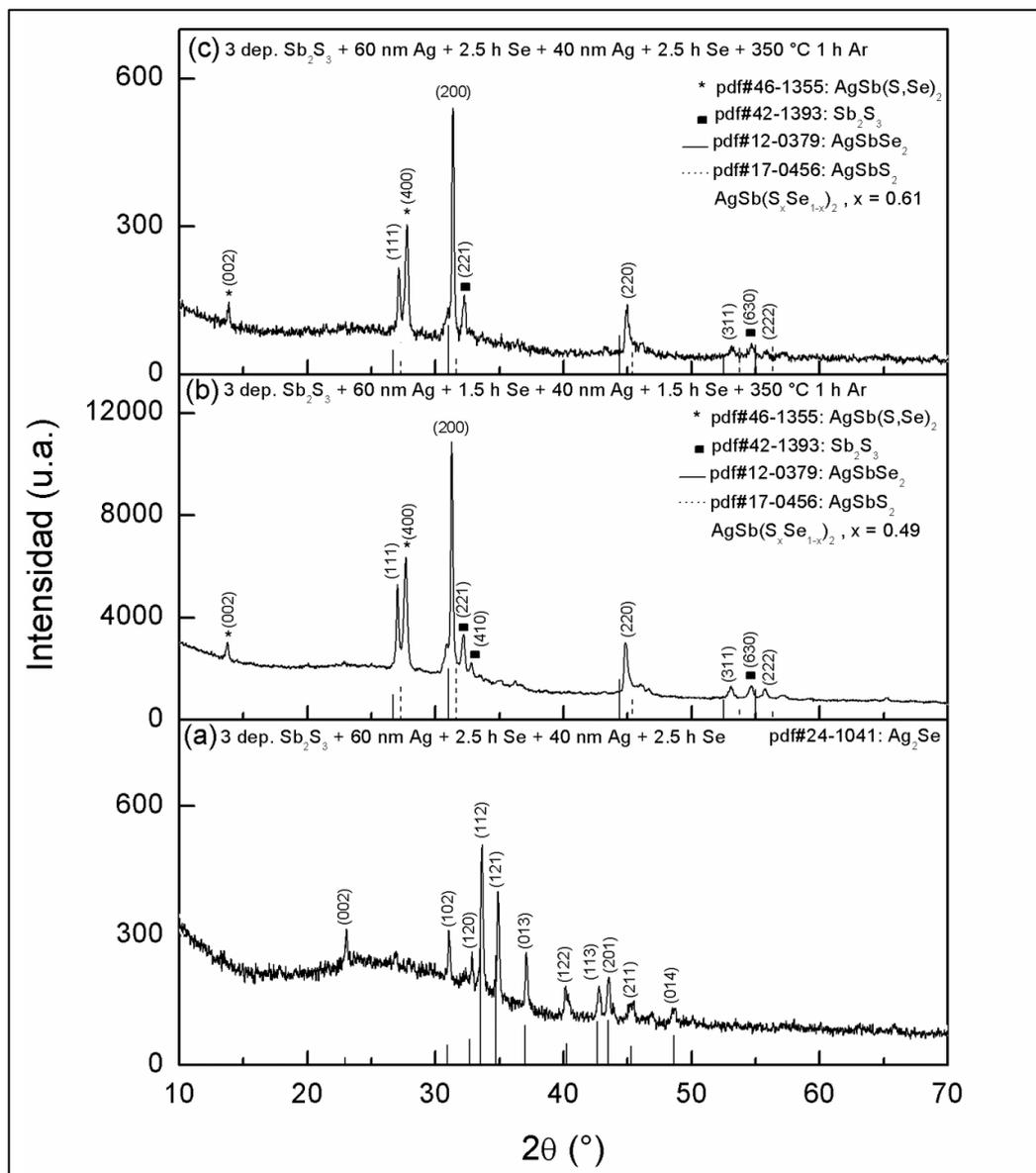


Figura 5.9. Patrones de difracción para las multicapas vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se/Ag/Se con 3 y 5 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 $^\circ$ C por 1 h en Ar. Se incluye el precursor con 5 h de tiempo de depósito de Se.

En el difractograma de las multicapas precursoras con 5 h de tiempo de depósito de selenio se observa la formación de la fase Ag_2Se (pdf#24-1041). En el caso de las multicapas con 3 y 5 h de tiempo de depósito de selenio se observa que los picos más intensos corresponden a la fase mayoritaria $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con valores de x de 0.49 y 0.61 (calculados utilizando la ley de Vegard), para 3 y 5 h respectivamente; además se observa la presencia de la fase secundaria $\text{AgSb}(\text{S,Se})_2$ y trazas de Sb_2S_3 . Comparando las muestras con 3 y 5 h de tiempo de depósito de selenio observamos que el valor de x aumenta cuando aumenta el tiempo de depósito del baño de Se, indicando que la cantidad de Se en la solución sólida disminuye. Comparando la relación de intensidades entre el pico más intenso de la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ y el pico más intenso de la fase $\text{AgSb}(\text{S,Se})_2$ para ambas muestras se obtiene el mismo valor de 1.7, por lo que las fases se encuentran en proporciones similares en ambas muestras. Por lo tanto, la diferencia en el valor de x es debida a que la cantidad de Se en la muestra de 5 h es menor que en la muestra de 3 h. Como se mostrará en la sección de morfología, utilizando los resultados de EDS se determinó la relación S/Se 0.97 y 2.03, para las muestras con 3 y 5 h de tiempo de depósito de selenio, respectivamente, confirmando que la cantidad de Se en la muestra con 5 h es menor. La disminución del porcentaje atómico de Se con el aumento del tiempo del baño químico puede deberse a que este último tiende a disolver las películas delgadas sobre las cuales se deposita, por lo que es muy probable que la película de Ag_2Se fuese disuelta por baño químico de selenio.

Tratamiento Térmico a 375 °C por 15 min en vacío.

Se prepararon 3 muestras que consisten en multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se, en las cuales el tiempo de depósito de selenio fue de 6, 7 y 8 h, y se les aplicó el tratamiento arriba mencionado. Los difractogramas así como las condiciones de síntesis para estas muestras se presentan en la figura 5.10.

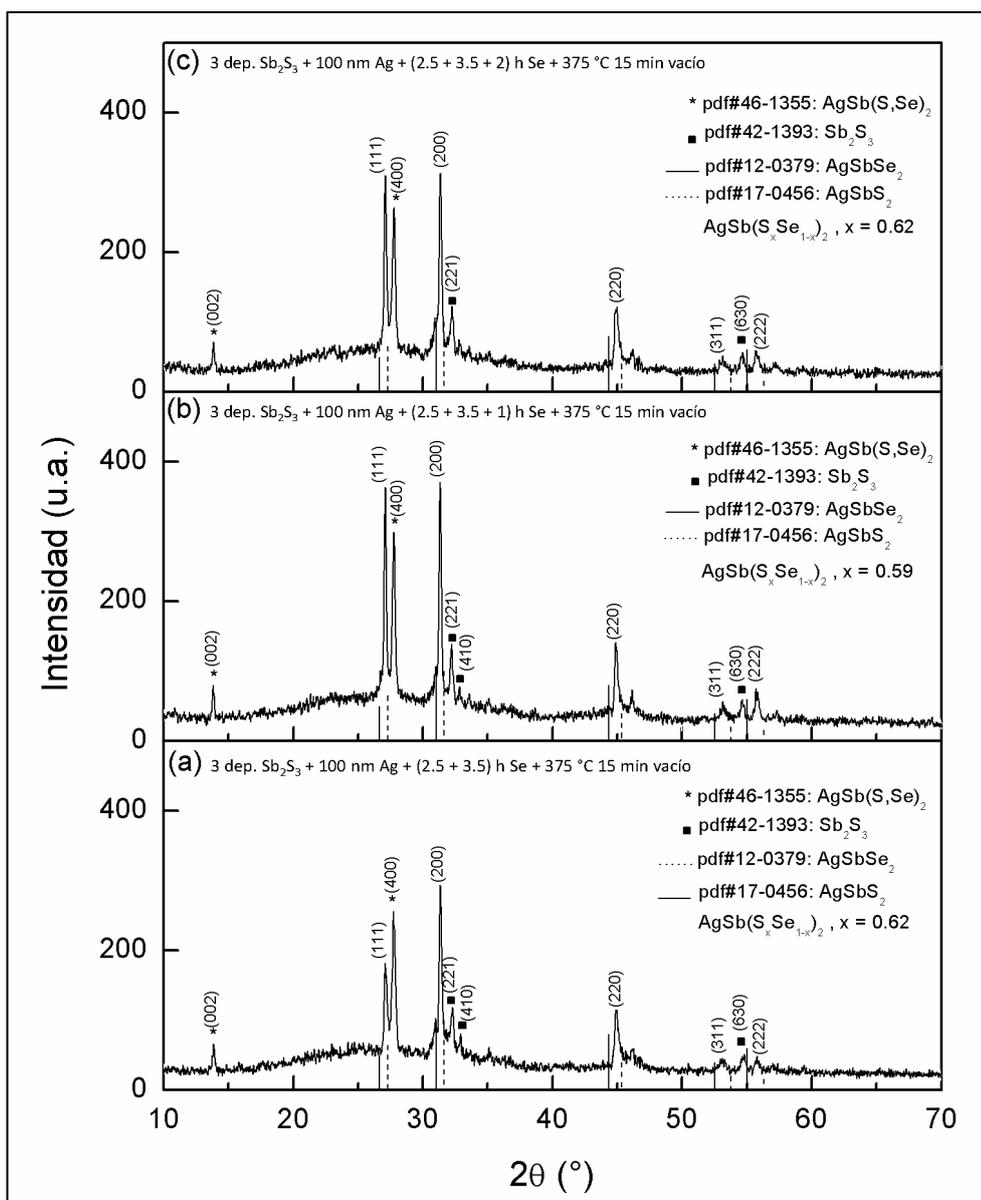


Figura 5.10. Patrones de difracción para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 6, 7 y 8 h de tiempo de depósito de selenio, con T.T. 375 °C por 15 min en vacío.

Analizando los difractogramas para las 3 muestras se observa que en todas los picos más intensos corresponden a la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, la cual se encuentra como mayoritaria; los valores de x calculados utilizando la ley de Vegard son 0.62, 0.59 y 0.62, para 6, 7 y 8 h, respectivamente. De igual manera la fase secundaria $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ y trazas de Sb_2S_3 se encuentran presentes en todas las muestras. Comparando los valores de x para estas muestras observamos que estos son muy similares; por lo tanto, los tiempos prolongados de depósito de Se tienen muy poco efecto en el incremento del selenio en la muestra, como veremos más adelante en los resultados de EDS, la cantidad de Se en las 3 muestras es muy similar, de ello que el valor de x sea casi el mismo.

Tratamiento Térmico a 350 °C por 20 min en vacío.

Para estudiar el efecto del espesor en la formación de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ se prepararon 2 muestras, que consisten de vidrio/ Sb_2S_3 / Ag/Se . En la primera muestra se hicieron 2 depósitos de Sb_2S_3 , 70 nm de Ag y 2 h de tiempo de depósito de selenio; en la segunda muestra se hicieron 3 depósitos de Sb_2S_3 , 100 nm de Ag y 3 h de tiempo de depósito de selenio. En la figura 5.11 se presentan los difractogramas para estas muestras. Comparando los difractogramas de ambas muestras se observa que la fase mayoritaria es la $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, con $x = 0.43$ y 0.42 , para 2 y 3 h de tiempo de depósito de selenio, respectivamente. Los valores de x fueron calculados utilizando la ley de Vegard. En la muestra con 2 h de selenio se observan trazas de la fase $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$. En la muestra con 3 h de tiempo de depósito de selenio se observa que la fase $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ se encuentra como secundaria, además se observa la presencia de Sb_2S_3 , lo cual indica

que el tiempo del tratamiento térmico no fue suficiente para que el Sb_2S_3 reaccionara por completo.

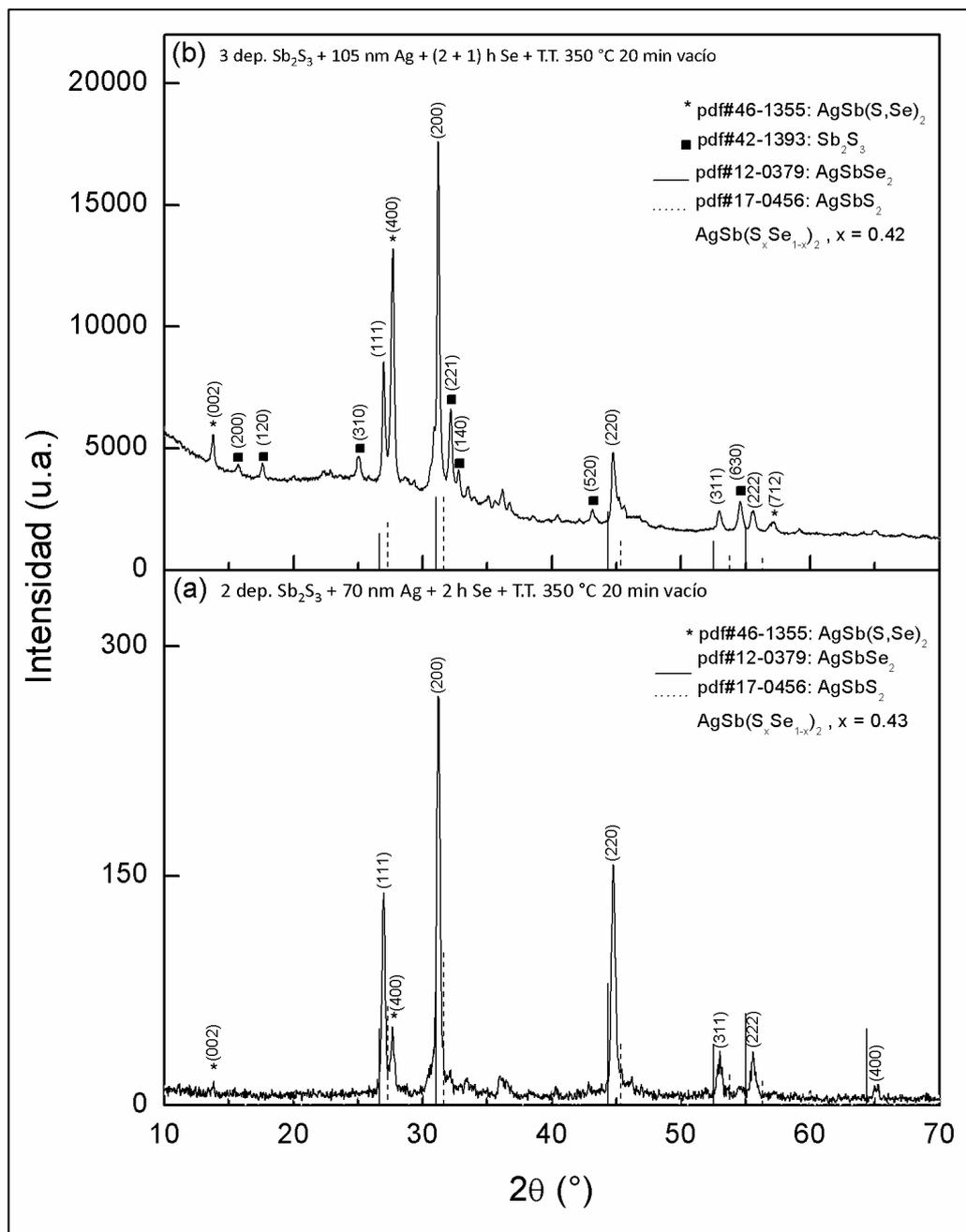


Figura 5.11. Patrones de difracción para las multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 /Ag/Se con 2 y 3 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 20 min en vacío.

En la tabla 5.1 se presenta un resumen de las condiciones de síntesis y las fases obtenidas.

Condiciones generales de síntesis	Fases obtenidas
Multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se(30min) con T.T. 300 °C por 2 h en vacío.	AgSb(S,Se) ₂ y Sb ₂ S ₃
Multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se(30min) con T.T. 300 °C por 3 h en vacío.	AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ con x = 0.46, AgSb(S,Se) ₂ y Sb ₂ S ₃
Multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se(5min) con T.T. 350 °C por 1 h en vacío.	AgSb(S,Se) ₂ , AgSbSe ₂ , AgSbS ₂ y Sb ₂ S ₃
Multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se(30min) con T.T. 350 °C por 1 h en vacío.	AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ con x = 0.44
Multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se(1h) con T.T. 350 °C por 1 h en vacío.	AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ con x = 0.45
Multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se(2h) con T.T. 350 °C por 1 h en vacío.	AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ con x = 0.42
Multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se(3h) con T.T. 350 °C por 1 h en vacío.	AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ con x = 0.71, AgSb(S,Se) ₂ y Sb ₂ S ₃
Multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se(3h) con T.T. 350 °C por 20 min en vacío.	AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ con x = 0.56, AgSb(S,Se) ₂ y Sb ₂ S ₃
Multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se(3h) con T.T. 350 °C por 20 min en vacío + Post. T.T. 325 °C 2 h en Ar.	AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ con x = 0.58, AgSb(S,Se) ₂ y Sb ₂ S ₃
Multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se(4h) con T.T. 350 °C por 20 min en vacío.	AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ con x = 0.56, AgSb(S,Se) ₂ y Sb ₂ S ₃
Multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se(4h) con T.T. 350 °C por 20 min en vacío + Post. T.T. 325 °C 2 h en Ar.	AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ con x = 0.53, AgSb(S,Se) ₂ y Sb ₂ S ₃
Multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se/Ag/Se(3h) con T.T. 350 °C 1 h en Ar	AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ con x = 0.49, AgSb(S,Se) ₂ y Sb ₂ S ₃
Multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se/Ag/Se(5h) con T.T. 350 °C 1 h en Ar	AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ con x = 0.61, AgSb(S,Se) ₂ y Sb ₂ S ₃
Multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se(6h) con T.T. 375 °C por 15 min en vacío.	AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ con x = 0.62, AgSb(S,Se) ₂ y Sb ₂ S ₃
Multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se(7h) con T.T. 375 °C por 15 min en vacío.	AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ con x = 0.59, AgSb(S,Se) ₂ y Sb ₂ S ₃
Multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se(8h) con T.T. 375 °C por 15 min en vacío.	AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ con x = 0.62, AgSb(S,Se) ₂ y Sb ₂ S ₃
Multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se(2h) con T.T. 350 °C por 20 min en vacío.	AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ con x = 0.43, AgSb(S,Se) ₂ y Sb ₂ S ₃
Multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se(3h) con T.T. 350 °C por 20 min en vacío.	AgSb(S _x Se _{1-x}) ₂ con x = 0.42, AgSb(S,Se) ₂ y Sb ₂ S ₃

Tabla 5.1. Resumen de condiciones de síntesis y fases obtenidas.

A continuación se presenta el efecto de cada variable en la formación de la fase AgSb(S_xSe_{1-x})₂.

- Para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con T.T. a 300 °C en vacío, se demostró que el incremento en el tiempo de tratamiento térmico de 2 h a 3 h favorece la formación de la fase rica en selenio de AgSb(S_xSe_{1-x})₂ debido a que los elementos tienen más tiempo para difundir y reaccionar entre sí.
- El efecto del tiempo de depósito de selenio se demostró en las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 5 min, 30 min, 1 h y 2 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío. Se observó que conforme se aumenta el tiempo de depósito de selenio se favorece la formación de la fase rica en selenio de AgSb(S_xSe_{1-x})₂.
- El efecto del postratamiento térmico se demostró en las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con T.T. a 350 °C por 20 min, con y sin postratamiento térmico a 325 °C por 2 h en Ar. Se observó que el postratamiento favorece la formación de la fase rica en selenio de AgSb(S_xSe_{1-x})₂ y al mismo tiempo disminuye el contenido de la fase AgSb(S,Se)₂.

5.2.2. Morfología

Las características morfológicas de las muestras se obtuvieron utilizando el microscopio electrónico de barrido (SEM) y el microscopio de fuerza atómica (AFM). En el caso del SEM se utilizó un diámetro del haz de electrones en el rango de 3 a 5 nm y un voltaje de aceleración de 10 a 20 kV. El AFM fue operado en el modo de no-contacto. Las micrografías se presentan en el mismo orden que en difracción de rayos X.

Tratamiento Térmico a 300 °C por 2 y 3 h en vacío.

Las micrografías de AFM para las muestras compuestas de vidrio/Sb₂S₃ y vidrio/Sb₂S₃/Ag a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico a 300 °C por 2 h en vacío se presentan en la figura 5.12. Se observa que las multicapas sin selenio presentan una estructura compacta, uniforme y sin porosidad; además, el tamaño más fino en la muestra de vidrio/Sb₂S₃ es evidente. El tamaño de grano aproximado es de 150 y 500 nm para vidrio/Sb₂S₃ y vidrio/Sb₂S₃/Ag, respectivamente. En las multicapas con selenio se observa que ambas presentan una morfología similar con granos tipo esféricos, en el caso de 2 h se observa un tamaño de grano mayor. Los tamaños de grano estimados son de 500 y 250 nm para 2 y 3 h de tratamiento térmico, respectivamente.

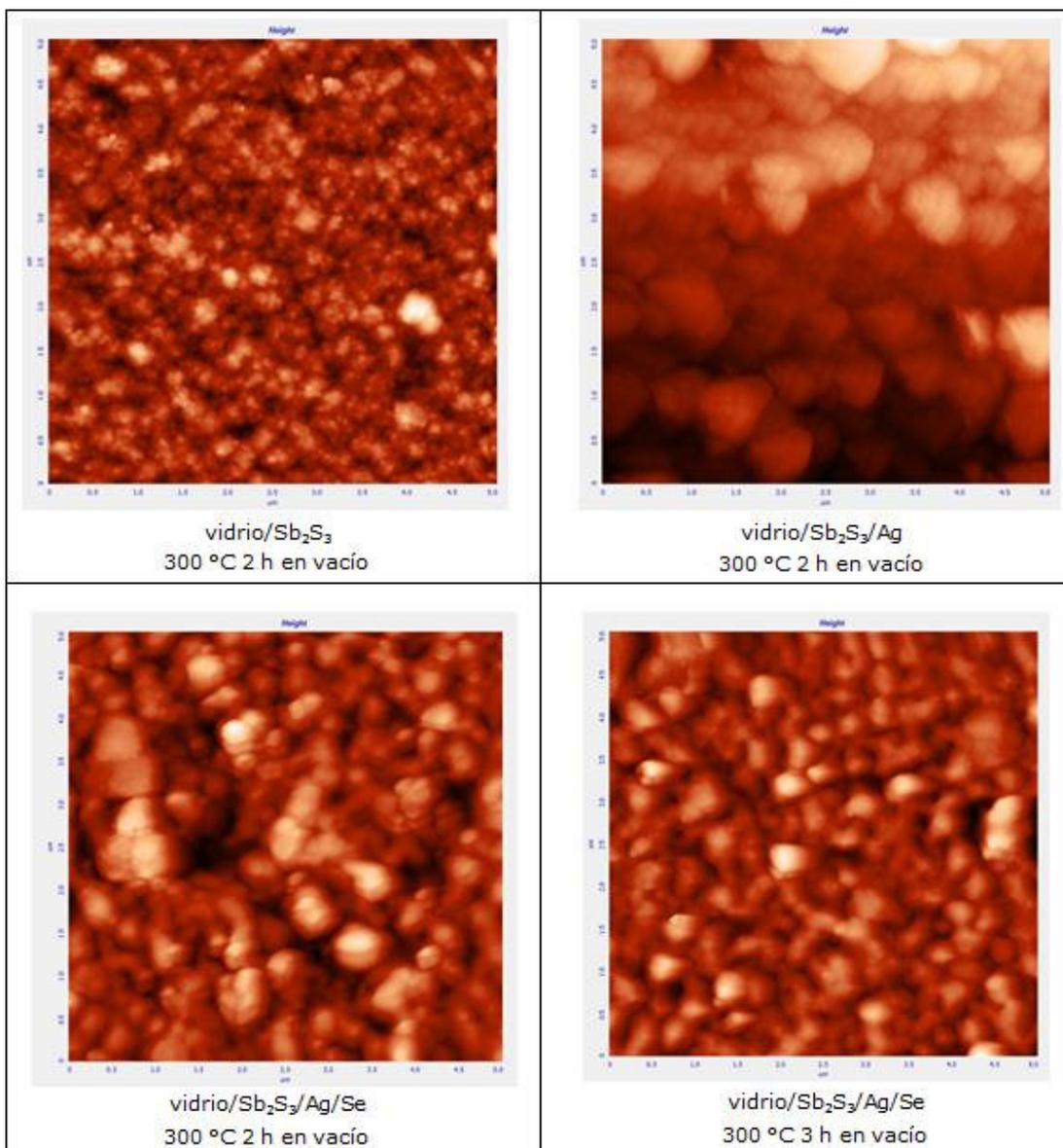


Figura 5.12. Micrografías de AFM para las muestras de vidrio/ Sb_2S_3 , vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}$, vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$ con T.T. a 300 °C por 2 h en vacío y vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$ con 3 h en vacío. La escala es de 5 μm .

Las multicapas de vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$ con tratamiento térmico por 2 y 3 h en vacío también fueron analizadas utilizando el SEM, y las micrografías se presentan en la figura 5.13.

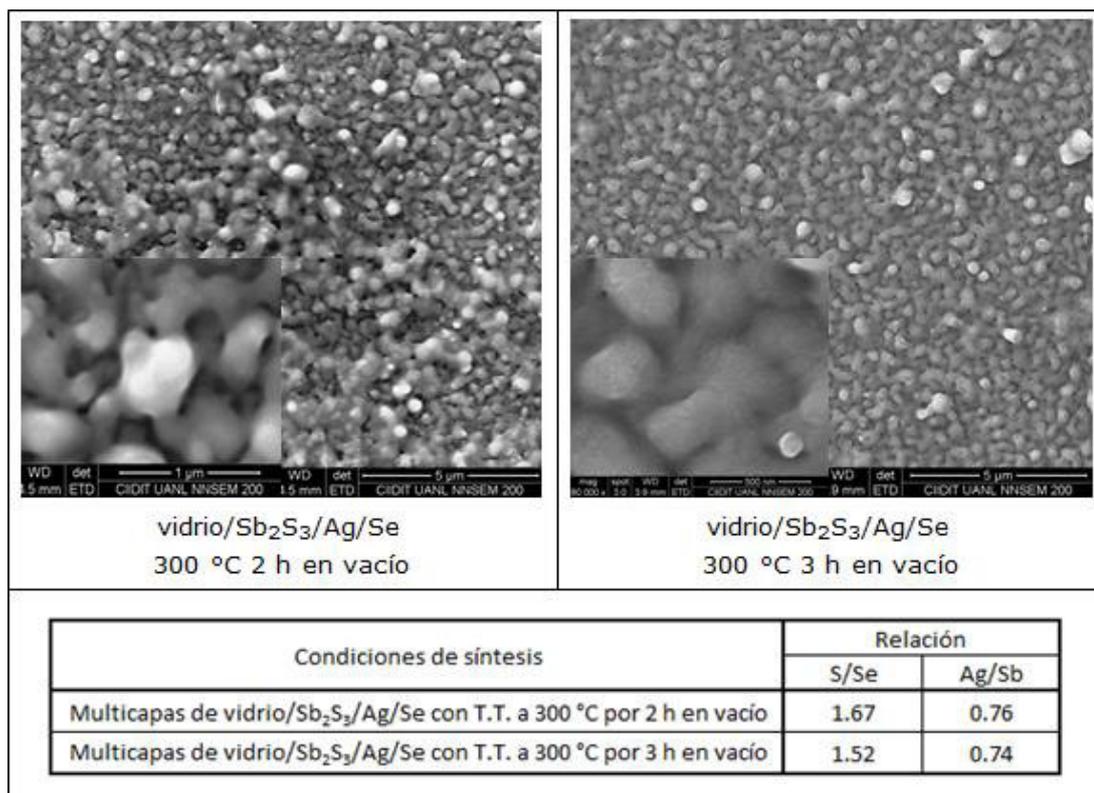


Figura 5.13. Micrografías de SEM (X10,000) para multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 2 y 3 h de T.T. Se incluye la relación S/Se y Ag/Sb calculada a partir de resultados de EDS. La magnificación para las micrografías de alta resolución es de X40,000.

Analizando las micrografías de las multicapas se observa claramente que la muestra con 3 h de T.T. presenta una estructura más compacta, esto se debe a que el tratamiento térmico fue más largo. Además, se observan las fronteras de grano bien definidas en ambas muestras; utilizando la escala de las micrografías se puede estimar un tamaño de grano de aproximadamente 400 y 300 nm, para las multicapas con 2 y 3 h de T.T. respectivamente. A partir de los resultados de EDS se calcularon las relaciones atómicas S/Se y Ag/Sb, las cuales se presentan en la tabla. Podemos observar que la relación S/Se es muy similar en ambas muestras, 1.67 y 1.52, y la relación Ag/Sb es 0.76 y 0.74, para 2 y 3 h de T.T. Comparando los resultados de AFM y SEM se observan

las mismas morfologías además de que los tamaños de grano estimados son muy similares.

Tratamiento Térmico a 350 °C por 1 h en vacío.

En esta sección se estudia el cambio en morfología de las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico a 350 °C por 1 h en vacío. En estas multicapas se varió el tiempo de depósito de selenio en 5 min, 30 min, 1, 2 y 3 h.

Se preparó una muestra que consiste en multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag a la cual se le aplicó el tratamiento térmico antes mencionado. La micrografía de SEM de esta muestra se presenta en la figura 5.14. En esta se observa que la muestra presenta granos finos del orden de 80 nm, así como otros de mayor tamaño, cercano a los 200 nm. También se observa que la morfología de estos granos es esférica, no se observa porosidad y las fronteras de grano se encuentran bien definidas.

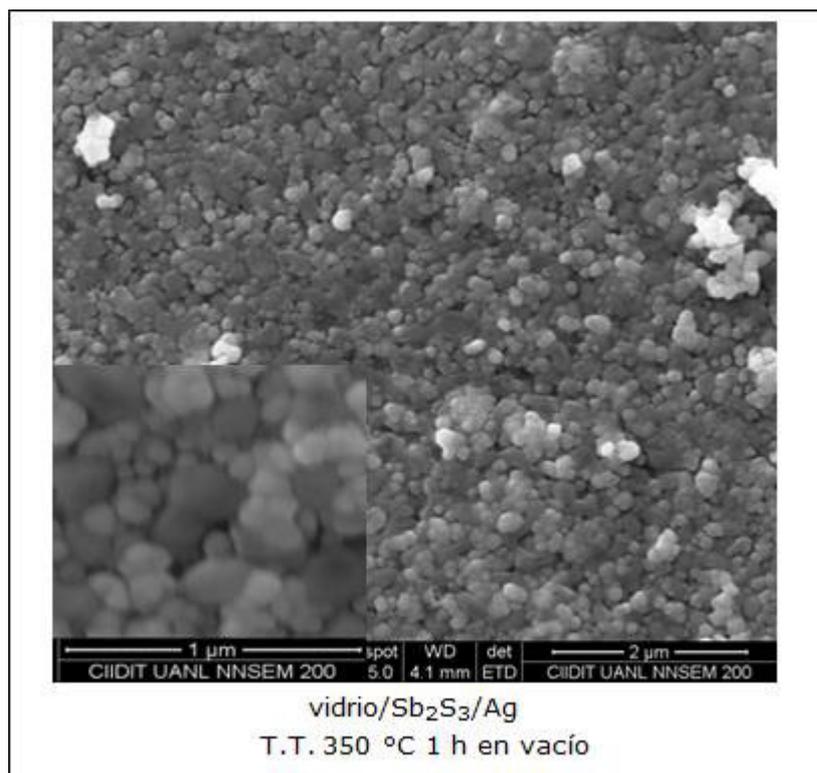


Figura 5.14. Micrografía de SEM para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío. Magnificación X20,000. Magnificación alta resolución X50,000.

La micrografía de AFM para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 5 min de depósito de selenio se presenta en la figura 5.15. Se observa una estructura con granos finos de aproximadamente 20 nm y con morfología esférica; también se observan granos grandes de aproximadamente 100 nm los cuales están formados por la coalescencia de los granos más finos.

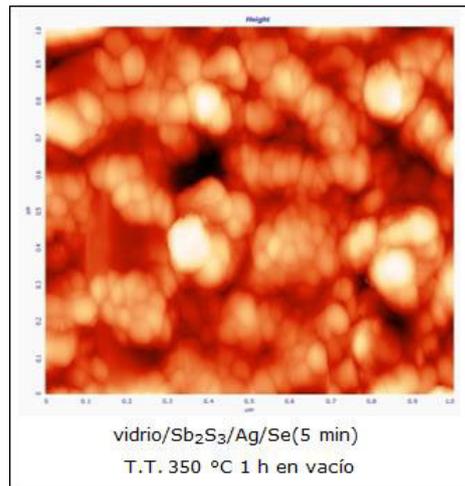


Figura 5.15. Micrografía de AFM para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se(5 min) con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío.

Escala 1 µm.

Las micrografías de SEM de las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 30 min, 1 y 2 h de tiempo de depósito de selenio se presentan en la figura 5.16. En esta misma figura también se presentan las multicapas precursoras con 30 min de tiempo de depósito de selenio. En la micrografía de las multicapas precursoras se observa una estructura uniforme, con granos muy finos y sin interacción entre ellos.

Analizando las micrografías de las multicapas con 30 min, 1 y 2 h de tiempo de depósito de selenio se observa que conforme aumenta el tiempo de depósito de selenio la densificación en la muestra es menor, obteniéndose estructuras menos compactas. Además, las fronteras de grano se encuentran mejor definidas en la muestra con 2 h de tiempo de depósito de selenio. Los resultados de EDS muestran que la relación S/Se disminuye conforme aumenta el tiempo de depósito de selenio en la muestra, de 1.36 para 30 min a 1.23 para 2 h.

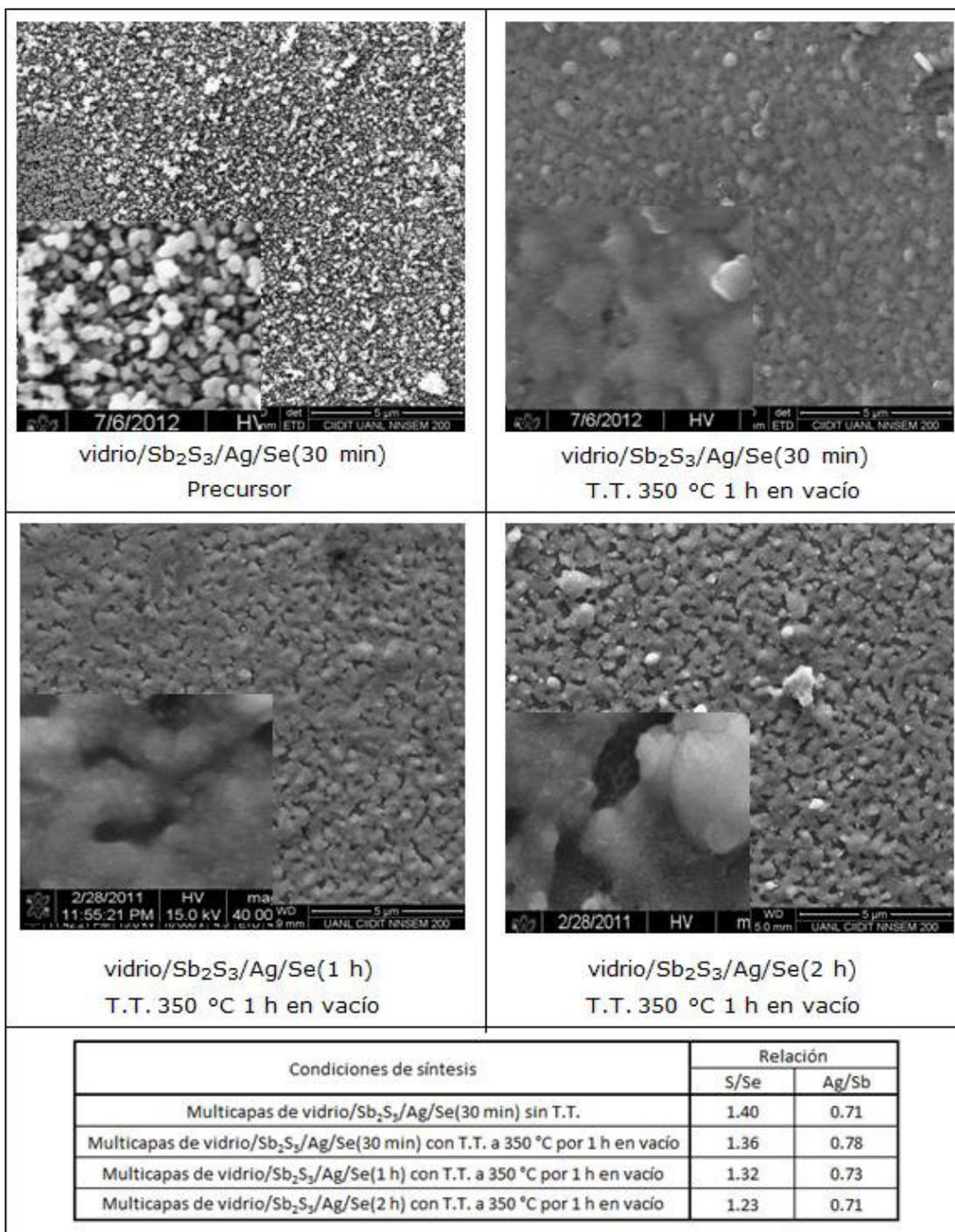


Figura 5.16. Micrografías para las multicapas vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 30 min, 1 y 2 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío. Magnificación X10,000. Magnificación de alta resolución X20,000.

Por último la micrografía de AFM para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 3 h de tiempo de depósito de selenio se

presenta en la figura 5.17. Se observa una estructura compacta con una mezcla de granos finos y gruesos. Esta estructura es similar a la micrografía de SEM para la muestra con 2 h de tiempo de depósito de selenio.

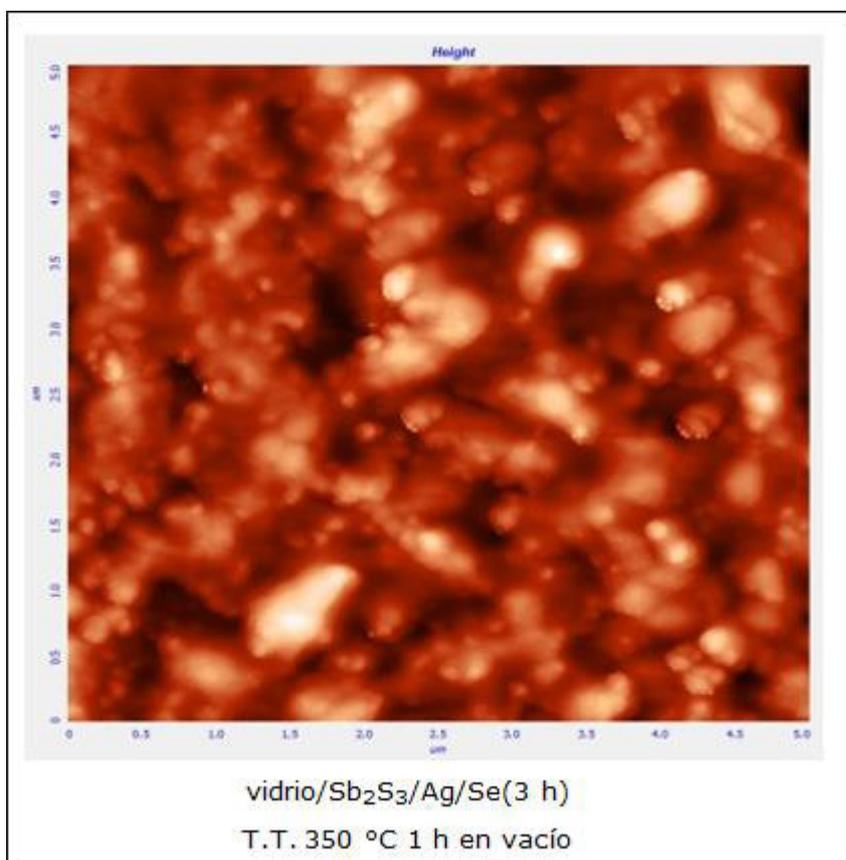


Figura 5.17. Micrografía de AFM para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 3 h de tiempo de depósito de selenio y T.T. a 350 °C por 1 h en vacío. Escala 5 μm.

Tratamiento Térmico a 350 °C por 20 min en vacío y postratamiento a 325 °C por 2 h en Ar.

Las muestras analizadas corresponden a multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 3 y 4 h de tiempo de depósito de selenio a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico a 350 °C por 20 min en vacío. Además, se les aplicó un postratamiento térmico a 325 °C por 2 h en Ar y se compararon las morfologías antes y después

de este postratamiento. Las micrografías de SEM antes y después del postratamiento se presentan en la figura 5.18.

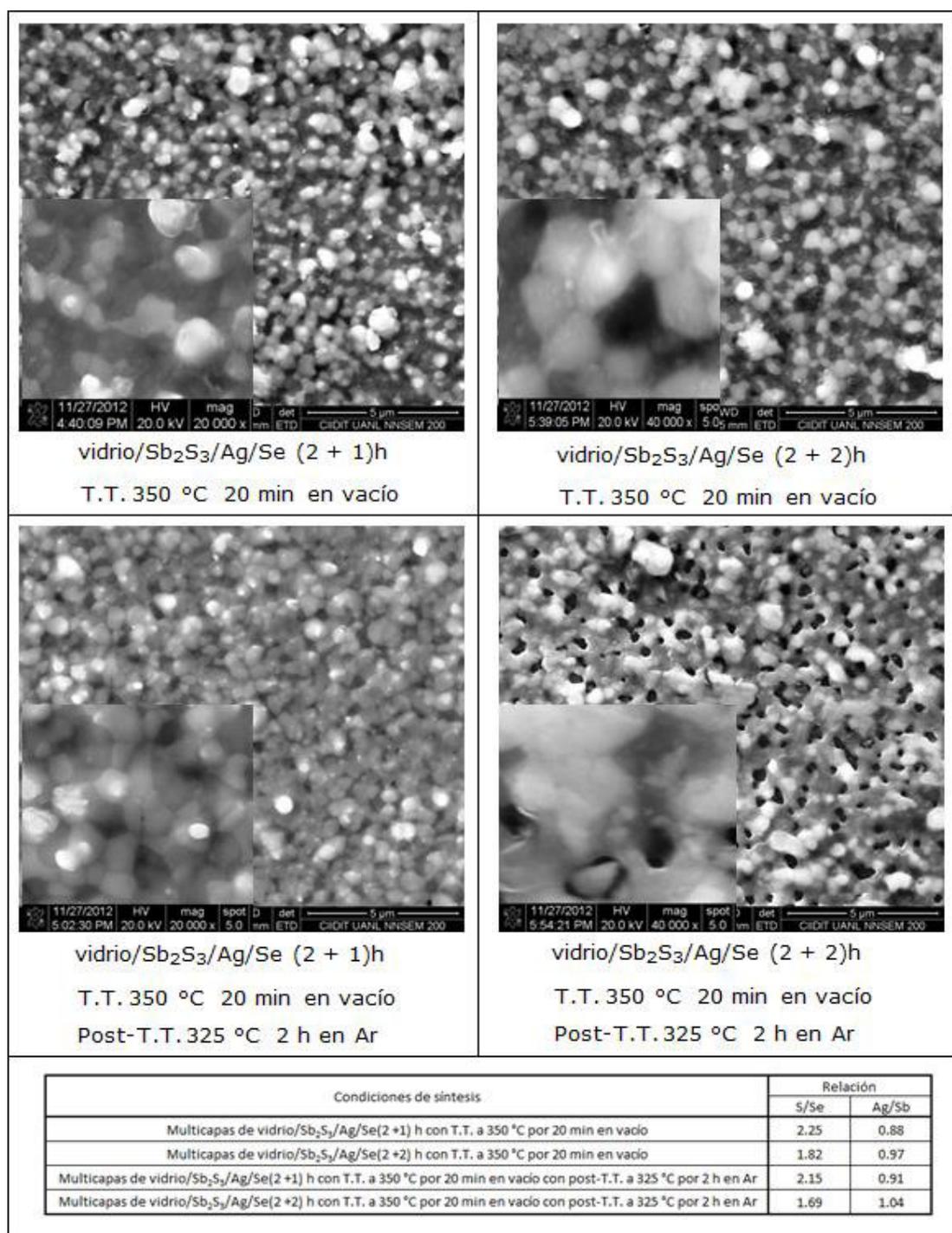


Figura 5.18. Micrografías de SEM para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 2 y 3 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 20 min en vacío. Antes y después del postratamiento a 325 °C 2 h en Ar.

Las micrografías para las multicapas sin postratamiento son muy similares; se observan granos esféricos con tamaños aproximados de 400 nm, se observa la interacción de los granos mediante la formación de fronteras de grano las cuales se encuentran bien definidas. La micrografía de las multicapas con 3 h de tiempo de depósito de selenio y con postratamiento presenta una estructura más compacta que antes del postratamiento, en donde es evidente la coalescencia de los granos. En las multicapas con 4 h de tiempo de depósito de selenio y con postratamiento se observa una estructura con la presencia de poros superficiales, también es evidente el crecimiento de los granos mediante la coalescencia de los mismos. La relación S/Se para las muestras sin postratamiento con 3 y 4 h de tiempo de depósito de selenio es de 2.25 y 1.82, respectivamente; para el caso de la relación Ag/Sb ésta fue de 0.88 y 0.97 para 3 y 4 h respectivamente. Para las multicapas a las cuales se les aplicó el postratamiento estas relaciones se mantuvieron muy similares.

Tratamiento Térmico a 350 °C por 1 h en Ar.

El análisis morfológico (SEM) de las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se/Ag/Se con 3 y 5 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 1 h en Ar se presenta en la figura 5.19. Comparando la morfología de ambas muestras se observa que las multicapas con 5 h de tiempo de depósito de selenio presentan una estructura más compacta sin la presencia de poros en la superficie, además de presentar granos más finos. En ambas muestras se observa la presencia de granos grandes los cuales se encuentran aislados. Comparando los resultados para la relación S/Se, se observa que esta es de 0.97 y 2.03, para 3 y 5 h de selenio, respectivamente; esto indica que la muestra con 3 h tiene una mayor cantidad de selenio. En el caso de la relación Ag/Sb esta

es de 0.98 y 0.76, para 3 y 5 h de selenio, respectivamente; esta relación indica que la cantidad de Ag en la muestra con 5 h es menor, lo cual confirma que la solución de selenio disuelve las películas sobre las cuales esta se deposita (esto es en tiempos largos de depósito).

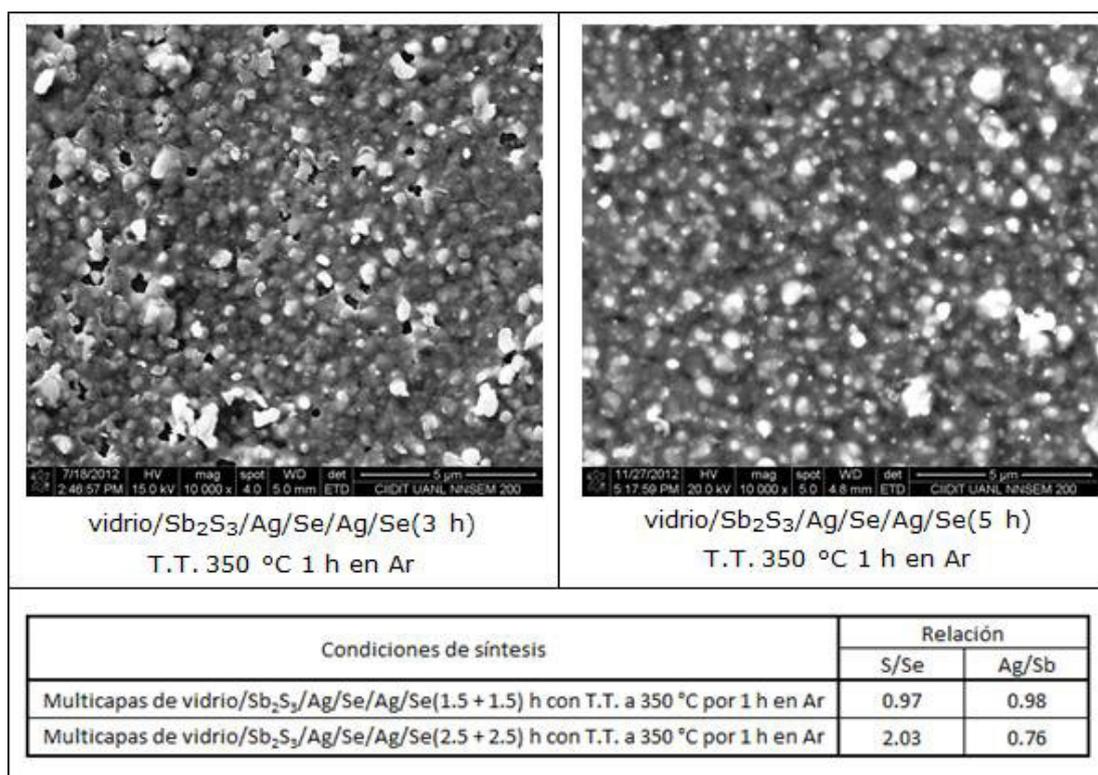


Figura 5.19. Micrografías de SEM para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se/Ag/Se con 3 y 5 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 1 h en Ar. Magnificación X10,000.

Tratamiento Térmico a 375 °C por 15 min en vacío.

Para este tratamiento térmico se prepararon multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 6, 7 y 8 h de tiempo de depósito de selenio. La morfología de estas muestras fue estudiada mediante el uso del SEM y las micrografías se presentan en la figura 5.20.

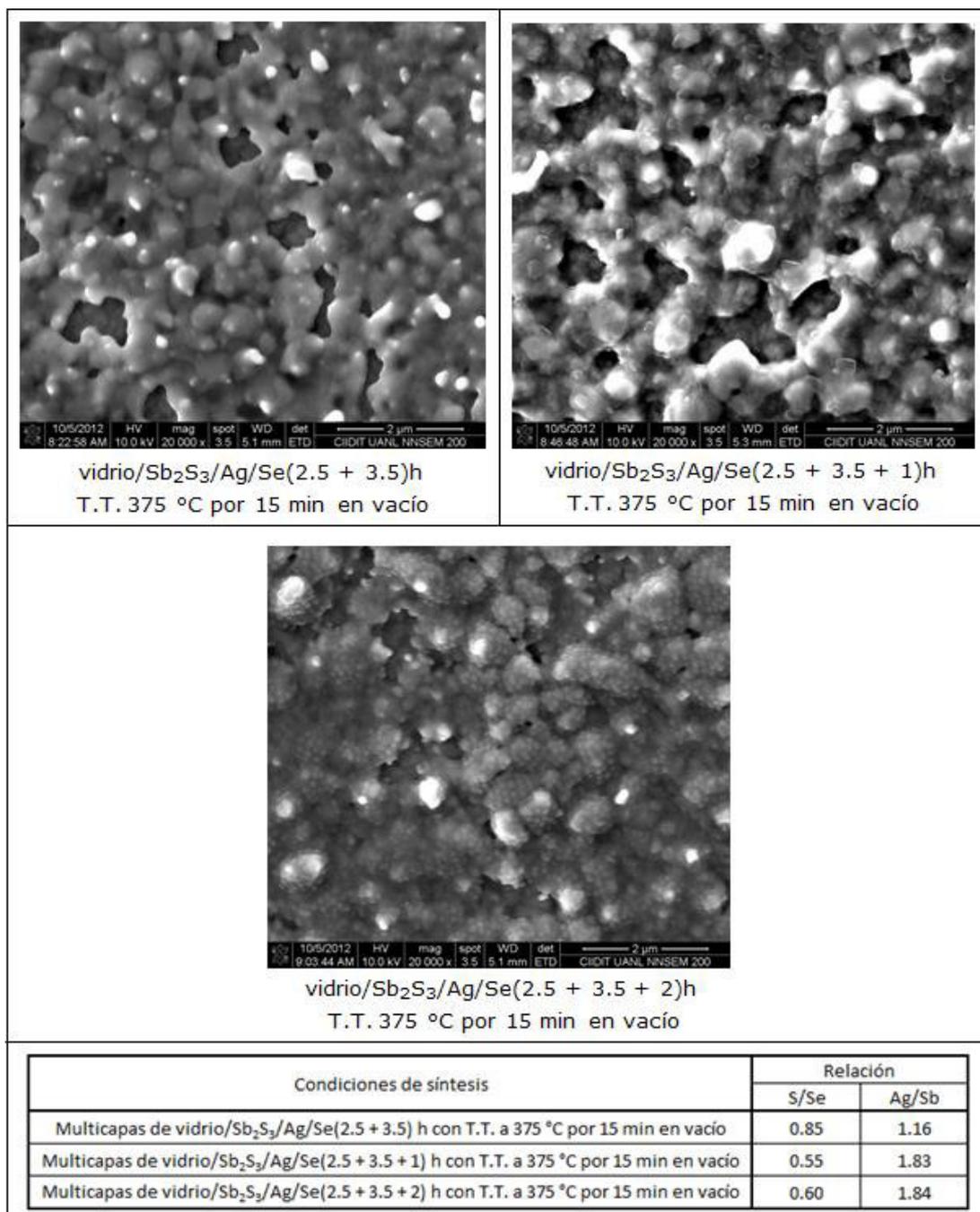


Figura 5.20. Micrografías de SEM para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 6, 7 y 8 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 375 °C por 15 min en vacío. Magnificación X20,000.

Las multicapas con 6 y 7 h de tiempo de depósito de selenio presentan morfologías parecidas con granos interconectados en los cuales la frontera de grano se observa bien definida; además se observan algunos poros en la superficie los cuales no llegan hasta

el sustrato ya que se observa otra capa de material por debajo de la capa superficial. Los tamaños aproximados de grano son de 550 y 800 nm, para 6 y 7 h de tiempo de depósito de selenio, respectivamente. Las multicapas con 8 h de tiempo de depósito de selenio presentan una morfología completamente diferente; aquí se aprecian granos grandes de aproximadamente 950 nm, los cuales están formados por granos muy finos de aproximadamente 100 nm. Además, se observa una estructura muy compacta y no hay presencia de porosidad.

Tratamiento Térmico a 350 °C por 20 min en vacío.

Por último se presentan las micrografías para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se en donde se prepararon dos muestras. La primera consiste de 2 depósitos de Sb₂S₃ + 70 nm de Ag + 2 h de tiempo de depósito de selenio, y la segunda consiste de 3 depósitos de Sb₂S₃ + 100 nm de Ag + 3 h de tiempo de depósito de selenio. Las micrografías de SEM para estas muestras se presentan en la figura 5.21.

En las micrografías se observan algunos poros en la superficie de las muestras, también se observan granos grandes de aproximadamente 1 μm. En la micrografía para la muestra con 3 h se observa una distribución de tamaños de granos uniforme, con tamaños aproximados de 500 nm.

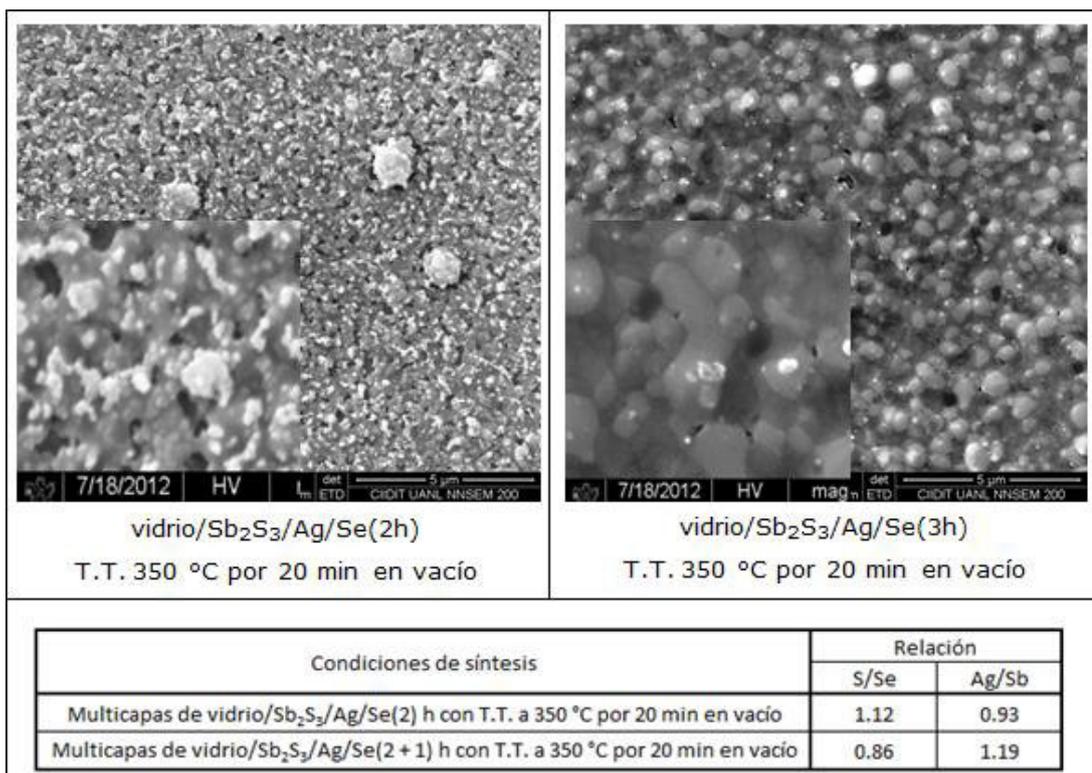


Figura 5.21. Micrografías de SEM para las multicapas vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 2 y 3 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 20 min en vacío. Magnificación X20,000.

En general, analizando todas las micrografías, se observaron estructuras uniformes y compactas a bajos contenidos de selenio. Se observó que el contenido de selenio en la muestra tiene un gran impacto en la porosidad superficial de la misma, ya que tiempos muy prolongados de selenio forman películas con algunos poros en la superficie, los cuales se confirmó que no llegan hasta el sustrato. Los tamaños de grano variaron en un rango de 200 nm hasta 1 µm.

5.2.3. Análisis superficial y perfil de composición

El análisis superficial y el perfil de composición se llevaron a cabo utilizando la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Mediante esta técnica se pudo

corroborar la presencia de la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ así como también se pudo determinar el perfil de concentración de los elementos en la muestra.

La primera muestra que se analiza fue preparada a partir del calentamiento de multicapas de vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$, con 2 depósitos de Sb_2S_3 + 70 nm de Ag + 2 h de tiempo de depósito de Se, a 350 °C por 1 h en vacío. Después de aplicar un decapado con iones de Ar^+ a corriente alta por un tiempo de 30 s, para remover las impurezas de la superficie, como C y O, se obtuvo un espectro general en un amplio rango de energía, desde 0 hasta 1300 eV, el cual se muestra en la figura 5.22. En esta figura se identifican los patrones de XPS para los elementos Ag, Sb, S y Se, confirmando su presencia en la superficie de la muestra, además se observa el pico correspondiente al C1s, el cual puede ser atribuido a la exposición de la muestra a la atmósfera (carbón de adventicio). Además del uso de un cañón de compensación de carga, el cambio espectral debido a efectos de carga en la superficie fue corregido tomando el pico del C1s como valor de referencia (284.6 eV).

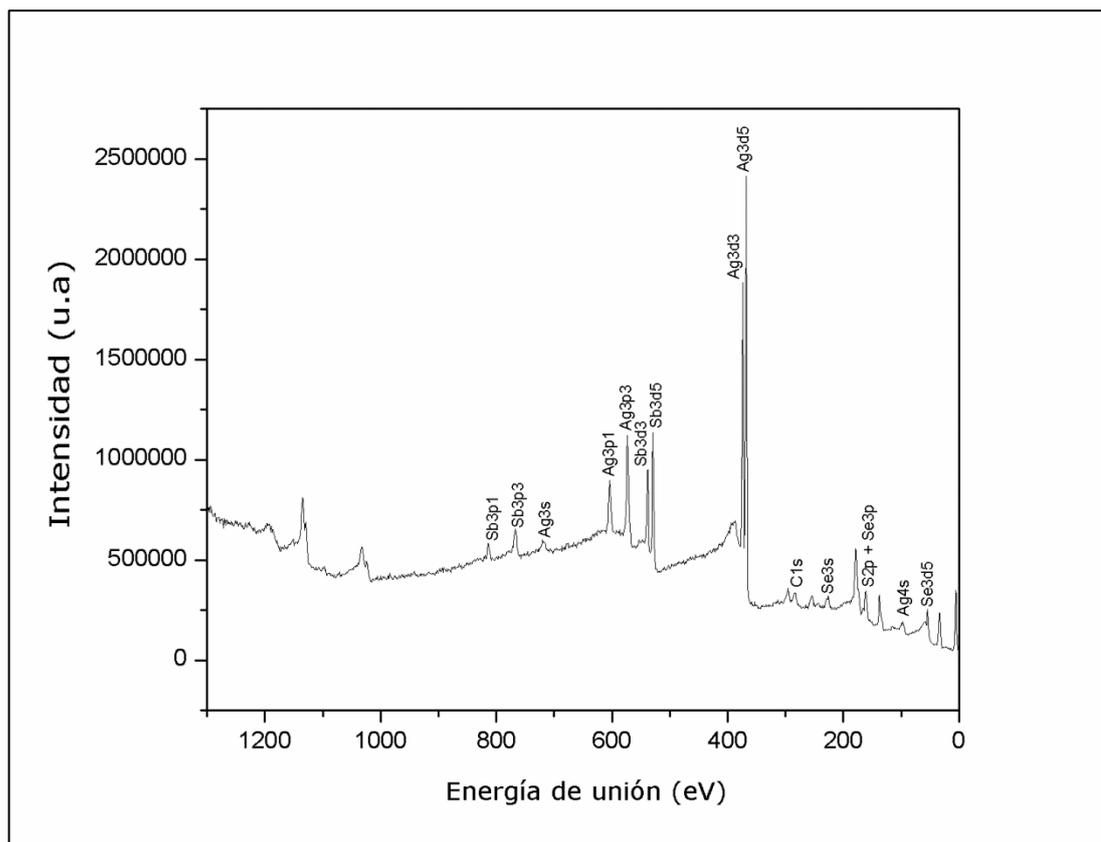


Figura 5.22. Espectro XPS general para las multicapas de vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$ con 2 h de tiempo de depósito de Se con T.T. a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h en vacío.

En la figura 5.23a-d se muestran los espectros de alta resolución para las multicapas antes mencionadas correspondientes a los elementos Ag 3d, Sb 3d, S 2p y Se 3d, respectivamente. Para determinar la línea base para los espectros de alta resolución de Ag 3d, Sb 3d, S 2p y Se 3d, se utilizó el método de Shirley, el cual se está basado en un proceso iterativo. Los picos Sb 3d, S 2p y Se 3d fueron separados utilizando la función sumatoria Gaussiana - Lorentziana. En 5.23a, se observa que el espectro de la Ag 3d consiste de dos picos a 367.98 y 373.98 eV, los cuales corresponden al doblete de Ag 3d (Ag $3d_{5/2}$ y Ag $3d_{3/2}$, respectivamente). Comparando estos valores de energía con los valores reportados para la Ag elemental, Ag $3d_{5/2}$ (368.3 eV) y Ag $3d_{3/2}$ (368.3 eV) [8], se observa un corrimiento de los picos hacia

valores menores de energía, lo cual es indicativo de la formación de un compuesto. Se buscaron coincidencias con las fases como lo son el AgO (367.2 eV), Ag₂Se (367.6 eV) y Ag₂S (366.9 eV), pero no hubo concordancia alguna; por lo que estas fases binarias fueron descartadas. Actualmente no existen reportes de estudios de XPS para el AgSb(S_xSe_{1-x})₂. Por lo tanto, se le pueden asignar estos picos de Ag a la formación de la fase AgSb(S_xSe_{1-x})₂.

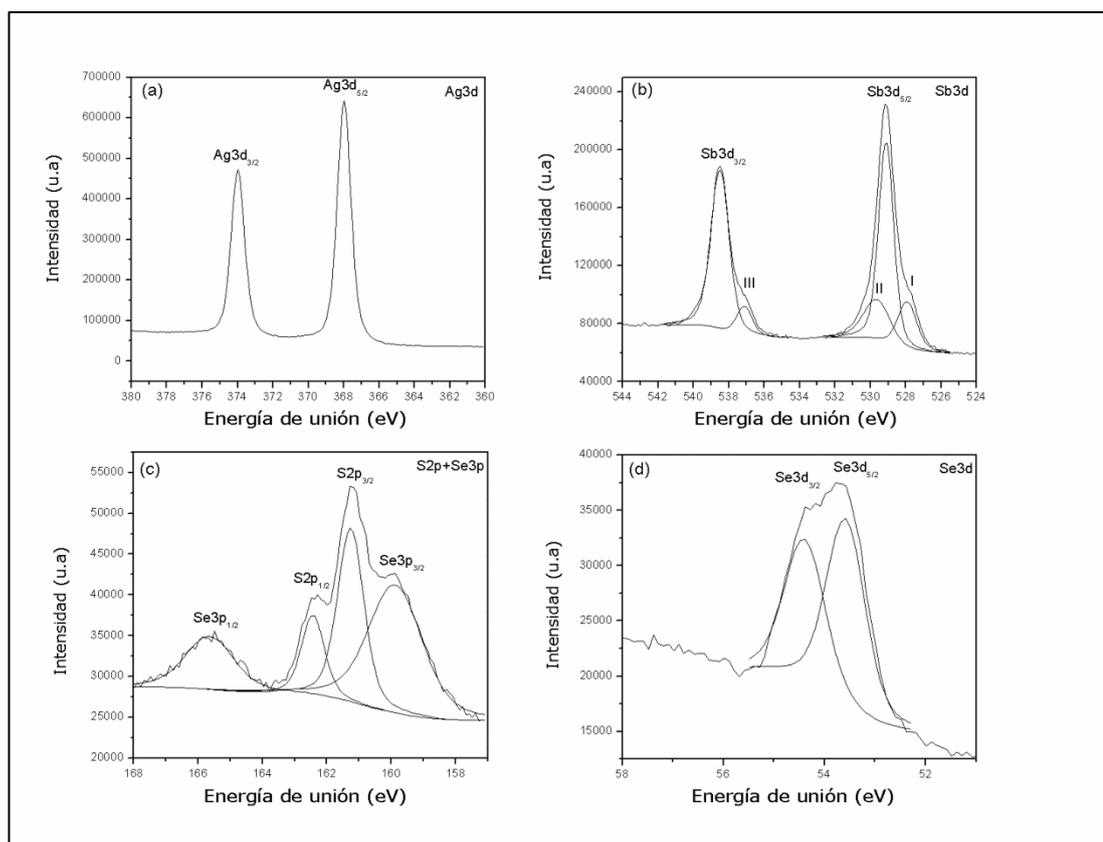


Figura 5.23. Espectro XPS de alta resolución para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 2 h de Se con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío, para a) Ag 3d, b) Sb 3d, c) S 2p y d) Se 3d.

En 5.23b, se muestra la curva de energía de enlace para el Sb 3d. Se observan dos picos a 529.11 y 538.5 eV los cuales fueron asignados a Sb 3d_{5/2} y Sb 3d_{3/2}, respectivamente. A partir de la curva, se observa un desplazamiento de los picos comparados con los valores reportados para el Sb₂S₃ [9], por lo que este

cambio puede ser atribuido a la formación del $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Además se observa la presencia de tres picos etiquetados como I (527.93 eV), II (529.62 eV) y III (537.13 eV), respectivamente, los cuales fueron asignados al $\text{Sb } 3d_{5/2}$, $\text{O } 1s$ y $\text{Sb } 3d_{3/2}$. Estos resultados indican que la superficie se encuentra oxidada.

La curva de alta resolución para el S 2p se presenta en la figura 5.23c. En esta figura, se observan dos picos intensos a 161.26 y 162.43 eV con una separación en energía de 1.17 eV, los cuales fueron asignados a $\text{S } 2p_{3/2}$ y $\text{S } 2p_{1/2}$, respectivamente. En 5.23d, se muestra la curva de alta resolución para el Se 3d. Se observan dos picos a 53.58 y 54.39 eV, los cuales fueron asignados al $\text{Se } 3d_{5/2}$ y $\text{Se } 3d_{3/2}$, respectivamente. Al igual que en el caso de los picos del Sb y Ag, los picos del S 2p y Se 2d muestran corrimientos los cuales no corresponden a ningún compuesto binario, indicando la formación de un nuevo compuesto $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en difracción de rayos X.

Se realizó un análisis de composición en profundidad para las multicapas antes mencionadas, el cual se presenta en la figura 5.24. En este gráfico se observa la presencia de Ag, Sb, S y Se distribuidos uniformemente en el espesor de la película delgada. Las condiciones del decapado fueron: corriente de 10 mA, energía de 3000 eV, tasa de decapado de 2.72 nm/s, tiempo de decapado por ciclo de 30 s.

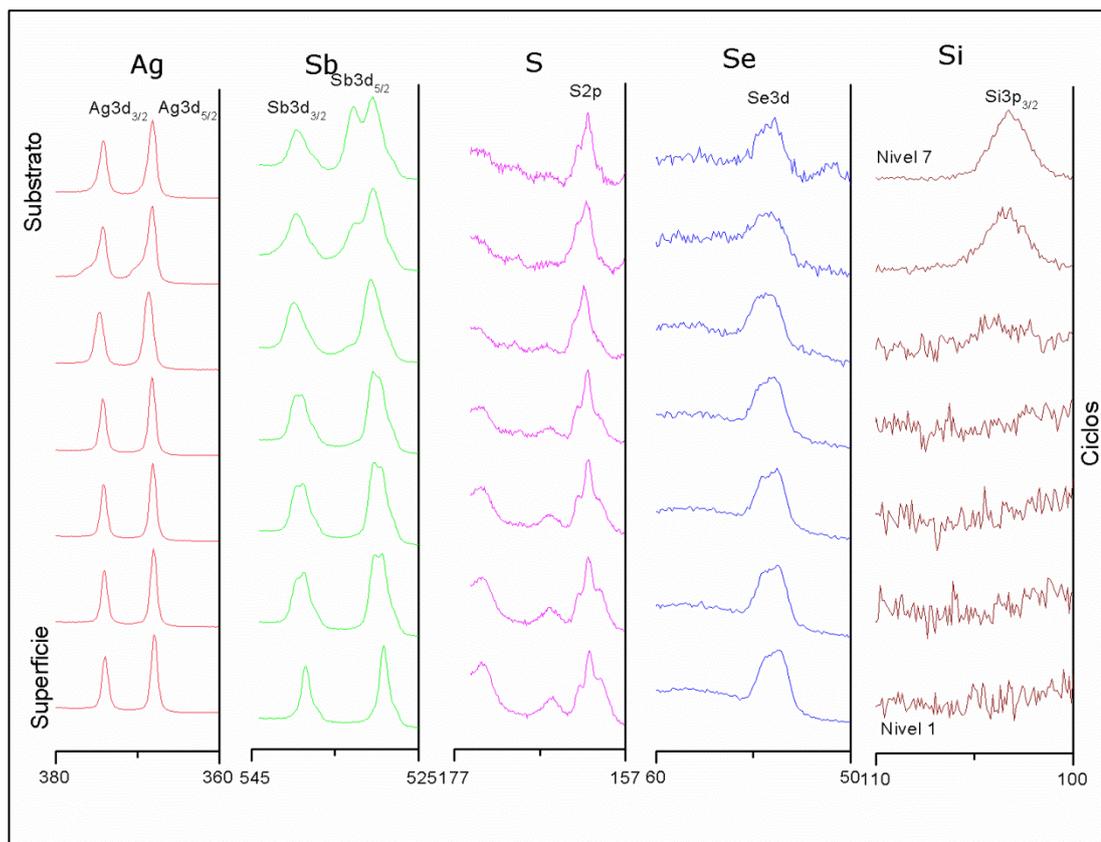


Figura 5.24. Perfil de concentración en profundidad para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 2 h de tiempo de depósito de Se con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío.

La segunda muestra que se analizó por XPS se preparó a partir de multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se/Ag/Se con 5 h de tiempo de depósito de selenio, a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico a 350 °C por 1 h en Ar. El espectro de XPS tipo general para estas multicapas se presenta en la figura 5.25. Se identifican los picos de Ag, Sb, S y Se, confirmando la presencia de estos elementos en la superficie de la muestra. También se identificó la presencia de C1s la cual es atribuida a la exposición de la muestra a la atmósfera.

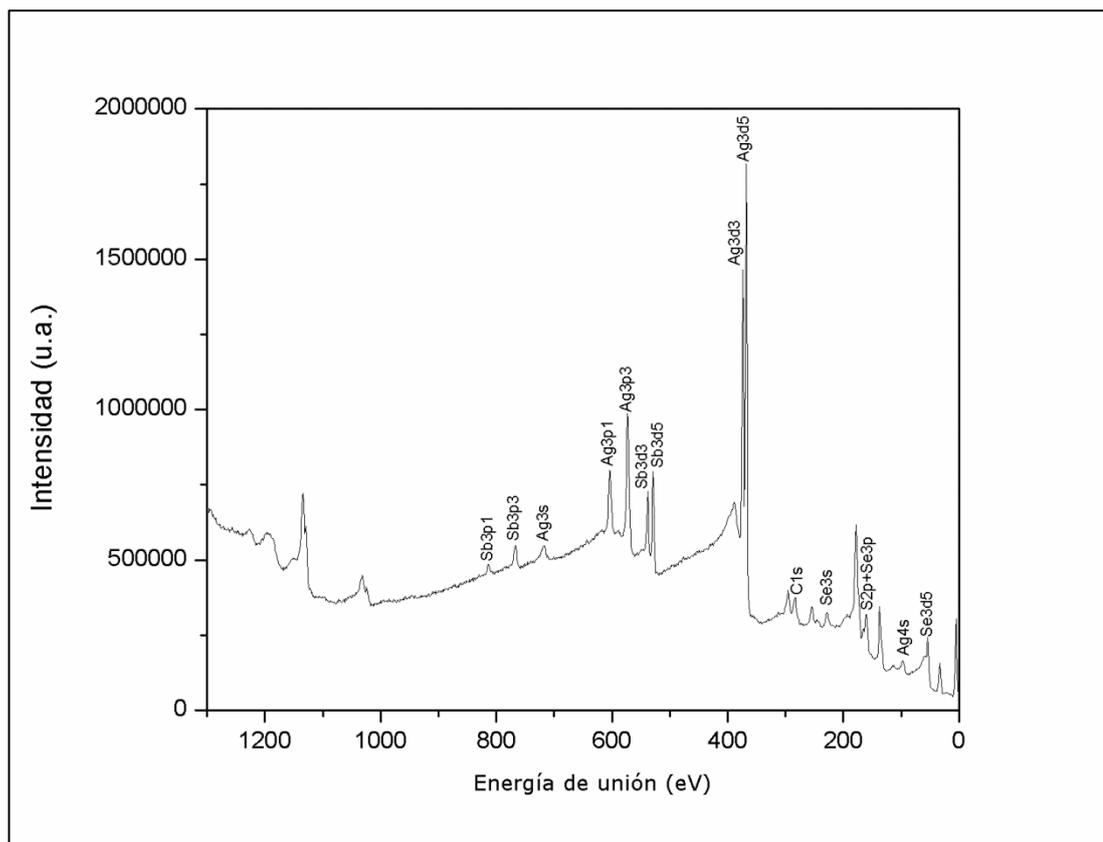


Figura 5.25. Espectro XPS tipo general para multicapas de vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}/\text{Ag}/\text{Se}$ con 5 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C 1 h en Ar.

Se obtuvieron espectros de alta resolución para la Ag 3d, Sb 3d, S 2p y Se 3d, los cuales se presentan en la figura 5.26. Al igual que en la muestra anterior se utilizó el método de Shirley para determinar la línea base y la función sumatoria de Gaussiana – Lorentziana para la separación de los picos.

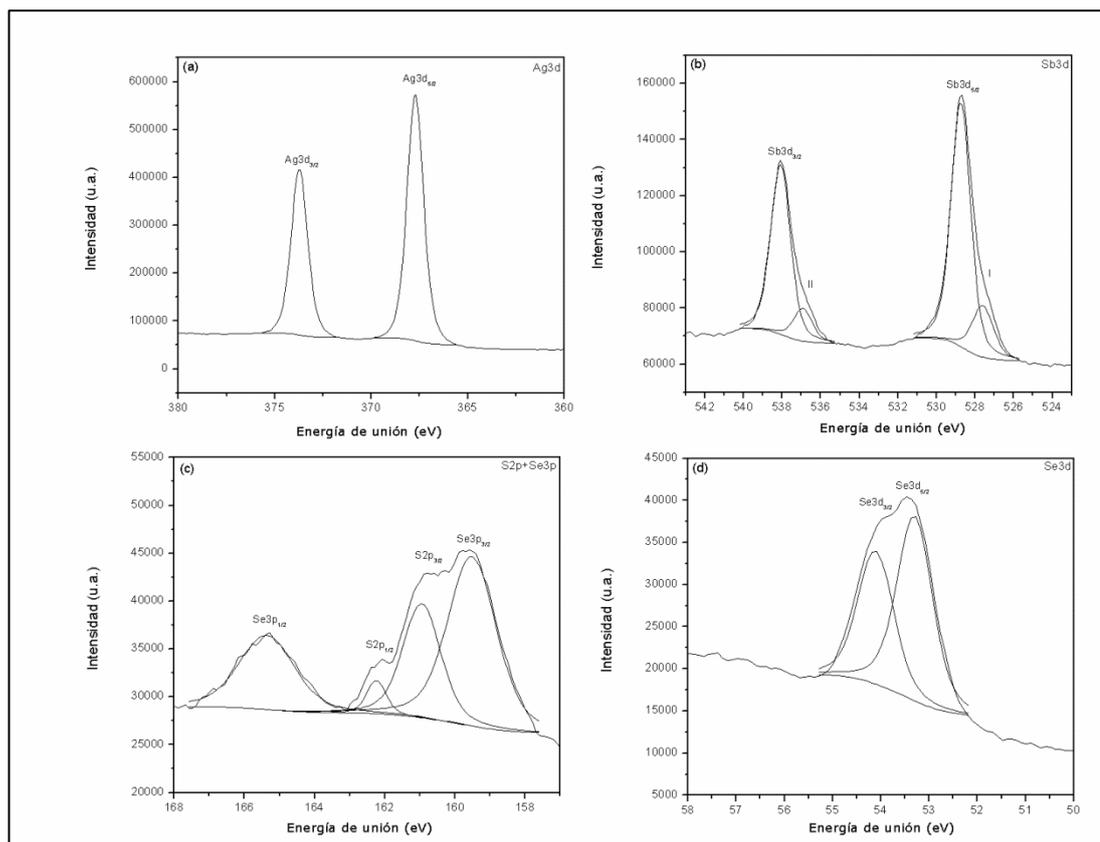


Figura 5.26. Espectro XPS de alta resolución para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se/Ag/Se con 5 h de tiempo de depósito de Se con T.T. a 350 °C por 1 h en Ar, para a) Ag 3d, b) Sb 3d, c) S 2p y d) Se 3d.

En el caso del espectro de alta resolución para la Ag 3s, el cual se presenta en 5.26a, se observan dos picos a 367.72 y 373.72 eV, los cuales corresponden al doblete de Ag 3d (Ag 3d_{5/2} y Ag 3d_{3/2}, respectivamente). De la misma manera que en el caso anterior, se determina que ese corrimiento corresponde a la formación de la fase AgSb(S_xSe_{1-x})₂.

En 5.26b, se presenta el espectro de alta resolución para el Sb 3d, se observan dos picos a valores energías de enlace de 528.73 y 538.08 eV, los cuales fueron asignados al Sb 3d_{5/2} y Sb 3d_{3/2}, respectivamente. Comparando estos valores con los del Sb elemental (528 y 537 eV) se observa un corrimiento hacia valores

de energía mayores. Este corrimiento se atribuye a la formación de la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Además, se observan dos picos de baja intensidad a 527.59 y 536.92 etiquetados como I y II, los cuales son asignados a $\text{Sb } 3d_{5/2}$ y $\text{Sb } 3d_{3/2}$, respectivamente. En 5.26c, se muestra el espectro de alta resolución para el S 2p. Se observan dos picos intensos a 161.26 y 162.43 eV, los cuales son asignados a $\text{S } 2p_{3/2}$ y $\text{S } 2p_{1/2}$, respectivamente. En 5.26d, se muestra el espectro de alta resolución para el Se 3d. Se observan dos picos a 53.58 y 54.69 eV, los cuales son asignados al $\text{Se } 3d_{5/2}$ y $\text{Se } 3d_{3/2}$, respectivamente. Del mismo modo que en el caso del Sb y Ag, los picos del S 2p y Se 2d muestran corrimientos que no corresponden a la formación de algún compuesto binario, indicando la formación de la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

En la figura 5.27 se muestra el análisis de composición en profundidad para las multicapas antes mencionadas, en ésta figura se observa la presencia de los elementos de Ag, Sb, S y Se, los cuales se encuentran distribuidos uniformemente desde la superficie hasta el sustrato. El pico de Si se originó a partir del sustrato de vidrio. Las condiciones del decapado fueron: corriente de 10 mA, energía de 3000 eV, tasa de decapado de 2.72 nm/s, tiempo de decapado por ciclo de 10 s.

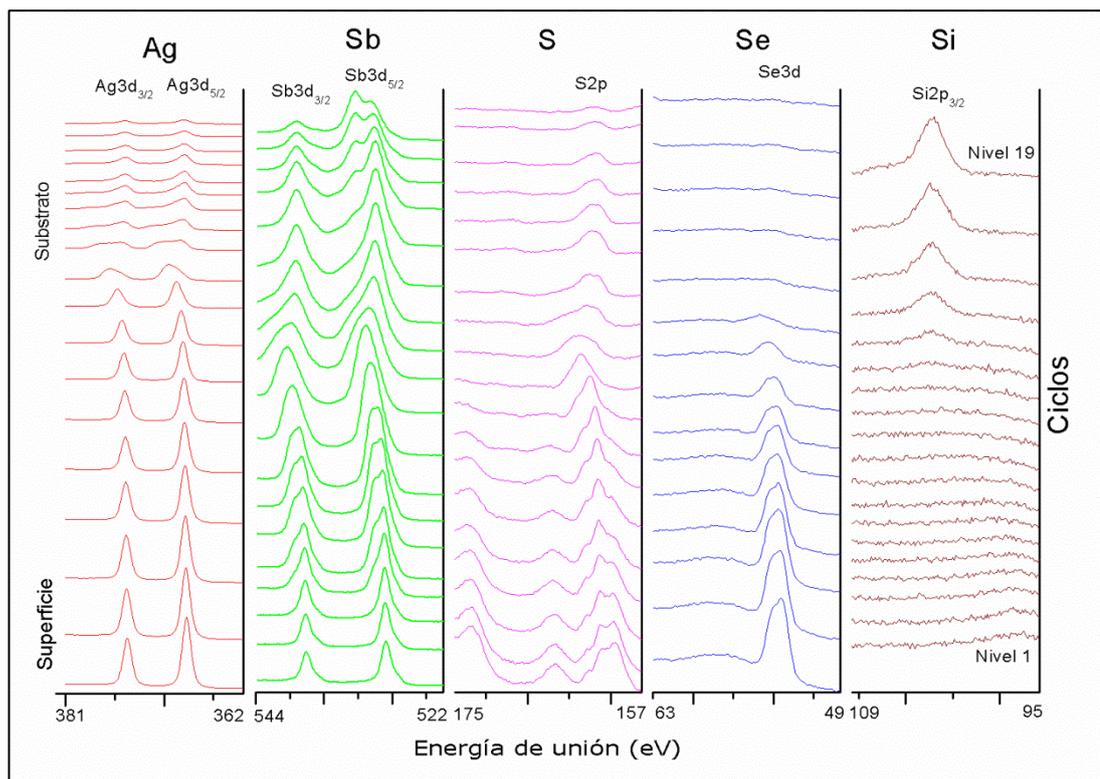


Figura 5.27. Perfil de concentración para las multicapas de vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}/\text{Ag}/\text{Se}$ con 5 h de tiempo de depósito de Se con T.T. a 350 °C por 1 h en Ar.

5.2.4. Propiedades ópticas

En esta sección se midió el porcentaje de transmitancia (%T) y reflectancia (%R) de las muestras utilizando un espectrofotómetro de UV-Vis-IR. A partir de estas mediciones se calculó el coeficiente de absorción y se determinó a partir de las gráficas de T_{auc} el tipo de transición que presentan las muestras. Las muestras se presentan ordenadas de la misma manera que en la sección de difracción de rayos X.

Tratamiento Térmico a 300 °C por 2 y 3 h en vacío.

Las primeras muestras que se analizan corresponden a vidrio/Sb₂S₃ con T.T. por 2 y 3 h. Las propiedades ópticas de estas muestras se presentan en la figura 5.28.

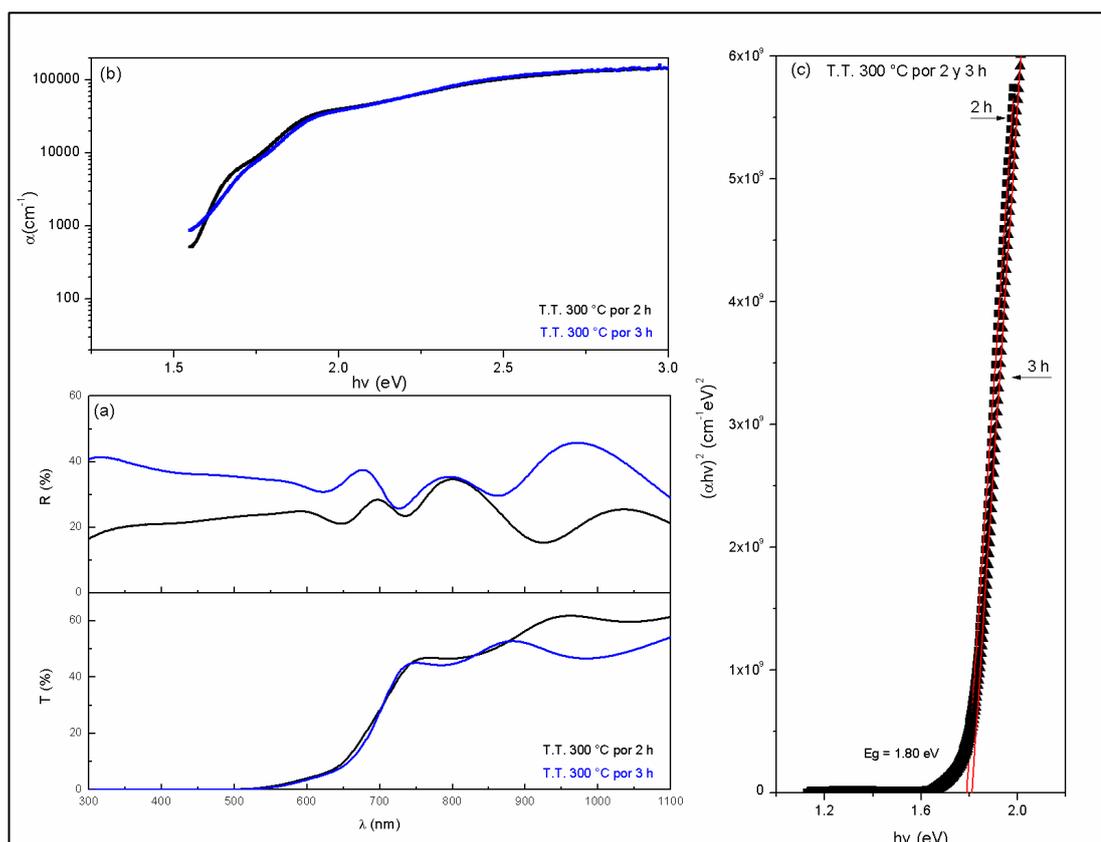


Figura 5.28. Propiedades ópticas para las muestras de vidrio/Sb₂S₃ con T.T. a 300 °C por 2 y 3 h en vacío, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c) evaluación de la brecha de energía.

En 5.28a se presentan las características ópticas (transmitancia, T y reflectancia R) para las muestras con 2 y 3 h de T.T. a 300 °C en vacío. Estos datos fueron usados para evaluar el coeficiente de absorción α utilizando la ecuación 4.17, el espesor medido fue de ~ 600 nm para ambas muestras.

En 5.28b se presenta el coeficiente de absorción para las muestras con 2 y 3 h de tratamiento térmico, se observa que ambas muestras presentan un alto coeficiente de absorción de 10^5 cm^{-1} en el rango del visible (1.6 – 3.3 eV). Además se observa una caída brusca del coeficiente de absorción, indicando que se trata de una transición directa.

En 5.28c, se muestran las brechas de energía para las con 2 y 3 de tratamiento térmico. Para evaluar la brecha óptica de energía se utilizó [10]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{Ec'n5.1}$$

En donde E_g es la brecha de energía y n toma valores de 2, 1/2, 2/3 para transiciones directa permitida, indirecta permitida y directa prohibida, respectivamente [10]. El mejor ajuste se dio para un valor de $n = 2$, lo cual concuerda con la caída brusca del coeficiente de absorción. Las brechas obtenidas son de 1.8 eV para ambas muestras. Utilizando los resultados de rayos X, se observa que ambas muestras presentan la misma fase, Sb_2S_3 , es por ello que presentan la misma brecha de energía. Este valor de brecha de energía concuerda con lo reportado en literatura [11].

Para las multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 /Ag con T.T. a 300 °C por 2 y 3 h en vacío ($\sim 670 \text{ nm}$), solo se presentan las propiedades ópticas de las muestras con 3 h de T.T. (figura 5.29), esto debido a que la fase presente en la muestra con 2 h de T.T. es plata metálica, y los metales no presentan brecha de energía. Los resultados de rayos X para estas multicapas indican que corresponden a la fase Ag_3SbS_3 . En la figura 5.29 se observa también que la fase Ag_3SbS_3 tiene un coeficiente de absorción de $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en el rango del visible; además, también se

encuentra que el mejor ajuste de la curva tipo Tauc es cuando “n” toma el valor de 1/2, indicando una transición indirecta con un valor de E_g de 1.45 eV.

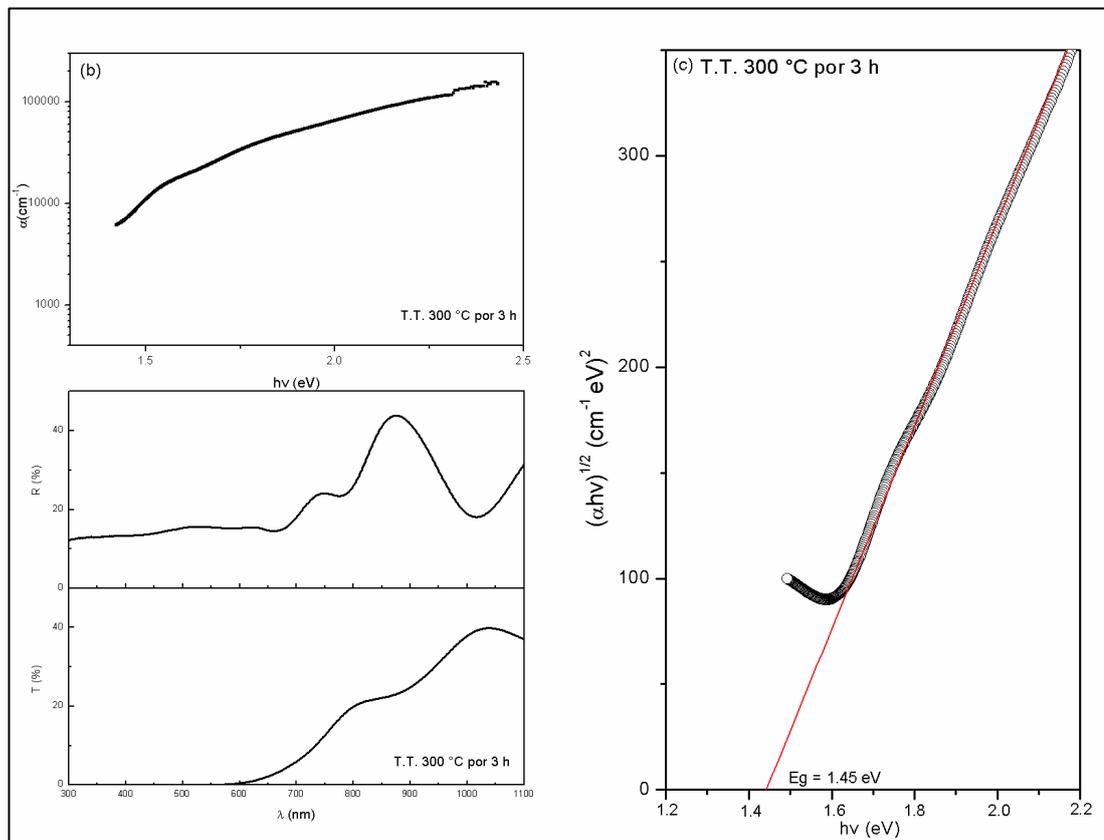


Figura 5.29. Propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag con T.T. a 300 °C por 3 h en vacío, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c) evaluación de la brecha de energía.

Por último, en la figura 5.30 se presentan las propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se (~ 750 nm) con T.T. a 300 °C por 2 y 3 h en vacío. Utilizando los resultados de XRD observamos que para la muestra con 2 h de T.T. la fase formada es AgSb(S,Se)₂, mientras que para la muestra con 3 h de T.T. la fase mayoritaria es AgSb(S_xSe_{1-x})₂ con $x = 0.46$. Analizando la figura 5.30 se observa que ambas muestras presentan una transición óptica indirecta con valores de brecha de energía de 1.20 y 1.05 eV para 2 y 3 h de T.T., respectivamente. La diferencia en las brechas

de energía se debe a que las fases presentes en las muestras son diferentes.

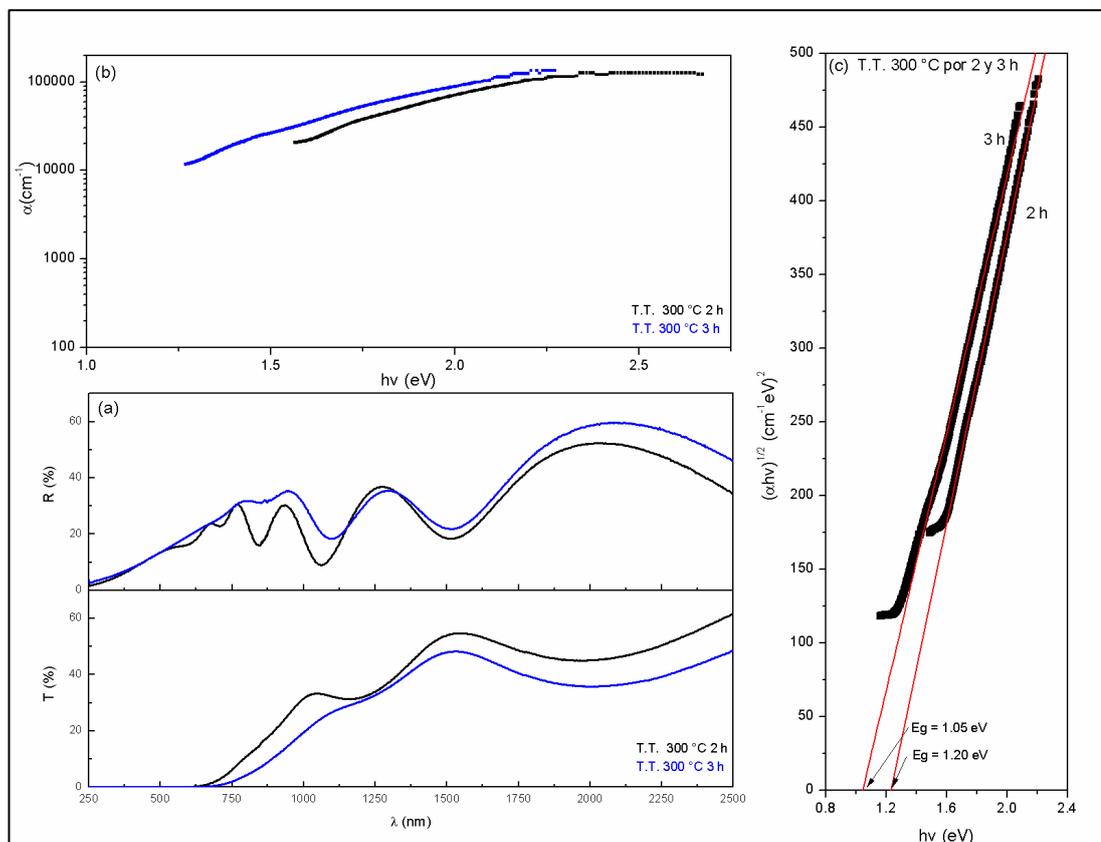


Figura 5.30. Propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con T.T. a 300 °C por 2 y 3 h en vacío, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c) evaluación de la brecha de energía.

Tratamiento Térmico a 350 °C por 1 h en vacío.

En esta sección se analizan las propiedades para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 5 min (~ 700 nm), 30 min (~ 750 nm), 1 h (~ 800 nm) y 2 h (~ 900 nm) de tiempo de depósito de selenio, a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico a 350 °C por 1 h en vacío.

Para las muestras con 5 y 30 min de tiempo de depósito de selenio, las propiedades ópticas se presentan en la figura 5.31. Los resultados de rayos X para estas multicapas indican la formación de la fase mayoritaria de $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ para la muestra con 5 min de tiempo de depósito de selenio; mientras que en el caso de la muestra con 30 min de tiempo de depósito de selenio la fase mayoritaria es la $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con $x = 0.44$. En la figura se observa que ambas muestras presentan una transición óptica indirecta con brechas de energía de 1.25 y 1.05 para 5 y 30 min de tiempo de depósito de selenio, respectivamente. La diferencia en las brechas de energía se debe a que son diferentes fases.

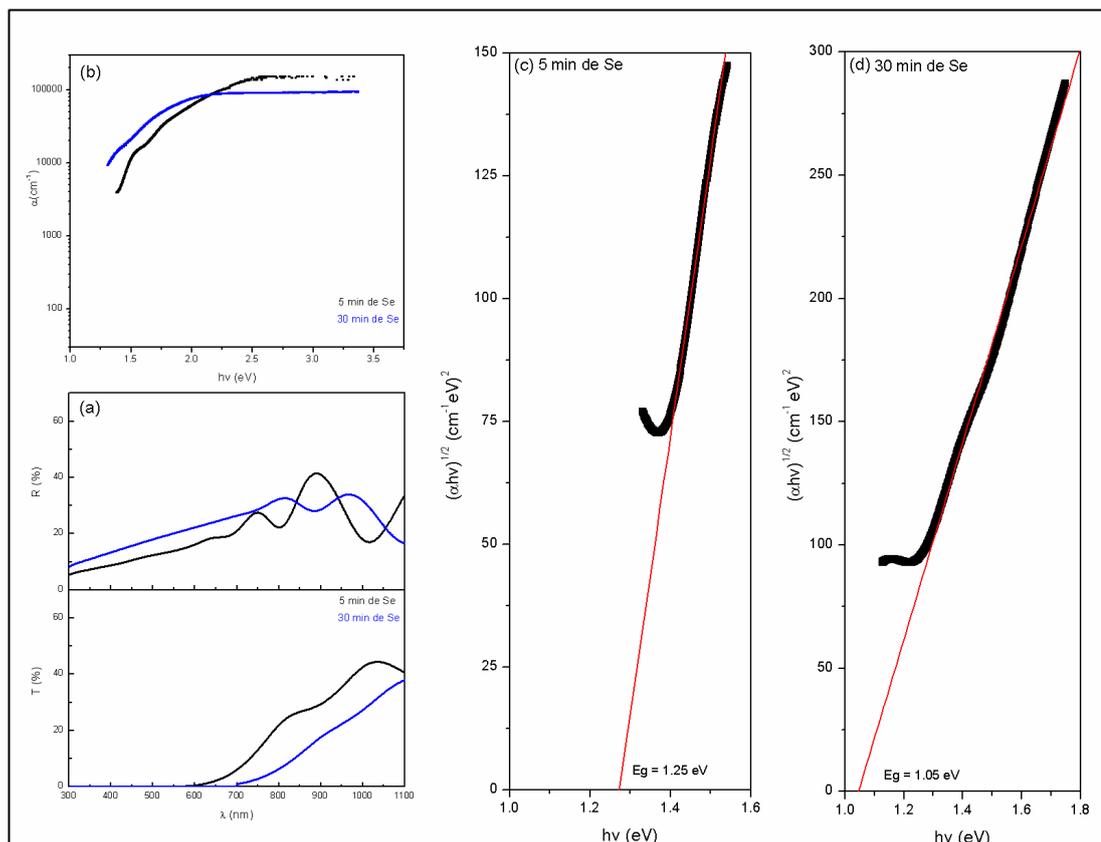


Figura 5.31. Propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 5 y 30 min de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c y d) evaluación de la brecha de energía.

En el caso de las muestras con 1 y 2 h de tiempo de depósito de selenio, los gráficos de %T, %R, α y E_g se presentan en la figura 5.32. De acuerdo con los resultados de rayos X ambas muestras presentan la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con x de 0.45 y 0.42 para 1 y 2 h de selenio, respectivamente. Comparando las muestras se observa que ambas presentan un coeficiente de absorción muy similar de 10^5 cm^{-1} en el rango del visible. También se observa que ambas muestras presentan un transición óptica tipo indirecta con valores de brecha de 1.00 y 0.95 eV para 1 y 2 h de tiempo de depósito de selenio, respectivamente. La pequeña variación en la brecha de energía puede ser atribuida a la diferencia en el valor de x . La relación entre la composición " x " y la brecha de energía ha sido reportada para películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$; en esta investigación se aplicó la Ley de Vegard obteniendo la siguiente relación: $E_g(\text{CIGS}) = (1-x)E_g(\text{CIS}) + xE_g(\text{CGS}) - bx(1-x)$, en donde " b " es conocido como el parámetro Bowing [12]. Los resultados obtenidos indican un incremento en la brecha de energía del CIGS conforme aumenta la cantidad de galio " x " en las muestras, esto se debe a que la brecha de energía del CGS (1.70 eV) es mayor que la brecha de energía del CIS (1.11 eV), y al incrementar el valor de " x " la brecha de energía para el CIGS se aproxima al brecha de energía del CGS. Utilizando la Ley de Vegard, del mismo modo en que se aplicó para las películas delgadas de CIGS, se puede obtener la relación entre " x " y E_g para el caso de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ obteniendo: $E_g(\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2) = (1-x)E_g(\text{AgSbSe}_2) + xE_g(\text{AgSbS}_2) - bx(1-x)$. En la figura 5.32 se observa que la muestra de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ que presenta un valor de " x " mayor es la que presenta la mayor brecha de energía, esto debido a que la brecha de energía para el AgSbS_2 (1.40 eV) es mayor que la brecha de energía del AgSbSe_2 (0.95 eV), por lo que al incrementar " x " la E_g del $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ se aproxima al valor de E_g del AgSbS_2 [1].

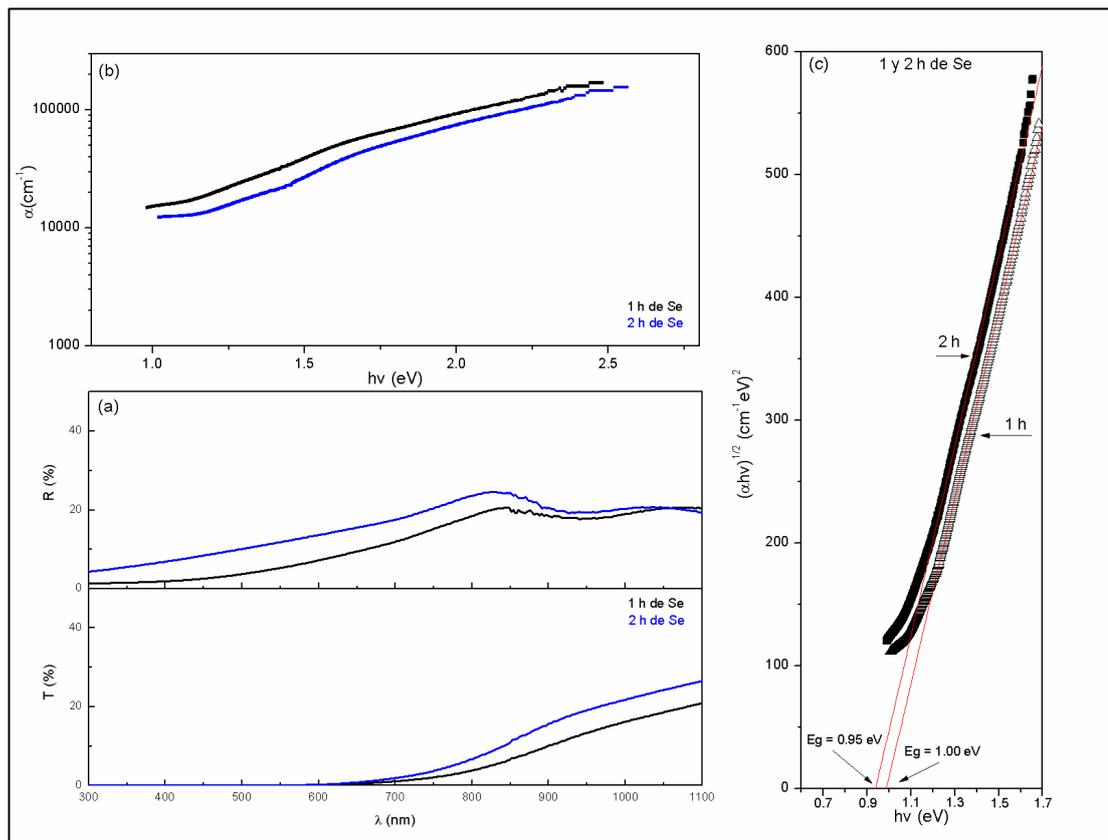


Figura 5.32. Propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 1 y 2 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c) evaluación de la brecha de energía.

Tratamiento Térmico a 350 °C por 20 min en vacío y postratamiento a 325 °C por 2 h en Ar.

Aquí se presentan y analizan las propiedades ópticas de las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 3 h (~ 1200 nm) y 4 h (~ 1250 nm) de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 20 min en vacío. Además, se presenta el efecto del postratamiento térmico en las propiedades ópticas de estas multicapas.

En la figura 5.33 se presentan las propiedades ópticas para las multicapas con 3 h de tiempo de depósito de selenio con y sin

postratamiento térmico. Los resultados de XRD muestran que ambas muestras presentan las fases $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ y $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con $x = 0.56$ y 0.58 para las multicapas con postratamiento y sin postratamiento, respectivamente.

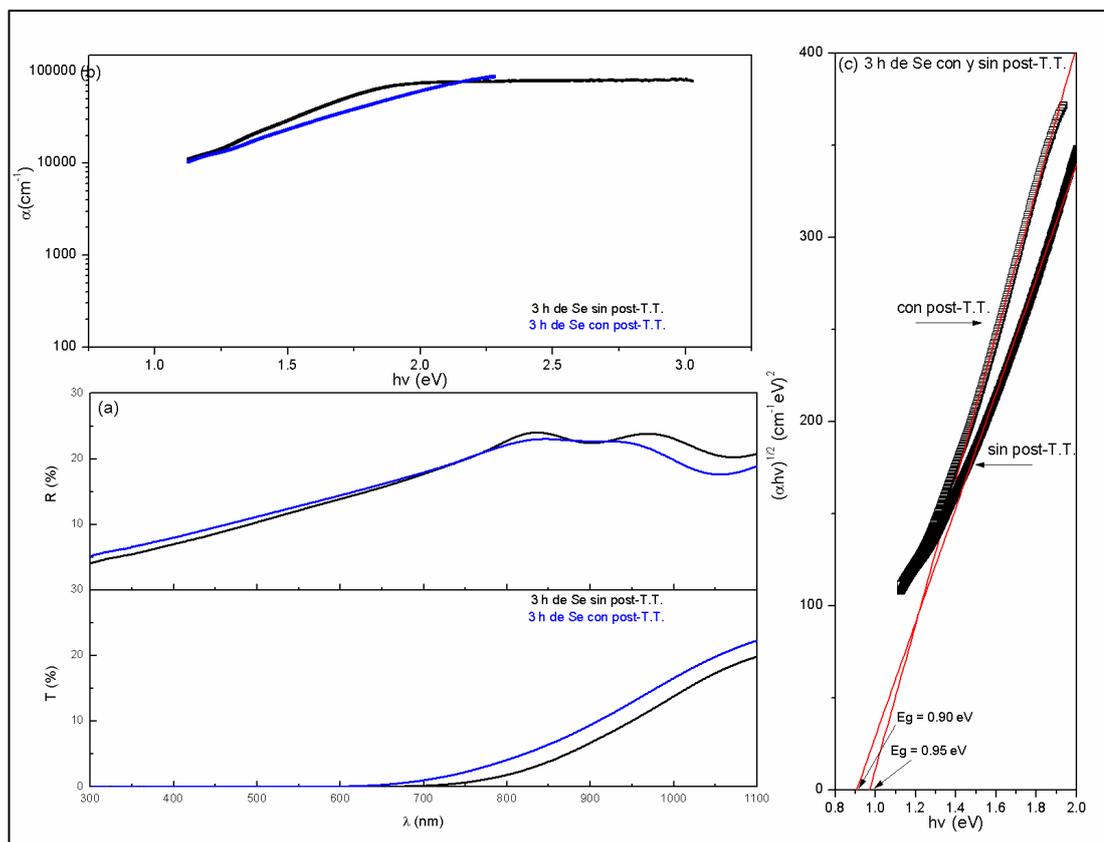


Figura 5.33. Propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 / Ag/Se con 3 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350°C por 20 min en vacío, con y sin postratamiento, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c) evaluación de la brecha de energía.

Analizando la figura 5.33 se observa que ambas muestras presentan un coeficiente de absorción cercano a 10^5 cm^{-1} en el rango del espectro visible; además ambas presentan una transición óptica tipo indirecta con brechas de energía de 0.90 y 0.95 para $x = 0.56$ y 0.58, respectivamente.

Las propiedades ópticas para las muestras con 4 h de tiempo de depósito de selenio con y sin post-T.T. se presentan en la figura 5.34. Las fases para estas muestras son las mismas que para las muestras con 3 h de tiempo de depósito de selenio, la diferencia es el valor de x en la muestra con postratamiento, el cual es de 0.53. Estas muestras también presentan una transición óptica indirecta con E_g de 0.90 eV para ambas muestras.

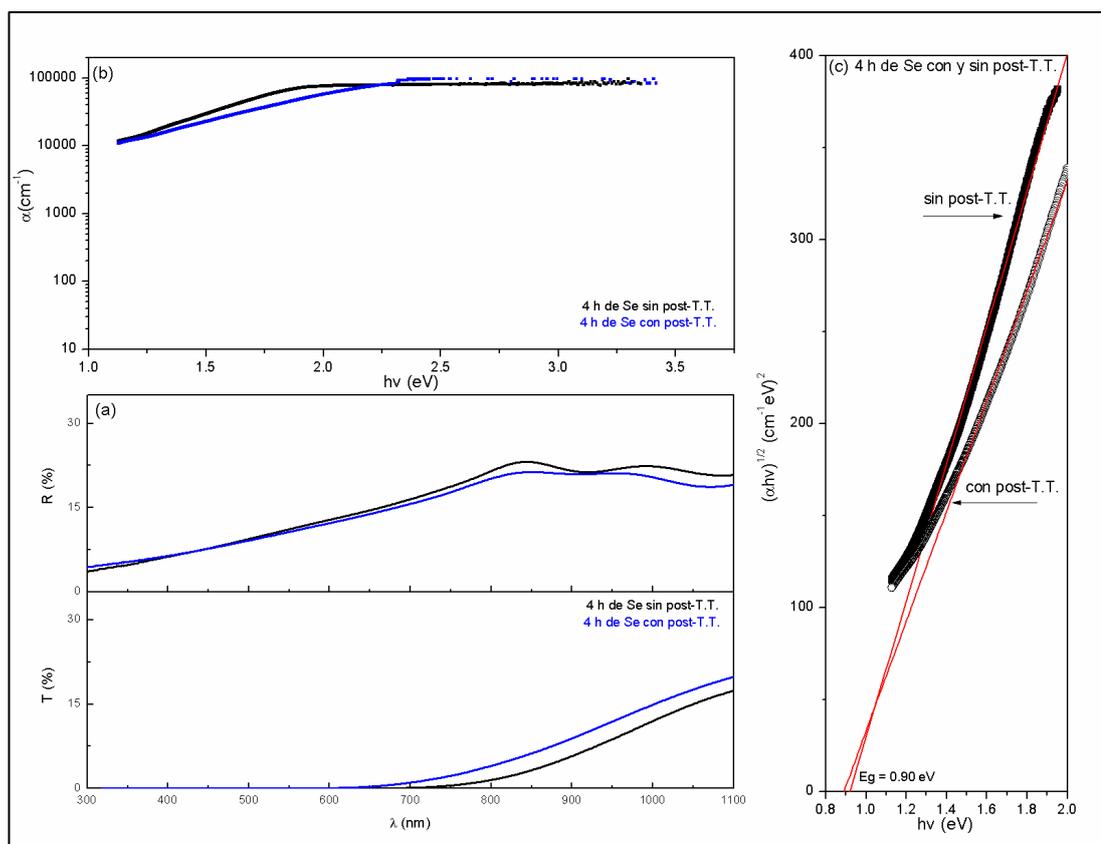


Figura 5.34. Propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 4 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 20 min en vacío, con y sin postratamiento, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c) evaluación de la brecha de energía.

Tratamiento Térmico a 350 °C por 1 h en Ar.

Para este tratamiento térmico se prepararon multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se/Ag/Se con 3 h (~ 1200 nm) y 5 h (~ 1300 nm) de tiempo de depósito de selenio, las propiedades ópticas de estas multicapas se presentan en la figura 5.35. Estas muestras corresponden a la fase mayoritaria AgSb(S_xSe_{1-x})₂ con $x = 0.49$ y 0.61 para 3 y 5 h de selenio, respectivamente. Analizando las gráficas de Tauc se observa que ambas muestras presentan una transición óptica indirecta con valores de E_g de 0.95 y 1.05 eV para 3 y 5 h de tiempo de depósito de selenio, respectivamente.

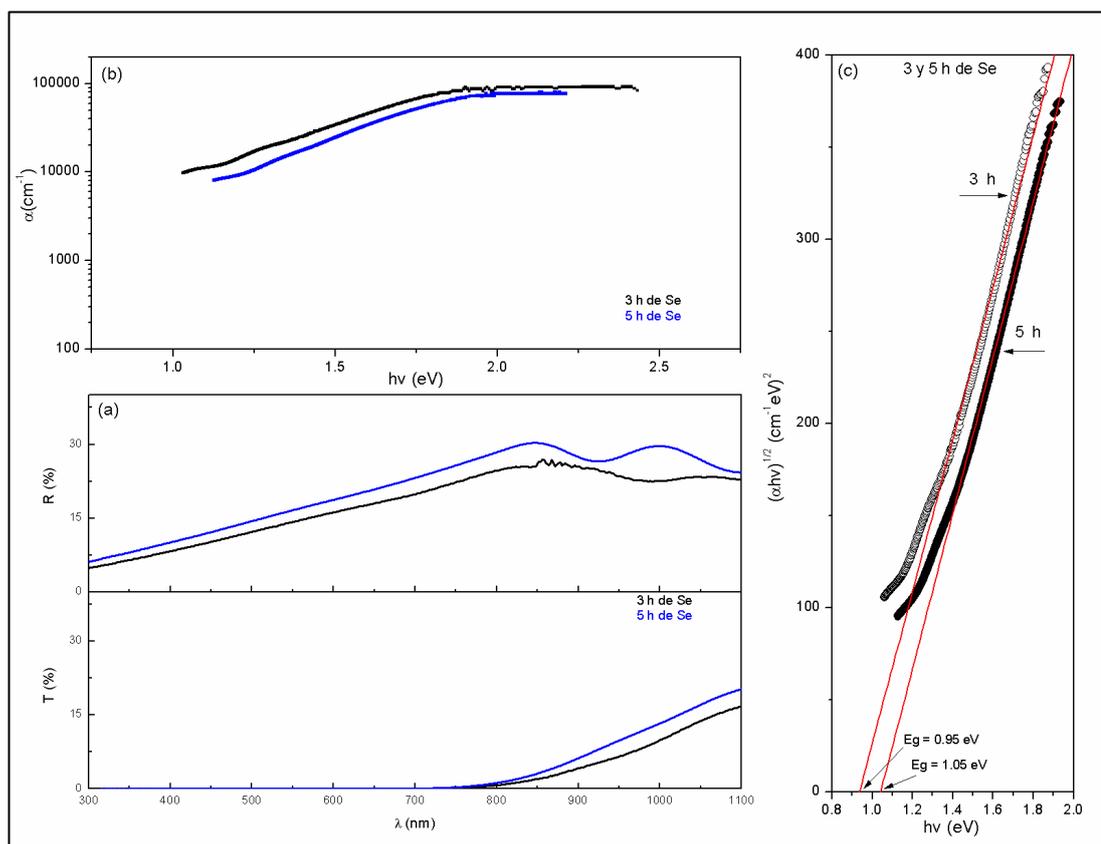


Figura 5.35. Propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se/Ag/Se con T.T. a 350 °C por 1 h en Ar, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c) evaluación de la brecha de energía.

Tratamiento Térmico a 375 °C por 15 min en vacío.

En la figura 5.36 se presentan las propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 6 h (~ 1350 nm), 7 h (~ 1400 nm) y 8 h (~ 1400 nm) de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 375 °C por 15 min en vacío. En la figura se observa que todas las muestras presentan una transición óptica indirecta con un valor de E_g de 1.0 eV. Analizando los resultados de XRD se observa que en todas las muestras la fase mayoritaria es la AgSb(S_xSe_{1-x})₂ con valores de x de 0.62, 0.59 y 0.62, para 6, 7 y 8 h de tiempo de depósito de selenio, respectivamente.

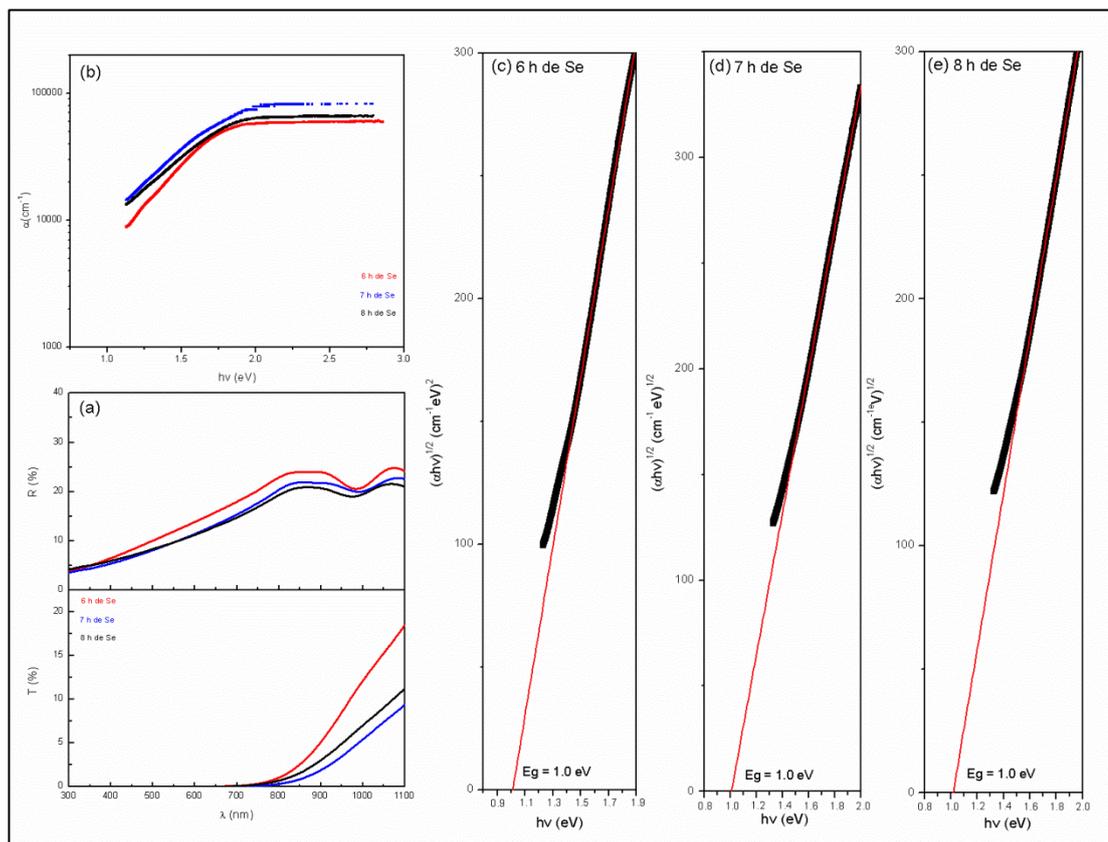


Figura 5.36. Propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 6, 7 y 8 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 375 °C por 15 min en vacío, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c, d, y e) evaluación de la brecha de energía.

Tratamiento Térmico a 350 °C por 20 min en vacío.

La transmitancia (T%), reflectancia (R%), el coeficiente de absorción (α), así como la evaluación de la brecha de energía para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 2 h (~ 900 nm) y 3 h (~ 1200 nm) de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 20 min en vacío, se presentan en la figura 5.37. La fase mayoritaria para ambas muestras es AgSb(S_xSe_{1-x})₂ con $x = 0.42$ y 0.43 , para 2 y 3 h de tiempo de depósito de selenio, respectivamente. Ambas muestras presentan una transición indirecta con valores de brecha de energía de 1.05 y 0.95 eV, para x de 0.42 y 0.43, respectivamente.

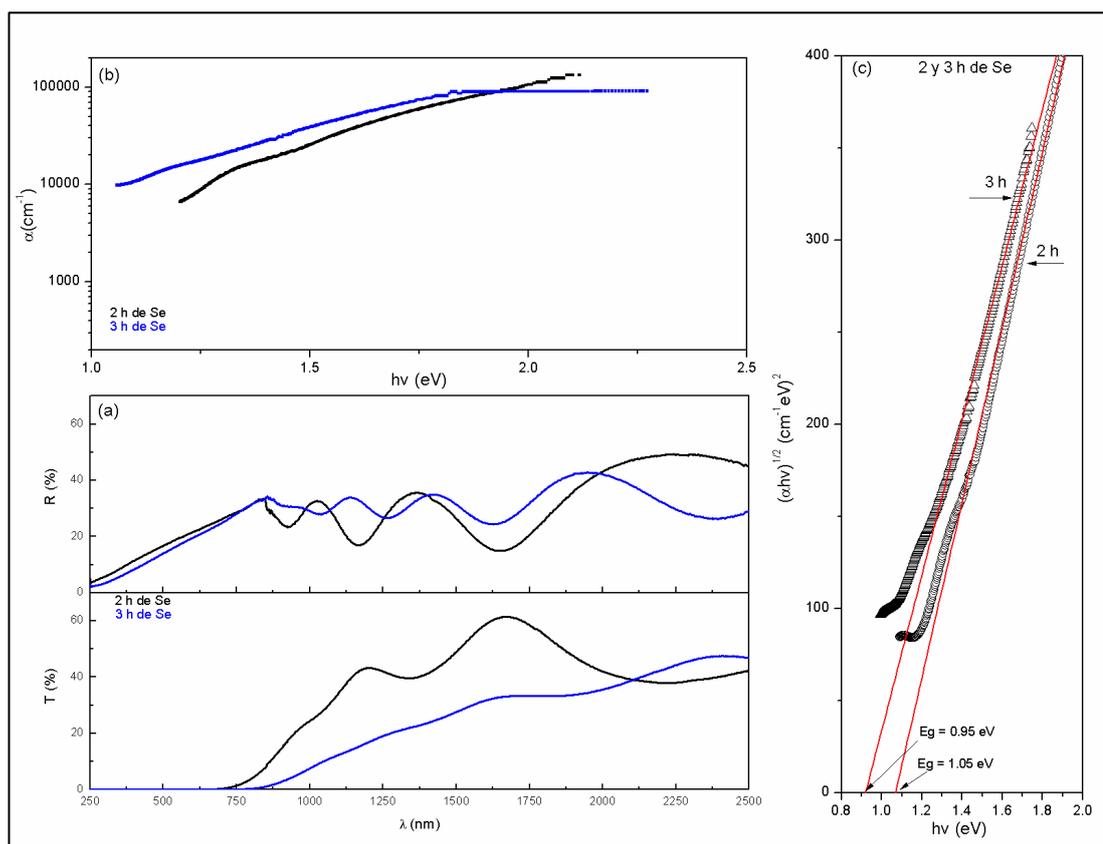


Figura 5.37. Propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 2 y 3 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 20 min en vacío, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c) evaluación de la brecha de energía.

5.2.5. Propiedades eléctricas

Para la medición de las propiedades eléctricas de las muestras se utilizaron contactos de carbón. Para comprobar la formación de un contacto óhmico, se pintaron 2 contactos de carbón, se hizo un barrido de potencial y se registró la corriente generada. Se graficó la corriente (I) contra el potencial (V), obteniéndose líneas rectas para todas las muestras analizadas, es decir, cumplen con la ley de Ohm, por lo cual se tiene una formación de contactos óhmicos; éstas graficas se presentan solo en la primera figura. Para las mediciones de fotorespuesta se aplicó un potencial fijo y se registró la corriente en oscuridad-iluminación-oscuridad, la muestra se iluminó con una lámpara de tungsteno de 870 W/m^2 . Las propiedades eléctricas se presentan en el mismo orden que aparecieron en los estudios de XRD.

Tratamiento Térmico a 300 °C por 2 y 3 h en vacío.

Se midió la fotorespuesta y la curva I-V para la fase Sb_2S_3 , la cual fue obtenida a partir del calentamiento de vidrio/ Sb_2S_3 a 300 °C por 2 y 3 h en vacío. El espesor aproximado para ambas muestras fue de 600 nm. Las curvas se presentan en la figura 5.38.

En la figura 5.38a, se presenta la fotorespuesta para las películas delgadas de Sb_2S_3 preparadas a 2 y 3 h de T.T.; se observa que ambas muestras presentan una buena fotorespuesta, sin embargo, también se observa que las conductividades son muy bajas en el rango de 10^{-8} a $10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Messina et al. han reportado la preparación de películas delgadas de Sb_2S_3 por la técnica de baño químico, en donde los precursores principales utilizados fueron el tartrato de antimonio potásico como fuente del

ión Sb y la tioacetamida como fuente del ión S; los tratamientos térmicos se realizaron en aire y en atmósfera de N_2 , se midieron las propiedades eléctricas y se obtuvieron conductividades en el rango de $10^{-8} - 10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$, las cuales son comparables con los resultados obtenidos [13].

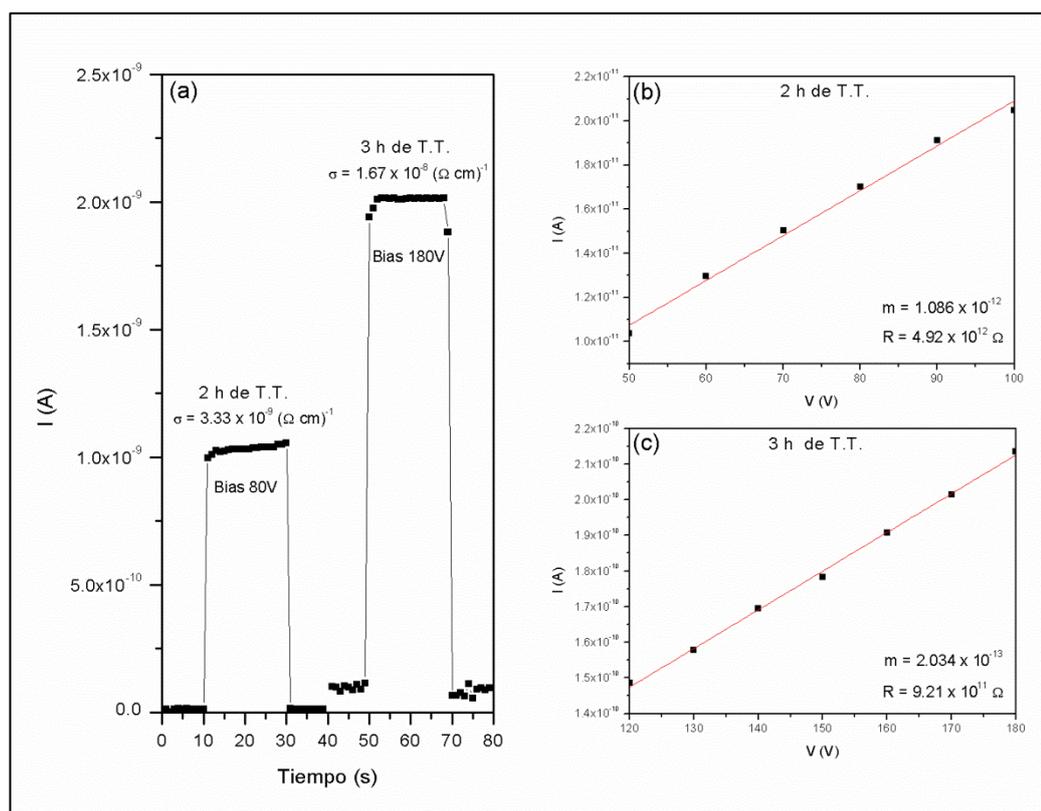


Figura 5.38. Propiedades eléctricas para la fase Sb_2S_3 preparadas a 300°C por 2 y 3 h en vacío, a) fotorespuesta, b y c) curvas I-V.

En 5.38b y c, se presentan las curvas I-V para las películas delgadas de Sb_2S_3 con 2 y 3 h de Tratamiento Térmico. Se llevó a cabo una regresión lineal y se determinó la pendiente de la recta, a partir del recíproco de la pendiente se obtuvo la resistencia y finalmente, utilizando las ecuaciones 4.9 y 4.10 se calcularon la resistividad y conductividad, respectivamente.

Las propiedades eléctricas de las multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 /Ag (~ 670 nm) con T.T. a 300°C por 3 h y multicapas

de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se (~ 750 nm) con T.T. a 300 °C por 2 y 3 h en vacío se presentan en la figura 5.39; en donde los resultados de XRD indican que las fases mayoritarias formadas a estas condiciones son Ag₃SbS₃, AgSb(S,Se)₂ y AgSb(S_xSe_{1-x})₂ con $x = 0.46$, respectivamente.

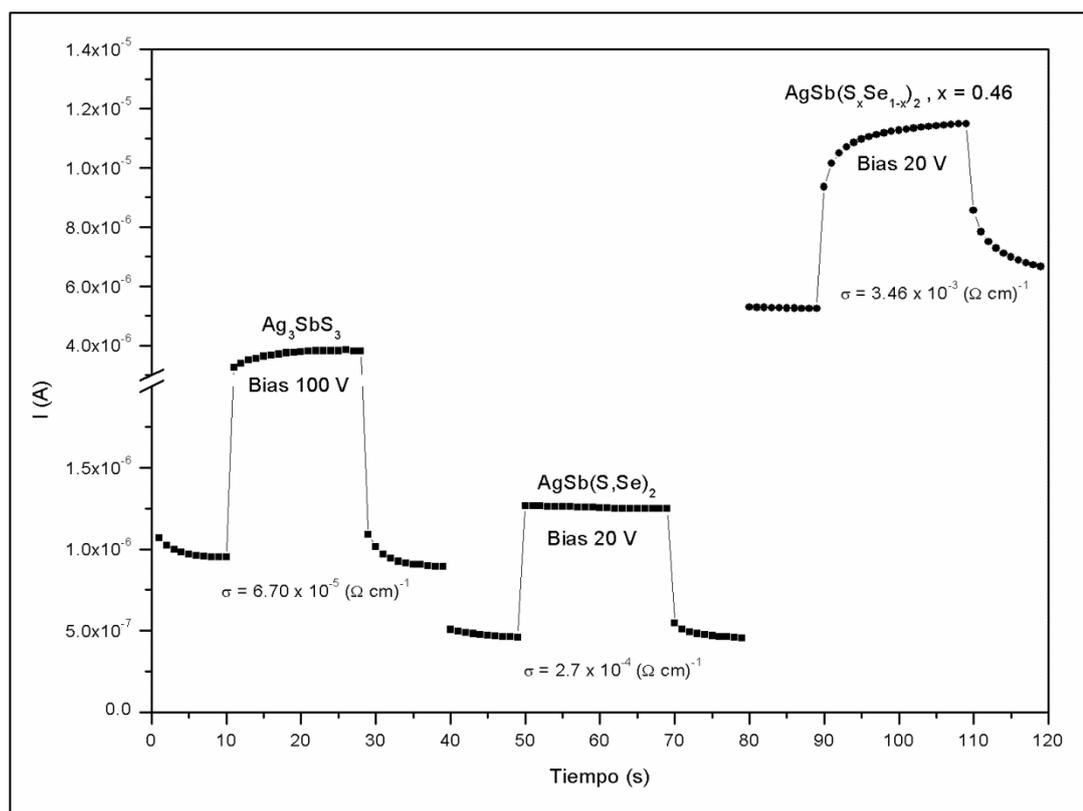


Figura 5.39. Propiedades eléctricas para las fases Ag₃SbS₃, AgSb(S,Se)₂ y AgSb(S_xSe_{1-x})₂ con $x = 0.46$, preparadas a 300°C por 2 y 3 h en vacío.

En la figura 5.39 se observa que las tres fases presentan un aumento en la corriente de aproximadamente un orden de magnitud. Las fases con selenio presentan mejor conductividad que la fase Ag₃SbS₃, además se observa que entre las fases con selenio, la que presenta mejor conductividad es la AgSb(S_xSe_{1-x})₂, con un valor de $10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Tratamiento Térmico a 350 °C por 1 h en vacío.

El efecto del tiempo de depósito de selenio en las propiedades eléctricas de las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 5 min (~ 700 nm), 30 min (~ 750 nm), 1 h (~ 800 nm) y 2 h (~ 900 nm) de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío se presenta en la figura 5.40. Los resultados de rayos X indican la formación de la fase mayoritaria de AgSb(S,Se)₂ para la muestra con 5 min de selenio. En el caso de las multicapas con 30 min, 1 y 2 h de selenio la fase mayoritaria es la AgSb(S_xSe_{1-x})₂ con $x = 0.44$, 0.45 y 0.42 , respectivamente.

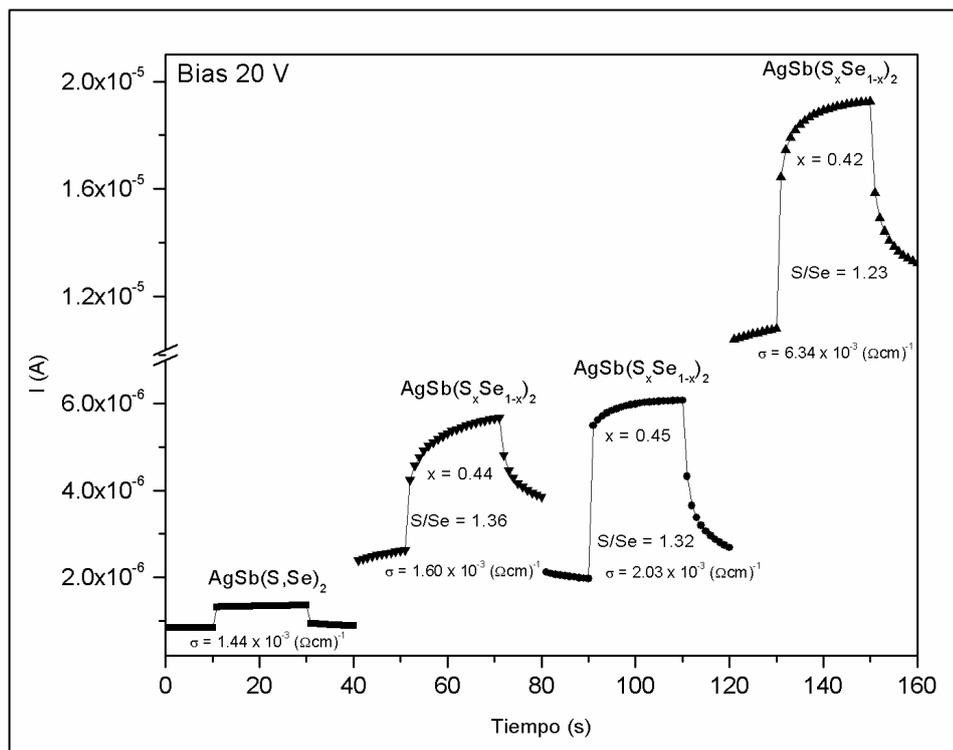


Figura 5.40. Propiedades eléctricas para las fases AgSb(S,Se)₂ y AgSb(S_xSe_{1-x})₂ con $x = 0.44$, 0.45 y 0.42 , preparadas a 350 °C por 1 h en vacío.

En la figura 5.40 se observa que la fase AgSb(S,Se)₂ es la que presenta la menor conductividad con un valor de $1.44 \times 10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$. En el caso de la fase AgSb(S_xSe_{1-x})₂, se observa que las

propiedades eléctricas mejoran conforme disminuye la relación S/Se, lo cual indica que la conductividad de las muestras aumenta conforme se incrementa el contenido de selenio en las mismas. Comparando las conductividades obtenidas para la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con las reportadas para el CIGS, $10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$ [14], se observa que la conductividad es 2 órdenes de magnitud menor; sin embargo, algunas muestras que se presentan más adelante tienen conductividades comparables a las del CIGS.

Tratamiento Térmico a 350 °C por 20 min en vacío y postratamiento a 325 °C por 2 h en Ar.

En esta sección se presentan las propiedades eléctricas (fig. 5.41) para la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ con $x = 0.58$ y 0.53 , la cual fue preparada a partir del calentamiento de multicapas de vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$ con 3 h (~ 1200 nm) y 4 h (~ 1250 nm) de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 20 min en vacío y con postratamiento a 325 °C por 2 h en Ar.

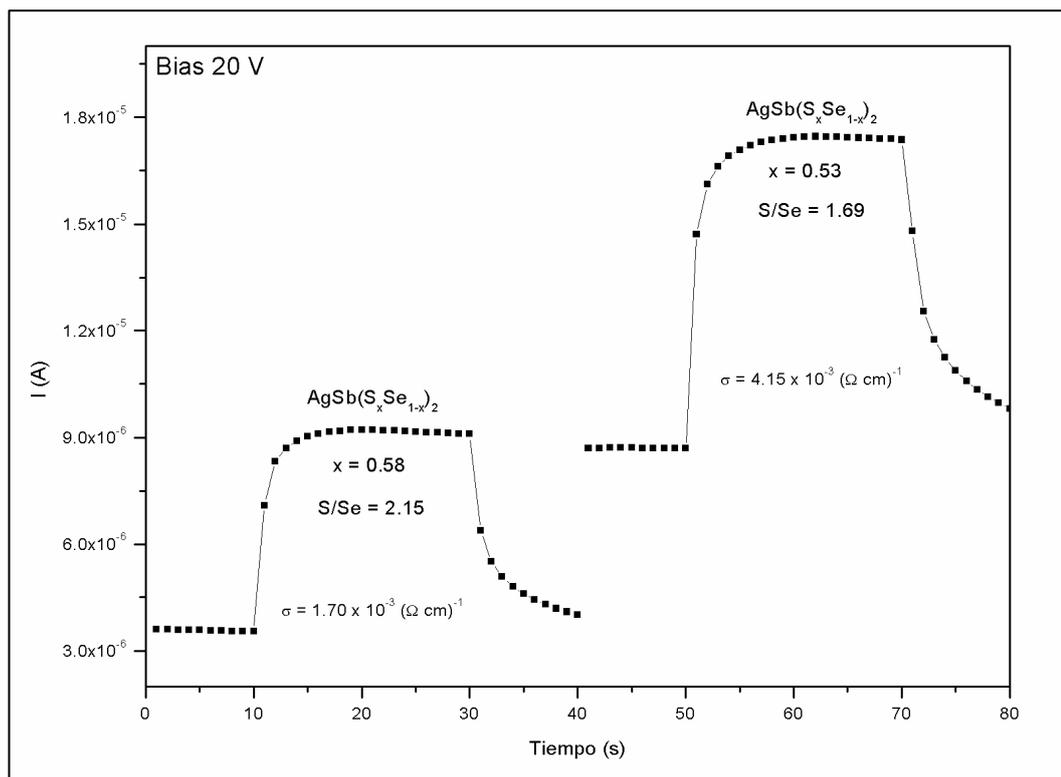


Figura 5.41. Propiedades eléctricas para la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con $x = 0.58$ y 0.53 , con postratamiento a $325\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h en Ar.

Comparando ambas muestras se observa que la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con un valor de x de 0.53 es la que presenta mejor fotorespuesta y conductividad. De igual manera que en las muestras anteriores, se observa que conforme disminuye la relación S/Se , mejoran las propiedades eléctricas.

Tratamiento Térmico a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h en Ar.

Para este tratamiento térmico se prepararon dos muestras las cuales consisten en la fase mayoritaria $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con $x = 0.49$ y 0.61 . Fueron preparadas mediante el calentamiento de multicapas de vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}/\text{Ag}/\text{Se}$ con 3 h ($\sim 1200\text{ nm}$) y 5 h ($\sim 1300\text{ nm}$) de tiempo de depósito de selenio, respectivamente. La fotorespuesta y conductividad para estas muestras se presentan en la figura 5.42.

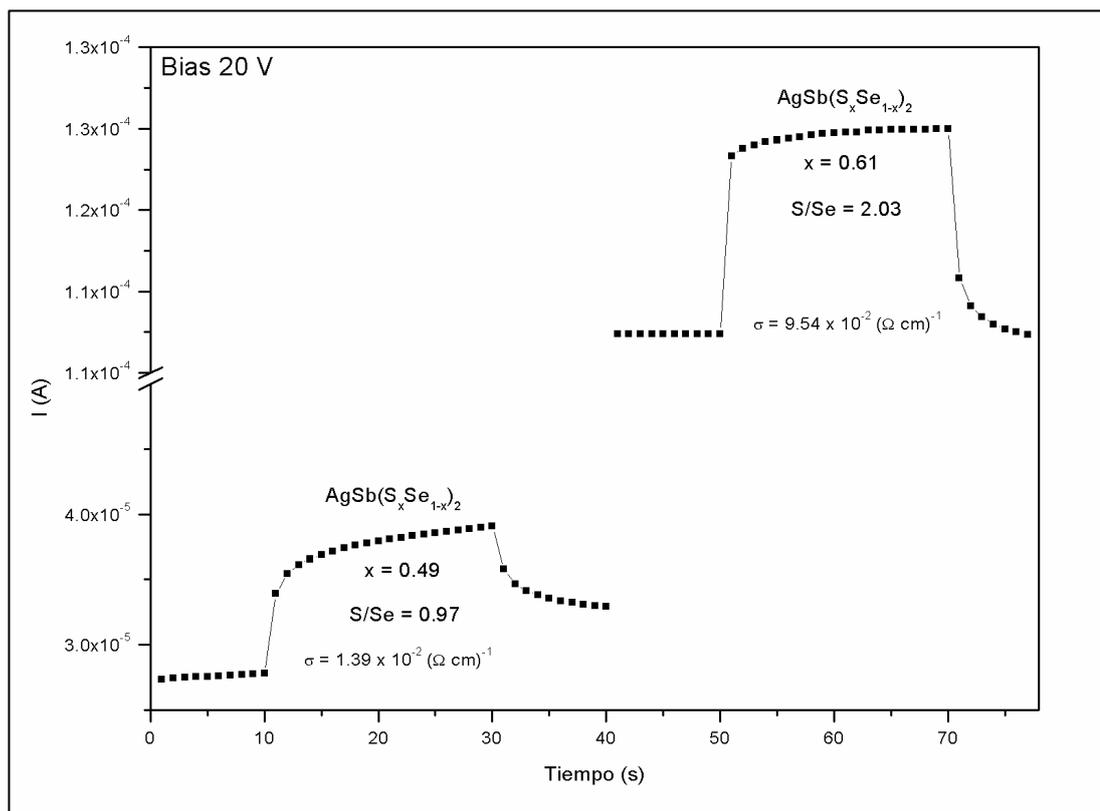


Figura 5.42. Propiedades eléctricas para la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con $x = 0.49$ y 0.61 , preparadas a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h en Ar.

En la figura 5.42 se observa que la muestra con $x = 0.61$ presenta mejor conductividad y fotorespuesta. La relación S/Se indica que ésta es mayor en la muestra con $x = 0.61$, por lo que en este caso no se sigue la tendencia mostrada anteriormente. Jonghyeok Lee et al. estudiaron el efecto que tiene la morfología en la conductividad de las películas poliméricas de PANI-DBSA/HIPS, encontrando que las películas con mayor cantidad de discontinuidades presentaban menor conductividad debido a que los portadores de carga tienen que buscar caminos alternos para que se lleve a cabo la conducción [15]. Analizando los resultados de SEM para estas muestras, se observa que la muestra con $x = 0.49$ presenta algunos poros superficiales, los cuales tienen como resultado la pérdida de continuidad entre los granos; por lo tanto,

la disminución en conductividad puede deberse a la morfología de la muestra.

Tratamiento Térmico a 375 °C por 15 min en vacío.

En esta sección se presentan las propiedades eléctricas (fig. 5.43) para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 6 h (~ 1350 nm), 7 h (~ 1400 nm) y 8 h (~ 1400 nm) de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 375 °C por 15 min en vacío. Los resultados de rayos X indican la formación de la fase mayoritaria de AgSb(S_xSe_{1-x})₂ con valores de x de 0.62, 0.59 y 0.62, para 6, 7 y 8 h de selenio, respectivamente.

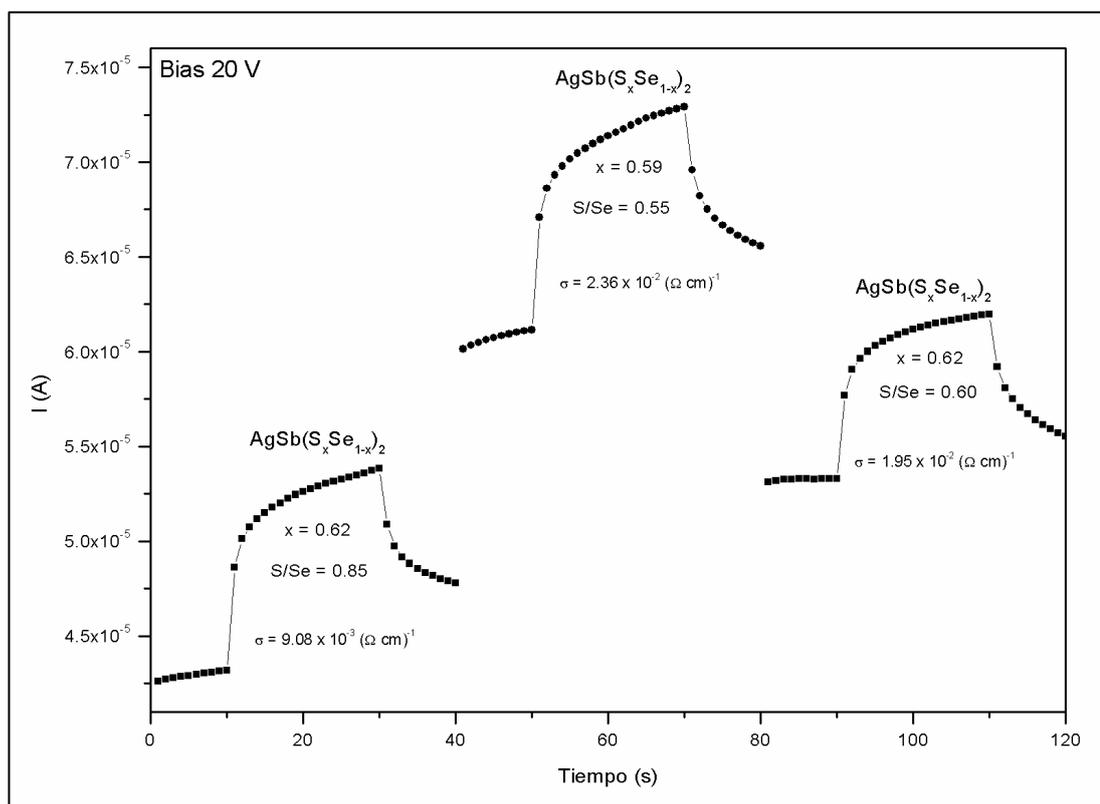


Figura 5.43. Propiedades eléctricas para las muestra de la fase AgSb(S_xSe_{1-x})₂ preparadas a 375 °C por 15 min en vacío.

Se observa que la conductividad aumenta de 10^{-3} a 10^{-2} $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ conforme disminuye la relación S/Se de 0.85 a 0.55.

Tratamiento Térmico a 350 °C por 20 min en vacío.

En la figura 5.44 se presentan la fotorespuesta y conductividad de la fase mayoritaria $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con x de 0.43 y 0.42, la cual fue preparada a partir del calentamiento de multicapas de vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$ con 2 h (~ 900 nm) y 3 h (~ 1200 nm) de tiempo de depósito de selenio. Analizando la conductividad se observa una diferencia de un orden de magnitud entre ambas muestras, esta se atribuye a la diferencia en la relación S/Se, la cual es menor en la muestra con x de 0.42.

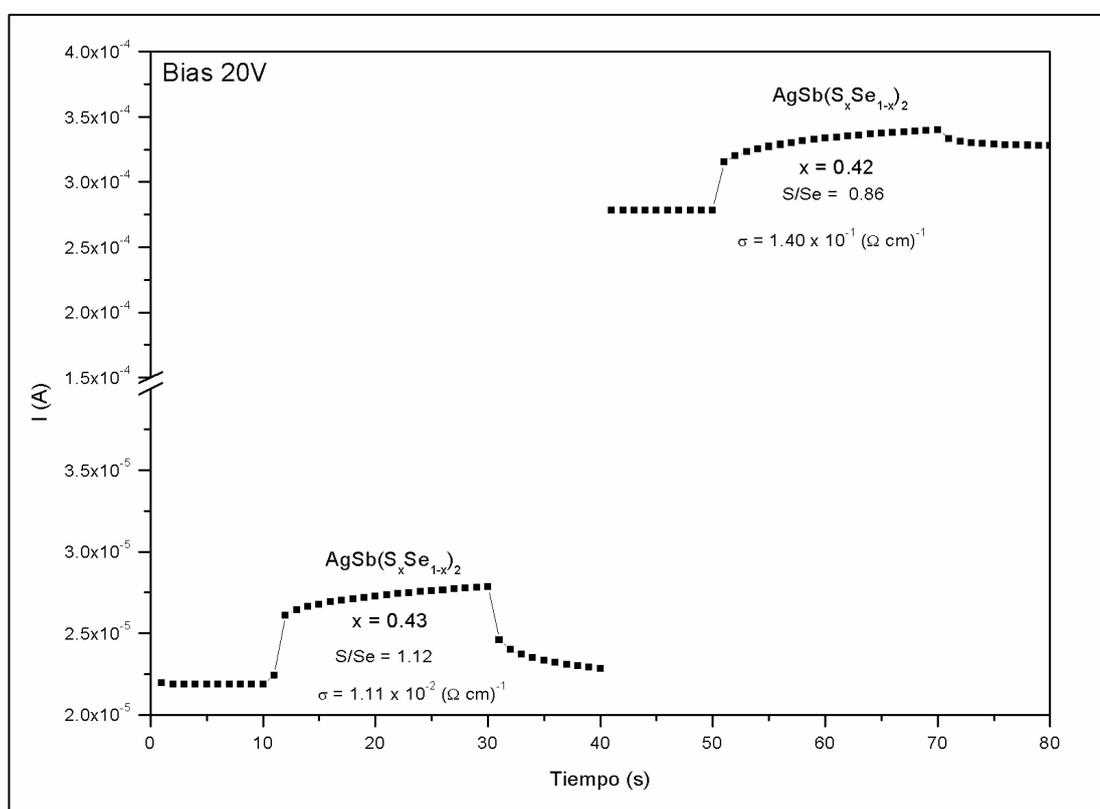


Figura 5.44. Propiedades eléctricas para la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con x de 0.43 y 0.42, preparadas a 350 °C por 20 min en vacío.

No se presentaron las curvas de fotorespuesta de algunas muestras debido a que estas presentaron fotorespuesta inversa, por lo que no son útiles en aplicaciones fotovoltaicas.

En general, los resultados de XRD indican la formación de la fase deseada $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ la cual fue obtenida mediante el calentamiento de multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 / Ag/Se y vidrio/ Sb_2S_3 / $\text{Ag}/\text{Se}/\text{Ag}/\text{Se}$ a diferentes condiciones de tratamiento térmico. Se observó que la morfología de las muestras depende directamente de la cantidad de selenio presente en las mismas, observándose morfologías menos compactas a contenidos mayores de selenio. Las propiedades ópticas indican que la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ presenta una transición óptica indirecta con valores de E_g en el rango de 0.9 a 1.05 eV (la cual depende el valor de x) y un coeficiente de absorción de 10^5 cm^{-1} en el rango del visible. Las propiedades eléctricas indican que la conductividad de la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ aumenta conforme disminuye la relación S/Se.

Las muestras que presentaron las mejores propiedades ópticas y eléctricas fueron seleccionadas para la preparación de estructuras fotovoltaicas de vidrio/FTO/ $\text{CdS}/\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, las cuales se presentan en el siguiente capítulo.

Referencias

- 1.- J.O. González, S. Shaji, D. Avellaneda, A.G. Castillo, T.K. Das Roy, B. Krishnan, $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ thin films for solar cell applications, *Materials Research Bulletin* 48 (2013), 1939 – 1945.
- 2.- Seong-Un Park, Rahul Sharma, K. Ashok, San Kang, Jae-Kwan Sim, Cheul-Ro Lee, A study on composition, structure and optical properties of copper-poor CIGS thin film deposited by sequential sputtering of CuGa/In and In/(CuGa+In) precursors, *Journal of Crystal Growth* 359 (2012), 1 – 10.
- 3.- Raghu N.Bhattacharya, CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited stacked Cu/In/Ga layers, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 113 (2013), 96 – 99.
- 4.- B. Krishnan, A. Arato, E. Cárdenas, T.K. Das Roy, G.A. Castillo, On the structure, morphology, and optical properties of chemical bath deposited Sb_2S_3 thin films, *Applied Surface Science* 254 (2008), 3200 – 3206.
- 5.- K Bindu, José Campos, M T S Nair, A Sánchez, P K Nair, Semiconducting AgSbSe_2 thin film and its application in a photovoltaic structure, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005), 496 – 504.
- 6.- K. Bindu, M. T. S. Nair, T. K. Das Roy, P. K. Nair, Chemically Deposited Photovoltaic Structure Using Antimony Sulfide and Silver Antimony Selenide Absorber Films, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (2006) G195-G199.
- 7.- E.R. Baek, Vita Astini, Andy Tirta, Bora Kim, Phase evolution of CIGS alloyed compound synthesis by direct melting method, *Current Applied Physics* 11 (2011), S76 – S80.
- 8.-J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, K. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 128, Perkin-Elmer Corporation, Minnessota, 1992, pp. 40, 41, 44, 45, 60, 61, 96, 97, 120, 121, 129.

- 9.- Yang Xinyu, Zhong Jiasong, Liu Lijun, Liang Xiaojuan, Liu Haitao, Xiang Weidong, L-Cystine-assisted growth of Sb_2S_3 nanoribbons via solvothermal route, *Materials Chemistry and Physics* 118 (2009), 432 – 437.
- 10.- David Avellaneda, Guadalupe Delgado, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells, *Thin Solid Films* 515 (2007), 5771 – 5776.
- 11.- F. Aousgi, M. Kanzari, Study of the Optical Properties of Sn-doped Sb_2S_3 Thin Films, *Energy Procedia* 10 (2011), 313 – 322.
- 12.- A.R. Jeong, W. Jo, M. Song, S. Yoon, Crystalline ordered states of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($x = 0, 0.3, \text{ and } 1.0$) thin-films on different substrates investigated by Raman scattering spectroscopy, *Materials Chemistry and Physics* 134 (2012), 1030 – 1035.
- 13.- Sarah Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Solar cells with Sb_2S_3 absorber films, *Thin Solid Films* 517 (2009), 2503 – 2507.
- 14.- Anjun Han, Yi Zhang, Wei Song, Boyan Li, Wei Liu, Yun Sun, Structure, morphology and properties of thinned $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ films and solar cells, *Semicond. Sci. Technol.* 27 (2012), 035022.
- 15.- Jonghyeok Lee, Eunok Kim, Effect of Structural and Morphological Changes on the Conductivity of Stretched PANI-DBSA/HIPS Film, *Bull. Korean Chem. Soc.* 32 (2011), 2661.

Estructuras fotovoltaicas base $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

6. Introducción

En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de estructuras fotovoltaicas de vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ / CdS / $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2/\text{C}$, en donde el $\text{SnO}_2\text{:F}$ (FTO) es utilizado como contacto frontal, el CdS es el material tipo-n que forma la unión tipo p-n, el $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ es utilizado como material absorbedor y el carbón es utilizado para la formación del contacto óhmico posterior. El CdS fue depositado utilizando la técnica de depósito por baño químico; por lo tanto, ésta estructura fotovoltaica fue elaborada casi en su totalidad utilizando la técnica de depósito por baño químico, ya que para la formación del $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, tanto las películas delgadas de Sb_2S_3 como las de selenio fueron depositadas utilizando esta técnica. Por lo tanto, las estructuras fotovoltaicas presentadas en este trabajo de investigación son de bajo costo; y además no generan vapores tóxicos durante su preparación.

La selección del material absorbedor se llevó a cabo en base a sus propiedades ópticas y eléctricas; las muestras deben tener un coeficiente de absorción de 10^5 cm^{-1} en el rango del visible, una brecha de energía en el rango de 0.90 a 1.15 eV, deben presentar buena fotorespuesta y una conductividad en el rango de 10^{-3} a $10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

6.1. Trabajo experimental

6.1.1. Preparación de estructuras fotovoltaicas de Vidrio/FTO/CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂/C

Se utilizaron sustratos de vidrio recubiertos con SnO₂:F marca Pilkington, Toledo, modelo TEC-15.

Depósito de películas delgadas de CdS: Para la preparación del baño de CdS se midieron 10 ml de CdCl₂ (0.1M), 5 ml de TEA (50 % en volumen), 10 ml de NH₄OH (15 M), 10 ml de TU (1 M) y 65 ml de H₂O a 70 °C [1], una vez medidos se agregaron en el orden de medición y los vidrios conductores fueron colocados de manera vertical por diferentes tiempos de depósito (20 min, 1 h, 1.5 h, 2 h y 2.5 h). Para el caso de algunas estructuras, se aplicaron diferentes tratamientos térmicos al CdS antes del depósito del material tipo-p con la finalidad de evitar la inter-difusión de especies entre ambos materiales. Estos tratamientos térmicos fueron: 400 °C 30 min en vacío, 400 °C 1 h en aire, 450 °C 1 h en aire y 500 °C 1 h en aire.

Sobre las películas delgadas de CdS se depositó el material absorbedor, el cual fue depositado utilizando la metodología presentada en el capítulo 5, y por último se pintaron contactos óhmicos utilizando pintura de carbón.

En la figura 6.1 se muestra la configuración superestrato y el diagrama de bandas para las estructuras tipo Vidrio/FTO/CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂/C.

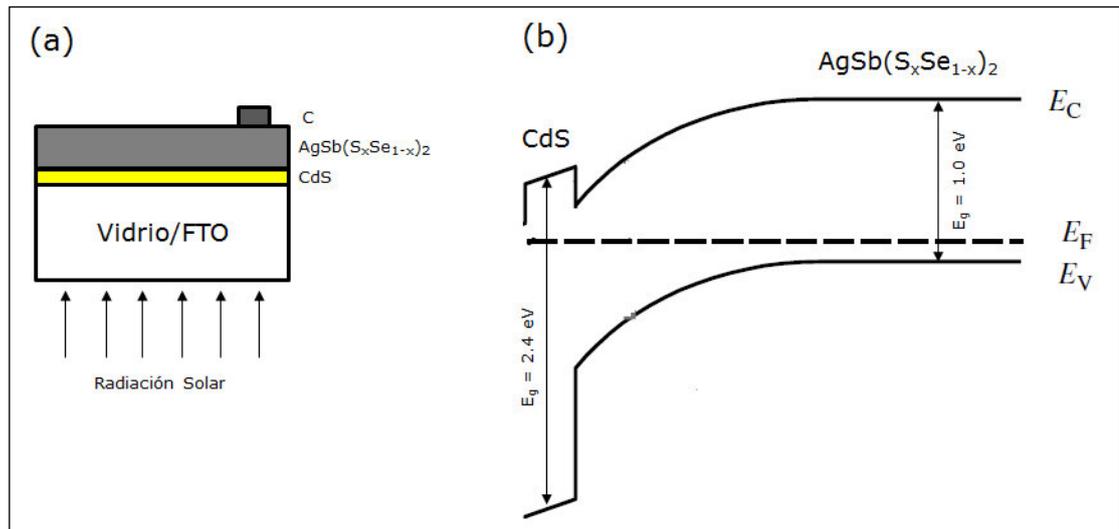


Figura 6.1. a) Configuración superestrato y b) diagrama de bandas para Vidrio/FTO/CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂/C.

En 6.1a se presenta la configuración utilizada para la formación de las estructuras fotovoltaicas, ésta consiste en una configuración superestrato, donde la radiación solar entra por el vidrio conductor (lado del sustrato), después atraviesa el material ventana tipo-n (CdS) y por último llega hasta el material absorbedor (AgSb(S_xSe_{1-x})₂), en el cual la radiación es absorbida, generando pares hueco-electrón.

En 6.1b se presenta el diagrama de bandas propuesto para el arreglo de la figura 6.1a. Este está basado en el diagrama del CdS/CIGS [2], es una hetero-estructura tipo II, en el cual la banda de conducción del tipo-p es mayor a la del tipo-n formando picos, y la banda de valencia del tipo-p es mayor a la del tipo-n, formando caídas.

6.1.2. Caracterización de estructuras fotovoltaicas de vidrio/FTO/CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂/C

La caracterización de las estructuras fotovoltaicas se llevó a cabo mediante la medición de curvas I-V, obtenidas en oscuridad y bajo iluminación; la generación de estas curvas se lleva a cabo mediante un barrido de potencial desde valores negativos (polarización inversa) hasta valores positivos (polarización directa) y registrando la corriente. La curva I-V en oscuridad permite corroborar la formación de un diodo y la calidad rectificadora del mismo. La curva I-V en iluminación permite determinar los parámetros característicos de las estructuras fotovoltaicas como son el voltaje de circuito abierto, V_{oc} , la corriente de corto circuito, I_{sc} , el factor de llenado, FF, la resistencia en serie, R_s , la resistencia en paralelo, R_p y la eficiencia, η .

Para la medición de las estructuras fotovoltaicas se probaron diferentes contactos, entre ellos contactos de plata, carbón y una mezcla de ambos, además se probaron diversos tratamientos térmicos sobre los contactos, obteniéndose los mejores resultados para los contactos de carbón sin tratamiento térmico. Por lo tanto, todas las curvas I-V presentadas en esta sección fueron medidas utilizando contactos de carbón; la formación de contactos óhmicos utilizando pintura de carbón sobre el material absorbedor, se describió en el capítulo anterior.

Efecto del contenido de selenio en el desempeño de las estructuras fotovoltaicas de vidrio/FTO/CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂

Se prepararon tres estructuras fotovoltaicas para las cuales el tiempo de depósito de CdS fue el mismo (20 min) y el contenido de

selenio en el material absorbedor fue variado. El material absorbedor fue preparado a partir del calentamiento de multicapas de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$ con 30 min (~ 750 nm), 1 h (~ 800 nm) y 2 h (~ 900 nm) de selenio a 350 °C por 1 h en vacío. Los resultados de rayos X para estas multicapas indican la formación de la fase mayoritaria de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con $x = 0.44$, 0.45 y 0.42 para 30 min, 1 h y 2 h de tiempo de depósito de selenio, respectivamente. Los resultados de EDS indican que la relación S/Se para $x = 0.44$, 0.45 y 0.42 es de 1.36, 1.32 y 1.23, respectivamente. La fuente de iluminación utilizada fue una lámpara de tungsteno con una intensidad de radiación de 870 W/m^2 . El área del contacto de carbón para éstas estructuras fotovoltaicas fue de 0.06 cm^2 . Las curvas J-V para estas estructuras fotovoltaicas se presentan en la figura 6.2.

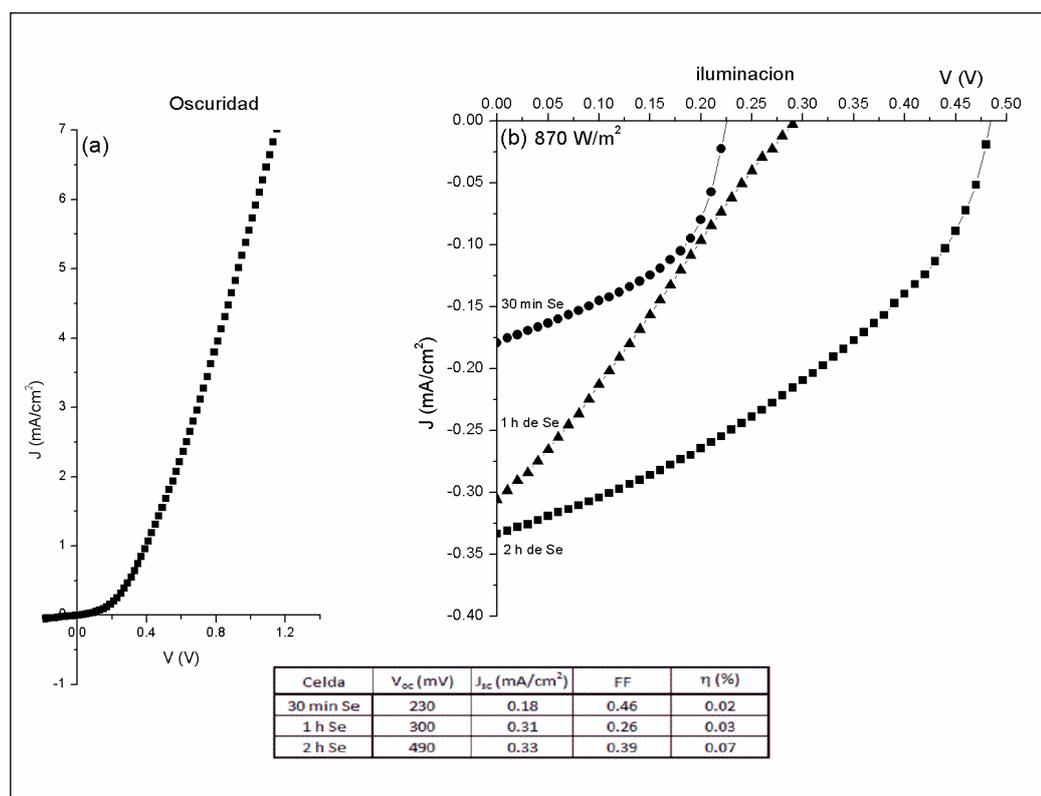


Figura 6.2. Curvas J-V para las estructuras fotovoltaicas con 30 min, 1 h y 2 h de tiempo de depósito de selenio, a) en oscuridad y b) en iluminación.

En la figura 6.2a, se presenta la curva J-V para la estructura fotovoltaica con 1 h de selenio, medida en oscuridad. Se observa un buen comportamiento de diodo rectificador, indicando la formación de la unión p-n.

En la figura 6.2b, se presentan las curvas J-V para las estructuras fotovoltaicas con 30 min, 1 h y 2 h de tiempo de depósito de selenio medidas bajo iluminación. El voltaje de circuito abierto se determinó a partir de la curva J-V cuando esta corta el eje de las abscisas, esto es, cuando la corriente es cero. Por otro lado, la densidad de corriente de corto circuito se obtuvo cuando se corta el eje de las ordenadas (cuando el voltaje es cero). El factor de llenado y la eficiencia se calcularon a partir de las ecuaciones 1.6 y 1.7, respectivamente.

En las curvas J-V en iluminación, se observa que la estructura fotovoltaica con 2 h de tiempo de depósito de selenio es la que presenta la mayor densidad de corriente de corto circuito ($J_{sc} = 0.33 \text{ mA/cm}^2$), voltaje de circuito abierto ($V_{oc} = 490 \text{ mV}$) y eficiencia ($\eta = 0.07 \%$); además es la que presenta el menor valor de S/Se (1.23), indicando que la cantidad de selenio en esta muestra es mayor que en las otras. Se observa una tendencia a mejorar el V_{oc} y J_{sc} conforme aumenta la cantidad de selenio en la muestra. En el capítulo anterior, se propuso que el tipo de defecto presente en el material tipo-p consistiera en intersticiales de selenio; al incrementar la cantidad de selenio en la muestra también aumenta el número de aceptores (N_A) en la misma y disminuye la corriente de saturación (I_0) ya que ésta es inversamente proporcional al número de aceptores. En el Capítulo 1, se presentó la relación para el V_{oc} , el cual depende inversamente de I_0 ; por lo tanto, el aumento en el V_{oc} puede atribuirse a la disminución de I_0 ocasionada por el incremento en el número de

aceptores (N_A) en la muestra. Las propiedades eléctricas presentadas en el capítulo anterior indican que la muestra con 2 h de tiempo de depósito de selenio es la que presenta mejor fotorespuesta y mayor conductividad, por lo que el mejoramiento en J_{sc} puede atribuirse a las mejores propiedades eléctricas de esta muestra.

Efecto del tiempo de depósito del CdS en el desempeño de las estructuras fotovoltaicas de vidrio/FTO/CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂

Para determinar el efecto que tiene el tiempo de depósito del CdS en el desempeño de las estructuras fotovoltaicas se prepararon dos estructuras fotovoltaicas en las cuales el material absorbedor se mantuvo fijo y el tiempo de depósito del material tipo-n (CdS) fue variado en 20 min (~ 300 nm) y 1.5 h (~ 600 nm). El material absorbedor fue preparado a partir del calentamiento de multicapas de Sb₂S₃/Ag/Se con 3 h (~ 1200 nm) de tiempo de depósito de selenio a 350 °C por 20 min en vacío + post-T.T. a 325 °C por 2 h en Ar. Los resultados de rayos X indican la formación de la fase mayoritaria AgSb(S_xSe_{1-x})₂ con $x = 0.58$. La fuente de iluminación para todas las estructuras fotovoltaicas subsecuentes fue un simulador solar marca Oriel, cuya intensidad de radiación proporcionada fue de 90 kW/cm². Para realizar las mediciones se le incorporó un filtro AM1.5. Las curvas J-V para estas estructuras fotovoltaicas se presentan en la figura 6.3. El área del contacto en ambas estructuras fotovoltaicas es 0.05 cm².

La curva J-V para la estructura fotovoltaica con 20 min de CdS se presenta en 6.3a; es esta gráfica se observa la formación del diodo rectificador.

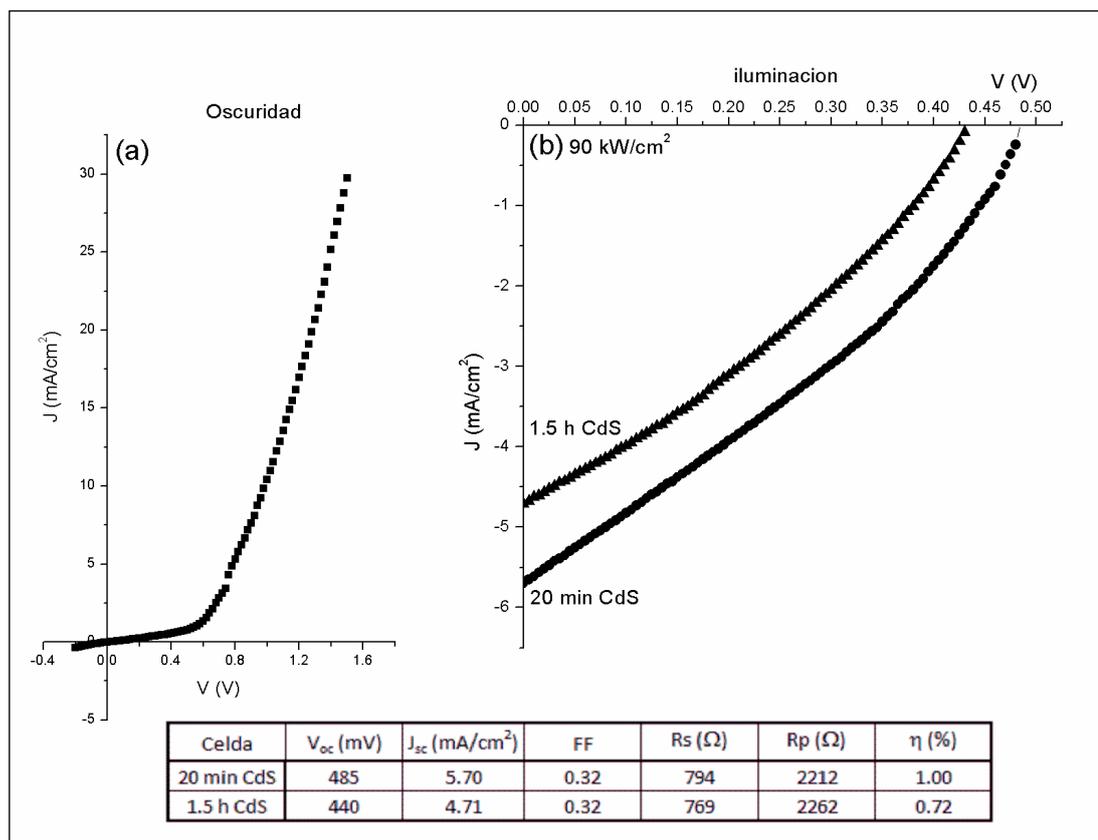


Figura 6.3. Curvas J-V para las estructuras fotovoltaicas con 20 min y 1.5 h de tiempo de depósito de CdS con el material absorbedor fijo, a) en oscuridad y b) en iluminación.

Las curvas en iluminación se presentan en 6.3b. En esta figura se incluyen las resistencias parasíticas, R_s y R_p ; las resistencias parasíticas fueron calculadas a partir del recíproco de las pendientes las cuales fueron medidas cercanas al V_{oc} para R_s y al I_{sc} para R_p . Analizando la curva J-V en condiciones de iluminación se observa que la estructura fotovoltaica con 20 min de CdS presenta la mejor eficiencia, con un V_{oc} y J_{sc} mayores. Se midieron las propiedades eléctricas y ópticas para las muestras de CdS con 20 min y 1.5 h de tiempo de depósito. Las propiedades eléctricas indican que la conductividad del CdS es de 10^{-1} y 10^{-3} (Ωcm)⁻¹ para 20 min y 1.5 h de depósito, respectivamente; la conductividad depende directamente del número de portadores de carga "n", el cual puede aproximarse a N_D (número de impurezas donadoras),

por lo tanto, la muestra con 20 min de depósito tiene un mayor número de impurezas donadoras (N_D) ya que presenta una mayor conductividad. El V_{oc} depende directamente del N_D , ya que al aumentar este último disminuye la corriente de saturación I_0 aumentando el V_{oc} ; por lo tanto, la estructura fotovoltaica con 20 min de CdS posee un mayor V_{oc} debido a que presenta un valor mayor de N_D . En la figura 6.4 se presentan las propiedades ópticas para el CdS con 20 min y 1.5 h de tiempo de depósito; en esta figura se observa que la muestra con 20 min de depósito presenta una menor absorbancia. Por lo tanto, la estructura fotovoltaica con 20 min de tiempo de depósito de CdS presenta una mayor J_{sc} debido a que la absorbancia del CdS es menor y por consiguiente más radiación solar llega al material absorbedor generándose mayor corriente.

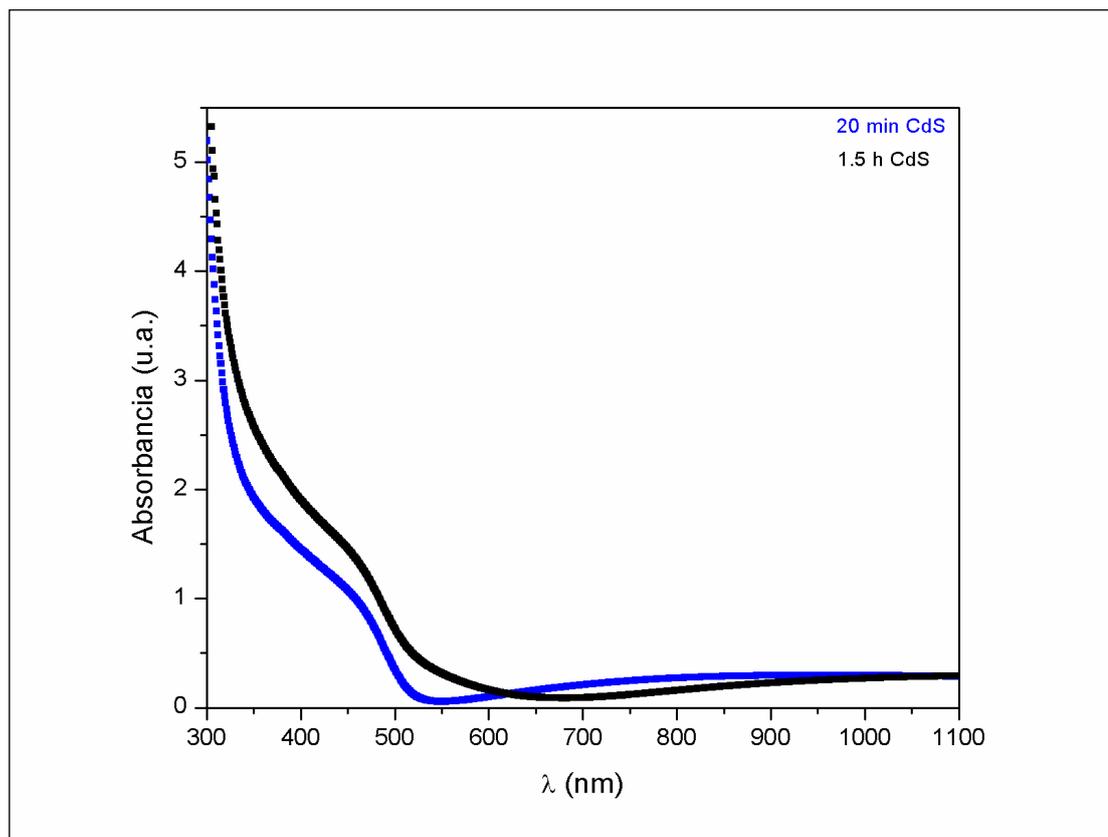


Figura 6.4. Propiedades ópticas para el CdS con 20 min y 1.5 h de tiempo de depósito.

Comparando estas estructuras fotovoltaicas con la presentada anteriormente con 2 h de tiempo de depósito de Se, podemos observar que los valores de V_{oc} son similares (aprox. 490 mV); la diferencia radica en los valores de J_{sc} . La mejora en el J_{sc} puede atribuirse a que el espesor del material absorbedor en estas estructuras fotovoltaicas es mayor comparado con el espesor de la estructura fotovoltaica con 2 h de tiempo de depósito de selenio; al aumentar el espesor del material absorbedor se absorbe mayor cantidad de radiación solar y por consiguiente se genera una mayor corriente.

Se prepararon estructuras fotovoltaicas con 20 min (~ 300 nm) y 2 h (~ 650 nm) de tiempo de depósito de CdS, las cuales se presentan en la figura 6.5. El material absorbedor depositado fue preparado a partir de multicapas de $Sb_2S_3/Ag/Se$ con 4 h (~ 1250 nm) de tiempo de depósito de selenio a las cuales se les aplicó el mismo T.T. y post-T.T. de las estructuras fotovoltaicas anteriores, obteniéndose la fase $AgSb(S_xSe_{1-x})_2$ con $x = 0.53$. El área del contacto fue de 0.04 cm^2 .

La curva J-V en oscuridad es similar a las presentadas anteriormente, en donde se muestra un comportamiento rectificador.

El caso de la curva J-V en iluminación se observa que la estructura fotovoltaica con 20 min de CdS es la que presenta la mayor eficiencia. Los diferentes valores de V_{oc} pueden atribuirse a que las muestras pueden presentar diferentes valores de N_D , suponiendo que la movilidad de los portadores de carga en ambas muestras sea la misma. La estructura fotovoltaica con 20 min de CdS presenta mayor J_{sc} , la cual puede atribuirse a la diferencia en

absorbancia del CdS, de la misma manera que se demostró en las estructuras fotovoltaicas anteriores.

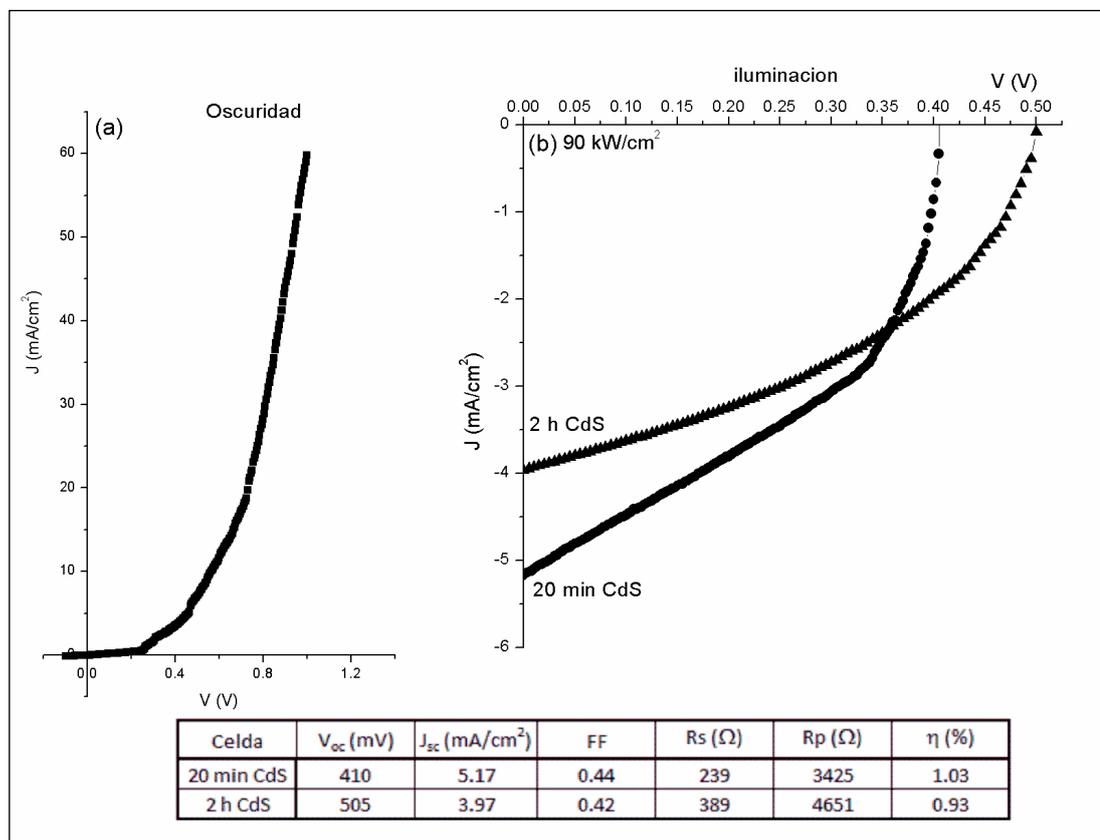


Figura 6.5. Curvas J-V para las estructuras fotovoltaicas con 20 min y 2 h de tiempo de depósito de CdS.

En la figura 6.6 se presentan estructuras fotovoltaicas en las cuales se varió el tiempo de depósito de CdS en 20 min (~ 300 nm) y 2.5 h (~ 650 nm). El material absorbedor utilizado consiste en $AgSb(S_xSe_{1-x})_2$ con $x = 0.61$, el cual fue preparado a partir del calentamiento de multicapas de $Sb_2S_3/Ag/Se/Ag/Se$ con 5 h (~ 1300 nm) de tiempo de depósito de selenio a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico a 350 °C por 1 h en Ar. El área del contacto de carbón fue de 0.04 cm².

Al igual que en los casos anteriores, la curva J-V en oscuridad confirma la formación de la unión p-n.

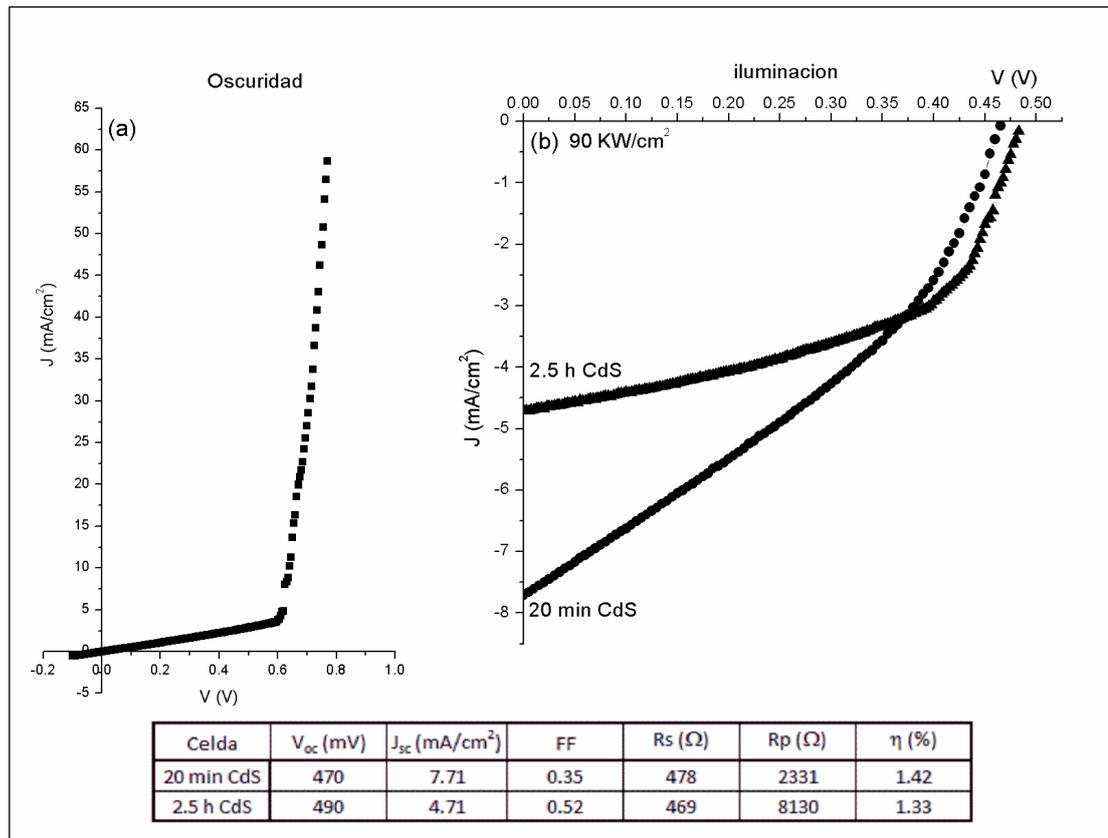


Figura 6.6. Curvas J-V para las estructuras fotovoltaicas con 20 min y 2.5 h de tiempo de depósito de CdS.

En la figura 6.6 bajo iluminación se observa que ambas estructuras fotovoltaicas presentan un V_{oc} similar, indicando que N_A y N_D en ambos casos deben ser muy parecidos. La densidad de corriente de corto circuito indica que hay una diferencia de $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ entre ambas estructuras fotovoltaicas, la cual se atribuye a la diferencia en absorbanza del CdS. Como se mencionó anteriormente a mayor tiempo de depósito del CdS mayor es el espesor y menor es la cantidad de radiación solar que llega al material absorbedor.

Efecto del tratamiento térmico del CdS en el desempeño de las estructuras fotovoltaicas de vidrio/FTO/CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂

Tratamiento térmico en vacío

Para estudiar el efecto del tratamiento térmico aplicado al CdS se prepararon dos estructuras fotovoltaicas con un tiempo de depósito de CdS de 20 min (~ 300 nm), y en las cuales se utilizó el mismo material absorbedor. Se utilizaron dos condiciones de tratamiento térmico los cuales fueron aplicados al CdS antes del depósito del material absorbedor, estas condiciones son: 400 °C por 30 min y 1 h en atmósfera de vacío. El material absorbedor fue preparado a partir del calentamiento de multicapas de Sb₂S₃/Ag/Se con 6 h (~ 1350 nm) de tiempo de depósito de Se a 375 °C por 15 min en vacío. Los resultados de rayos X indican la formación de la fase mayoritaria de AgSb(S_xSe_{1-x})₂ con $x = 0.62$. El área del contacto fue de 0.02 cm². Las curvas J-V en oscuridad y en iluminación se presentan en la figura 6.7.

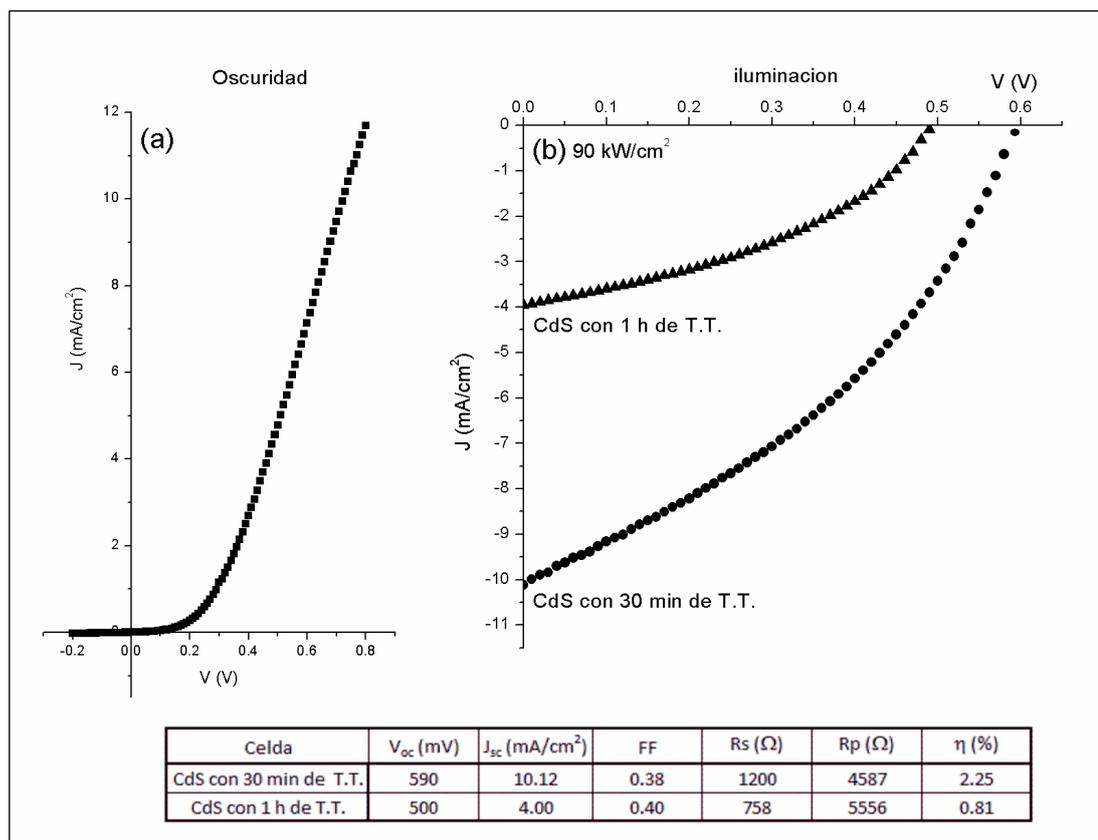


Figura 6.7. Curvas J-V para las estructuras fotovoltaicas con T.T. al CdS a 400 °C por 30 min y 1 h en vacío.

En la figura 6.7a, se presenta la curva J-V para la estructura fotovoltaica con 30 min de T.T. en vacío al CdS, medida en oscuridad. Se observa un buen comportamiento de diodo rectificador.

En la figura 6.7b, se presentan las curvas J-V para las estructuras fotovoltaicas con 30 min y 1 h de T.T. al CdS, medidas bajo condiciones de iluminación. Se observa que la estructura fotovoltaica a la cual se le aplicó el tratamiento térmico por 30 en vacío al CdS presenta un desempeño superior comparado con la estructura fotovoltaica con 1 h de T.T. al CdS, y a todas las estructuras fotovoltaicas presentadas anteriormente. Los parámetros de la celda solar con T.T. al CdS son, V_{oc} de 590 mV, J_{sc} de 10.12 mA/cm², FF de 0.38 y una eficiencia del 2.25 %. Esta

mejora en el desempeño de la estructura fotovoltaica se atribuye al tratamiento térmico aplicado al CdS antes del depósito del material absorbedor. Xavier Mathew et. al han estudiado el efecto de la aplicación de tratamientos térmicos sobre el CdS antes del depósito del material absorbedor, en estructuras fotovoltaicas tipo CdS/CdTe [4]. Cuando se le aplica el tratamiento térmico al CdS se logra hacerlo más resistente a la difusión (*diffusion hardening*) de los elementos provenientes del material absorbedor. En el trabajo reportado por Mathew et. al, el tratamiento térmico aplicado al CdS evita la difusión del Te del CdTe hacia el CdS y al mismo tiempo evita la difusión de S del CdS hacia el CdTe; como resultado, se evita la formación de aleaciones del tipo $\text{CdS}_{1-y}\text{Te}_y$, las cuales perjudican el desempeño de la estructura fotovoltaica tipo CdS/CdTe. En el caso de la estructura fotovoltaica de CdS/AgSb($\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$)₂ puede presentarse el mismo efecto al aplicar el tratamiento térmico al CdS, evitando la inter-difusión del Cd hacia el AgSb($\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$)₂ y al mismo tiempo evitando la inter-difusión de Ag, Sb y Se hacia el CdS, evitando de esta manera la formación de fases indeseables como la $\text{CdS}_{1-y}\text{Se}_y$, u otras fases formadas mediante la sustitución de la Ag y Sb por el Cd. Además, la formación del AgSb($\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$)₂ se lleva a cabo a una temperatura menor que la aplicada al CdS, evitando de esa manera la inter-difusión entre estos materiales. Se observa que la estructura fotovoltaica con 1 h de T.T. al CdS presenta menos de la mitad de J_{sc} comparada con la de 30 min de T.T. La diferencia en J_{sc} puede atribuirse a la reducción del espesor del CdS ocasionado por el incremento en el tiempo del tratamiento térmico; la consecuencia en la reducción del espesor del CdS es la probable fuga de corriente causada por el contacto entre el material absorbedor y el óxido conductor transparente [4].

Se prepararon otras estructuras fotovoltaicas en las cuales el tiempo de depósito del CdS fue de 20 min (~ 300 nm), 1 h (~ 500 nm) y 1.5 h (~ 600 nm) con T.T. a 400 °C por 30 min en vacío, el material absorbedor depositado fue el mismo en las tres estructuras fotovoltaicas. El material absorbedor consiste en la fase mayoritaria $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con $x = 0.59$, la cual fue preparada a partir del calentamiento de multicapas de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$ con 7 h (~ 1400 nm) de selenio a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico a 375 °C por 15 min en vacío. El área del contacto fue de 0.05 cm^2 y las curvas J-V se presentan en la figura 6.8.

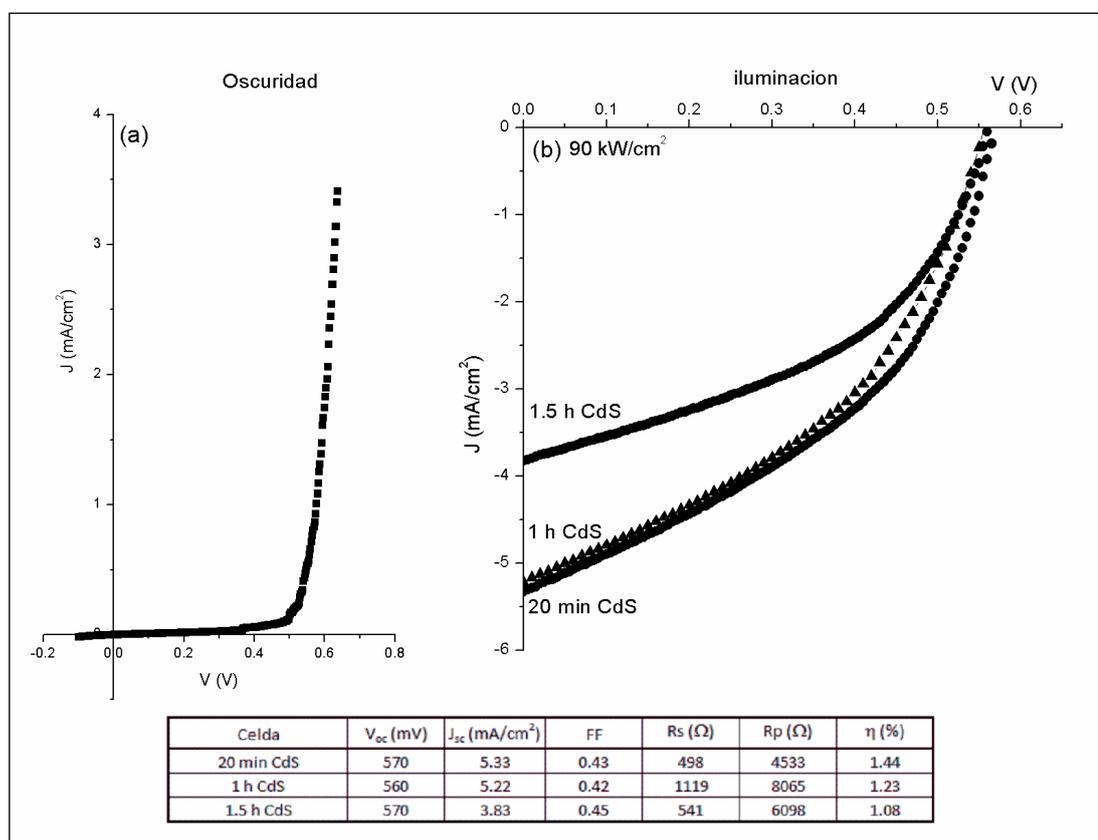


Figura 6.8. Curvas J-V para las estructuras fotovoltaicas con 20 min, 1 h y 1.5 h de tiempo de depósito de CdS con T.T. a 400 °C por 30 min en vacío.

En la curva J-V en oscuridad se observa la formación de un diodo rectificador de muy buena calidad, correspondiente a la estructura fotovoltaica con 20 min de tiempo de depósito de CdS.

En la figura 6.8b, se presentan las curvas J-V para las estructuras fotovoltaicas medidas bajo condiciones de iluminación. Se observa que la estructura fotovoltaica con 20 min de CdS es la que presenta mejor desempeño con un V_{oc} de 570 mV, J_{sc} de 5.33 mA/cm², FF de 0.43 y eficiencia de conversión de 1.44 %.

Tratamiento térmico en aire

Para estudiar el efecto que tiene el tratamiento térmico en aire aplicado al CdS sobre el desempeño de las estructuras fotovoltaicas, se preparó una estructura fotovoltaica con 20 min de tiempo de depósito de CdS a la cual se le aplicó un T.T. a 400 °C por 1 h en aire y posteriormente se depositó el material absorbedor, el cual consiste en la fase $AgSb(S_xSe_{1-x})_2$ (~ 900 nm) con $x = 0.42$. Esta estructura fotovoltaica sin T.T. al CdS se presentó al inicio de esta sección, obteniéndose un $V_{oc} = 490$ mV, $J_{sc} = 0.33$ mA/cm², FF = 0.39 y $\eta = 0.07$ %. Las curvas J-V se presentan en la figura 6.9, en donde el área del contacto fue de 0.05 cm².

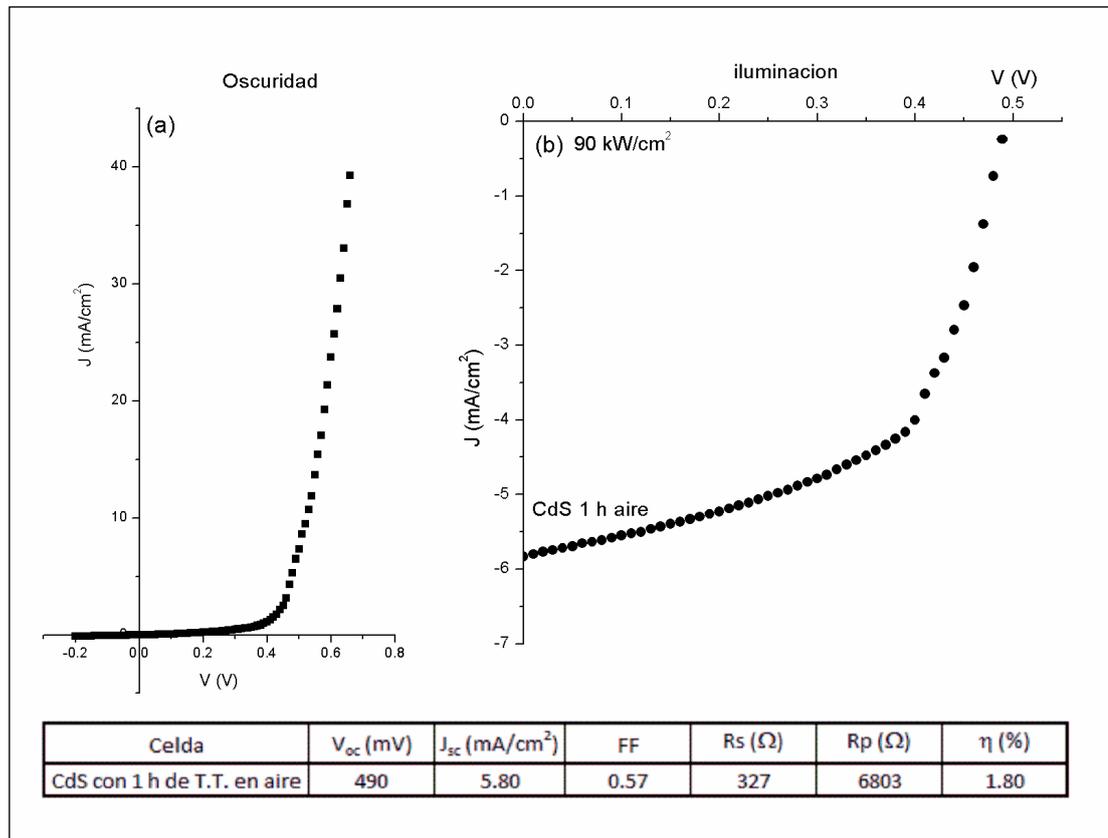


Figura 6.9. Curvas J-V para la estructura fotovoltaica con T.T. al CdS a 400 °C por 1 h en aire.

En la figura 6.9b, se presenta la curva J-V para la estructura fotovoltaica con T.T. al CdS a 400 °C por 1 h en aire, medida bajo condiciones de iluminación. Comparando estos resultados con los obtenidos para la estructura fotovoltaica sin T.T. al CdS, se observa un gran incremento en la J_{sc} , lo cual tiene como consecuencia el aumento en la eficiencia de conversión, que pasó de 0.07 a 1.80 %. La mejoría presentada puede atribuirse al tratamiento aplicado al CdS, el cual, como se mencionó anteriormente impide la interdifusión entre el CdS y el $AgSb(S_xSe_{1-x})_2$ evitando la formación de fases indeseadas.

Tratamiento térmico en aire a diferentes temperaturas

En la figura 6.10 se presentan las curvas J-V medidas en oscuridad e iluminación para las estructuras fotovoltaicas de vidrio/FTO/CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂/C, en donde el tiempo de depósito del CdS fue de 20 min y se aplicaron diferentes tratamientos térmicos sobre el CdS, a temperaturas de 400, 450 y 500 °C por 1 h en atmósfera de aire. El material absorbedor fue preparado a partir de multicapas de Sb₂S₃/Ag/Se/Ag/Se con 5 h (~ 1300 nm) de tiempo de depósito de selenio a las cuales se les aplicó un T.T. a 350 °C por 1 h en Ar. Los resultados de difracción de rayos X indican la formación de la fase mayoritaria AgSb(S_xSe_{1-x})₂ con $x = 0.61$. El área del contacto fue de 0.04 cm².

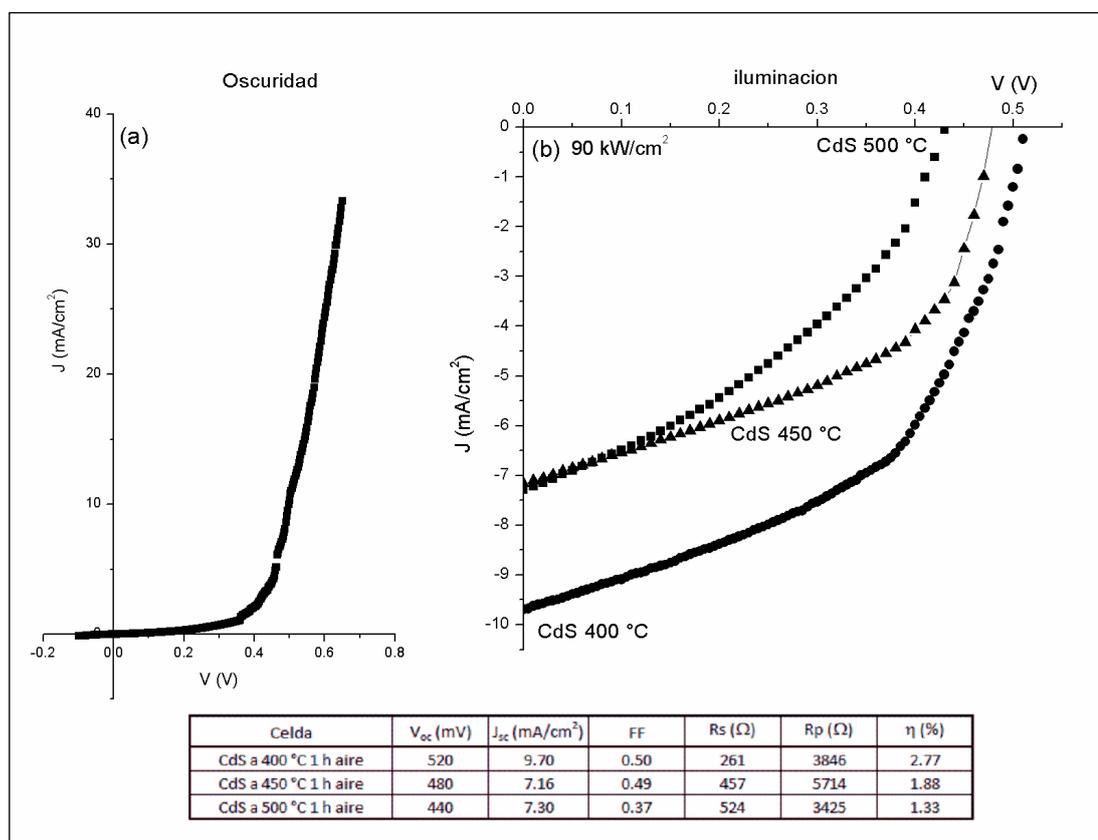


Figura 6.10. Curvas J-V para las estructuras fotovoltaicas con T.T. al CdS a 400, 450 y 500 °C por 1 h en aire.

En 6.10b, se presentan las curvas J-V para las estructuras fotovoltaicas con 400, 450 y 500 °C de T.T. sobre el CdS, medidas bajo condiciones de iluminación. Se observa que la estructura fotovoltaica con CdS a 400 °C es la que presenta mejor desempeño con un V_{oc} de 520 mV, J_{sc} de 9.70 mA/cm², FF de 0.50 y eficiencia de conversión de 2.77%. Se observa que los parámetros de las celdas empeoran conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico del CdS, lo anterior puede deberse a que el espesor del CdS haya disminuido con el tratamiento térmico aplicado, causando fugas de corriente entre el TCO y el $AgSb(S_xSe_{1-x})_2$ [4].

En la tabla 6.1 se presenta el resumen de las estructuras fotovoltaicas presentadas en este capítulo, las cuales se encuentran ordenadas de acuerdo al orden de aparición.

Celda	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	R_s (Ω)	R_p (Ω)	η (%)
30 min Se	230	0.18	0.46	N/A	N/A	0.02
1 h Se	300	0.31	0.26	N/A	N/A	0.03
2 h Se	490	0.33	0.39	N/A	N/A	0.07
20 min CdS	485	5.70	0.32	794	2212	1.00
1.5 h CdS	440	4.71	0.32	769	2262	0.72
20 min CdS	410	5.17	0.44	239	3425	1.03
2 h CdS	505	3.97	0.42	389	4651	0.93
20 min CdS	470	7.71	0.35	478	2331	1.42
2.5 h CdS	490	4.71	0.52	469	8130	1.33
CdS con 30 min de T.T.	590	10.12	0.38	1200	4587	2.25
CdS con 1 h de T.T.	500	4.00	0.40	758	5556	0.81
20 min CdS	570	5.33	0.43	498	4533	1.44
1 h CdS	560	5.22	0.42	1119	8065	1.23
1.5 h CdS	570	3.83	0.45	541	6098	1.08
CdS con 1 h de T.T. en aire	490	5.80	0.57	327	6803	1.80
CdS a 400 °C 1 h aire	520	9.70	0.50	261	3846	2.77
CdS a 450 °C 1 h aire	480	7.16	0.49	457	5714	1.88
CdS a 500 °C 1 h aire	440	7.30	0.37	524	3425	1.33

Tabla 6.1. Resumen de las estructuras fotovoltaicas y sus parámetros de desempeño.

Como conclusión general de este capítulo puede decirse que conforme aumenta la cantidad de selenio en la muestra mejora el

desempeño de las estructuras fotovoltaicas. También se demostró que la J_{sc} depende directamente del tiempo de depósito del CdS, a menores tiempos de depósito mayor es la J_{sc} debido a que el CdS presenta menor absorbancia. Además, se demostró que los parámetros de las estructuras fotovoltaicas mejoran drásticamente al aplicar tratamientos térmicos al CdS antes de depositar el material absorbedor. La mayor eficiencia de conversión obtenida en este trabajo de investigación fue del 2.77 %.

Referencias

- 1.- G. González, B. Krishnan, D. Avellaneda, G. Alan Castillo, T.K. Das Roy, S. Shaji, Modification of optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS using plasma treatments, *Thin Solid Films* 519 (2011), 7587 – 7591.
- 2.- Antonio Luque, Steven Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, First edition, John Wiley & Sons (2003), pp. 599 – 605.
- 3.- Adolf Goetzberger, *Crystalline Silicon Solar Cells*, First edition, John Wiley & Sons (1998), pp. 70 – 72.
- 4.- Xavier Mathew, Jose S. Cruz, David R. Coronado, Aduljay R. Millán, Gildardo C. Segura, Erik R. Morales, Omar S. Martínez, Christian C. García, Eduardo P. Landa, CdS thin film post-annealing and Te-S interdiffusion in a CdTe/CdS solar cell, *Solar Energy* 86 (2012), 1023 – 1028.

Conclusiones

1.- Se sintetizaron películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ mediante el calentamiento de multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 / Ag/Se y vidrio/ Sb_2S_3 / $\text{Ag}/\text{Se}/\text{Ag}/\text{Se}$, las cuales fueron preparadas utilizando las técnicas de depósito por baño químico y evaporación por calentamiento de resistencia.

2.- Los resultados de rayos X para las multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 / Ag/Se con tratamiento térmico de 300 °C por 3 h en vacío indicaron la formación de la fase mayoritaria de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con $x = 0.46$, además de la fase secundaria de $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ y trazas de Sb_2S_3 .

3.- Los difractogramas para las multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 / Ag/Se con 30 min, 1, 2 y 3 h de tiempo de depósito de selenio con tratamiento térmico a 350 °C por 1 h en vacío, indican la formación de la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con $x = 0.44$, 0.45, 0.42 y 0.71, respectivamente. La muestra con 3 h de tiempo de depósito de selenio presentó un valor de x mayor a las muestras con 30 min, 1 y 2 h de tiempo de depósito de selenio, lo cual fue atribuido a la formación de la fase secundaria $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$, ya que parte del selenio es utilizado en la formación de esta fase secundaria. Los tamaños de grano calculados a partir de los resultados de rayos X fueron 22, 19, 19 y 29 nm para $x = 0.44$, 0.45, 0.42 y 0.71, respectivamente.

4.- Los resultados de difracción de rayos X para las multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 / Ag/Se con 3 y 4 h de tiempo de depósito de selenio, con y sin postratamiento térmico a 325 °C por 2 h en Ar, indicaron la formación de las fases $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ y $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, sin embargo en las multicapas sin postratamiento térmico la fase mayoritaria fue la $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$, mientras que en las multicapas con postratamiento térmico la fase mayoritaria fue la $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

Por lo tanto, el postratamiento térmico ayudó en la formación de la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

5.- Los difractogramas para las multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 / $\text{Ag}/\text{Se}/\text{Ag}/\text{Se}$ con 3 y 5 h de tiempo de depósito de selenio con tratamiento térmico a 350 °C por 1 h en Ar indicaron la formación de la fase mayoritaria de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con $x = 0.49$ y 0.61, respectivamente.

6.- Los resultados de rayos X para las multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 / Ag/Se con 6, 7 y 8 h de tiempo de depósito de selenio con tratamiento térmico a 375 °C por 15 min en vacío, indicaron la formación de las fases $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ y $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, las cuales se encuentran en proporciones similares.

7.- Los patrones de difracción para las multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 / Ag/Se con 2 y 3 h de tiempo de depósito de selenio con tratamiento térmico a 350 °C por 20 min en vacío, indicaron la formación de la fase mayoritaria de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ y la fase secundaria de $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$.

8.- Los resultados de difracción de rayos X para las multicapas precursoras de vidrio/ Sb_2S_3 / Ag/Se y vidrio/ Sb_2S_3 / $\text{Ag}/\text{Se}/\text{Ag}/\text{Se}$ indicaron la formación de la fase policristalina de Ag_2Se (pdf#24-1041), lo cual sugirió la reacción entre la Ag y el Se, la cual se lleva a cabo durante el baño químico del selenio.

9.- En general, en las micrografías obtenidas por AFM y SEM para las multicapas en las cuales se obtuvo la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, se observaron estructuras uniformes, con fronteras de grano bien definidas, con granos esféricos; además de que algunas muestras presentaron porosidad superficial.

10.- Los resultados de XPS mostraron el estado químico de los elementos de la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$; además, se mostró el perfil de concentración en profundidad de estas películas delgadas.

11.- Las propiedades ópticas para la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ indicaron que ésta presenta una transición óptica indirecta con brechas de

energía en el rango de 0.90 a 1.05 eV, las cuales dependen del valor de x en la fase. Además, esta fase presentó un coeficiente de absorción de 10^5 cm^{-1} en el rango del visible del espectro solar.

12.- La fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ presentó buena fotorespuesta, con conductividades en el rango de 10^{-3} a $10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Además, se observó que conforme aumenta la cantidad de selenio en las muestras también aumenta la conductividad de las mismas, lo cual sugiere que el defecto presente en la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ corresponde a intersticiales de selenio.

13.- En las estructuras fotovoltaicas con 20 min de tiempo de depósito de CdS y con $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ como material absorbedor, el cual fue preparado a partir del calentamiento de multicapas de vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$ con 30 min, 1 y 2 h de tiempo de depósito de selenio a 350 °C por 1 h en vacío, se observó una tendencia a mejorar tanto la J_{sc} como el V_{oc} conforme aumentó la cantidad de selenio en la muestra. El aumento en la J_{sc} se debió al incremento en el espesor del material absorbedor lo cual permitió una mayor absorción de la radiación solar. El aumento en el V_{oc} se debió al incremento en el número de aceptores (N_A), ya que el V_{oc} depende directamente de N_A . La mejor estructura fotovoltaica presentó $V_{oc} = 490 \text{ mV}$, $J_{sc} = 0.33 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.39$ y $\eta = 0.07 \%$.

14.- Se estudió el efecto del tiempo de depósito del CdS en el desempeño de las estructuras fotovoltaicas. Se observó que la J_{sc} disminuyó cuando aumentó el tiempo de depósito del CdS, lo cual fue atribuido al incremento de absorbancia del CdS; por lo que la cantidad de radiación solar disponible para ser absorbida por el material tipo-p fue menor.

15.- Se demostró que los tratamientos térmicos en aire y en vacío aplicados al CdS antes del depósito del material absorbedor mejoran el desempeño de las estructuras fotovoltaicas, debido a que se impide la inter-difusión de los átomos entre el CdS y el $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, evitando de esta manera la formación de fases

como la $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ la cual es perjudicial en el desempeño de las estructuras fotovoltaicas.

16.- Se estudió el efecto de la temperatura del tratamiento térmico en el CdS antes del depósito del material absorbedor, en el desempeño de las estructuras fotovoltaicas. Se observó que conforme se incrementa la temperatura disminuye la J_{sc} debido a que es muy probable que el espesor del CdS disminuya a altas temperaturas, generando de esta manera fugas de corriente entre el FTO y el $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

17.- La estructura fotovoltaica que mejor desempeño mostró consiste en 20 min de tiempo de depósito de CdS con tratamiento térmico a 400 °C con 1 h en aire + multicapas de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}/\text{Ag}/\text{Se}$ con 5 h de tiempo de depósito de selenio a las cuales se les aplicó un T.T. a 350 °C por 1 h en Ar. Los parámetros de esta estructura fotovoltaica fueron **$V_{oc} = 520 \text{ mV}$, $J_{sc} = 9.70 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.50$, $\eta = 2.77 \%$** .

Este trabajo de tesis es innovador entre las tecnologías existentes de celdas solares de película delgada, las cuales solo abarcan muy pocos materiales como el CuInSe_2 , CdTe y a:Si. Este trabajo contribuye al esfuerzo de la comunidad científica a la solución del calentamiento global causado por la contaminación. El estudio detallado de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas delgadas de sulfo-selenuro de plata antimonio y su aplicación como material absorbedor en estructuras fotovoltaicas representa una nueva contribución en el campo de investigación de ciencia de los materiales. El logro de haber alcanzado una eficiencia mayor al 2.5 % para las estructuras fotovoltaicas con $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ como material absorbedor es vital.

El uso de películas delgadas de Se depositadas químicamente representa una fuente de selenio de bajo costo, además de que se

evita el uso del H_2Se en el cual se generan vapores de Se los cuales son muy tóxicos. Por lo tanto, la combinación de las técnicas de deposición por baño químico y evaporación térmica para la preparación de celdas solares con $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ como absorbedor, representa una nueva metodología más amigable con el medio ambiente, la cual es compatible para la producción de celdas solares a grandes escalas.

La eficiencia de las estructuras fotovoltaicas puede ser mejorada de diferentes formas, como lo son:

- Mejorando las propiedades tanto ópticas como eléctricas del material absorbedor y del material capa ventana.
- Mejorando los contactos eléctricos.
- Reemplazando el material capa ventana (CdS) por uno con mejores propiedades eléctricas y con una brecha de energía mayor, como es el caso del ZnO .

Listado de Tablas

Tabla 5.1. Resumen de condiciones de síntesis y fases obtenidas	136
Tabla 6.1. Resumen de las estructuras fotovoltaicas y sus parámetros de desempeño	204

Listado de Figuras

Figura 1.1. Espectro de radiación para un cuerpo negro a 5762 K, espectros AM0 y AM1.5g	15
Figura 1.2. Proyección de la sombra de un objeto	16
Figura 1.3. Funcionamiento de una celda solar	18
Figura 1.4. Densidad de corriente de corto circuito en función de la brecha de energía del material absorbedor para el espectro AM1.5g	22
Figura 1.5. Unión metal – semiconductor tipo n. (a) antes de la unión, (b) después de la unión	27
Figura 1.6. Función de trabajo de algunos metales en base a su número atómico	28
Figura 1.7. Corriente de Saturación del Diodo en función de E_g ...	30
Figura 1.8. Circuito equivalente de una celda solar	33
Figura 1.9. Efecto de la resistencia en serie sobre la curva I-V....	34
Figura 1.10. Efecto de la resistencia en serie sobre la curva I-V..	37
Figura 2.1. Estructura electrónica de un semiconductor intrínseco	43
Figura 2.2. Modelo de semiconductor extrínseco tipo-n	46
Figura 2.3. a) Esquema de bandas de energía para un nivel de impureza donadora, b) Excitación del estado donador generando un electrón en la banda de conducción	46
Figura 2.4. Modelo de semiconductor extrínseco tipo-p	47
Figura 2.5. a) Esquema de bandas de energía en el cual se muestra un estado aceptor creado por el átomo impureza. b) Excitación de	

un electrón de la banda de valencia hacia el estado aceptor dejando un hueco	48
Figura 2.6. Diagrama de energía en función de momento para un semiconductor con transición directa	49
Figura 2.7. Diagrama de estructura de bandas para el GaAs	51
Figura 2.8. Energía en función de momento para un semiconductor con transición indirecta	51
Figura 2.9. Diagrama de estructura de bandas para el Ge	53
Figura 2.10. Unión tipo p-n	54
Figura 2.11. Diagrama de bandas de la unión p-n, a) antes, b) después de la unión	55
Figura 2.12. Homounión, a) antes, b) después de la unión	57
Figura 2.13. Clasificación de heterouniones	58
Figura 2.14. Heterounión tipo I entre $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$: GaAs, a) antes, b) después del contacto	59
Figura 3.1. Estructura atómica del a-Si:H.....	64
Figura 3.2. Estructura cristalina del CIGS.....	66
Figura 3.3. Configuración tipo sustrato para celdas solares de CIGS	67
Figura 4.1. Técnicas de depósito de películas delgadas	81
Figura 4.2. Esquema de PVD por calentamiento de resistencia....	83
Figura 4.3. Geometrías de resistencias	84
Figura 4.4. Mecanismo de crecimiento ion por ion	88
Figura 4.5. Mecanismo por hidróxido	89
Figura 4.6. Mecanismo por descomposición del complejo	90
Figura 4.7. Regímenes de fuerzas bajo los cuales operan los modos de un AFM.....	95

Figura 4.8. Representación esquemática de los niveles de energía para el proceso de XPS	96
Figura 4.9. Esquema de una película delgada con electrodos de pintura de plata, vista superior y lateral.....	99
Figura 4.10. Esquema del paso de luz a través de una muestra	102
Figura 5.1. Arreglo de sustratos en el recipiente de vidrio	110
Figura 5.2. Patrones de difracción para las muestras de vidrio/Sb ₂ S ₃ , vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag y vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con 2 h de T.T. a 300 °C en vacío	116
Figura 5.3. Patrones de difracción para las muestras de vidrio/Sb ₂ S ₃ , vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag y vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con 3 h de T.T. a 300 °C en vacío	118
Figura 5.4. Patrones de difracción para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ , vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag con T.T. 350 °C por 1 h en vacío. Se incluye el precursor vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag	121
Figura 5.5. Patrones de difracción para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con 5 min y 30 min de tiempo de depósito de Se con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío. Se incluye el precursor con 30 min de tiempo de depósito de Se.....	123
Figura 5.6. Patrones de difracción para las multicapas vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se, con 1, 2 y 3 h de tiempo de depósito de Se a las cuales se les aplicó un T.T. a 350 °C por 1 h en vacío.....	126
Figura 5.7. Patrones de difracción para las muestras con 3 h de tiempo de depósito de Se, con y sin postratamiento térmico	128
Figura 5.8. Patrones de difracción para las muestras con 4 h de tiempo de depósito de Se, con y sin postratamiento térmico	130
Figura 5.9. Patrones de difracción para las multicapas vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se/Ag/Se con 3 y 5 h de tiempo de depósito de	

selenio con T.T. a 350 °C por 1 h en Ar. Se incluye el precursor con 5 h de tiempo de depósito de Se.....	131
Figura 5.10. Patrones de difracción para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con 6, 7 y 8 h de tiempo de depósito de selenio, con T.T. 375 °C por 15 min en vacío.....	133
Figura 5.11. Patrones de difracción para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con 2 y 3 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 20 min en vacío.....	135
Figura 5.12. Micrografías de AFM para las muestras de vidrio/Sb ₂ S ₃ , vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag, vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con T.T. a 300 °C por 2 h en vacío y vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con 3 h en vacío. La escala es de 5 μm.....	139
Figura 5.13. Micrografías de SEM (X10,000) para multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con 2 y 3 h de T.T. Se incluye la relación S/Se y Ag/Sb calculada a partir de resultados de EDS. La magnificación para las micrografías de alta resolución es de X40,000	140
Figura 5.14. Micrografía de SEM para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío. Magnificación X20,000. Magnificación alta resolución X50,000.....	142
Figura 5.15. Micrografía de AFM para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se(5 min) con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío. Escala 1 μm	143
Figura 5.16. Micrografías para las multicapas vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con 30 min, 1 y 2 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío. Magnificación X10,000. Magnificación de alta resolución X20,000	144
Figura 5.17. Micrografía de AFM para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con 3 h de tiempo de depósito de selenio y T.T. a 350 °C por 1 h en vacío. Escala 5 μm.....	145

Figura 5.18. Micrografías de SEM para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con 2 y 3 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 20 min en vacío. Antes y después del postratamiento a 325 °C 2 h en Ar.....	146
Figura 5.19. Micrografías de SEM para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se/Ag/Se con 3 y 5 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 1 h en Ar. Magnificación X10,000	148
Figura 5.20. Micrografías de SEM para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con 6, 7 y 8 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 375 °C por 15 min en vacío. Magnificación X20,000	149
Figura 5.21. Micrografías de SEM para las multicapas vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con 2 y 3 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 20 min en vacío. Magnificación X20,000	151
Figura 5.22. Espectro XPS general para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con 2 h de tiempo de depósito de Se con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío	153
Figura 5.23. Espectro XPS de alta resolución para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con 2 h de Se con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío, para a) Ag 3d, b) Sb 3d, c) S 2p y d) Se 3d	154
Figura 5.24. Perfil de concentración en profundidad para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con 2 h de tiempo de depósito de Se con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío	156
Figura 5.25. Espectro XPS tipo general para multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se/Ag/Se con 5 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C 1 h en Ar.....	157
Figura 5.26. Espectro XPS de alta resolución para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se/Ag/Se con 5 h de tiempo de depósito de Se con	

T.T. a 350 °C por 1 h en Ar, para a) Ag 3d, b) Sb 3d, c) S 2p y d) Se 3d	158
Figura 5.27. Perfil de concentración para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se/Ag/Se con 5 h de tiempo de depósito de Se con T.T. a 350 °C por 1 h en Ar	160
Figura 5.28. Propiedades ópticas para las muestras de vidrio/Sb ₂ S ₃ con T.T. a 300 °C por 2 y 3 h en vacío, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c) evaluación de la brecha de energía	161
Figura 5.29. Propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag con T.T. a 300 °C por 3 h en vacío, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c) evaluación de la brecha de energía	163
Figura 5.30. Propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con T.T. a 300 °C por 2 y 3 h en vacío, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c) evaluación de la brecha de energía	164
Figura 5.31. Propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con 5 y 30 min de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c y d) evaluación de la brecha de energía	165
Figura 5.32. Propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con 1 y 2 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 1 h en vacío, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c) evaluación de la brecha de energía	167
Figura 5.33. Propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb ₂ S ₃ /Ag/Se con 3 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 20 min en vacío, con y sin postratamiento, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c) evaluación de la brecha de energía	168

- Figura 5.34. Propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 4 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 20 min en vacío, con y sin postratamiento, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c) evaluación de la brecha de energía 169
- Figura 5.35. Propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se/Ag/Se con T.T. a 350 °C por 1 h en Ar, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c) evaluación de la brecha de energía 170
- Figura 5.36. Propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 6, 7 y 8 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 375 °C por 15 min en vacío, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c, d, y e) evaluación de la brecha de energía 171
- Figura 5.37. Propiedades ópticas para las multicapas de vidrio/Sb₂S₃/Ag/Se con 2 y 3 h de tiempo de depósito de selenio con T.T. a 350 °C por 20 min en vacío, a) %T y %R, b) coeficiente de absorción, c) evaluación de la brecha de energía 172
- Figura 5.38. Propiedades eléctricas para la fase Sb₂S₃ preparadas a 300 °C por 2 y 3 h en vacío, a) fotorespuesta, b y c) curvas I-V 174
- Figura 5.39. Propiedades eléctricas para las fases Ag₃SbS₃, AgSb(S,Se)₂ y AgSb(S_xSe_{1-x})₂ con x = 0.46, preparadas a 300°C por 2 y 3 h en vacío 175
- Figura 5.40. Propiedades eléctricas para las fases AgSb(S,Se)₂ y AgSb(S_xSe_{1-x})₂ con x = 0.44, 0.45 y 0.42, preparadas a 350 °C por 1 h en vacío 176
- Figura 5.41. Propiedades eléctricas para la fase AgSb(S_xSe_{1-x})₂ con x = 0.58 y 0.53, con postratamiento a 325 °C por 2 h en Ar 178
- Figura 5.42. Propiedades eléctricas para la fase AgSb(S_xSe_{1-x})₂ con x = 0.49 y 0.61, preparadas a 350 °C por 1 h en Ar..... 179

Figura 5.43. Propiedades eléctricas para la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ preparadas a 375 °C por 15 min en vacío	180
Figura 5.44. Propiedades eléctricas para la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con x de 0.43 y 0.42, preparadas a 350 °C por 20 min en vacío	181
Figura 6.1. a) Configuración superestrato y b) diagrama de bandas para Vidrio/FTO/CdS/ $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ /C	187
Figura 6.2. Curvas J-V para las estructuras fotovoltaicas con 30 min, 1 h y 2 h de tiempo de depósito de selenio, a) en oscuridad y b) en iluminación	189
Figura 6.3. Curvas J-V para las estructuras fotovoltaicas con 20 min y 1.5 h de tiempo de depósito de CdS con el material absorbedor fijo, a) en oscuridad y b) en iluminación.....	192
Figura 6.4. Propiedades ópticas para el CdS con 20 min y 1.5 h de tiempo de depósito.....	193
Figura 6.5. Curvas J-V para las estructuras fotovoltaicas con 20 min y 2 h de tiempo de depósito de CdS	195
Figura 6.6. Curvas J-V para las estructuras fotovoltaicas con 20 min y 2.5 h de tiempo de depósito de CdS	196
Figura 6.7. Curvas J-V para las estructuras fotovoltaicas con T.T. al CdS a 400 °C por 30 min y 1 h en vacío	198
Figura 6.8. Curvas J-V para las estructuras fotovoltaicas con 20 min, 1 h y 1.5 h de tiempo de depósito de CdS con T.T. a 400 °C por 30 min en vacío	200
Figura 6.9. Curvas J-V para la estructura fotovoltaica con T.T. al CdS a 400 °C por 1 h en aire.....	202
Figura 6.10. Curvas J-V para las estructuras fotovoltaicas con T.T. al CdS a 400, 450 y 500 °C por 1 h en aire	203