



**EDUCACIÓN**

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

Instituto Tecnológico de La Laguna



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**“Modelado y Desarrollo de Estructuras Fotovoltaicas  
Basadas en Sulfuro de Estaño”**

**POR**

**M. C. Sergio Rodríguez Castro**

**T E S I S**

**PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA ELÉCTRICA**

**DIRECTOR DE TESIS**

**Dr. Carlos Álvarez Macías**

**CODIRECTOR DE TESIS**

**Dra. Lizbeth Salgado Conrado**

**ISSN: 0188-9060**



**RIITEC: (07)-TDCIE-2022**

Torreón, Coahuila. México

Noviembre del 2022



Instituto Tecnológico de La Laguna

Torreón, Coah., **12/Octubre/2022**  
Dependencia: DEPI/CPCIE  
Oficio: DEPI/CPCIE/067/2022  
Asunto: Autorización de  
impresión de tesis.

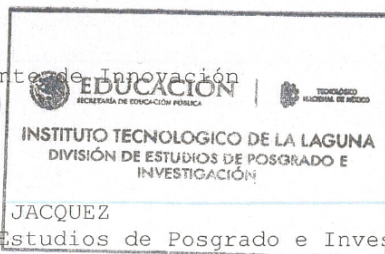
M.C. SERGIO RODRÍGUEZ CASTRO  
C. CANDIDATO AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA ELÉCTRICA.  
PRESENTE

Después de haber sometido a revisión su trabajo de tesis titulado:

"Modelado y Desarrollo de Estructuras Fotovoltaicas Basadas en Sulfuro de  
Estaño"

Habiendo cumplido con todas las indicaciones que el jurado revisor de tesis  
hizo, se le comunica que se le concede la autorización con número de registro  
RIITEC: (07)-TDCIE-2022, para que proceda a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE  
Educación Tecnológica Fuente de Innovación



DR. JOSÉ IRVING HERNÁNDEZ JACQUEZ  
Jefe de la División de Estudios de Posgrado e Investigación  
del Instituto Tecnológico de la Laguna



Bvtd. Revolución y Av. Instituto Tecnológico de La Laguna Col. Centro C.P.  
27000

Tel. 01 (671) 795-1313 // [www.tactm.mx](http://www.tactm.mx) | [www.itlalaguna.edu.mx](http://www.itlalaguna.edu.mx)



2022 Flores  
Ricardo  
Año de Magón  
FUNDADOR DE LA REVOLUCIÓN MEXICANA





Instituto Tecnológico de La Laguna

Torreón Coah., **11/Octubre/2022**

**DR. JOSÉ IRVING HERNÁNDEZ JACQUEZ**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

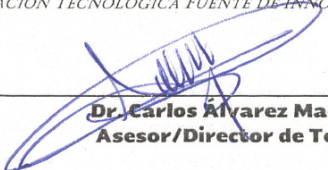
Por medio de la presente, hacemos de su conocimiento que después de haber sometido a revisión el trabajo de tesis titulado:


**“ Modelado y Desarrollo de Estructuras Fotovoltaicas Basadas en Sulfuro de Estaño ”**

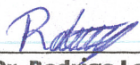
Desarrollado por el **C. Sergio Rodríguez Castro**, con número de control **D1813011** y habiendo cumplido con todas las correcciones que se le indicaron, estamos de acuerdo que se le conceda la autorización de la fecha de examen de grado para que proceda a la impresión de la misma.


**ATENTAMENTE**


EDUCACIÓN TECNOLÓGICA FUENTE DE INNOVACIÓN

  
**Dr. Carlos Álvarez Macías**  
Asesor/Director de Tesis

  
**Dra. Lizbeth Salgado Conrado**  
Co-Asesora/Co-Directora de Tesis Externa

  
**Dr. Rodrigo Loera Palomo**  
Comité Tutorial

  
**Dr. Emmanuel Gómez Ramírez**  
Comité Tutorial

  
**Dr. Héctor Aurelio Moreno Casillas**  
Comité Tutorial Externo



## **AGRADECIMIENTOS**

Le agradezco infinitamente a mi familia por el apoyo incondicional que me han otorgado siempre.

Agradecimientos especiales:

- A mi asesor, el Dr. Carlos Álvarez Macías por su atención, enseñanza y consejos durante este periodo de formación académica y superación personal.
- A mi co-asesora, la Dra. Lizbeth Salgado Conrado por su amable disposición al progreso y terminación de esta investigación.
- Al comité tutorial de esta tesis: Dr. Rodrigo Loera Palomo, Dr. Emmanuel Gómez Ramírez, Dr. Héctor Aurelio Moreno Casillas. Por su ayuda en la revisión y mejora del presente trabajo.
- Al Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy por su apoyo en la estancia de investigación llevada a cabo en el Instituto de Energías Renovables (IER).
- Dr. Aarón Sánchez Juárez por el uso de las instalaciones del Laboratorio de Rocío Pirofítico en el IER.
- Al Profesor Marc Burgelman por acceder a proporcionar los elementos y archivos necesarios para la instalación de SCAPS, un programa muy significativo para el desarrollo de la tesis.
- Al TecNM por la oportunidad de estudiar el Doctorado dentro de sus instalaciones de calidad y personal altamente capacitado.
- CONACYT por beca de estudios proporcionada a lo largo de 4 años correspondiente al registro CVU 740722.



# ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>2</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>3</b>
<b>JUSTIFICACIÓN</b>	<b>7</b>
<b>HIPÓTESIS</b>	<b>8</b>
<b>OBJETIVO GENERAL</b>	<b>8</b>
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	<b>8</b>
<b>CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO</b>	<b>9</b>
1.1.- Propiedades estructurales de los materiales.	9
1.1.1.- Arreglos cristalinos de los materiales.	10
1.2.- Propiedades ópticas de los materiales	13
1.2.1.- Radiación electromagnética	13
1.2.2.- Interacción de la radiación con la materia	16
1.2.2.1.- Refracción	19
1.2.2.2.- Reflexión	22
1.2.2.3.- Absorción	22
1.2.2.4.- Transmisión	23
1.3.- Propiedades eléctricas de los materiales	24
1.3.1.- Ley de Ohm	24
1.3.2.- Semiconductores	27
1.3.2.1.- Ancho de banda prohibida	28
1.3.2.2.- Semiconductores intrínsecos	33
1.3.2.3.- Semiconductores extrínsecos (tipo n y p)	35
1.3.3.- Unión p-n	40
1.3.4.- Diodo	41
1.4.- Celdas solares	45
1.4.1.- Características de la curva I-V	48
1.4.2.- Tipos de celdas solares (generaciones)	54

1.5.- Técnicas de depósito de películas delgadas	60
1.5.1.- Procesos físicos	63
1.5.1.1- Técnica sputtering	63
1.5.2.- Métodos químicos	65
1.5.2.1- Baño químico	65
1.5.2.2- Depósito de vapores químicos	67
1.5.3.- Rocío pirolítico ultrasónico	68
1.6.- Sulfuro de estaño dopado con cobre (SnS:Cu)	74
1.6.1.- Propiedades optoelectrónicas del sulfuro de estaño	75
1.6.2.- El cobre como agente dopante	76
1.6.3.- SnS:Cu como material absorbente en el interior de dispositivos fotovoltaicos	78
1.7.- Simulación	79
1.7.1.- Softwares dedicados a la simulación de celdas solares	79
1.7.2.- SCAPS	83
<b>CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>86</b>
2.1.- Obtención de las películas delgadas de SnS:Cu por la técnica RPU	86
2.1.1.- Preparación de la técnica (Limpieza de sustrato, preparación de sustancias precursoras)	86
2.1.2.- Condiciones de depósito para la obtención de las películas delgadas de SnS:Cu	92
2.2.- Técnicas de caracterización de las películas delgadas de SnS:Cu	95
2.2.1.- Perfilometría	95
2.2.2.- XRD Y espectroscopía Raman	98
2.2.2.1.- Difracción de rayos X, XRD	98
2.2.2.2.- Espectroscopía Raman	101
2.2.3.- Microscopía electrónica de barrido	104
2.2.4.- Espectroscopía de dispersión de energía	106
2.2.5.- Técnica de espectrofotometría UV-Vis	107
2.2.6.- Técnica Hall-Van der Pauw	111
2.3.- Estructura de la celda solar de SnS:Cu en el programa SCAPS	115
<b>CAPÍTULO 3 RESULTADOS</b>	<b>120</b>

3.1.- Propiedades de las películas delgadas de SnS:Cu	120
3.1.1.- Espesores de las películas delgadas	121
3.1.2.- Propiedades estructurales	122
3.1.3.- Propiedades morfológicas	128
3.1.4.- Propiedades químicas	129
3.1.5.- Propiedades ópticas	131
3.1.6.- Propiedades eléctricas	136
3.2.- Resultados de la simulación de una celda solar basada en SnS:Cu utilizando el programa SCAPS	141
3.2.1.- Diseño de la estructura propuesta	141
3.2.2.- Curva J-V y parámetros eléctricos de la celda solar	145
3.2.2.- Variación de espesores en la capa absorbadora dentro de la celda solar	148
3.3.- Productos generados con la investigación	150
<b>CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES</b>	<b>153</b>
4.1.- Revisión general de resultados	153
4.2.- Trabajo futuro	157
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>159</b>



## RESUMEN

Se depositó el material, sulfuro de estaño dopado con cobre (SnS:Cu), en forma de película delgada por medio de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Se manejó un porcentaje de dopado  $y$  ( $y = [Cu]/[Sn]$ ) a los valores de 0, 2, 5 y 10%. Las películas delgadas obtenidas, fueron caracterizadas por diversas técnicas para analizar el efecto del cobre como agente dopante dentro de la estructura del sulfuro de estaño (SnS) y discutir su posible aplicación como material absorbente en una celda solar utilizando el programa SCAPS.

La perfilometría aplicada a las películas, muestra un decremento en los espesores conforme aumenta el porcentaje de dopado  $y$ . La difracción de rayos X revela una estructura cristalina ortorrómbica para la muestra  $y = 0\%$  (muestra no dopada) y una estructura cristalina cúbica en muestras a mayor dopado ( $y = 2, 5, 10\%$ ). La espectroscopia Raman sugiere un cambio en las dimensiones de la celda unitaria correspondientes a las muestras dopadas a  $y = 2, 5, 10\%$ . La microscopía electrónica de barrido muestra un decremento en el tamaño de grano cristalino y crecimiento en la densidad granular con un aumento de  $y$ . La técnica EDS confirma la presencia del agente dopante Cu para todas las películas delgadas exceptuando la muestra  $y = 0\%$ . La espectroscopia UV-VIS sirvió de base para aplicar el método Tauc y calcular experimentalmente el ancho de banda prohibida, la cual muestra una tendencia incrementativa para las muestras  $y = 2, 5, 10\%$ . Mediante la técnica de Hall-Van der Pauw se observó un aumento tanto en la concentración como en la movilidad de los portadores eléctricos, pero una disminución de la resistividad cuando aumenta el porcentaje de dopado.

Se propuso una estructura de celda solar que contempla el material SnS:Cu como capa absorbidora a distintos valores de  $y$ . Su funcionamiento fue analizado mediante la herramienta simuladora SCAPS. Los resultados sugieren que, la aplicación del compuesto SnS:Cu como material alternativo en la fabricación de celdas solares como capa absorbente, presenta las propiedades optoelectrónicas necesarias para obtener eficiencias de interés.

# ABSTRACT

The copper-doped tin sulfide (SnS:Cu) material was deposited as a thin film by ultrasonic spray pyrolysis technique. A percentage of doping  $y$  ( $y = [\text{Cu}]/[\text{Sn}]$ ) was managed at values of 0, 2, 5 and 10%. The obtained thin films were characterized by various techniques to analyze the effect of copper as a dopant agent within the structure of tin sulfide (SnS) and discuss its possible application as an absorber layer inside a solar cell using the SCAPS program.

The profilometry applied to the films shows a decrease in the thicknesses as the percentage of doping  $y$  increases. X-ray diffraction reveals an orthorhombic structure for the sample  $y = 0\%$  (undoped sample) and a cubic structure in samples with higher doping ( $y = 2, 5, 10\%$ ). Raman spectroscopy suggests a change in unit cell dimensions corresponding to samples doped at  $y = 2, 5, 10\%$ . Scanning electron microscopy shows a decrease in crystalline grain size and an increase in granular density with the increase of  $y$ . The EDS technique confirms the presence of the doping agent Cu for all thin films except sample  $y = 0\%$ . UV-VIS spectroscopy depends on the base to apply the Tauc method and experimentally calculates the optical band gap, which shows an increasing trend for samples  $y = 2, 5, 10\%$ . Using the Hall-Van der Pauw technique, an increase in both the concentration and mobility of the electrical charges was demonstrated, but a decrease in resistivity when observed.

A solar cell structure was defined by contemplating the SnS:Cu material as an absorber layer at different  $y$  values. Its operation was analyzed using the SCAPS simulator tool. The results suggest that the application of the SnS:Cu compound as an alternative material in the fabrication of solar cells as an absorber layer, presents the required optoelectronic properties to obtain efficiencies of interest.

# INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que la producción energética es uno de los factores más relevantes hoy en día. Esta es la base de muchos de los descubrimientos, así como un gran contribuyente en el flujo de la economía de la era moderna [1]. La industrialización de los países, la comodidad personal actual al igual que una gran variedad de las actividades diarias son llevadas a cabo mediante el aprovechamiento energético.

El uso de combustibles fósiles como recurso, ha sido una de las principales fuentes en la producción energética desde la era industrial. Esto conlleva que varias de las tecnologías actuales como el automóvil o casi cualquier transporte (entre otros) funcionen con este tipo de materiales. Sin embargo, el uso acelerado de este recurso ha permitido que las reservas naturales disminuyan a ritmos alarmantes dando como resultado el agotamiento casi total de este combustible en un futuro cercano. Además, el uso constante de los combustibles fósiles afecta directamente a la estabilidad del medio ambiente. Esto se refleja en fenómenos como el efecto invernadero ocasionado por gases como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), del cual se ha incrementado su concentración en la atmósfera de 316 partes por millón (ppm), durante las primeras observaciones del gas en 1958, hasta el valor de 440 ppm en el año 2019 [2].

Este panorama ha impulsado la búsqueda de energías alternativas que puedan cubrir o hasta sustituir la demanda energética de los combustibles fósiles. Es tan importante la búsqueda de este nuevo medio que a nivel mundial se organizan reuniones y conferencias al respecto. Todo un campo de investigación ha surgido con el propósito de diversificar la actividad energética y como es de esperar, una gran gama de estudios se desarrolla en base a otras fuentes de energía como la eólica [3] o la biomasa [4] por mencionar algunas.

Entre estas tecnologías, el aprovechamiento de la energía solar promete ser una de las más útiles ya que su uso es gratis, su fuente es relativamente inagotable y la mera existencia del sol promueve la mayoría de los procesos energéticos naturales en la tierra. Una de las formas de hacer uso del aprovechamiento solar



es mediante la aplicación fotovoltaica, que de acuerdo con el consejo europeo de energías renovables esta podría convertirse en la energía renovable más importante a futuro [5].

Ahora bien, la energía fotovoltaica requiere de dispositivos específicos que realicen la conversión de luz del sol a electricidad, los cuales son llamados células o celdas solares. La celda solar es el dispositivo de unidad mínima requerido para que un fotón pueda incidir en esta y que puedan generarse portadores eléctricos capaces de generar energía eléctrica. Este fenómeno es conocido como efecto fotovoltaico y puede visualizarse en 4 etapas para que la energía solar pueda ser transformada a energía eléctrica [6]:

1. Se requiere que la absorción de luz pueda generar una transición energética del electrón, es decir, el fotón absorbido por la celda solar tiene que suministrar suficiente energía para que un electrón ubicado en el último orbital del átomo del material que la compone pueda participar en la conducción (electrón libre).
2. Una vez en ese estado energético, la falta del electrón en la red del material generará un hueco, que, junto con el electrón, formarán el par de cargas eléctricas.
3. Las cargas eléctricas requieren de un proceso que las distribuya por el dispositivo fotovoltaico antes de que puedan recombinarse y la energía del fotón se desaproveche.
4. El dispositivo permite la absorción de nuevos fotones lo que genera nuevas cargas y repite el proceso nuevamente.

La celda solar requiere de propiedades específicas para que pueda operar de manera óptima. Estas propiedades son dictadas por los materiales de los cuales está compuesta la celda, que por lo general suelen ser semiconductores. Estos semiconductores poseen características ópticas ventajosas ya que poseen un ancho de banda prohibida útil para poder absorber fotones dentro del espectro visible y generar portadores eléctricos. De la misma forma, el semiconductor

posee las características eléctricas necesarias para que los portadores eléctricos transiten generando así, un aprovechamiento de la energía eléctrica.

Por muchas décadas, los semiconductores como el silicio (Si), telurio de cadmio (CdTe) y el arseniuro de galio (GaAs) fueron utilizados como componentes principales para la construcción en dispositivos fotovoltaicos. En particular, El elemento Si es un material altamente abundante por lo que su uso frecuente era de esperarse, además de que hay una gran variedad de estudios acerca de su funcionamiento y formas de preparación para un mejor funcionamiento dentro de la fabricación de celdas solares [7]. No obstante, producir silicio con alto grado de cristalinidad puede llegar a ser costoso por lo que la búsqueda y el estudio de materiales novedosos ha resultado oportuno en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

Se ha demostrado que los materiales basados en estaño (Sn) portan propiedades ópticas con valores y magnitudes de interés para el campo fotovoltaico. Hablando particularmente, el sulfuro de estaño (SnS) tiene un ancho de banda prohibida con valor de 1.07 hasta 1.39 eV, y dependiendo del método de fabricación, el material puede obtenerse con un ancho de banda directo o indirecto [8]. De la misma manera el SnS posee un coeficiente de absorción (una propiedad relevante en la absorción de luz) de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  que es un valor común entre los semiconductores utilizados para la fabricación de celdas solares [8]. Esto permite al SnS perfilarse como un posible candidato en la aplicación fotovoltaica. Sin embargo y al igual que la mayoría de los compuestos basados en estaño, el SnS tiende a mostrar una resistividad de 7 a 68  $\Omega\text{cm}$  [9], siendo este valor relativamente alto en comparación a otros materiales como el silicio. Si se presenta una alta resistividad en materiales usados para la fabricación de celdas solares, puede causar un transporte de cargas pobre dentro del dispositivo fotovoltaico, afectando directamente su eficiencia.

Aplicando técnicas de impurificación o dopaje, materiales como el SnS pueden cambiar sus propiedades naturales. Se ha comprobado en varios estudios que dopar al SnS con elementos más conductivos como el antimonio (Sb) o el indio

(In) reduce significativamente la resistividad del semiconductor [10,11]. En este escrito, se presenta el cobre (Cu) como agente dopante en la impurificación del SnS, esto tiene como propósito el incrementar sus características eléctricas sin disminuir las propiedades ópticas del mismo y que pueda usarse en la aplicación fotovoltaica como material absorbente en una celda solar.

Existen una variedad de técnicas capaces de producir SnS en forma de películas delgadas. Estas pueden clasificarse dependiendo de la naturaleza de los procesos requeridos para formar el material, de manera general, se pueden categorizar principalmente en técnicas de carácter químico o técnicas de carácter físico.

El rocío pirolítico ultrasónico (RPU) es una técnica de carácter químico que tiene como función el depósito de materiales en forma de película delgada. En sí, la técnica RPU no requiere ambientes de crecimiento estrictos como lo puede ser el uso de bajas presiones o vacíos, volviéndola una técnica relativamente simple y económica. Igualmente, la técnica tiene como producto un crecimiento homogéneo en la formación de películas delgadas [12]. Estas opciones permiten al RPU ser una técnica versátil y atractiva para la producción de materiales semiconductores como lo es el SnS.

El uso de SnS dentro del campo fotovoltaico es una idea que ha sido de interés en los últimos años. Sin embargo (hasta donde la presente investigación aborda) todavía no existen celdas solares de SnS de uso comercial en el mercado. Esto se debe principalmente a que, a diferencia del Si, el SnS se encuentra todavía en una etapa donde su ejecución no está del todo garantizada. Reemplazar el Si con el SnS en el diseño de una celda solar común no asegura el funcionamiento óptimo de la misma. Por ello, se ha estudiado cómo acoplar el SnS [13,14] dentro de la celda solar tomando en cuenta diseños y materiales que sean de conveniencia [15].

Utilizar un nuevo material dentro de un proceso de fabricación de las celdas solares conlleva riesgos económicos a tomar en cuenta. Para abordar esa problemática, se puede implementar el uso de softwares o programas capaces de simular celdas solares. Se ha demostrado que programas simuladores pueden



obtener resultados semejantes a la experimentación física, de esta manera se reducen significativamente los tiempos y costos de producción, dando lugar a mejores proyecciones de cómo implementar materiales novedosos. Entre los softwares capaces de simular celdas solares, SCAPS sobresale por ser un programa de código abierto, capaz de simular variables de trabajo como la temperatura y la irradiancia que incide en el dispositivo, además de poder simular una extensa variedad de materiales a numerosos niveles (hasta 7 diferentes capas) de la celda solar [16].

En el presente trabajo se expondrá la teoría y desarrollo experimental necesario para el desarrollo de películas delgadas de SnS dopadas con Cu (SnS:Cu) obtenidas mediante la técnica RPU. Se explican los procesos y caracterizaciones necesarias, así como los análisis requeridos para obtener las propiedades de dichas películas. La información obtenida es utilizada para obtener de manera virtual el material SnS, utilizando el software *Solar cell capacitance simulator* (SCAPS), es decir, se planea ingresar los valores de las propiedades obtenidas de las películas delgadas de manera que se pueda asemejar lo mejor posible el SnS obtenido de manera experimental con el material simulado con SCAPS. Con el mismo uso del programa mencionado, se implementan distintos materiales que acompañan al SnS para poder formar una celda solar óptima. Los resultados de la simulación son analizados para determinar si la eficiencia obtenida resulta lo suficientemente óptima para utilizar el SnS como material alternativo dentro de una celda solar.

## **JUSTIFICACIÓN**

El desarrollo experimental y la modelación de celdas solares son actividades complementarias que ayudan en la generación de conocimiento y entendimiento del funcionamiento de estos dispositivos. En particular, la simulación permite evaluar el efecto de los distintos parámetros para el funcionamiento del sistema, disminuye los tiempos de desarrollo de los sistemas y permite ahorrar en el costo económico inherente a la experimentación.

# HIPÓTESIS

El seleccionar el tipo de materiales para la fabricación de celdas solares puede tener sus ventajas y desventajas por las características únicas de cada material. El usar sulfuro de estaño presenta en sí la oportunidad de evaluar la eficiencia de una celda fotovoltaica en base a un material fácil de manejar, simple de fabricar y con un costo de producción relativamente económico.

## OBJETIVO GENERAL

Proponer una estructura fotovoltaica óptima basada en sulfuro de estaño, mediante la caracterización experimental y la simulación virtual por medio de SCAPS.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Generar y caracterizar los materiales y las estructuras basadas en sulfuro de estaño obtenidas en un sistema RPU (Rocío Pirolítico Ultrasónico).
- Utilizando programación por SCAPS, realizar simulaciones virtuales para analizar el funcionamiento de celdas solares elaboradas con los materiales propuestos.
- Con base en los resultados, modelar y proponer una estructura FV óptima basada en estaño.

# CAPÍTULO 1

## MARCO TEÓRICO

Este capítulo tiene por objetivo ubicar el objeto de investigación del proyecto. De esta manera se presentan los temas de estudio requeridos para comprender a profundidad la presente tesis.

Debido a que uno de los tópicos más mencionados es el estudio de materiales, se revisan las propiedades atómicas de los mismos. Luego, una sección aborda de manera general cómo interactúan los elementos con la luz y con la electricidad en ese orden. Posteriormente, se da a conocer el funcionamiento básico de las celdas solares, así como una breve recapitulación de su uso a través de la historia. Se incluye una descripción de cómo obtener películas delgadas mediante diferentes técnicas, haciendo énfasis en la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (RPU). Después, se explican las propiedades del sulfuro de estaño (SnS) y por qué al doparse con cobre (Cu) puede presentarse como material alternativo en el uso de celdas solares. Finalmente, un subcapítulo presenta la información referente a los programas capaces de simular celdas solares, especialmente SCAPS.

### **1.1.- Propiedades estructurales de los materiales.**

Poder realizar un estudio nanométrico de los elementos que rebose la corteza terrestre resulta en un conocimiento más profundo de estos. El átomo como entidad básica en la formación de la materia afecta directamente en las propiedades naturales de los materiales. En esencia, analizando la periodicidad de los átomos en un material estos pueden clasificarse como materiales amorfos, policristalinos o monocristalinos [17,18]. Un material amorfo como su etimología sugiere (“sin forma”), es aquel material cuya red atómica no tiene un orden



definido. Por el contrario, un material monocristalino tiene una periodicidad notable en todo su arreglo atómico, mientras que el policristalino se integra por secciones de periodicidad. Dicho de otra manera, un material cristalino tiene la red de átomos ordenada en el espacio tridimensional, esta red debe repetirse a parcialidad para considerarse policristalina o debe repetirse a totalidad para considerarse monocristalina. La figura 1.1, muestra un diagrama de cómo se visualizan los materiales monocristalinos, policristalinos y amorfos.

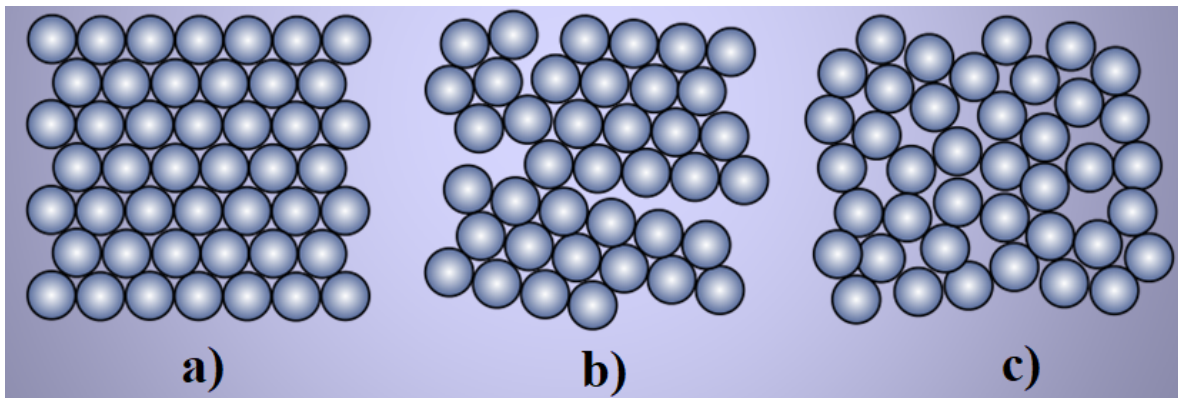


Figura 1.1. Material a) monocristal, b) policristal y c) amorfo.

### 1.1.1.- Arreglos cristalinos de los materiales.

Al considerar la repetición de un conjunto de átomos a lo largo del material puede observarse que no todas las repeticiones para todos los materiales son similares. Por ejemplo, la separación que existe entre átomos tiene diferentes distancias, así como su orientación de un átomo a otro. La red periódica repetida a lo largo de un material cristalino debe tener una unidad mínima de repetición la cual es conocida como celda unitaria. La celda unitaria representa en sí las consideraciones generales de la red cristalina en todo el material y dependiendo de sus átomos

puede clasificarse en 14 tipos de celdas unitarias que gracias a las variaciones de cada una de ellas son llamadas redes de Bravais. Estas redes de Bravais a su vez están agrupadas en 7 distintos sistemas cristalinos [17]. Para distinguirse unas de otras, podemos basarnos en los parámetros de red. Estos parámetros son la información que determina la celda en sí y está conformada por 3 distancias  $a$   $b$   $c$  y sus ángulos correspondientes  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  al momento de generar la celda. En la figura 1.2, se muestra un diagrama de las redes de Bravais, así como su agrupación en los sistemas cristalinos (marcados con rojo).

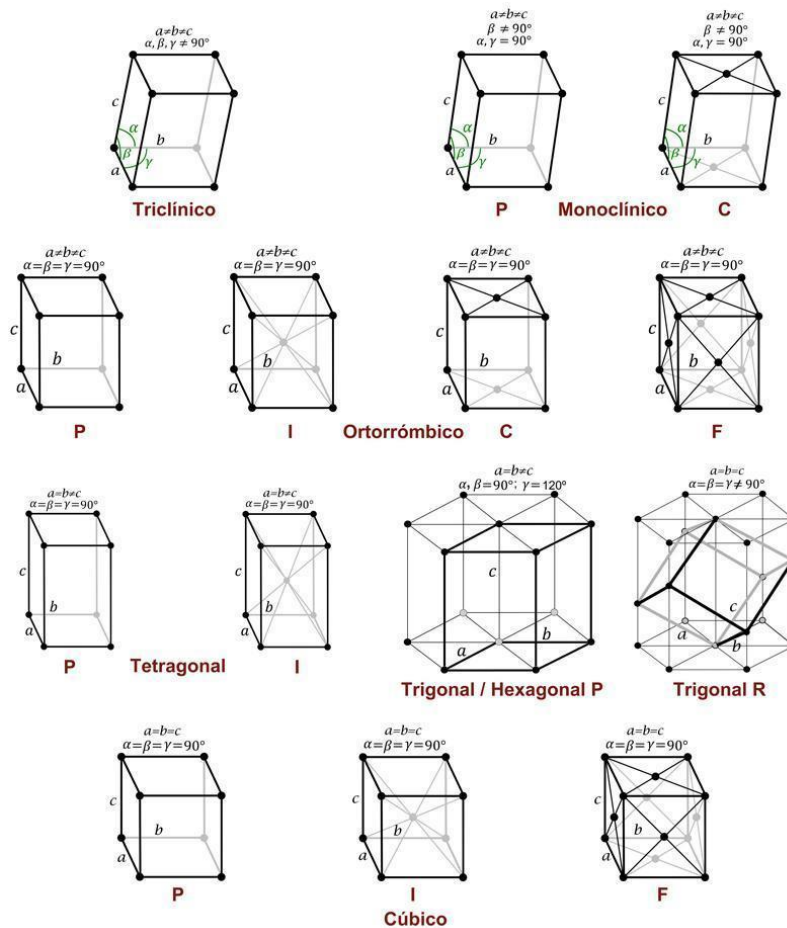


Figura 1.2. Redes de Bravais y sistemas cristalinos.

Ahora bien, exceptuando los materiales con sistema cristalino cúbico, todos los átomos se encuentran a una distancia diferente en al menos una dirección del plano tridimensional ( $x, y, z$ ). Esto hace que ciertos puntos y direcciones en el material sean más significativos que otros. Un claro ejemplo de este comportamiento se encuentra en que los metales tienden a deformarse en la dirección donde su densidad lineal es mayor.

Para referirse a las direcciones en las redes cristalinas, los índices de Miller son utilizados con tal propósito. Estos índices normalmente están nombrados por las literales  $h k l$  y pueden obtenerse de la siguiente manera [17]:

1. Se obtienen las coordenadas de dos puntos cualquiera en la dirección deseada.
2. Se restan las coordenadas del punto final menos el punto de inicio.
3. Las fracciones obtenidas son reducidas hasta obtener los números enteros mínimos.
4. Se introducen los números obtenidos, sin coma que los separe entre corchetes ( $[xxx]$ ). En caso de obtener un número negativo, coloque una barra sobre el número indicando la dirección contraria.

Hay que tener en cuenta que los múltiplos enteros de un índice de Miller representan la misma dirección. Por ejemplo, el índice  $[100]$  es igual al índice  $[200]$  y  $[300]$ . También ciertos grupos de direcciones son equivalentes, en un sistema cúbico, la dirección  $[100]$  es equivalente a  $[010]$ , ya que no hay diferencia en los parámetros de red y la simetría del sistema cúbico es simplemente rotada en cualquier dirección para poder igualar los índices. Podemos referirnos a grupos de direcciones equivalentes como familias de direcciones, para referirnos a estas familias se utilizan los símbolos " $\langle \rangle$ ".

Al igual que los índices de Miller, existen una serie de pasos para obtener los planos que cruzan por la red [17]:

1. Se identifican los puntos donde el plano interseca los ejes x y z. En caso de que el plano toque el origen, se propone un plano diferente o se maneja un nuevo origen.
2. Se toman los recíprocos de las intersecciones obtenidas.
3. Se eliminan fracciones sin reducir a números enteros.
4. El resultado se coloca entre paréntesis “()”, sin comas y si son negativos se coloca una barra sobre el número. Algunos ejemplos de índices de Miller pueden ser (111), (202), (300).

Cabe mencionar que, a diferencia de los índices de Miller, un plano con sus diferentes múltiplos es distinto debido a la densidad del mismo material y los planos que contiene.

## **1.2.- Propiedades ópticas de los materiales**

A modo general, la interacción que tiene la luz con la materia podría resumirse en 3 procesos; La luz incidente en los materiales es reflejada, absorbida o transmitida. Este subtema tiene como propósito presentar el concepto de luz como radiación electromagnética, así como la explicación de los procesos ópticos de la refracción, reflexión, absorción y transmisión.

### **1.2.1.- Radiación electromagnética**

Se puede considerar al fotón como la partícula mínima elemental responsable de las manifestaciones cuánticas y del fenómeno electromagnético conocido [19]. El fotón consiste en un campo eléctrico (E) y uno campo magnético (B) que se mueven en el tiempo en forma de onda, pero siempre permanecen perpendiculares uno del otro (Ver figura 1.3). Esta partícula tiene una energía asociada calculada por la ecuación 1.1 [18]:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

Dónde  $E$  representa la energía del fotón,  $h$  es la constante de Planck que es la forma en que se expresa la cuantización de la energía ( $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ),  $\nu$  es la frecuencia de las ondas,  $c$  representa la velocidad de la luz (aproximadamente  $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$  [18]) y  $\lambda$  es la longitud de onda del fotón. En la figura 1.3, se puede ver un diagrama del fotón como onda electromagnética.

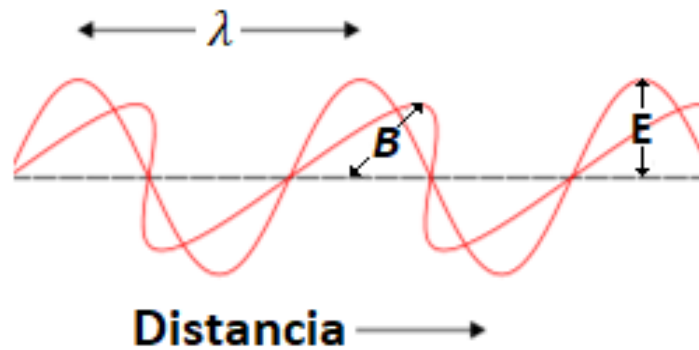


Figura 1.3. Onda de luz fotón.

Cabe mencionar que la velocidad de la luz  $c$  es considerada la velocidad de toda radiación electromagnética en el vacío. Este valor es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la permitividad eléctrica del vacío  $\epsilon_0$  ( $\epsilon_0 = 8.8541878176 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{N} \cdot \text{m}^2)$ ), así como la permeabilidad magnética del vacío  $\mu_0$  ( $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ T m/A}$ ). La ecuación 1.2, describe esta relación [18]:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \quad (1.2)$$

El espectro de la radiación electromagnética es extenso (figura 1.4). Este aborda desde radiofrecuencias con una longitud de onda de aproximada de  $10^5 \text{ m}$  hasta ondas más energéticas como lo son los rayos gamma con una longitud de onda

cercana a los  $10^{-12}$  m. La luz visible está ubicada entre la luz infrarroja y la ultravioleta, esta sección del espectro electromagnético le corresponde el rango de 400 a 700 nm y es la única luz que el ojo humano puede percibir. En la figura 1.4, se muestra un diagrama donde se visualiza el espectro electromagnético y algunos de sus ejemplos por sus valores de longitud de onda.

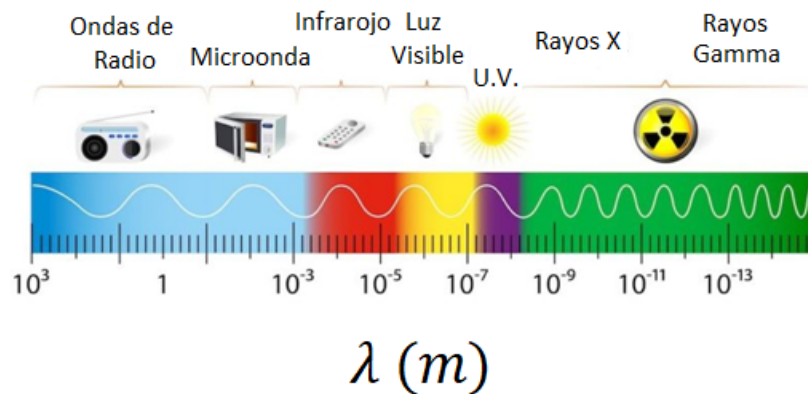


Figura 1.4. Espectro electromagnético.

La fuente de radiación más conocida es la del espectro solar. Esta radiación es considerada de onda corta, por lo que las longitudes de onda que constituyen su radiación rondan en los valores de 0.25 a 4  $\mu\text{m}$  [86]. Si consideramos al sol como un “cuerpo negro”, es decir, un objeto que absorbe toda la radiación que incide sobre su superficie y emite radiación en función de su temperatura, entonces se puede determinar que valores de emisión tienen sus longitudes de onda en base a la temperatura a la que se encuentre [86]. En la figura 1.5, se muestra la intensidad de la radiación solar modelado como cuerpo negro, a su vez, se tiene una comparativa de cómo se comporta dicha radiación al momento de que viaja en el vacío y cuando entra en la atmósfera terrestre.



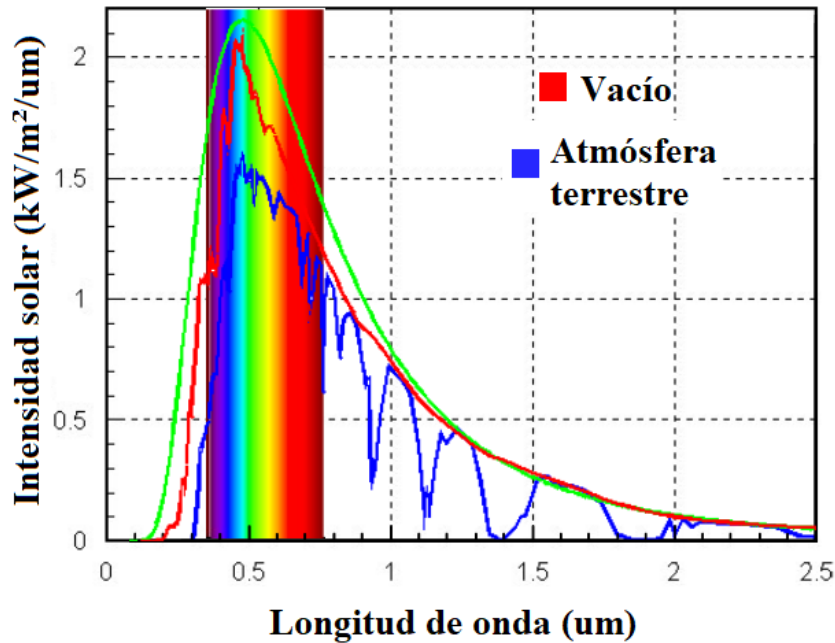


Figura 1.5. La intensidad de la radiación solar en función de la longitud de onda.

Como se observa de la figura 1.5, gran parte de la intensidad solar se centra en los valores correspondientes a la región de la luz visible y es esta misma región la que aprovechan las celdas solares en su funcionamiento.

### 1.2.2.- Interacción de la radiación con la materia

La radiación es absorbida a medida que interactúa con la materia. Si la longitud de onda de dicha radiación es similar al orden de las dimensiones de la organización de la materia entonces puede estar sujeta a la dispersión. Dicho de otra manera, la incidencia de la luz en medios materiales cuya separación se asemeja a la longitud de onda, terminará siendo dispersada, lo que ocasiona un cambio en su dirección. En caso de que la longitud de onda sea más grande que la separación del medio material, entonces simplemente será ignorada ocasionando que transite libremente. Por ejemplo, existe un fenómeno conocido como dispersión de Rayleigh el cual dispersa la luz (especialmente el color azul) de la atmósfera

debido a las múltiples partículas y moléculas que la conforman. En la figura 1.6, se puede ver un diagrama al respecto, donde las partículas dispersan la luz correspondiente al color azul pero ignoran los colores con longitud de onda más alta como lo es el color rojo.

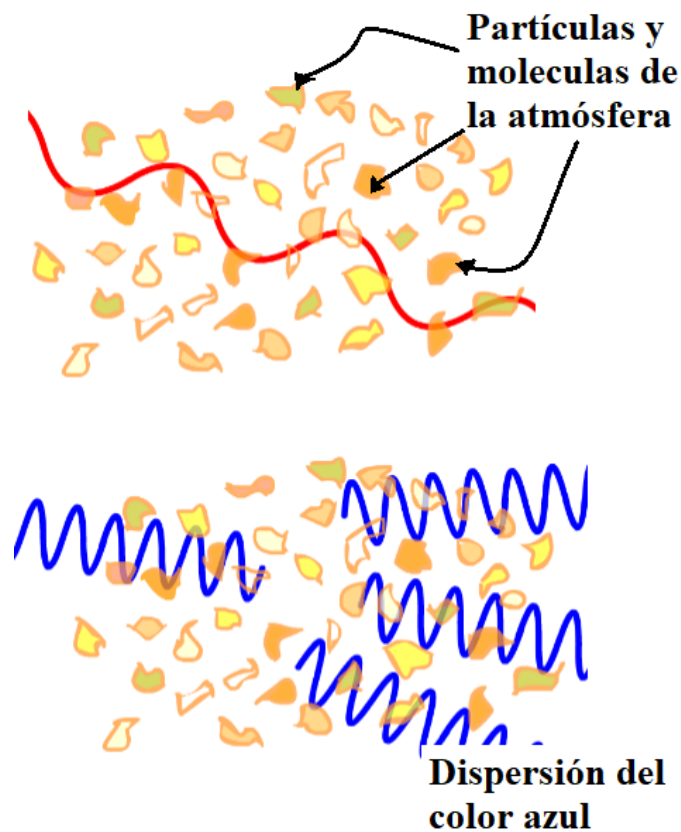


Figura 1.6. Interacción del color rojo y azul con las partículas de la atmósfera.

Otro efecto de la radiación con la materia es la difracción. Al igual que la dispersión, este efecto puede notarse cuando las ondas de radiación tienen una longitud de onda similar a la distancia del objeto o serie de objetos acomodados periódicamente. El resultado es una desviación de las ondas incidentes, sin

embargo, dicha desviación es causada por los espacios entre objeto y objeto en lugar del objeto en sí, como es el caso de la dispersión. Dicho de otra forma, la difracción es la desviación de ondas a través de una abertura con longitud similar a  $\lambda$ . Un ejemplo común donde se nota la difracción es en la incidencia de luz en los quemados de un CD o de un DVD. Las pequeñas formaciones que constituyen la parte trasera del disco hacen que la luz que incide forme un arcoiris.

En general, la intensidad de una luz que interactúa con un medio u objeto puede reflejarse, transmitirse o absorberse y dependiendo de esa interacción los materiales pueden clasificarse como reflejantes, transparentes, translúcidos u opacos. En los materiales reflejantes, la radiación que incide será mayormente devuelta en la dirección del material, permitiendo observar la luz que tenga frente a él, un espejo es un claro ejemplo de estos materiales. Los materiales transparentes permiten que la luz incidente transite a través de ellos sin interactuar, un ejemplo de estos materiales es el vidrio incoloro. Los materiales translúcidos también permiten el paso de la luz a través de ellos pero con interacciones, en donde la principal diferencia con los materiales transparentes es que la radiación saliente será parcial, es decir, un material translúcido solo permitirá que una porción de la radiación original sea transmitida, por lo que es posible ver a través de ellos pero con alguna distorsión como puede ser una vista borrosa o poco clara, un ejemplo de estos materiales puede ser el aceite. Por último se tienen los objetos opacos los cuales tienen la propiedad de no permitir el paso de radiación, es decir, no es posible ver a través de ellos de ninguna forma, un ejemplo de estos materiales es la cerámica. Sin embargo, también existen materiales con combinaciones de estas interacciones en distintos porcentajes o niveles.

Si la radiación tiene interacciones específicas con la materia entonces se puede plantear una ecuación que contemple dichas interacciones, Con esta idea en mente, se puede presenta la siguiente ecuación:

$$I_0 = I_R + I_A + I_T \quad (1.3.1)$$

Donde  $I_0$  es el haz incidente e  $I_R$ ,  $I_A$  e  $I_T$  es la intensidad de la luz reflejada, absorbida y transmitida respectivamente. Si tomamos la intensidad de la luz incidente como la unidad podemos replantear la ecuación 1.3.1, como la ecuación 1.3.2 [19]:

$$R + A + T = 1 \quad (1.3.2)$$

Donde  $R$ ,  $A$  y  $T$  son la reflectancia ( $I_R/I_0$ ), absorbanza ( $I_A/I_0$ ) y transmitancia ( $I_T/I_0$ ) respectivamente, medidas normalmente en porcentajes.

### 1.2.2.1.- Refracción

La refracción puede definirse como el efecto que sufre la luz al momento de cambiar de un medio al otro, esto propiciará una diferencia tanto en velocidad como en dirección. Un ejemplo de un cambio de medio muy común es cuando la luz pasa del aire al agua, o del vacío a la atmósfera, siendo este último ejemplo el recorrido de los rayos del sol. La velocidad a la cual la luz recorre el medio está definida por el índice de refracción y tiene la siguiente relación: con respecto a la velocidad de la luz  $c$  en el vacío:

$$n = \frac{c}{v} \quad (1.4)$$

Donde  $n$  es el índice de refracción,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $v$  sería la velocidad de la luz en el medio.

Así como la velocidad en el vacío puede calcularse conociendo la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética (ecuación 1.2), la velocidad de la luz en cualquier medio puede calcularse con la permitividad  $\epsilon$  y la permeabilidad  $\mu$  correspondientes del mismo medio. Dicho de otra manera, la ecuación 1.2, puede ajustarse para calcular la velocidad de la luz a cualquier medio de la siguiente manera:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \quad (1.5)$$

Al combinar las ecuaciones 1.2, 1.4 y 1.5, se puede definir el índice de refracción utilizando la constante dieléctrica  $\epsilon_r$  ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) y la permeabilidad magnética relativa  $\mu_r$  ( $\mu/\mu_0$ ):

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sqrt{\epsilon\mu}}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r\mu_r} \quad (1.6)$$

amenos que la luz incida de manera perpendicular a la superficie de un medio, la dirección que posee se verá modificada, resultando en un desfase de ángulo ocasionado por la diferencia de  $n$  en los medios. La figura 1.7, muestra un diagrama al respecto.

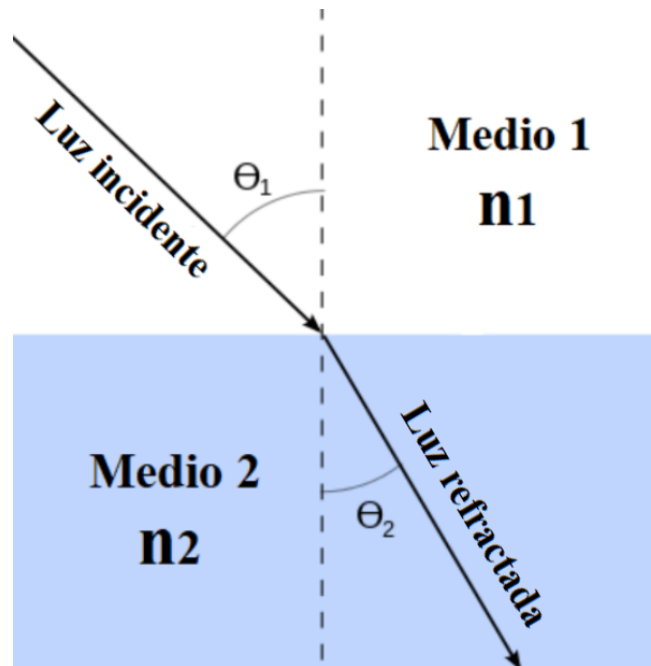


Figura 1.7. Refracción de la luz en un cambio de medio

El ángulo de la luz refractada  $\theta_2$  puede ser calculado en base a los índices de refracción de ambos medios y el ángulo de la luz incidente  $\theta_1$ . Esto está dictaminado por la ley de Snell, la cual se muestra en la ecuación 1.7 [85]:

$$n_1 \text{sen} \theta_1 = n_2 \text{sen} \theta_2 \quad (1.7)$$

Un objeto donde se puede visualizar estos efectos con mayor facilidad es en prismas denominados prismas de refracción. Si se hace incidir luz blanca en un prisma de refracción este ocasionará un cambio en la velocidad de la luz, ahora bien, si se considera que la luz blanca está constituida por una superposición de radiación electromagnética a específicas longitudes de onda, entonces el prisma dispersa la luz blanca descomponiéndose en sus colores constituyentes. Dicho de otra manera, la incidencia de luz blanca en el prisma proporciona una dispersión de diferentes colores dentro del objeto. En la figura 1.8, se muestra un ejemplo de la incidencia de luz en un prisma de refracción triangular.

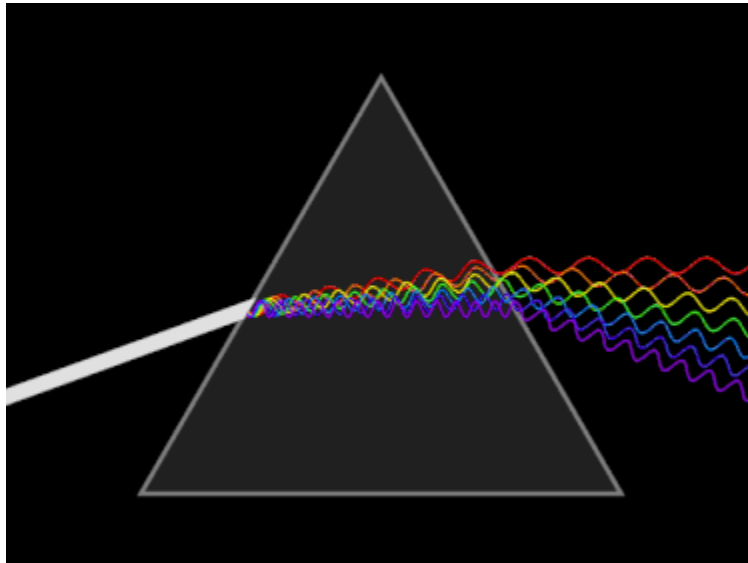


Figura 1.8. Prisma de refracción



### 1.2.2.2.- Reflexión

Al igual que la refracción, la reflexión ocurre cuando se cambia la dirección de la onda de luz incidente en un medio u objeto. En los materiales denominados reflejantes, sucede desde la superficie objeto que separa los dos medios y tomando de referencia la ecuación 1.4.2, estos materiales serán un valor de  $R$  muy cercano a la unidad. No obstante, también existen las reflexiones internas, en donde la luz se introduce al objeto y puede cambiar su dirección una o múltiples veces dentro del mismo, haciendo así múltiples reflexiones.

Para el caso de cuando hay cambio de medio, el valor que presenta  $R$  en la ecuación 1.3.2, puede calcularse independientemente de los otros valores  $A$  y  $T$ . Si la luz golpea el medio u objeto de manera perpendicular entonces  $R$  se comportará de acuerdo con la ecuación 1.8.1:

$$R = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (1.8.1)$$

Dónde  $n_1$  y  $n_2$  representan los índices de refracción correspondientes a los medios 1 y 2 respectivamente. En caso de que la luz no incida de manera perpendicular, entonces  $R$  dependerá del ángulo al cual incide la luz. Por ejemplo, Si la luz proviene del aire (medio 1) hacia un objeto sólido translúcido (medio 2), la ecuación 1.8.1, puede tomar la siguiente forma:

$$R = \left( \frac{n_s - 1}{n_s + 1} \right)^2 \quad (1.8.2)$$

Dónde  $n_s$  es el índice de refracción del objeto sólido y el 1 es el valor que tiende a tomar el índice de refracción del aire. En este caso particular, entre más alto sea el valor de  $n_s$  más valor tomará  $R$ .

### 1.2.2.3.- Absorción

La absorción de la materia ocurre cuando la radiación electromagnética es captada por un objeto, sustancia o material para que la radiación le transfiera su

energía. Un ejemplo muy común es la absorción de la radiación solar en la atmósfera terrestre para aumentar su temperatura, esto es debido mayormente a los vapores del agua y las partículas del aire [16]. En general, la materia tiende a absorber la radiación para distintos valores de longitudes de onda. Por ejemplo, los materiales opacos tienden a absorber mejor la radiación electromagnética correspondiente al rango de la luz visible. Con esto en mente y referenciando la ecuación 1.3.2, significa que los materiales opacos tienen un valor de  $A$  mayor que  $R$  y  $T$ .

Considerando que cada material tiene una interacción definida con la absorción de luz entonces se puede plantear una variable que determine que tanto absorbe ópticamente un material. Esta variable es conocida como el coeficiente de absorción y se representa generalmente como  $\alpha$  siendo sus unidades  $\text{cm}^{-1}$ . El valor de  $\alpha$  puede calcularse tomando en cuenta la intensidad de la luz transmitida  $I_T$  en el material, valor que decae dependiendo de la distancia que recorre la luz dentro del material y que depende del espesor que este posea. La ecuación 1.9, maneja esta relación:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln\left(\frac{I_0^*}{I_T}\right) \quad (1.9)$$

Donde  $x$  es la distancia recorrida por la luz dentro del material hasta antes que se atenúe completamente, e  $I_0^*$  representa toda la luz incidente que no ha sido reflejada por el material. Si se considera a la luz como el espectro de longitudes de onda, entonces el coeficiente de absorción también estará determinado por dicho valor  $\lambda$ .

#### **1.2.2.4.-Transmisión**

La transmisión representa la porción de la radiación electromagnética incidente que, al interactuar con la materia, no es ni reflejada ni absorbida (ecuación 1.3.1). Si se analiza el orden en la cual la luz interactúa con la materia puede concluirse que la intensidad de la luz transmitida  $I_T$  es la última en contemplarse. Es decir, al

incidir la luz en un material con los 3 efectos, la luz transmitida será el residuo de la luz incidente, ya que primero, la luz quedará reflejada por la superficie del material, después, y antes de que la luz pueda transmitirse, estará dentro del material cuando la absorción ocurre, para que finalmente, y volviendo a la idea del inicio, toda luz que no es reflejada al inicio y que no es absorbida por el material terminará transmitido por este. Tomando de referencia la ecuación 1.3.2, los materiales transparentes les corresponde un alto valor de  $T$ , mientras que a los materiales translúcidos su valor en  $T$  disminuirá significativamente. La ecuación 1.10, muestra la relación de la luz transmitida en un material de coeficiente de absorción  $\alpha$ , conociendo su nivel de reflectancia  $R$ :

$$I_T = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (1.10)$$

Donde  $I_0$  es la intensidad inicial de la luz y  $d$  es el grosor del material.

### **1.3.- Propiedades eléctricas de los materiales**

Así como las propiedades ópticas dan a conocer cómo interactúa la luz en un material, las propiedades eléctricas dictaminan si un material es apto para la conducción de electricidad o bien, si este se resiste al flujo de corriente eléctrica o no. Después de todo, las propiedades optoelectrónicas definirán si un material es apto para su uso en el campo fotovoltaico.

En esta sección se maneja la ley de Ohm, siendo esta de suma importancia para el entendimiento básico de la resistencia que tiene un material al ser expuesto a una corriente o voltaje. Luego se dará a conocer los materiales semiconductores y la importancia de su naturaleza para las aplicaciones fotovoltaicas.

#### **1.3.1.- Ley de Ohm**

En eléctrica, la resistencia de un material, al igual que la corriente que fluye por él y el voltaje que posee están determinados por la Ley de Ohm. Esta dictamina que la corriente que fluye a través de un objeto cilíndrico debe ser directamente

proporcional al voltaje que se le aplica e inversamente proporcional a la resistencia del objeto. La ecuación 1.11, muestra esta relación [21]:

$$I = \frac{V}{R} \quad (1.11)$$

Donde  $I$  representa la corriente eléctrica medida en amperes (A),  $V$  es el voltaje medido en volts (V) y  $R$  corresponde a la resistencia medida en Ohm ( $\Omega$ ). La resistencia de un material depende de la longitud  $l$  de este y de la resistividad  $\rho$ . Si se asume que la corriente eléctrica fluye por el material cilíndrico con un área transversal  $A$  del mismo valor entonces  $R$  tiene la igualdad mostrada en la ecuación 1.12 y la figura 1.9, muestra un diagrama para visualizar mejor esta relación:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1.12)$$

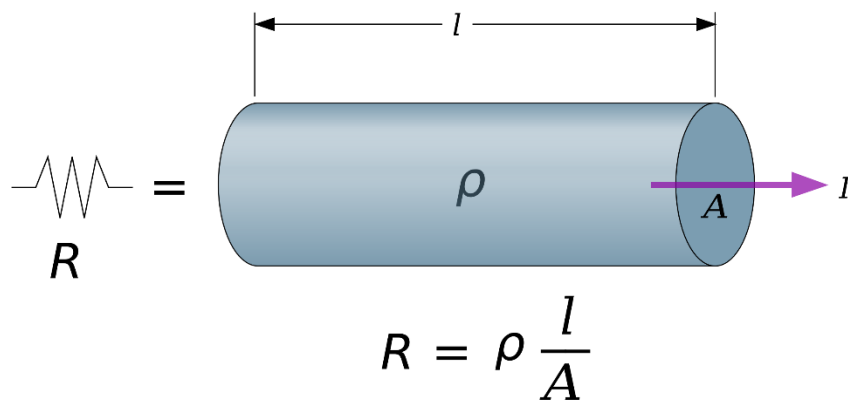


Figura 1.9. Resistencia de un material.

La resistividad puede calificar las propiedades eléctricas de un material. Esta puede definirse como la capacidad del material para oponerse al flujo eléctrico y

sus unidades son el  $\Omega \cdot m$ . La conductividad  $\sigma$  por otro lado, es el inverso de la resistividad (ecuación 1.13) y como lo sugiere el nombre esta determina que tan conductivo es un material [21].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1.13)$$

Sin embargo, para que pueda existir la conducción en un material, este debe tener cargas eléctricas libres que transiten por el material. Ante la presencia de un campo eléctrico  $\epsilon$ , las cargas tendrán un desplazamiento acorde a la magnitud y dirección de dicho campo. La velocidad  $v$  que alcancen a tomar las cargas varía con respecto a la magnitud de  $\epsilon$  y la movilidad  $\mu$  del material siendo esta una propiedad significativa para su evaluación eléctrica pues es la razón entre  $v$  y  $\epsilon$  siendo sus unidades  $cm^2/V s$ .

$$\mu = \frac{v}{\epsilon} \quad (1.14)$$

Otra forma de visualizar la ley de Ohm es a través del campo eléctrico y la densidad de corriente  $J$ . El primero es generado por la fuerza de atracción y repulsión de cargas en un espacio determinado (ecuación 1.15) por lo que sus unidades se miden en  $V/m$ , el segundo es la intensidad de corriente que fluye por unidad de área (ecuación 1.16) y generalmente se mide en  $A/m^2$ .

$$\epsilon = \frac{V}{l} \quad (1.15)$$

$$J = \frac{I}{A} \quad (1.16)$$

Al retomar las ecuaciones anteriores, la ley de Ohm puede tomar la forma que se presentada en la ecuación 1.17:

$$J = \sigma\epsilon \quad (1.17)$$

### 1.3.2.- Semiconductores

Si se categorizan los materiales en base a la capacidad de conducción eléctrica que poseen, podrían dividirse en 3 grandes grupos: los materiales aislantes, los conductores y los semiconductores.

El primer grupo son todos aquellos materiales con una gran resistencia al flujo eléctrico. La capacidad de sus portadores eléctricos para transitar libremente por el material es mínima incluso en la presencia de un campo eléctrico. Algunos ejemplos de estos materiales son el vidrio, cerámica, goma y plásticos, entre otros. Que un material tenga una conductividad extremadamente baja (en el orden de  $10^{-10}$  y los  $10^{-20}$   $(\Omega \cdot m)^{-1}$  [23]) asegura que el flujo eléctrico pueda disminuirse hasta al punto de considerarse nulo, es por esta propiedad que estos materiales suelen usarse como aislantes para protección de operadores en la industria eléctrica, o para recubrimiento de cableado, ambos para el bloqueo eléctrico.

Por el contrario, los conductores son los más indicados para que un movimiento de cargas sea propicio en el material, así que el material debe componerse de cargas libres listas para moverse. Como es de esperar, el valor de conductividad en un material conductor es varios órdenes mayor que el de los materiales aislantes llegando hasta  $10^7$   $(\Omega \cdot m)^{-1}$  [23]. Algunos ejemplos de estos materiales son los metales, el agua o cualquier sustancia compuesta de iones libres. La diferencia en las propiedades eléctricas de estos materiales hace que sean utilizados en diferentes aplicaciones que van desde el transporte de energía en redes eléctricas hasta las pistas de interconexión dentro de un circuito integrado.

Por último, se tiene el grupo de los semiconductores. Si los 3 grupos fueran ordenados por el valor de su conductividad, los semiconductores estarían en medio de los aislantes y los conductores ya que su conductividad ronda entre los  $10^{-6}$  a los  $10^4$   $(\Omega \cdot m)^{-1}$  [23]. Como lo sugiere su etimología, los semiconductores son todos aquellos materiales que podrían llevar a cabo la conducción eléctrica dependiendo de ciertos factores externos como la temperatura, la presión o la radiación. Es decir, un semiconductor puede comportarse como un aislante bajo ciertas circunstancias o puede comportarse como un conductor en otras. La

aplicación más sobresaliente de los semiconductores reside en la industria electrónica ya que estos se usan para la fabricación de transistores, diodos, sensores y láseres entre muchos otros componentes electrónicos. Los elementos más utilizados en esta industria han sido el silicio (Si) y el germanio (Ge).

### **1.3.2.1- Ancho de banda prohibida**

Para materiales semiconductores, el ancho de banda prohibida o  $E_g$  es la mínima cantidad de energía necesaria para que un electrón de valencia pueda transitar en el material como electrón libre. Al momento de que este proceso ocurre, un espacio es desocupado en el mismo lugar donde el electrón fue liberado, a este espacio desocupado se le conoce como hueco u hoyo. El hueco puede visualizarse como una partícula contraria al electrón, siendo esta positiva, pero con una magnitud del mismo valor ( $1.602 \times 10^{-19}$  C) [18].

Al comparar el valor de  $E_g$  de los 3 grupos conductivos (Ver figura 1.10), los aislantes presentan un valor extremadamente alto, esto significa que, aunque se le aplique una gran energía, los materiales aislantes no propiciarán un flujo eléctrico óptimo. Por otro lado, los conductores no tienen una separación de bandas significativa, de hecho, muchos de los conductores presentan la banda de conducción (BC) transpuesta a la banda de valencia (BV). Los semiconductores tienen el punto medio, por lo que la separación de bandas es evidente, pero esta no es tan grande como los materiales aislantes. En la figura 1.10, puede apreciarse un diagrama donde se visualiza las bandas de valencia y conducción de los grupos, así como el valor de  $E_g$ .



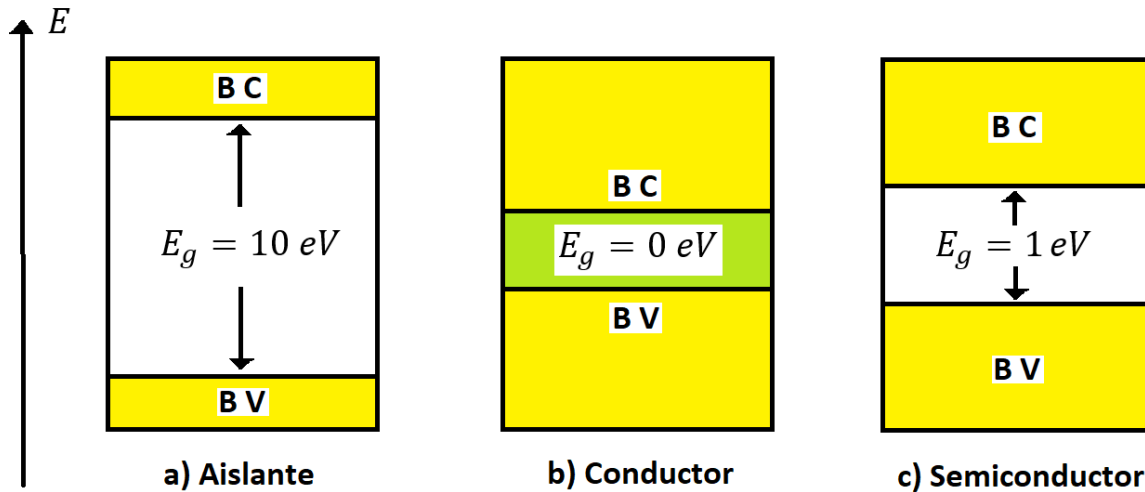


Figura 1.10. Comportamiento de las bandas y el  $E_g$  en a) aislantes, b) conductores y c) semiconductores.

Como puede notarse de la figura 1.10, los materiales semiconductores presentan un  $E_g$  interesante. Siendo específicos, los valores de  $E_g$  en los semiconductores son lo suficientemente bajos para aprovechar la absorción de fotones y lo suficientemente altos para que los fotones con exceso energético no promuevan la disipación de calor. El valor de  $E_g$  en semiconductores ha hecho que su uso sea conveniente para la implementación de aplicaciones electrónicas, así como para el campo de la fotovoltaica, el cual es de interés en la presente tesis.

Para el caso de absorción de radiación en materiales semiconductores, la energía transferida de la radiación incidente hacia el material puede dar lugar a la “generación de pares”. Este proceso consiste en la absorción de la luz o más bien de un fotón como partícula energética dentro de un material semiconductor. Si se considera que la frecuencia del fotón se encuentra dictaminada para la energía que este posee y si esta energía resulta ser mayor o igual que el  $E_g$  del material

entonces se absorbe un fotón. La ecuación 1.18, describe la condición para que un fotón pueda absorberse en un semiconductor determinado:

$$E_g \leq h\nu \quad (1.18)$$

Si el fotón es absorbido por el material entonces aportará la energía necesaria para que un electrón abandone la banda de valencia de su átomo y se convierta en un electrón libre dentro de la estructura. Simultáneamente, la formación de un hueco será concebida debido al abandono del electrón en la banda de valencia. Cabe mencionar que, si un fotón altamente energético incide en el material, este será absorbido de igual manera, pero ocasionará que el electrón libre posea un excedente energético lo que ocasionará vibraciones en el material, comportamiento que suele reflejarse como disipación de calor. Por otro lado, si la energía del fotón resulta menor al valor de  $E_g$  entonces será ignorado por el material y será transmitido por este en la mayoría de los casos. La figura 1.11, muestra un esquema para cada uno de estos casos.

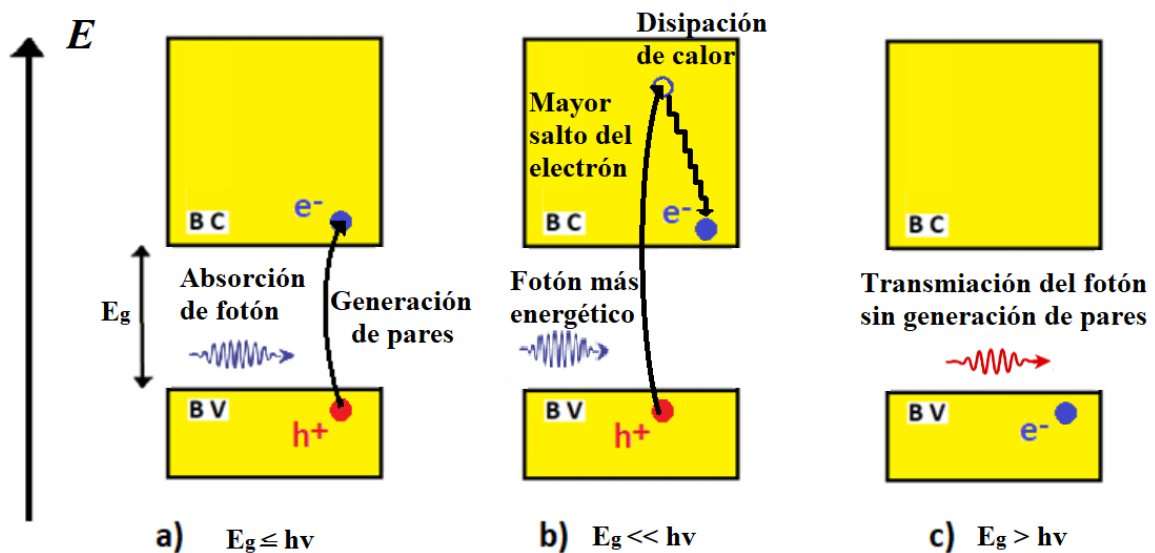


Figura 1.11. incidencia de fotones en los semiconductores.

No obstante, el electrón libre tenderá a regresar a la banda de valencia, lo que causará que emita la energía ganada y extinga la presencia de un hueco. Esto es conocido como “recombinación” y se podría decir que es el proceso opuesto a la “generación de pares”. En general, existen 3 procesos básicos para que un electrón libre se recombine con un hueco [20], la figura 1.11, ilustra dichos procesos.

- **Recombinación de banda a banda:** Consta de la pérdida energética del electrón en la banda de conducción, esto propiciará la integración del electrón nuevamente en la banda de valencia haciendo que ocupe el lugar de un hueco. Este proceso de recombinación da como resultado la liberación de un fotón debido a la liberación energética del electrón, el fotón liberado tiene la misma energía que el  $E_g$  del material. Una aplicación muy utilizada para este proceso es el diodo emisor de luz (LED por sus siglas en inglés) el cual requiere de un semiconductor con ancho de banda prohibida directa para su fabricación [60].
- **Recombinación por defectos:** Suele suceder que, en un semiconductor se encuentren defectos en el ancho de banda prohibida que separa la banda de valencia con la banda de conducción. La existencia de estos defectos hace que se encuentren electrones y huecos en lugares que idealmente sólo deberían estar reservados para la banda de valencia. Los defectos hacen que los electrones ubicados en ellos requieran menos energía para llegar a la banda de conducción, es decir, menos energía para considerarse electrones libres. De la misma manera, hay ocasiones que cuando un electrón pierde su excitación energética no cae directamente en la banda de valencia, sino que cae en el defecto ubicado en medio de la banda prohibida para luego caer en la banda de valencia si continúa su decremento energético. Visto con una analogía, se le podría considerar a la banda prohibida como un río, donde entre más valor tenga  $E_g$  más grueso será el río, además la banda de valencia y la banda de conducción serán los lados que el río separe. Ahora bien, en esta analogía, el cruce de

personas por el río a través de un salto podría visualizarse como el paso de electrones por el ancho de banda prohibida, dependiendo de qué lado fue el salto, puede ser la pérdida energética del electrón (de la banda de conducción a la de valencia) o la ganancia de esta (de la banda de valencia a la de conducción). Sin embargo y continuando con la analogía, los defectos que existen en la banda prohibida pueden imaginarse como espacios rocosos que sobresalen en las aguas del río. Dichos espacios pueden facilitar el salto de las personas de lado a lado, requiriendo menos esfuerzo con dos o más pequeños saltos que con un solo salto que requiere un esfuerzo mayor para cruzar el río. De la misma manera, los defectos albergan la posibilidad de que los electrones no requieran la obtención o liberación de toda su energía para lograr cruzar de banda a banda. Que el electrón pierde energía paso a paso a través de los defectos, hace que su liberación energética se manifiesta como disipación de calor o múltiples fotones, pero de menor magnitud energética, o lo que es lo mismo, fotones con mayor longitud de onda llegando incluso a los rangos del infrarrojo.

- Recombinación Auger: El último proceso es muy similar al proceso de recombinación de Banda a Banda. En la recombinación Auger, al igual que en el proceso de banda a banda, un electrón ubicado en la banda de conducción pierde su energía y llega a la banda de valencia para ocupar el espacio de un hueco. Sin embargo, la diferencia de este proceso recae en que la energía perdida por el electrón no es expulsada en forma de fotón, sino que es cedida a uno o más electrones de la banda de conducción los cuales irán disipando calor por el alto estado energético concedido por el electrón recombinado. Este proceso es similar al mostrado en la figura 1.12 b) y es muy común en semiconductores altamente dopados. En las celdas solares de silicio, la recombinación de tipo Auger suele influenciar la eficiencia del dispositivo.

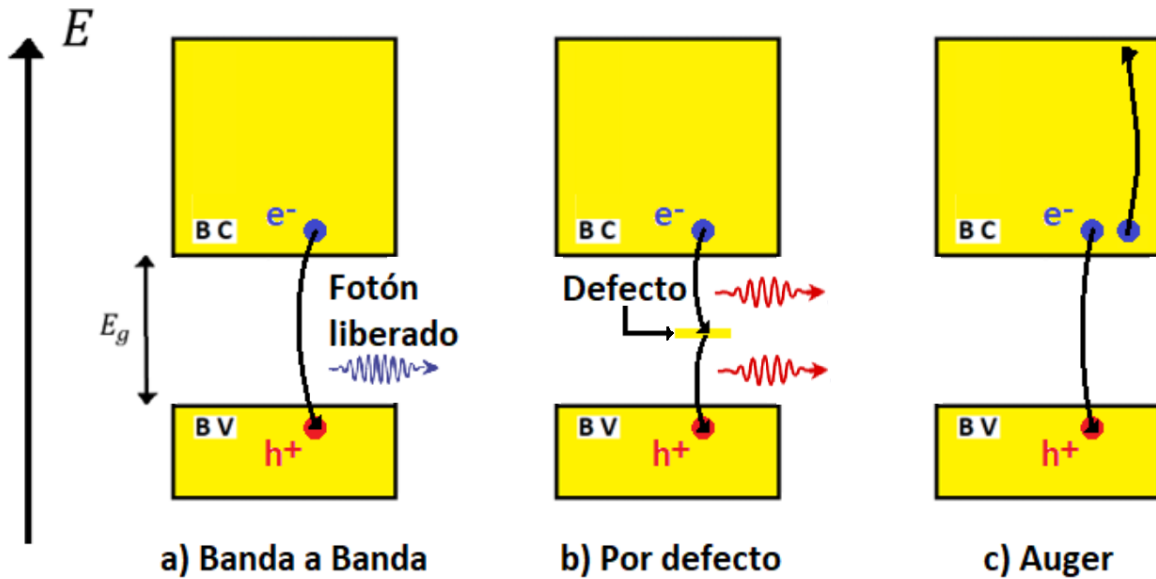


Figura 1.12. Procesos de recombinación.

Existen dos tipos de semiconductores si se analiza la pureza del material. Por un lado, existen los semiconductores intrínsecos los cuales se caracterizan por conservar la pureza de material en casi toda su red atómica. El otro tipo de semiconductor es el extrínseco, el cual se forma por la introducción de impurezas o dopaje de otros elementos dentro de su estructura. Las características principales de ambos son detalladas a continuación.

### 1.3.2.2.- Semiconductores intrínsecos

Estos pueden considerarse puros ya que el índice de átomos externos en el material es mínimo, rondando entre 1 átomo foráneo por cada  $10^{11}$  átomos de la estructura [23], lo que podría considerarse sólo como defectos naturales del propio material. Los semiconductores intrínsecos son sensibles a la temperatura y la radiación por lo que, idealmente hablando, si un semiconductor intrínseco se encuentra a una temperatura de 0 K y sin radiación incidente, éste tendrá su banda de valencia llena y ningún electrón libre estaría presente. En estas

circunstancias, el semiconductor puede tomar el papel de un material absolutamente aislante. Sin embargo, al momento de que experimente un cambio en la temperatura y/o radiación incidente, estadísticamente los enlaces en el material tenderían a sufrir rompimientos instantáneos lo que produce la “generación de pares” electrón-hueco.

Hay diferentes valores de  $E_g$  dependiendo del semiconductor. Por ejemplo, el  $E_g$  del Si es de 1.09 eV a una temperatura de 0K y sin radiación incidente. Sin embargo, el  $E_g$  del Ge es de 0.72 eV a la misma temperatura y bajo la mismas condiciones ópticas [22]. En la figura 1.13, se muestran estos 2 semiconductores (Si y Ge) cuando cambian sus condiciones ambientales (temperatura y radiación).

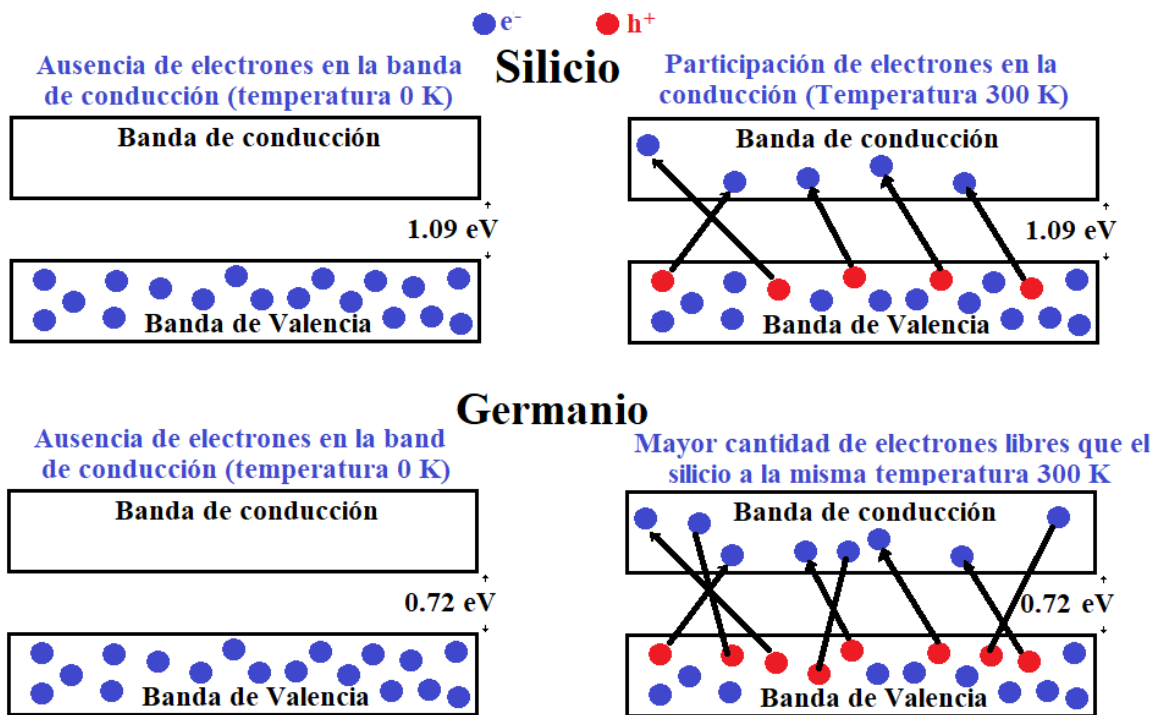


Figura 1.13 Comportamiento de las bandas de conducción y valencia del Si y Ge a las temperaturas de 0 y 300 K y sin radiación incidente.

Como puede observarse en la figura 1.13, existe una mayor cantidad de electrones libres en el germanio que en el silicio, incluso a una misma temperatura. Esto es debido a que el ancho de banda prohibido del germanio es menor al del silicio significando que los electrones de germanio requieren de una energía menor para poder participar en la conducción eléctrica.

Es importante mencionar que un semiconductor intrínseco al ser inerte y no depender de átomos externos a su estructura, tiene una generación electrón-hueco de 1 a 1. Es decir, la cantidad de portadores eléctricos negativos (electrones) y la cantidad de portadores eléctricos positivos (huecos) es la misma en un semiconductor intrínseco. De hecho, en equilibrio térmico, el producto de la densidad de electrones  $n_e$  multiplicado por la densidad de huecos  $n_h$  da como resultado el cuadrado de la densidad intrínseca de portadores  $n_i$ . Esto es conocido como la Ley de acción de masas en semiconductores y se puede expresar utilizando la ecuación 1.19 [83]:

$$n_i^2 = n_e n_h \quad (1.19)$$

Con esto en mente, se asume que ambos portadores participan en la conductividad del material. La ecuación 1.20, muestra esta relación:

$$\sigma = n_e |e| \mu_e + n_h |e| \mu_h \quad (1.20)$$

Donde  $|e|$  representa la carga del electrón de manera absoluta,  $\mu_e$  y  $\mu_h$  representan la movilidad eléctrica del electrón y del hueco respectivamente.

### **1.3.2.3.- Semiconductores extrínsecos (tipo n y p)**

A diferencia de los semiconductores intrínsecos, los semiconductores extrínsecos presentan un grado de impurificación o dopaje sin que se pierda la estructura original (teniendo un índice de 1 átomo foráneo por cada  $10^7$  átomos de la estructura [23]), ya que las cargas de los átomos foráneos también suelen participar en la conducción del material. Así que, el dopar un semiconductor otorga propiedades eléctricas favorables para la conducción de este. Dependiendo del

tipo de material impurificado o dopante es como se clasifica un semiconductor extrínseco, dividiéndolos en semiconductores tipo n y semiconductores tipo p.

Para comprender el tipo de dopaje a nivel nanométrico, debe considerarse la estructura atómica del elemento huésped o receptor. El silicio, por ejemplo, si se viera su red atómica en dos dimensiones sería algo similar a la imagen de la figura 1.14, donde los electrones de la banda de valencia buscan un enlace covalente con los electrones de los átomos vecinos.

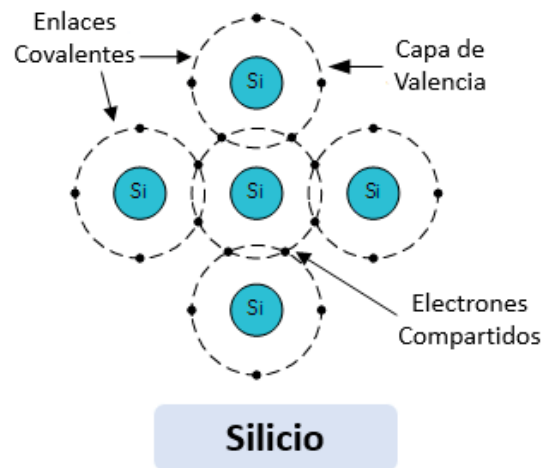


Figura 1.14. Red atómica del silicio.

Ahora bien, un semiconductor extrínseco tipo n se forma al dopar un semiconductor intrínseco con un elemento que otorgue “impurezas donadoras”. Esto se refiere que cuando los átomos del elemento foráneo se integran a la red del elemento huésped proporcionarán cargas eléctricas negativas, producto de los electrones de valencia que no pudieron encontrar un enlace en la estructura, convirtiéndolos en electrones libres.



El ejemplo más común de cómo fabricar un semiconductor tipo n, es el de dopar el elemento silicio con un elemento con 5 electrones de valencia llamado pentavalente. Si se dopara el silicio con un material como el antimonio (Sb) significa que alrededor del átomo dopante Sb se realizarán los mismos enlaces covalentes mostrados en la figura 1.14. Sin embargo, que el antimonio posea 5 electrones de valencia resultaría en un electrón sobrante, dicho electrón es considerado un electrón libre y genera una conducción pasiva en el material. La figura 1.15, ilustra esta descripción.

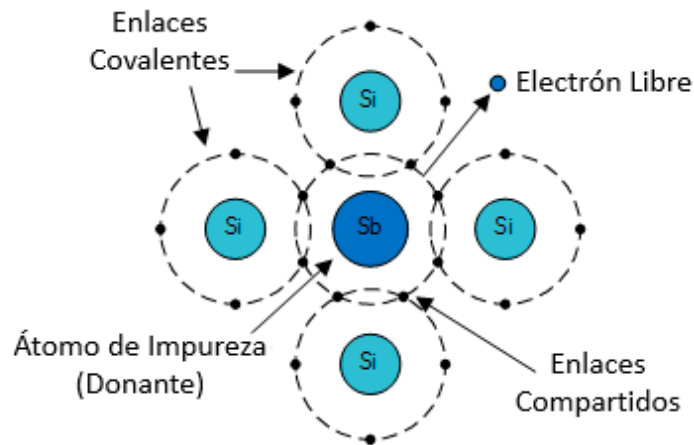


Figura 1.15. Red atómica del silicio dopado con antimonio.

Este tipo de semiconductores tienen la característica de tener sobrepoblación de electrones libres, convirtiéndose en su portador preferencial. Incluso bajo condiciones de 0 absoluto (0 K) y sin radiación incidente, un semiconductor tipo n se comportará como un semiconductor intrínseco con la excepción de que existirán electrones libres en su banda de conducción. Al igual que los semiconductores intrínsecos, al momento que la temperatura aumente o se le incide radiación en el semiconductor tipo n, se producirá la "generación de pares"

con la diferencia en que la cantidad de electrones libres y huecos será abrupta, siendo estos últimos mucho menos en número. Por lo tanto, los electrones son el principal aporte para la conducción del material siendo conocidos como los portadores mayoritarios. Por el contrario, los huecos en el material serán mínimos en comparación y son conocidos como los portadores minoritarios en un semiconductor tipo n.

Para el caso de los semiconductores extrínsecos tipo p, estos se forman al dopar un semiconductor intrínseco con un elemento de “impurezas aceptoras” o “impurezas receptoras”. Estos pueden considerarse contrarios a las “impurezas donadoras” ya que el elemento foráneo da lugar a la aparición de huecos en la red del elemento huésped a través de su falta de electrones en su banda de valencia. Por ejemplo, el dopar el silicio con un material trivalente (3 electrones de valencia) permite que la red atómica reste de un electrón para realizar un enlace con un átomo de silicio. Un caso específico para la fabricación de un semiconductor tipo p, es el dopar el silicio con el boro (B), ya que la falta de un electrón de valencia en el Boro genera un agujero en donde debería estar un electrón. Este agujero o hueco es llenado por un electrón eventualmente, pero dicho electrón desocupa un lugar para lograr llenar el hueco, dejando a su vez un nuevo hueco el cual necesita llenarse con un nuevo electrón. De esta manera existe un flujo de electrones, lo que fomenta la conducción eléctrica pero esta vez es propiciado por los huecos. Otra forma de verlo es considerar al hueco como una partícula que se mueve por la red atómica. La figura 1.16, muestra el ejemplo mencionado.

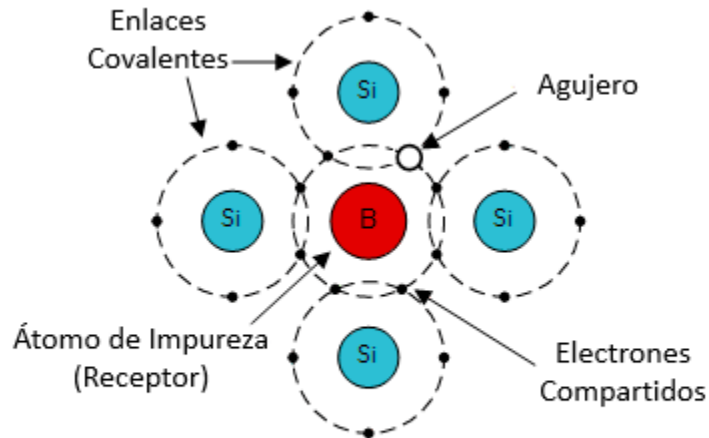


Figura 1.16. Red atómica del silicio dopado con boro.

Al igual que el semiconductor tipo n, el semiconductor tipo p rebosa de portadores eléctricos. Sin embargo, estos son huecos en lugar de electrones libres. A su vez, un semiconductor tipo p se comporta como un semiconductor extrínseco a condiciones nulas de radiación y temperatura, con la excepción de que en su banda de valencia tiene la presencia de huecos. Al momento de aumentar la temperatura y radiación, se vuelve a producir el proceso de “generación de pares” con la observación de que los huecos superan en cantidad a los electrones libres. Por lo tanto, en este tipo de semiconductores, los huecos toman el papel de portador mayoritario mientras que los electrones libres son ahora los portadores minoritarios.

Que los semiconductores extrínsecos posean portadores mayoritarios y minoritarios, significa que los primeros son mucho más relevantes en la conducción del material que los segundos. En condiciones de radiación y temperatura nula (caso ideal), no existen los portadores minoritarios por lo que sólo los electrones libres en un semiconductor tipo n, y los huecos en el semiconductor tipo p, son considerados. Es por eso por lo que la conductividad en los semiconductores tipo n y tipo p está dictaminada por las ecuaciones 1.21.1 y

1.21.2, respectivamente, siendo ambas una variación de la ecuación 1.20, pero con los portadores minoritarios excluidos de la ecuación [23]:

$$\sigma = n_e |e| \mu_e \quad (1.21.1)$$

$$\sigma = n_h |e| \mu_h \quad (1.21.2)$$

### 1.3.3.- Unión p-n

Como sugiere el nombre, una unión p-n se forma al unir un material semiconductor tipo p con un material semiconductor tipo n. Para aprovechar el uso de una unión p-n debe haber un contacto eléctrico entre el semiconductor p y semiconductor n, de lo contrario solo sería una unión mecánica y deficiente para su uso electrónico. Un semiconductor tipo p, tiene un exceso de portadores eléctricos positivos, mientras que, el semiconductor tipo n, un exceso de portadores negativos. Por difusión, los portadores eléctricos de ambas partes comenzarán a transitar entre las fronteras de la unión. Ya que los electrones tienden a ocupar el espacio de los huecos en una estructura atómica, la mayoría de los electrones libres en la frontera del material n pasarán a ocupar los huecos ubicados en la frontera del material p. Lo mismo ocurre para los huecos ya que visualizando su movimiento como partícula, se observaría que estos llegarán a pasar la frontera del material p para ocupar un espacio en la frontera del material n.

El reacomodo de portadores en ambas fronteras resultará en el crecimiento de portadores contrarios al material semiconductor. En otras palabras, habrá un aumento de portadores positivos en la frontera del material n y un aumento de portadores negativos en la frontera del material p. Esto causa que se genere una barrera en la franja de la unión p-n llamada región de agotamiento con la característica de ser de polaridad neutra [24]. Esta seguirá incrementando hasta el punto de no dejar transitar más portadores eléctricos entre fronteras debido al campo eléctrico formado en la región de agotamiento. La figura 1.17, muestra el diagrama básico de una unión p-n y su región de agotamiento.

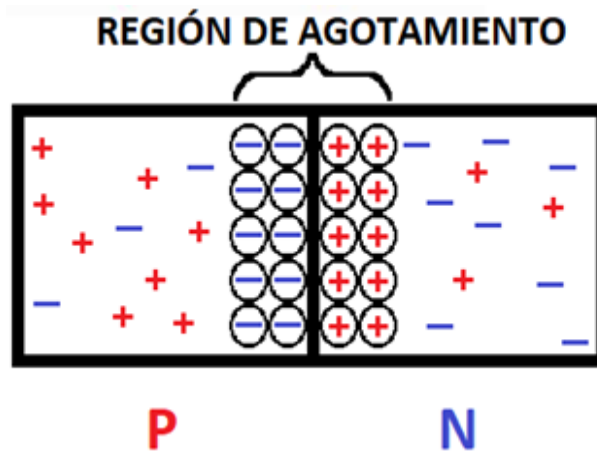


Figura 1.17. Región de agotamiento en la unión p-n.

En la figura 1.17, la formación de la región de agotamiento hace que se genere un campo eléctrico. La dirección de dicho campo, repele la difusión de los portadores mayoritarios lo que se puede asemejar a una barrera. Sin embargo, este comportamiento es contrario para los portadores minoritarios, ya que la fuerza y dirección del campo eléctrico resulta en una atracción para ellos y hace que puedan transitar al otro lado de la región de agotamiento.

La región de agotamiento puede verse afectada con la incidencia de una corriente eléctrica. Dependiendo de la dirección de la corriente, la región de agotamiento aumentará o disminuirá convirtiendo ambos casos en la aplicación de un dispositivo llamado diodo [21].

### 1.3.4.- Diodo

En electrónica, un diodo puede verse como una llave de paso para el flujo eléctrico de un circuito, esto significa que el diodo debe fungir como conductor para la corriente eléctrica en un solo sentido. Dependiendo de la posición en que se conectó el diodo, la corriente incide por la rama de este o simplemente se bloquea al llegar a él. A modo general, el diodo se considera que está polarizado directamente si un voltaje positivo incide por el lado p de la unión p-n, dejando

entonces un voltaje negativo para el lado n (figura 1.18 a). Esto crea un nuevo campo eléctrico en el material el cual tiene un sentido contrario a la región de agotamiento reduciendo así su magnitud. Si el voltaje aplicado supera el campo eléctrico de la región de agotamiento entonces la difusión de los portadores eléctricos será posible nuevamente. Al final, el aumento de la difusión de un lado de la unión al otro provoca la inyección de portadores minoritarios en el borde de la región de agotamiento, estos portadores se alejan de la unión debido a la difusión, eventualmente se recombinan con un portador mayoritario. Esto, desde el punto de vista del diodo, significa que se debe alimentar un voltaje mayor a la región de agotamiento para permitir el paso de corriente.

En caso de aplicar una polarización inversa en el diodo (voltaje positivo en el lado n y voltaje negativo en el lado p), significa que el campo eléctrico aplicado tiene la misma dirección que la región de agotamiento resultando en un crecimiento de esta. Nuevamente, esto significa que resulta más difícil a los portadores mayoritarios pasar al otro lado de la unión p-n, resultando en un bloqueo del flujo eléctrico. En la figura 1.18, se puede ver un diagrama de un diodo polarizado de manera directa e inversa.

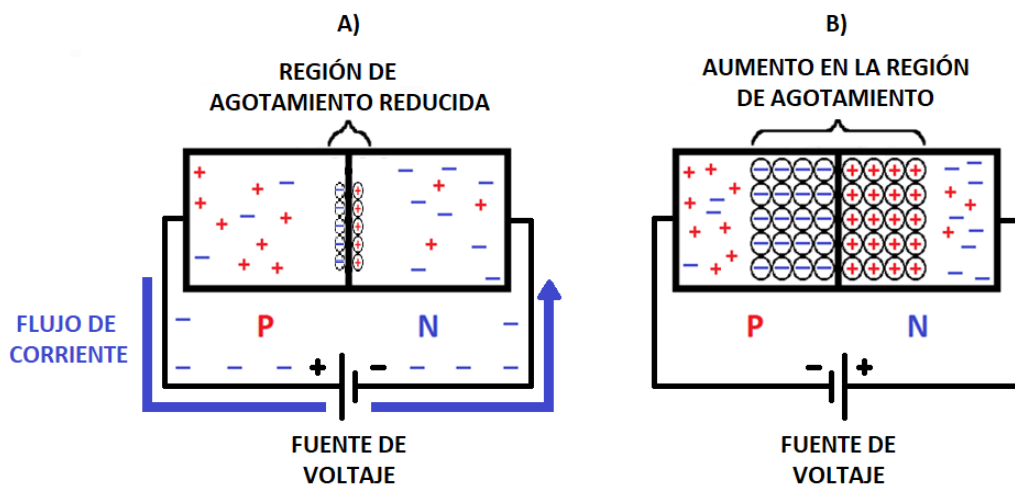


Figura 1.18. Polarización del diodo: Directa (a) e inversa (b).

Cuando el diodo está polarizado directamente, el voltaje necesario para vencer a la región de agotamiento se le conoce como potencial de barrera, y para los diodos convencionales de silicio su valor suele rondar alrededor de los 0.7 V. Para el caso de una polarización inversa, debe considerarse que el paso de portadores de una región a otra aún existe, pero es muy limitado, esto se debe a que los portadores minoritarios están sujetos al campo eléctrico proporcionado por la región de agotamiento, por lo que una pequeña corriente está presente en el diodo. Esta corriente se le conoce como corriente inversa de saturación oscura y su valor suele ser mínimo (en el orden de los nA y  $\mu$ A [21]) hasta el punto de considerarse casi nulo. No obstante, la corriente de saturación oscura puede estimularse a través de la incidencia de temperatura o radiación, después de todo, al igual que un semiconductor intrínseco, un semiconductor extrínseco también puede generar portadores libres por medio de estos 2 parámetros llegando a aumentar la cantidad de portadores minoritarios los cuales constituyen dicha corriente.

El diodo posee un punto de máximo voltaje inverso, esto quiere decir que, conectado de manera inversa, el diodo soporta solo cierta intensidad que le suministre la fuente de voltaje. Entre más alto sea el voltaje negativo suministrado por la fuente, más notoria será la corriente de saturación oscura ya que más grande será la región de agotamiento y por ende el campo eléctrico que arrastra más portadores minoritarios generando así mayor intensidad a niveles mínimos de la corriente de saturación oscura. Si la fuente continúa aumentando su intensidad negativa se llegará a un punto conocido como voltaje de ruptura, donde el diodo no puede impedir ya el paso de corriente en la dirección que originalmente estaba diseñado a bloquear. En este punto, los portadores minoritarios libres se encuentran tan alterados energéticamente por la intensidad de voltaje inverso que chocan unos con los otros a grandes velocidades ocasionando reacción en cadena que propicia el rompimiento de la región de agotamiento, permitiendo el paso de la corriente conocida como corriente de avalancha. En algunos dispositivos, el punto de ruptura para ocasionar la corriente de avalancha, se le conoce como voltaje Zener, debido al nombre que lleva una variante del diodo que

tiene el mismo nombre (diodo Zener). En la figura 1.19, se puede observar una gráfica de cómo se comporta la corriente del diodo en función del voltaje aplicado.

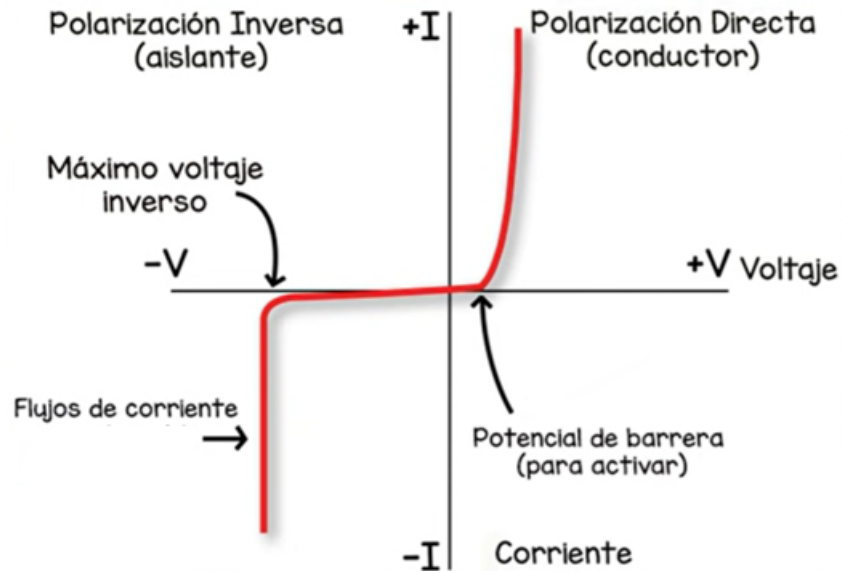


Figura 1.19. Curva característica del diodo.

Así como el diodo tiene una curva característica (figura 1.19), también le corresponde una ecuación que define dicha curva en su primer cuadrante, esta es conocida como la ecuación del diodo y se presenta de la siguiente forma [21]:

$$I_D = I_0 \left( e^{\frac{V_d}{nV_T}} - 1 \right) \quad (1.22.1)$$

Donde  $I_D$  es la corriente del diodo,  $I_0$  es la saturación de la corriente oscura,  $V_d$  es el voltaje del diodo,  $n$  es un factor de idealidad, esta toma valores de 1 a 2 representando la caída de la corriente en el dispositivo, finalmente  $V_T$  es el voltaje térmico, siendo este, la razón que tiene el producto de la temperatura y constante



de Boltzmann entre la carga del electrón. Por ello, la ecuación del diodo también puede presentarse de la siguiente forma:

$$I_D = I_0 \left( e^{\frac{qV_d}{nkT}} - 1 \right) \quad (1.22.2)$$

Donde  $q$  es la carga eléctrica del electrón,  $k$  es la constante de Boltzmann ( $1.380 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = 8.617333 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ ) y  $T$  representa la temperatura absoluta.

## 1.4.- Celdas solares

En esta sección se explica el fundamento de las celdas solares las cuales son dispositivos similares al funcionamiento de los diodos, siendo todos a su vez dependientes de los semiconductores y sus propiedades. El tema aborda la relación con la cual se genera un potencial eléctrico en las celdas solares conectadas a una carga variable, a esta relación se le conoce como la curva corriente-voltaje (I-V) la cual puede analizarse para determinar la eficiencia de una celda solar, parámetro muy significativo en el funcionamiento de las celdas solares. Por último, se dará una revisión general al tipo de celdas solares usadas a través de los años, clasificándolas en 3 generaciones.

Las celdas solares o celdas fotovoltaicas son los instrumentos medulares para el aprovechamiento de la energía fotovoltaica. Estos instrumentos son capaces de aprovechar parte de la radiación solar y convertirla a energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico. Las celdas solares están constituidas por una serie de capas, pero pueden resumirse en base a 3 propósitos generales.

Primero, se requiere una capa transparente o ventana cuyo propósito es el paso de fotones hacia el interior. Viéndolo desde el punto de vista de la ecuación 1.18, esta capa requiere de un  $E_g$  lo suficientemente grande como para ignorar la absorción fotónica de la gran mayoría de la radiación incidente en la superficie. La capa ventana a su vez puede fungir como recubrimiento protector contra polvo y suciedad del ambiente.

En segundo lugar, se requiere de una capa que cumpla la función de capa absorbente. Esta es considerada el núcleo de la celda solar puesto que en dicha capa sucede el efecto fotovoltaico y visto desde el punto de vista eléctrico, debe de considerarse la unión p-n de semiconductores para lograr funcionar. La capa absorbente, como lo sugiere el nombre y al contrario de la capa ventana, debe tener un  $E_g$  específico que logre la máxima absorción fotónica posible. El valor del  $E_g$  para los materiales que constituyen la capa absorbedora suelen rondar valores de 1.5 eV, este es el valor óptimo a partir del cual el material inicia la absorción de la zona de mayor intensidad de emisión solar (luz visible) para las celdas solares [14]. Que la capa absorbedora posea un  $E_g$  de 1.5 eV asegura la absorción de luz en el espectro visible, en donde se encuentra la región de mayor intensidad o irradiancia del espectro solar. Particularmente para este proyecto se planea perfilar el material SnS:Cu para que pueda cumplir la función de capa absorbedora. La figura 1.20, muestra el espectro de irradiancia solar en función de la longitud de onda del fotón en nanómetros (nm). En la misma figura, el espectro de emisión de radiación solar también puede visualizarse en función de la energía asociada del fotón en electrón-volts (eV). Esta escala fue incluida por propósitos comparativos, para visualizar mejor la relación que tiene la energía del fotón y su longitud de onda correspondiente.

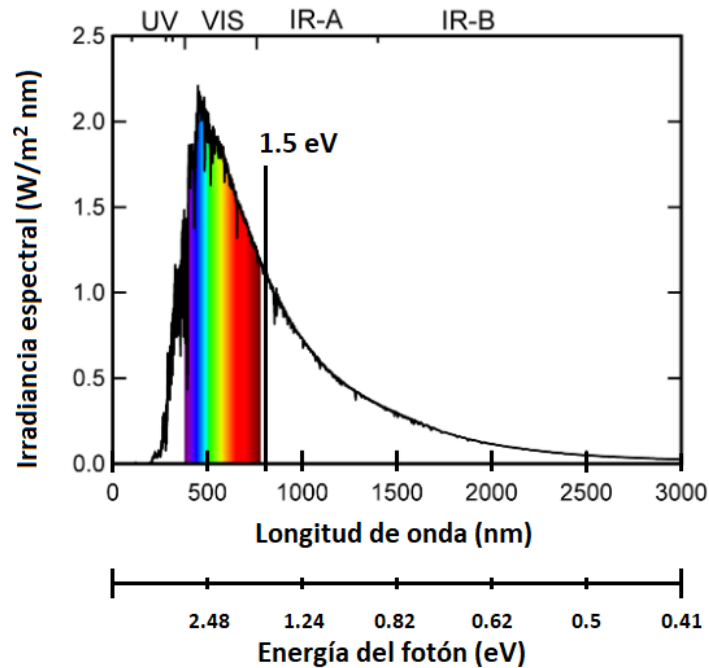


Figura 1.20. Radiación del espectro solar enfocada en el espectro visible.

En algunos casos de diseño de celdas solares, se suele implementar una tercera y última capa. Esta capa consta de un material reflector cuyo propósito es reflejar los fotones que se logren transmitir en la capa absorbente, en otras palabras, la capa reflejante deberá regresar a todos los fotones que no fueron absorbidos por la capa absorbidora dándoles otra oportunidad de que ocurra la absorción de luz en la región de agotamiento del dispositivo. En la figura 1.21, se muestra un diagrama general de una celda solar contemplando las capas mencionadas.

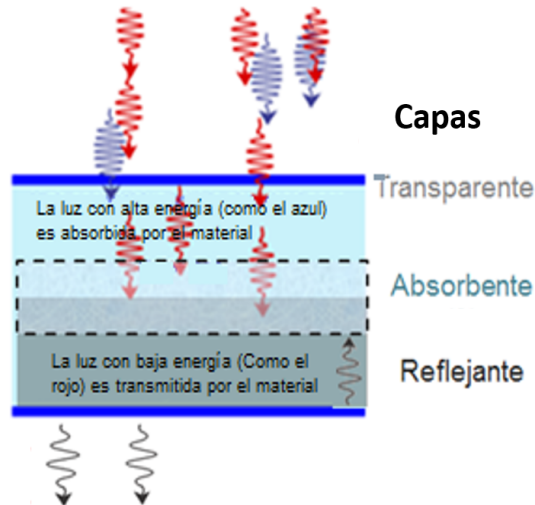


Figura 1.21. Capas típicas de la celda solar.

Para los 3 tipos de capas que componen una celda solar, existen variaciones en su diseño que pueden mejorar su funcionamiento. Por ejemplo, para capas transparentes existen materiales que además de exhibir una transmitancia adecuada, también poseen una conductividad elevada. Hacer capas finas con este tipo de materiales forma algo llamado “capas transparentes conductoras” (TCO por sus siglas en inglés) las cuales tienen buena sinergia con los contactos encargados de recolectar la energía que produce la celda solar. Otro ejemplo y hablando específicamente para la capa absorbente, se le puede agregar una capa extra llamada *buffer*, cuyo objetivo principal es el de mejorar el acople mecánico entre la capa absorbente y el contacto eléctrico, lo que mejora la recolección de pares electrón-hueco cuando son generados.

#### 1.4.1.- Características de la curva I-V

Al igual que el diodo, una celda solar típica requiere de la implementación de la unión p-n. Sin embargo, el diodo es un elemento pasivo en la electrónica, significando que requiere de la aplicación de voltaje o corriente para cumplir su función en un circuito eléctrico [21]. En lugar de eso, una celda solar debe ser

capaz de generar su propia energía con la incidencia de radiación solar. La generación de corriente en una celda solar implica dos procesos fundamentales:

Primero, se requiere que la celda solar sea capaz de realizar la “generación de pares” electrón-hueco en la interfaz de la estructura. No obstante, los portadores generados sólo tienen un tiempo de vida útil antes de que ocurra el “proceso de recombinación”. Este tiempo, depende del factor movilidad, que es diferente para electrones y huecos.

El segundo proceso consiste en la recolección de estos portadores antes de que ocurra la recombinación. Mediante el uso de una unión p-n se puede controlar la dirección de los pares electrón-hueco una vez son generados por la absorción de fotones. El campo eléctrico en la unión p-n actúa como separador para las cargas generadas, si el portador minoritario generado por la luz llega a la unión p-n, el campo eléctrico lo barre y lo direcciona al punto donde ahora es un portador mayoritario. Una vez separados los portadores, un circuito eléctrico externo, cuyo propósito es alimentar un elemento pasivo, llamado carga, se encarga de que la energía que poseen los portadores negativos extraídos por los contactos conductores pueda ser aprovechada mientras sus correspondientes huecos se difunden hacia el fondo de la estructura. Cuando la energía de los electrones es aprovechada por la carga, se devuelve el portador a la unión p-n para permitir que ocurra su proceso de recombinación. Es muy importante que la recolección de electrones sea muy rápida para evitar que los huecos en su trayecto se alcancen a recombinar con electrones libres encontrados a su paso, es por ello la importancia de conocer la movilidad de los huecos.

Como se mencionó, el diodo es un elemento pasivo, pero la celda solar se considera un elemento activo con las correctas circunstancias. Visto desde el punto de un circuito eléctrico, podemos considerar la celda solar como un posible generador de corriente y existen varios modelos eléctricos que la relacionan. Por simplicidad, se considera el modelo ideal de una celda solar con diodo único [25] representado en la figura 1.22.

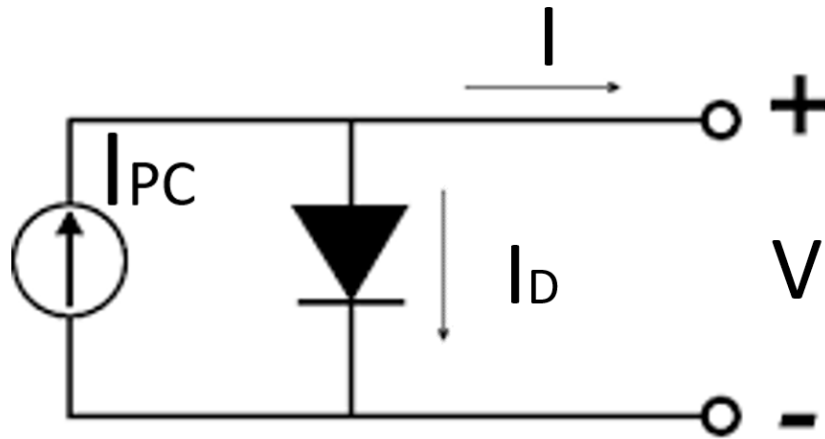


Figura 1.22. Circuito eléctrico equivalente a una celda solar utilizando el modelo ideal de diodo único.

Se aprecia de la figura 1.22, que una celda solar puede modelarse como una fuente independiente de corriente la cual está conectada en paralelo a un diodo. Utilizando la ley de Kirchhoff, se puede calcular la corriente resultante  $I$  del circuito, la cual es la diferencia de la corriente proporcionada por la fuente de corriente ( $I_{pc}$ ) y la corriente que circula por el diodo ( $I_D$ ):

$$I = I_{pc} - I_D \quad (1.23.1)$$

Si se combina la ecuación 1.22.1, con la ecuación 1.23.1, da como resultado la ecuación general de la curva I-V y es la relación de la corriente y voltaje en una celda con la incidencia de la luz:

$$I = I_{pc} - I_0 \left( e^{\frac{V_d}{nV_r}} - 1 \right) \quad (1.23.2)$$

Como es de esperar por el argumento que proporciona  $I_D$  en la ecuación 1.23.1, la curva I-V empieza como una variación de la curva general del diodo (Figura

1.23a). Sin embargo, debido a la incidencia de la luz en la celda solar se generará una fotocorriente provocando una potencia en el diodo, la curva entonces es desplazada hacia abajo del plano I-V (figura 1.23b) llegando hasta el cuarto cuadrante [26]. Entre mayor sea la incidencia de la luz más portadores eléctricos se generan lo que resulta en una corriente mayor y en un desplazamiento más grande para la curva I-V (Figura 1.23c). En estudios de celdas solares, se suele invertir la curva I-V del cuarto cuadrante hacia el primero (Figura 1.23d), de esta manera podemos asumir que la generación de la curva I-V contempla factores positivos para la corriente y el voltaje, y su ecuación correspondiente es la mostrada en la ecuación 1.23.2. La figura 1.23, muestra las curvas relevantes para el análisis de la celda solar.

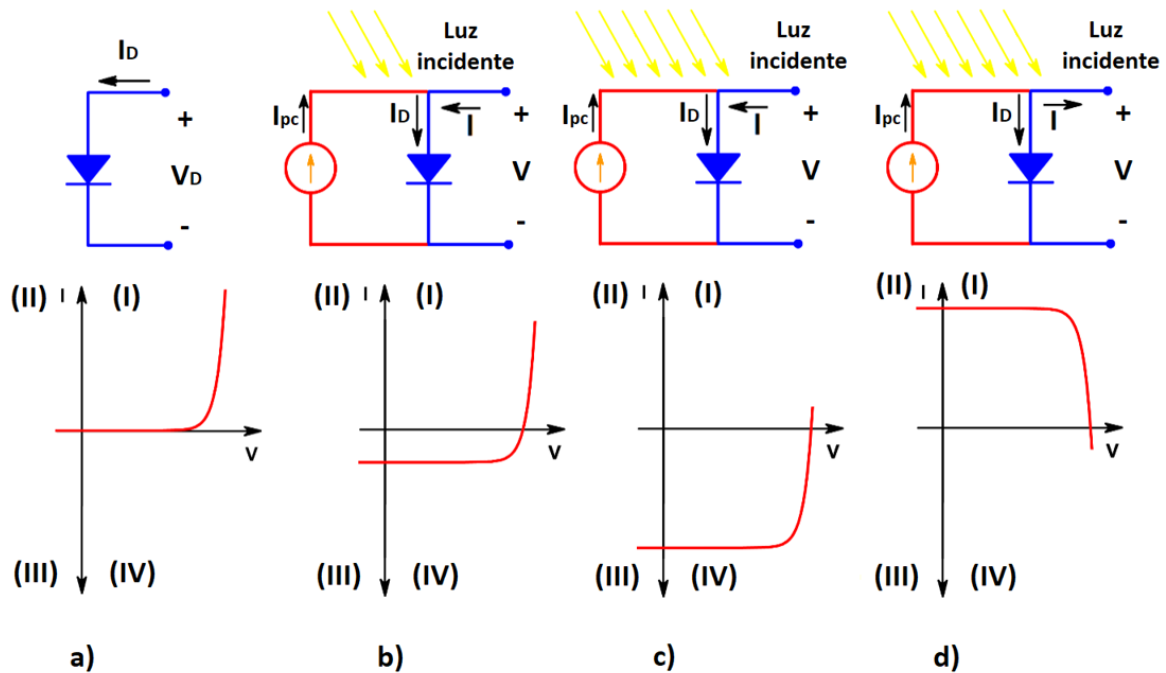


Figura 1.23. Curvas del diodo en oscuro (a), con poca radiación incidente (b), con radiación incidente más intensa (c) y curva I-V características de la celda solar a una incidencia de luz mayor (d).

En el análisis de celdas, el área bajo la curva de la figura 1.23d, al igual que la curva en sí, revela información importante. Se puede apreciar de la figura 1.23d, que el área bajo la curva representa la potencia para cada voltaje y corriente a determinadas cantidades. Así mismo, puede notarse que existe una corriente o un voltaje máximo cuando la curva I-V cruza los ejes I y V respectivamente.

Si se originara un corto circuito entre las terminales de  $V$  para el circuito eléctrico de figura 1.23d, significaría que ningún voltaje existe en ese punto, a su vez, el corto circuito ocasiona que toda la corriente de la fuente  $I_{pc}$  transita por el corto circuito. En otras palabras, cuando ocurre el corto circuito, la corriente  $I$  es igual que la corriente de la fuente  $I_{pc}$ . Bajo estas circunstancias la corriente es la máxima posible y se le conoce como la corriente de corto circuito,  $I_{sc}$  por sus siglas en inglés. La ecuación 1.24, muestra las igualdades de la corriente de corto circuito.

$$I_{sc}(v = 0) = I = I_{pc} \quad (1.24)$$

En caso de que el circuito presentado en la figura 1.23d se abriera, significa que no transita una corriente  $I$  en la carga a la cual se desea conectar la celda solar. Por lo tanto, todo el voltaje existente en el circuito sería el mismo que aquel medido en el diodo ( $V_d$ ) y las terminales de  $V$ , siendo este parámetro su máximo posible. Debido a las circunstancias, este voltaje es conocido como voltaje de circuito abierto,  $V_{oc}$  por sus siglas en inglés. La ecuación 1.25, muestra la relación de  $V_{oc}$ :

$$V_{oc}(I = 0) = V = \frac{nkT}{q} \ln \left( 1 + \frac{I_{pc}}{I_0} \right) \quad (1.25)$$

En circuitos eléctricos, es bien conocido que la potencia que genera un elemento activo es igual a la corriente por el voltaje de dicho dispositivo. Para una celda solar en específico se podría considerar que la potencia máxima sería una simple multiplicación de su corriente y su voltaje en su máximo valor. Sin embargo, este



pensamiento es erróneo debido a que el voltaje y la corriente de  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$  son 0 respectivamente para esos casos y por ende ninguna potencia puede utilizarse en estas condiciones. Por este motivo, se deben considerar un par de valores de corriente y voltaje en la curva I-V que asegure que su producto dé como resultado un valor de potencia máximo. Este valor de potencia es conocido como el punto máximo de potencia  $P_{mp}$  y sus componentes en corriente y voltaje son conocidos como  $I_{mp}$  y  $V_{mp}$  respectivamente. La ecuación 1.26, muestra la igualdad del punto máximo de potencia mientras que en la figura 1.24, se visualizan los puntos más significativos de la curva I-V al igual que la curva P-V, siendo esta última la potencia de la celda en función de su voltaje.

$$P_{mp} = I_{mp} V_{mp} \quad (1.26)$$

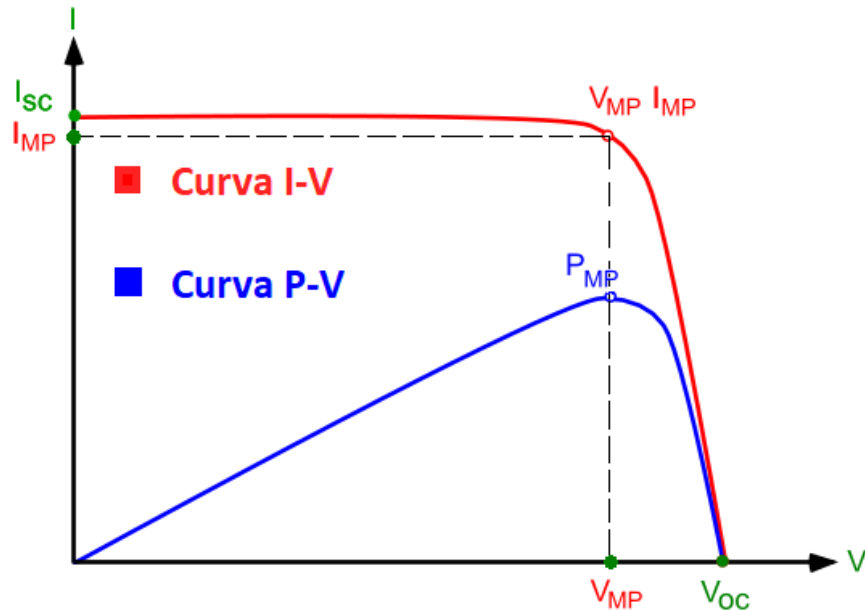


Figura 1.24. Puntos más significativos de la curva I-V y P-V.

Otro factor relevante en el análisis de celdas solares es el factor de llenado,  $FF$  por sus siglas en inglés. Este representa la razón que tiene  $P_{mp}$  entre una potencia ideal dada por el producto de  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$ . La ecuación 1.27, muestra lo mencionado:

$$FF = \frac{P_{mp}}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{I_{mp} V_{mp}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (1.27)$$

El factor de llenado toma valores de 0 a 1 o de 0 a 100 para unidades porcentuales. Cabe resaltar que el valor máximo de  $FF$  no puede obtenerse en la realidad, siendo 100% un valor inalcanzable para una celda solar práctica.

Por último, la eficiencia de la celda solar puede considerarse como el parámetro más importante. La eficiencia consta de que tanto te entrega de potencia una celda solar en base a la irradiancia incidente por unidad cuadrada del dispositivo. Este parámetro determina, a modo general, la funcionalidad de la celda y permite comparar con facilidad el trabajo operativo de los dispositivos fotovoltaicos. La ecuación 1.28 muestra la fórmula de la eficiencia [24]:

$$\eta = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{A P_{in}} \quad (1.28)$$

Donde  $\eta$  es la eficiencia medida en porcentaje,  $A$  representa el área de la celda y  $P_{in}$  es la potencia que incide sobre la celda solar para cierta unidad de área. En simulación,  $P_{in}$  tiende a tomar valores de 1 kW/m<sup>2</sup> o 100 mW/cm<sup>2</sup>.

#### 1.4.2.- Tipos de celdas solares (generaciones)

En la historia existen avances que marcan una diferencia o un salto de nivel en la eficacia que tienen ciertos productos o estudios de un campo determinado. Uno de los ejemplos más destacados fue la revolución industrial, la cual fue un proceso que transformó significativamente los activos económicos, sociales y tecnológicos de la época.

Ahora bien, si se analiza la historia del campo fotovoltaico se obtendrá que cada cierto tiempo se crean métodos y se fabrican materiales para reducir los costos de

producción de las celdas o incluso mejorar la eficiencia de las mismas, ampliando así el estudio del campo [27]. Se han utilizado diferentes estrategias para maximizar el funcionamiento de las celdas solares. Algunas de ellas se encargan de mitigar las pérdidas ópticas mediante el aumento de grosor en la capa absorbente, o mediante la aplicación de capas reflectoras al final de las celdas solares, estas capas son llamadas “pasivantes” y aseguran la retención de la luz en el dispositivo para propiciar más oportunidades de generación de pares. En fotovoltaica, una celda solar PERC (*passivated emitter and rear contact*) es la ejecución de las capas pasivantes en los extremos de la celda solar. Esto, junto con unos ajustes para el contacto inferior de la celda, hace que se mejore la eficiencia del dispositivo de manera significativa. La figura 1.25, muestra una comparación entre una celda solar convencional y una celda solar PERC.

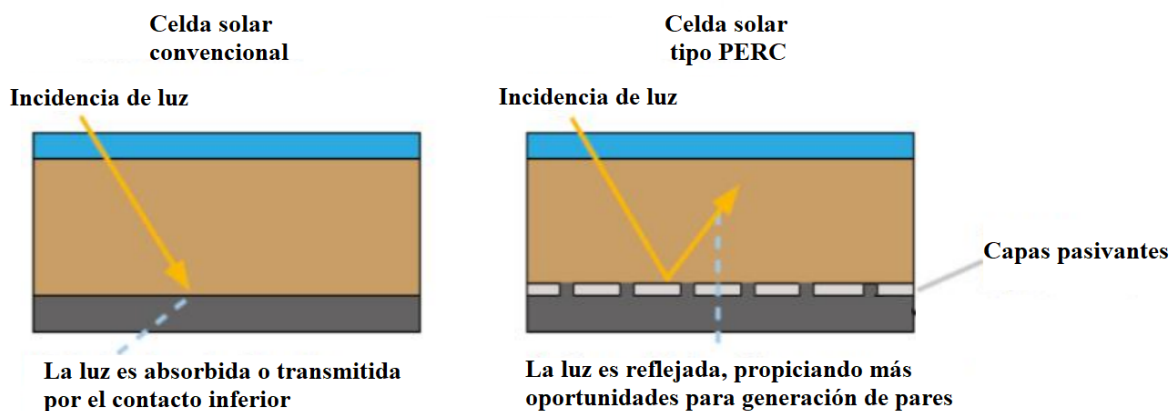


Figura 1.25. Celda solar PERC en comparación con una convencional.

Otra forma de mejorar la eficiencia en los dispositivos fotovoltaicos suele ser mediante la texturización de la celda solar. Estos procesos generan en la superficie modificaciones en su estructura cambiando la parte frontal de la celda,

que es la que interacciona con la incidencia de luz. Un ejemplo de texturización muy común es generar pequeñas pirámides en la superficie de la celda. Cuando ocurra la incidencia de luz en el dispositivo, estas pirámides pueden atrapar mejor la radiación ya que su geometría es favorable para que la luz reflejada se dirija al interior de la celda solar. En la figura 1.26, se muestra dicho proceso.

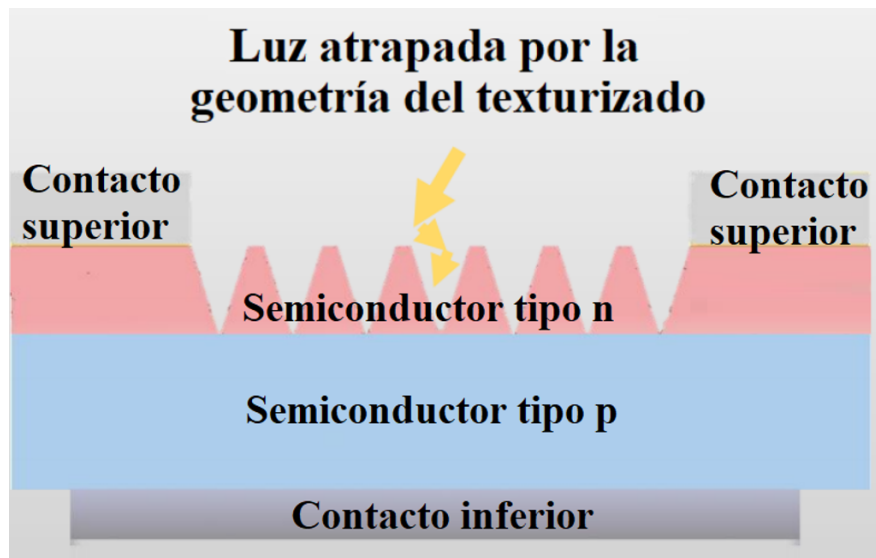


Figura 1.26. Texturizado en celdas solares.

Otra estrategia es mejorar el proceso de recombinación en la celda ya que la recombinación superficial (en los contactos a los extremos de la celda) puede afectar tanto la corriente de cortocircuito como el voltaje de circuito abierto. Para mejorar este proceso de recombinación, se puede utilizar un campo de superficie posterior, o BSF por sus siglas en inglés. El BSF consiste en una región extremadamente dopada ubicada en los contactos eléctricos de la celda solar. El dopaje extra en la celda hace que existan regiones donde el dopado es alto o bajo, es decir, se coloca un semiconductor tipo n altamente dopado dentro de la región

que ya estaba dopada con este tipo de impurezas. Así mismo, se coloca un semiconductor tipo p altamente dopado dentro de la región que ya estaba dopada positivamente. Esto ocasiona un comportamiento típico de unión p-n en ambas regiones, lo que conlleva a la formación de un campo eléctrico, que introduce una barrera para el flujo de portadores minoritarios hacia los extremos de la celda. De esta manera, la concentración de portadores minoritarios se mantiene constante impidiendo hasta cierto punto que el proceso de recombinación ocurra. La figura 1.27, muestra un diagrama de la aplicación de un BSF en celdas solares.

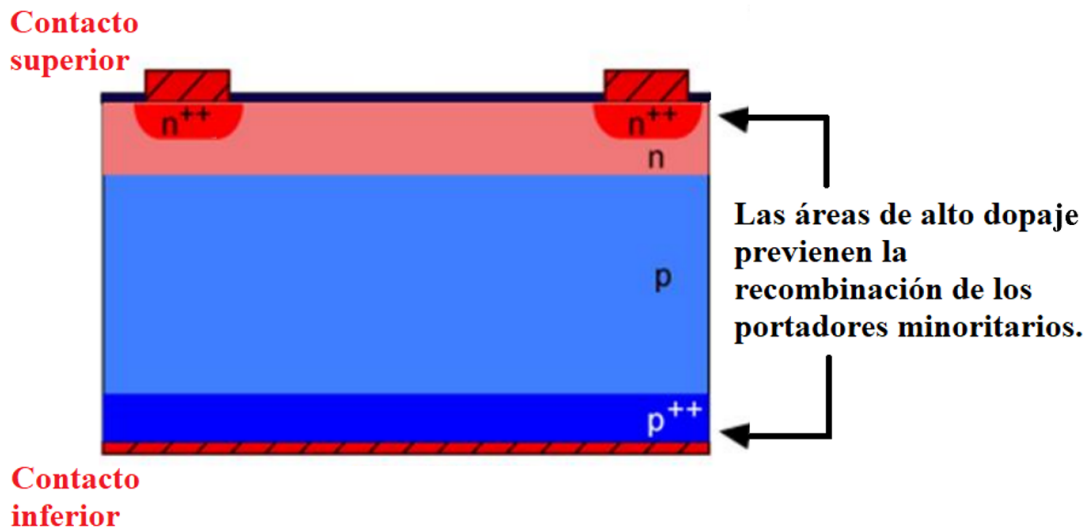


Figura 1.27. Aplicación de BSF en una celda solar.

Dependiendo de la capacidad tecnológica, Los dispositivos fotovoltaicos actuales pueden clasificarse en 3 generaciones de celdas solares [28]: Las celdas en bulto o de primera generación, las películas delgadas, siendo este grupo la segunda generación de celdas solares y las películas delgadas nanoestructuradas o de

tercera generación. En la figura 1.28, se muestran imágenes con ejemplos de las distintas generaciones de celdas solares.

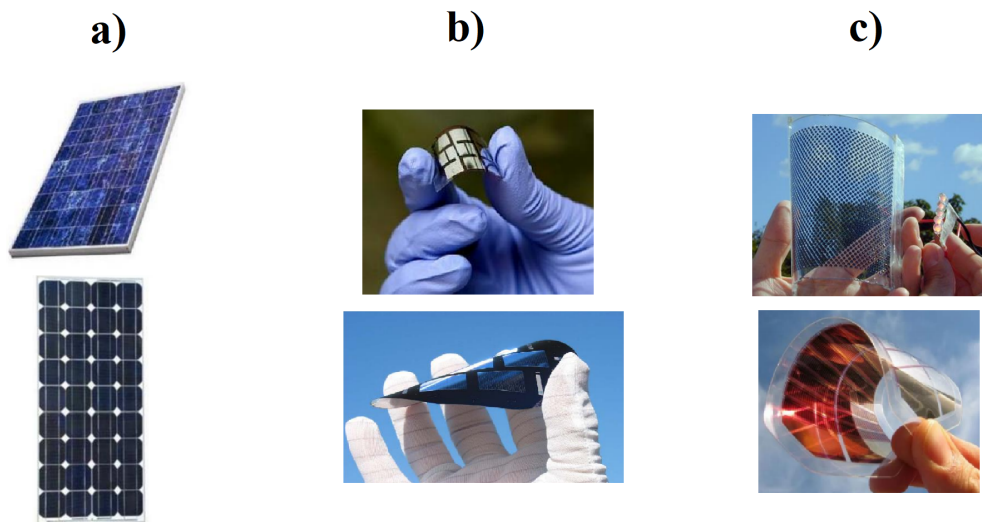


Figura 1.28. Generaciones de celdas solares: primera a), segunda b) y tercera c).

La primera generación de celdas solares (generalmente llamadas obleas) corresponden a las construidas a base de silicio. El silicio monocristalino, así como su fase policristalina son los elementos más relevantes en la fabricación de celdas de esta generación. Las obleas son robustas en comparación a las celdas solares de segunda generación. Las celdas solares de esta generación son consideradas las más costosas de producir ya que requiere grandes cantidades de material obtenido a través de procesos altamente estrictos y con ambientes sumamente controlados, sobre todo si se desea producir un alto porcentaje de cristalinidad en el silicio. Además, se ha comprobado que las celdas solares de este tipo presentan un rendimiento muy pobre si son expuestas a altas temperaturas. Aun así, debe reconocerse que aún son ampliamente usadas en el mercado actual y

se debe a que perduran por más tiempo y aún conservan el porcentaje de eficiencia más alto de las 3 generaciones (alrededor de 33%) [28].

En la segunda generación de celdas fotovoltaicas, se planteó el uso de menos material para su fabricación. El resultado fue el uso de películas delgadas, semiconductores con poco grosor que si bien aún poseen una única unión p-n en su estructura, la producción es menos costosa debido al poco material empleado y métodos de fabricación más simples. Ya que se utiliza menos material para la celda solar, la eficiencia en las películas delgadas es menor a las obleas de silicio. Aun así, las películas delgadas ocupan un 20% del mercado fotovoltaico actual. De entre los materiales que se utilizan para la fabricación de las celdas solares en forma de películas delgadas destaca el silicio amorfo (a-Si:H), telurio de cadmio (CdTe) y una combinación de cobre, indio, galio y seleniuro (CIGS), siendo estas las más relevantes llegando a tener valores en la eficiencia de hasta 18.7 % para las películas delgadas construidas a base de estos materiales [28]. Esta generación de celdas solares es de interés en el presente escrito y se discutirán sus propiedades a detalle más adelante.

Las celdas de tercera generación al igual que las películas delgadas de segunda generación, se enfocan en la producción de dispositivos fotovoltaicos con el menor uso de materiales. El objetivo de estas celdas es poder conseguir una mejor eficiencia con la modificación nanométrica en la estructura de la celda, es por eso por lo que esta generación destaca el manejo de nuevos materiales y superficies como lo son las tintas solares para el recubrimiento de las celdas, la fabricación de nanotubos y tintes orgánicos entre otros. Si bien esta generación de celdas tiene el potencial de aumentar la eficiencia con costos reducidos debe contemplarse que es la generación más reciente. Esto conlleva a que todavía se encuentra en una fase inicial de desarrollo y una de las consecuencias es que todavía no existe un manejo de mercado relevante de estas celdas. Muchas de las actuales celdas de tercera generación son motivo de estudio en instituciones académicas o son construidas por varios centros de investigación, por lo que en general, las celdas de primera y segunda generación son las que acaparan el mercado actual [28]. En

la figura 1.29, se muestra un diagrama de la eficiencia de las celdas solares en cada generación en comparación del costo requerido para producirlas [90].

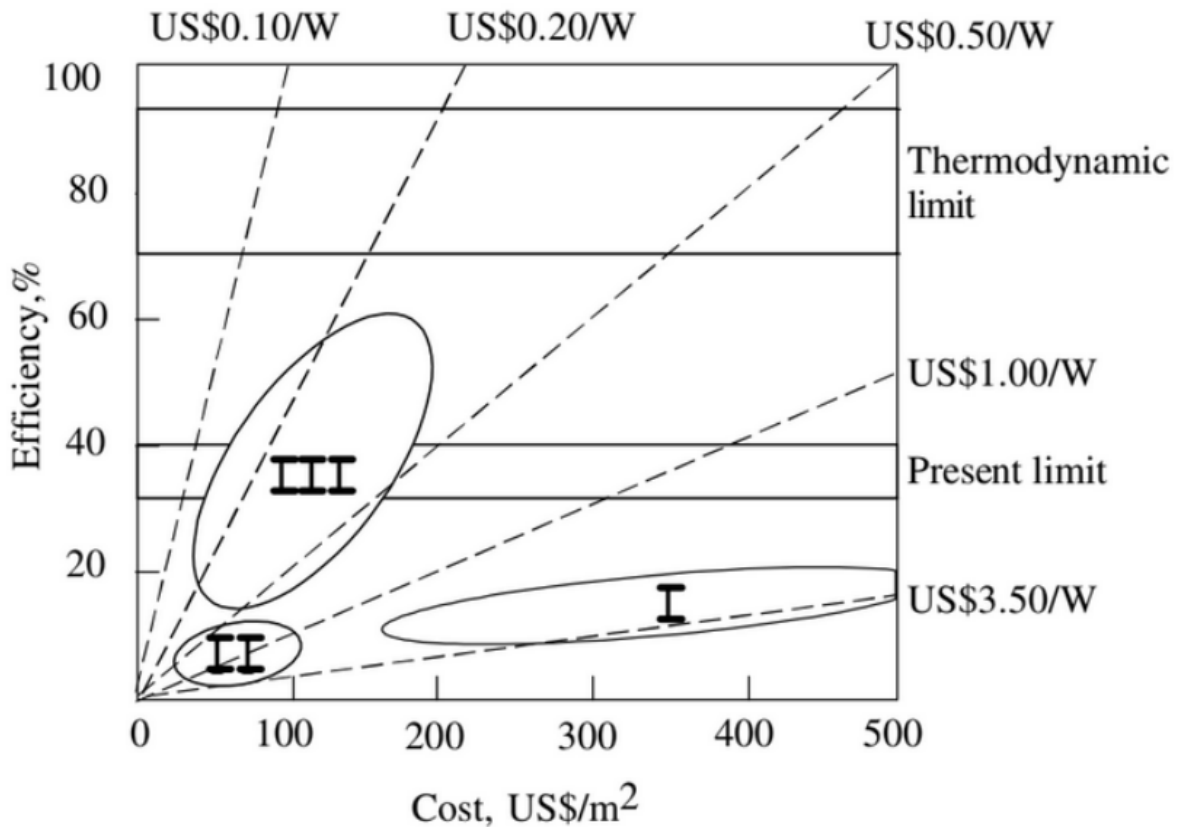


Figura 1.29. Eficiencia de las celdas solares por cada generación, contra el costo de producción [90].

## 1.5.- Técnicas de depósito de películas delgadas

La finalidad de este proyecto es estudiar cómo se desempeña el SnS:Cu en películas delgadas aplicadas a una celda solar. Es lógico revisar qué características presenta el semiconductor si es fabricado en la forma de películas



delgadas. Por tal motivo, este subcapítulo se centrará en discutir que es una película delgada. De igual forma, se presentarán las diferentes técnicas que pueden emplearse para obtener películas delgadas haciendo un énfasis en el depósito de materiales mediante el rocío pirolítico ultrasónico, método por el cual se obtuvieron las películas delgadas de SnS:Cu analizadas en esta tesis.

Una película delgada puede considerarse como un material objeto con espesores menores a unas cuantas micras crecidas o depositadas sobre sustratos con propiedades afines con la técnica y con el material a depositar [29]. El depósito de estos materiales puede estudiarse mediante el cúmulo de especies atómicas de 1 a 1. El proceso de depósito en películas delgadas es complejo, pero puede resumirse en los siguientes puntos fundamentales:

1. Se requiere que las especies atómicas sean generadas. Dependiendo del método de depósito este paso puede constar de una simple relocalización de materiales precursores hasta el uso de reacciones y condiciones de depósito para la obtención de un nuevo material.
2. Las especies atómicas deben ser transportadas. Se requiere que las especies viajen (no importa que tan pequeña sea la distancia) hacia la superficie a depositar. Dependiendo del método se utilizan gases de transporte hasta simple desplazamiento en soluciones acuosas.
3. Formación de la película delgada. La interacción que sufren las especies atómicas con las mismas especies atómicas ocasiona la estructuración de la película delgada. No solo eso, dependiendo del sustrato o superficie de depósito, las condiciones de depósito e incluso el medio de transporte puede cambiar la naturaleza de las especies atómicas formando así una película diferente a la esperada.

Dependiendo de la técnica, los tres pasos fundamentales tienen consideraciones y condiciones diferentes y son estas mismas las que definen las propiedades ópticas, eléctricas, morfológicas, químicas (entre otras) de una película delgada [29]. Incluso si se depositara el mismo material usando dos técnicas diferentes se obtendría que las películas delgadas resultantes poseen distintas propiedades.

Por tal motivo, es importante seleccionar correctamente la técnica de depósito en base a la película que se desea obtener.

Existe una gran cantidad de técnicas enfocadas en la producción de materiales en forma de películas delgadas y pueden clasificarse en el tipo de síntesis que utilice la técnica. Dicho esto, las técnicas pueden dividirse en técnicas de carácter físico y técnicas de carácter químico. La figura 1.30, muestra un esquema que contempla algunos ejemplos de técnicas de depósito y a cuál tipo de procesos pertenecen.

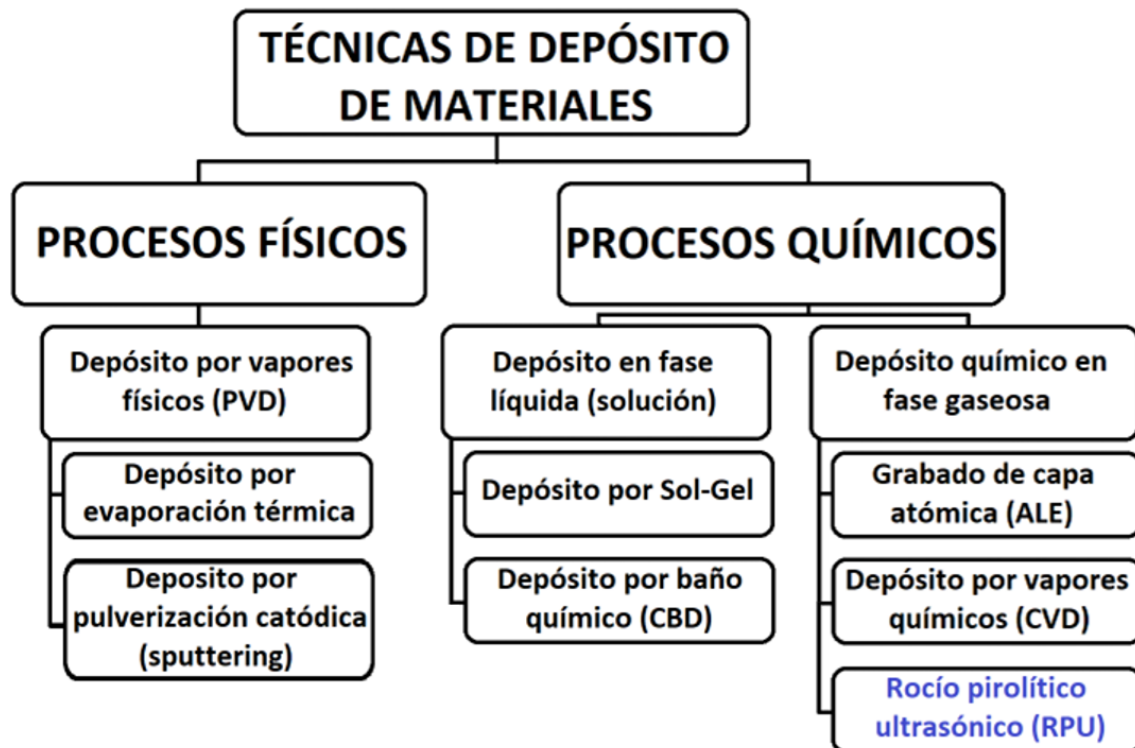


Figura 1.30. Esquema de las técnicas de depósitos y su clasificación.

Debido a que en este trabajo se tiene más interés en la técnica RPU que en cualquier otra, se revisa rápidamente en qué consisten los procesos físicos para el depósito de materiales contemplando el ejemplo de la pulverización catódica. De manera similar, se explica de manera general los requisitos para los procesos químicos en fase líquida y fase gaseosa dando como ejemplos la técnica CBD y CVD respectivamente. Al final, se detalla a profundidad en qué consiste la técnica RPU.

### **1.5.1.- Procesos físicos**

En los procesos físicos, el material deseado a depositar debe tener las mismas cualidades físicas al inicio del depósito y al final de este. Esto ocurre generalmente por procesos de evaporación o sublimación de un material llamado base, una vez ocurrido el cambio de estado, la técnica debe ser capaz de dirigir la evaporación o la sublimación a un lugar determinado. Como resultado, poco a poco las especies atómicas que salgan de la base formarán una película delgada en un sustrato o superficie a depositar. Un ejemplo claro es la técnica de evaporación térmica la cual consiste en el cambio de temperatura en la base para su evaporación y próximo depósito en un sustrato. Otro ejemplo es la técnica de pulverización catódica o *sputtering* por su nombre en inglés, esta se lleva a cabo mediante la separación de iones en la base, los cuales son dirigidos al sustrato o superficie deseada por un equipo especial [30].

#### **1.5.1.1- Técnica *sputtering***

Con la suficiente energía cinética, las especies atómicas de un material llamado base, o blanco, pueden ser expulsadas. Dependiendo de la energía aplicada, la velocidad de expulsión puede variar y por ende la velocidad con la que las especies atómicas chocan con la superficie del sustrato. El objetivo es formar una película delgada con las especies atómicas que originalmente le pertenecían al material base. El proceso de expulsión y choque de las especies es llamado pulverización (*sputtering*), de ahí el nombre de la técnica. Las especies son transportadas dentro de una cámara de depósito con la ayuda de un gas portador,

generalmente se usa argón por sus propiedades inertes. El proceso de pulverización contempla las siguientes características [31]:

1. Las especies pulverizadas suelen ser predominantemente neutras, además estas representan un bajo porcentaje del material base. Dependiendo de las condiciones de depósito y el material base, las especies atómicas son expulsadas de manera distinta.
2. El rendimiento de la pulverización catódica se define como el número de átomos expulsados por cada ion incidente en la base; ésta aumenta proporcionalmente a la masa y energía de los iones. En la mayoría de los casos, el rendimiento aumenta un poco cuando tiene energías de ionización superiores a miles de eV.
3. El rendimiento de las partículas expulsadas depende del ángulo de incidencia de los iones dentro de la cámara de depósito.
4. El rendimiento muestra un comportamiento ondulatorio con una periodicidad relacionada con los átomos de la tabla periódica.
5. Cuando se posee una base de estructura monocristalina, el rendimiento aumenta al disminuir la transparencia del cristal en la dirección del haz de iones.
6. La energía de los átomos expulsados muestra una distribución de Maxwell, con una larga cola hacia las altas energías. El pico de la distribución cambia ligeramente a medida que aumenta la energía iónica y, en promedio, es un orden de magnitud mayor que los átomos que se obtienen de la técnica de evaporación térmica.

La técnica *sputtering* tiene la ventaja de proporcionar un control simple y preciso de la tasa de depósito, ya que el número de átomos atomizados es directamente proporcional al número de iones que bombardearon la base. La figura 1.31, muestra un diagrama básico de la técnica.

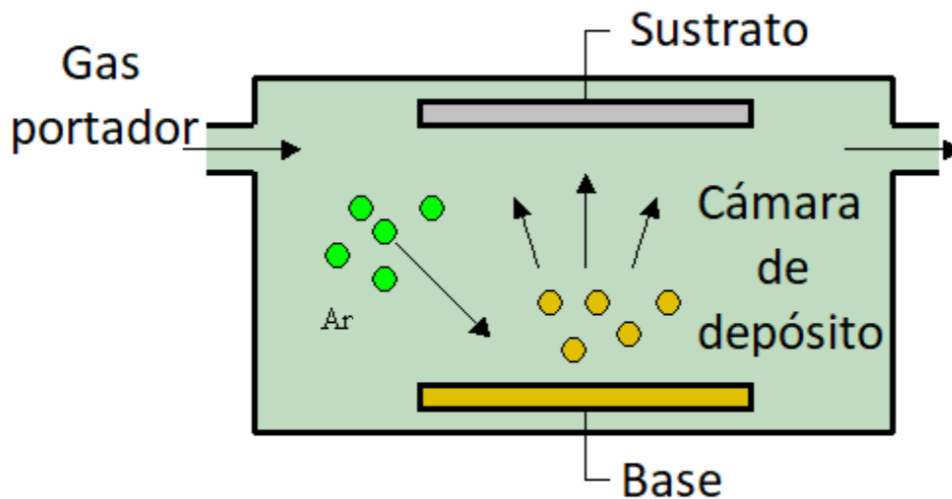


Figura 1.31. Diagrama de la técnica *sputtering*.

## 1.5.2.- Métodos químicos

Como es de esperarse, las técnicas de depósito de carácter químico dependen de las reacciones químicas que surjan del método. A diferencia de los procesos físicos, las especies atómicas cambian su composición antes o durante la formación de la película delgada. Como se mostró en la figura 1.30, los procesos químicos se dividen en base al formato en el cual las especies atómicas son preparadas y transportadas. Es decir, la película delgada puede formarse a partir de las especies atómicas en estado líquido o si estas se encuentran en estado gaseoso. A modo de ejemplo los siguientes subcapítulos se centran en describir un método en fase líquida (método CBD), un método en fase vapor (método CVD) y la técnica de interés de la tesis (RPU).

### 1.5.2.1- Baño químico

El depósito por baño químico (CBD por sus siglas en inglés), requiere de un material precursor en estado líquido el cual se le conoce como baño, para poder formar las películas delgadas. A diferencia de la técnica *sputtering*, el CBD

sumerge el sustrato en una solución acuosa, dicha solución tiene que brindar los materiales precursores. Con el contacto directo de los materiales precursores con el sustrato, así como las condiciones de depósito (generalmente se utiliza el aumento de temperatura) se genera una reacción en la superficie del sustrato la cual contiene el material deseado y poco a poco la película toma grosor en ambas caras del sustrato. La figura 1.32, muestra un diagrama que explica la técnica.

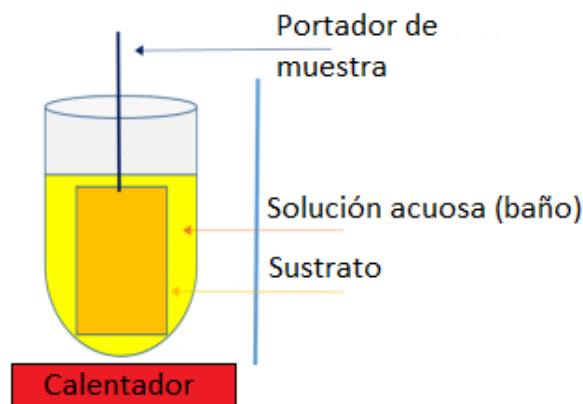


Figura 1.32. Diagrama de la técnica CBD.

Dependiendo del control de temperatura, el PH de la solución precursora, así como su composición y concentración son factores influyentes en el crecimiento de la película delgada [34]. Una de las ventajas que presenta el CBD, es que es una técnica relativamente económica y simple ya que no requiere de ambientes estrictamente controlados como algunas técnicas de carácter químico. Al no requerir una temperatura de depósito superior a 100° C es posible depositar en superficies con bajo punto de fusión como lo son los materiales cerámicos [34].

### 1.5.2.2- Depósito de vapores químicos

La técnica de depósito de vapores químicos consta de un precursor el cual contiene el material deseado a depositar. Dicho precursor es introducido dentro de una cámara, que dependiendo de la técnica puede estar al vacío. La cámara permite el paso de las especies atómicas hacia un sustrato. Además, se precisa de un gas portador el cual puede interactuar y reaccionar con el material precursor para obtener la película deseada. Para propiciar las reacciones químicas se utilizan generalmente procesos térmicos por lo que un calentador suele utilizarse dentro de la cámara de depósito. La figura 1.33, muestra un diagrama general de la técnica CVD.

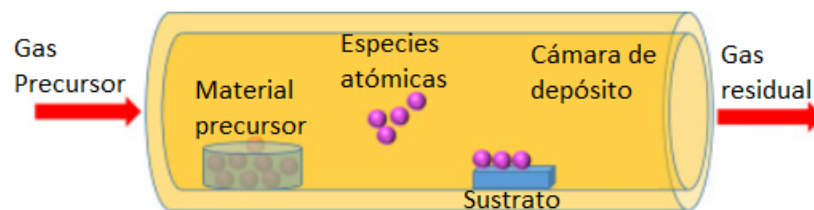


Figura 1.33. Diagrama de la técnica CVD.

En caso de tener un mal control en la temperatura aplicada o si ocurren turbulencias en la cámara de depósito puede llegar a ocurrir un depósito heterogéneo resultando en un peor depósito de la película delgada sobre el sustrato.

Dentro de las ventajas de aplicar la técnica CVD es que, comparada con el resto, esta tiene el más alto nivel de control durante la fabricación de materiales a 2 dimensiones, ofreciendo así una gran calidad en la pureza, limitación de defectos y cristalinidad de las películas delgadas resultantes [32].

Cabe resaltar que la técnica CVD tiene una gran gama de opciones cuando se trata de aplicar los principios básicos del método. Esto significa que, con el cambio de circunstancias o condiciones de depósito, la técnica CVD puede tomar otro nombre similar. Por ejemplo, si se controla la presión de la cámara a valores correspondientes a la presión atmosférica entonces puede tomar el nombre de depósito de vapor químico a presión atmosférica o APCVD por sus siglas en inglés [33], o por ejemplo si la cámara se encuentra a baja presión (vacío) la técnica es llamada LPCVD, por sus siglas en inglés. Otro claro ejemplo es que con el uso de plasma la técnica se llama depósito de vapor químico asistido por plasma o PECVD por sus siglas en inglés.

### 1.5.3.- Rocío pirolítico ultrasónico

Respecto a la técnica química de Rocío Pirolítico ultrasónico, RPU, de acuerdo con Mwakikunga, B. et. Al. [35], se puede generalizar el método siguiendo el esquema mostrado en la figura 1.34.

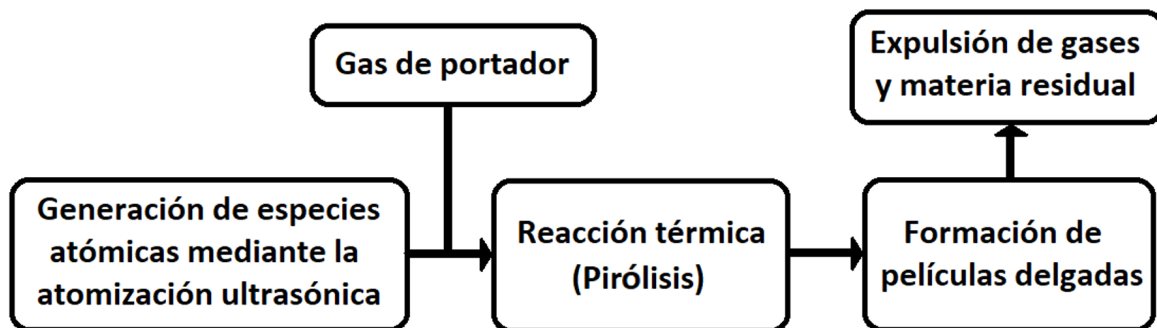


Figura 1.34. Esquema básico de la técnica RPU.



La generación de las especies atómicas en esta técnica se centra en la producción de gotas micrométricas inducidas mediante ondas ultrasónicas [36]. A este proceso se le conoce como atomización ultrasónica y es considerada la principal diferencia que tiene la técnica RPU con respecto a las otras técnicas de depósito, como lo es el baño químico cuyas especies atómicas se trasladan por el líquido alrededor del sustrato. Se requiere que haya un rompimiento en la superficie de la solución precursora con el propósito de generar dichas gotas, las cuales suelen producirse mediante 3 procesos habituales [35]:

1. Pasar el líquido a través de una onda ultrasónica estacionaria. - Someter el líquido que contiene el material precursor a vibraciones ultrasónicas permite la generación de las gotas mediante la separación capilar.
2. Depositar el líquido sobre un transductor ultrasónico.- Este se basa en colocar el líquido sobre un dispositivo capaz de generar la onda ultrasónica mediante vibraciones mecánicas en frecuencias ultrasónicas.
3. Sumergir un transductor ultrasónico en la solución precursora. – Este es inverso al proceso anterior, ya que se intenta llevar el dispositivo capaz de generar la vibración ultrasónica dentro del líquido.

Cabe señalar que para este trabajo en particular se utiliza el segundo proceso, por esta situación se trata más a detalle. En esta técnica, la solución precursora es colocada en un nebulizador ultrasónico, equipo el cual posee el transductor por el cual se generan las ondas ultrasónicas. El transductor utilizado es un piezoeléctrico, y transforma la energía eléctrica del equipo a energía mecánica que influye en la solución precursora. El líquido tenderá a absorber la energía mecánica provocando ondas en la superficie de este. Dependiendo de la energía eléctrica aplicada al piezoeléctrico será la intensidad de la energía mecánica y por ende la frecuencia y amplitud de las ondas generadas las cuales son llamadas ondas capilares. A una frecuencia y amplitud determinada, las ondas capilares colapsan con las otras, ocasionando así la generación de gotas micrométricas. Cabe mencionar que aplicar una frecuencia de 20-100 kHz es suficiente para que las partículas en la superficie líquida reaccionen, formando así las ondas capilares.

Sin embargo, sólo a frecuencias mayores (0.1-5 MHz) es que se pueden propiciar el desprendimiento de gotas [35]. La figura 1.35, ejemplifica cómo se produce el proceso de atomización donde de izquierda a derecha se puede notar un aumento de frecuencia.

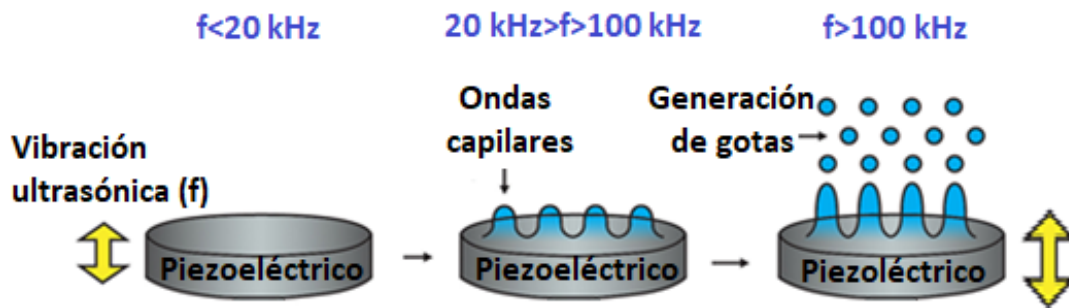


Figura 1.35. Proceso de Atomización

Es importante considerar que el tamaño de gota generada está dictaminada al valor de la frecuencia aplicada al líquido. De la misma forma, el proceso de atomización solo funciona en líquidos newtonianos con poca viscosidad [36], por lo que sustancias como la sangre (fluido no newtoniano) y el aceite (fluido newtoniano con alta viscosidad) son líquidos cuyas gotas no podrán ser generadas por este método.

Las gotas generadas requieren de un método que pueda transportarlas al lugar deseado y de esa manera lograr el depósito de la película delgada. Esto se lleva a cabo por un gas portador y pueden utilizarse el nitrógeno, argón y oxígeno por mencionar algunos. Se elige el gas portador en función del material a depositar. Por ejemplo, si se desea depositar películas que contengan óxidos como lo es el ZnO, el oxígeno puede aportar los reactivos para generar este material. No

obstante, si se desea evitar la formación de óxidos en las películas por lo general se usará un gas inerte que no tenga interacción con las especies atómicas. Algunos de estos ejemplos son el argón y el nitrógeno, siendo este último una opción más económica.

Las gotas que son transportadas tienen que ser dirigidas para que se presente un choque con el sustrato. Los numerosos choques contribuyen a que se formen pequeños cúmulos homogéneos de material llamados islas o discos. La frecuente formación de estos discos son los que terminan construyendo la película delgada sobre la superficie del sustrato. La figura 1.36, ilustra este proceso.

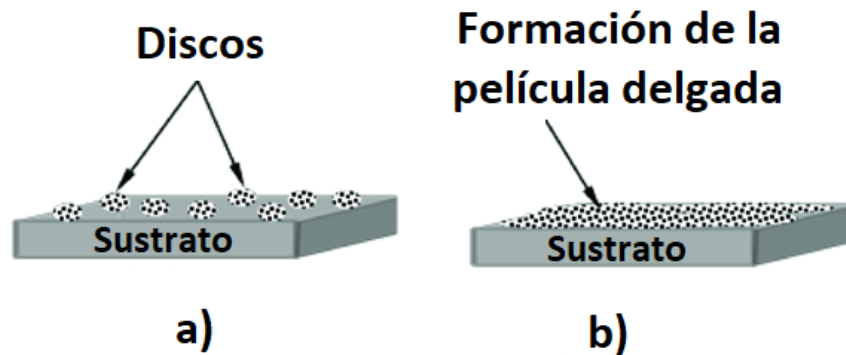


Figura 1.36. Formación de discos (a) y película delgada (b).

Dependiendo de las propiedades de la gota como lo es su velocidad (determinado por el flujo del gas portador), tamaño (determinado por el atomizador ultrasónico), densidad y tensión superficial (determinados por el material precursor) afecta en cómo choca con el sustrato. Por ejemplo, si el flujo del gas portador es muy grande podría ocasionar turbulencia en el transporte de especies atómicas, si esto sucede la gota podría romperse antes de que choque con el sustrato generando un crecimiento heterogéneo en la película delgada. De la misma manera, si el

tamaño de gota es muy grande ocasiona un rompimiento de ésta, resultando en la formación de una isla distinta en la superficie del sustrato, formando nuevamente una película sin facciones homogéneas. La figura 1.37, muestra el rompimiento de la gota en una superficie y como refleja este fenómeno la formación de la película delgada.

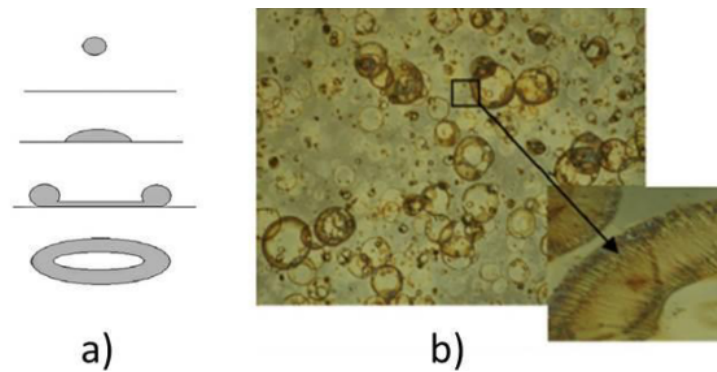


Figura 1.37. Rompimiento de la gota (a) e influencia del rompimiento en la película delgada (b).

Lo que decide si el rompimiento de gota ocurre o no está determinado por el número de Weber  $We$  el cual tiene unidades adimensionales. Si  $We$  presenta un valor menor a 80 la gota se mantiene intacta, de lo contrario el rompimiento ocurre. El número de Weber puede calcularse con la ecuación 1.29:

$$We = \frac{d \rho V^2}{\sigma} \quad (1.29)$$

Donde  $d$  es el diámetro que tenga la gota,  $\rho$  es su densidad,  $V$  representa su velocidad y  $\sigma$  la tensión superficial.

Algo a tener en cuenta con respecto a la formación de la película es la temperatura a la cual el proceso de pirólisis ocurre. Etimológicamente hablando, la

palabra pirólisis se toma de dos palabras de origen griego, "Piro" que significa "fuego" y "lisis" que significa ruptura o desunión [35]. Dicho esto, es solo lógico pensar que las reacciones químicas relacionadas a la técnica RPU son promovidas a través del calor o mejor dicho por el manejo de temperatura.

La técnica requiere de un dispositivo calentador y dependiendo del sistema RPU suele llamarse reactor. Este dispositivo tiene el propósito de aportar la temperatura que propicie la pirólisis. El reactor es el lugar donde se coloca el sustrato por lo que también el sustrato se encontrará a una temperatura proporcional del reactor. Dependiendo de la temperatura que sufre la gota (especie atómica) distintos casos pueden presentarse. El primer caso es que se encuentre a una temperatura baja y llegue al sustrato como gota líquida. El segundo ocurre a una temperatura más alta que el primer caso, el aumento de este factor hace que la gota se precipite. Si la temperatura aumenta aún más la gota precipitada llega al sustrato en forma de vapor siendo este caso el óptimo para el depósito RPU [37]. Por último, si la temperatura es todavía más alta, la gota se evapora mucho antes de que pueda aproximarse al sustrato lo que dejará polvos residuales y poco orientados en la película delgada.

La técnica RPU puede considerarse una variante del depósito por rocío pirolítico (SP por sus siglas en inglés). Ambas son técnicas muy similares ya que utilizan el choque de gotas pequeñas para la formación de la película. La principal diferencia del RPU con su técnica antecesora SP es el tamaño de gota, ya que la frecuencia que usa el atomizador ultrasónico de la técnica RPU es más intensa que la frecuencia usada en el atomizador de la técnica SP. Esto hace que se tenga un tamaño de gota significativamente más pequeña para la técnica RPU logrando una formación de discos más detallados en la superficie del sustrato.

Las principales ventajas que presenta la técnica es la facilidad y costo de su uso puesto que no requiere de ambientes estrictos como lo es el control de presión en el equipo [12]. Así mismo, la técnica presenta una alta estabilidad para los recubrimientos de superficies, estabilidad que se nota en menor medida para las técnicas que resultan en recubrimientos depositados al vacío. La diversidad de sus

precursores de solución, así como su rentabilidad en la instalación de equipo la vuelven una técnica atractiva para su aplicación [36]. Para concluir el subcapítulo y a modo de ejemplo, se presenta una imagen de un sistema RPU comercial en la figura 1.38.

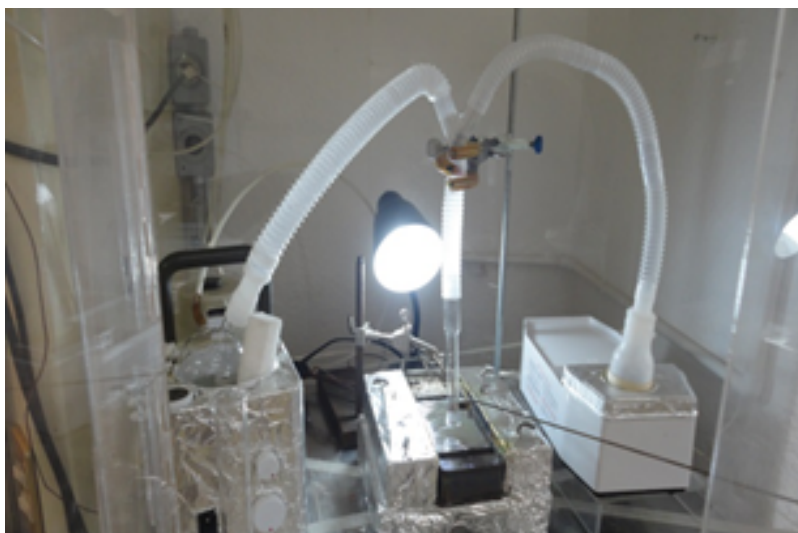


Figura 1.38. Sistema capaz de realizar la técnica RPU.

## 1.6.- Sulfuro de estaño dopado con cobre (SnS:Cu)

Utilizando la técnica RPU se pueden depositar una gran gama de materiales. Por ejemplo, Wang S. y colaboradores utilizaron la técnica RPU para lograr un depósito con alta orientación cristalina en películas delgadas de óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) [87]. Para el caso de Daranf W. y colaboradores, adecuaron la técnica RPU para lograr depositar películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  de forma que su costo de producción fuera económico [88]. De igual manera, la técnica posee una versatilidad suficiente para poder realizar el proceso de dopado o impurificación

durante el mismo depósito de películas delgadas, este aspecto fue aprovechado por el equipo de Lee H. y colaboradores en su investigación [89].

Dado que el material a investigar en la presente tesis es el SnS:Cu, el propósito de este subcapítulo es mostrar las propiedades ópticas y eléctricas del sulfuro de estaño (SnS). Posteriormente se describe una breve revisión del agente dopante (Cu). Al final, se analizará cómo el dopaje del SnS con Cu puede aportar un perfil apropiado para el uso de este semiconductor en el campo fotovoltaico, particularmente hablando, como capa absorbente dentro de una celda solar.

### **1.6.1.- Propiedades optoelectrónicas del sulfuro de estaño**

La investigación de nuevos materiales para la aplicación de distintos procesos es una de las bases para el progreso en la fabricación de celdas solares. Si se analizan los materiales más típicamente utilizados en la industria se encontrarán distintas investigaciones que muestran sus desventajas e inconvenientes. Por ejemplo, el silicio cristalino tiene un alto costo de producción, el telurio (Te) es un elemento con reservas limitadas mientras que la toxicidad del cadmio (Cd) y el seleniuro (Se) los vuelven complicados para su uso frecuente [38,39]. Por tales motivos, los materiales alternativos proponen una solución para tales problemáticas.

Dentro de estos materiales alternativos, un grupo de interés es el de los calcogenuros. Algunos de estos elementos son el Magnesio, Bario o el Níquel. Estos elementos son abundantes en la corteza terrestre teniendo un porcentaje de 5.83% para el hierro, elemento más abundante del grupo y el 4to más abundante en la tierra solo superado por el oxígeno (46.1%), silicio (28.2%) y aluminio (8.23%) [40]. Además, la mayoría de los calcogenuros poseen propiedades de absorción óptica considerada útil en el campo fotovoltaico. En promedio, la mayoría de estos elementos tienen un valor de  $\alpha$  mayor a  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  [40].

Existen algunos semiconductores basados en azufre (S) y estaño (Sn) los cuales pertenecen al grupo de los calcogenuros y prometen ser materiales en potencia para su aplicación en la construcción de dispositivos fotovoltaicos. Su uso en el

campo está presente desde 1996, cuando Katagiri y colaboradores presentaron un dispositivo con una capa absorbidora usando materiales alternativos [38]. La capa absorbidora constaba de un compuesto cuaternario de cobre, zinc, azufre y estaño ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ).

Para el caso del SnS, se ha comprobado que puede llegar a tener un  $E_g$  de 1.3 eV [8,38,39], siendo este un valor cercano al valor óptimo requerido para una absorción de luz eficiente y alta absorción óptica [39]. Como la mayoría de los calcogenuros, el SnS presenta un  $\alpha$  mayor a  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  en el rango del espectro visible [8,38]. En estado natural, el SnS presenta una estructura cristalina con sistema ortorrómbico con valores en sus parámetros de  $a = 0.4329 \text{ nm}$ ,  $b = 1.1192 \text{ nm}$  y  $c = 0.3984 \text{ nm}$ , teniendo en sus uniones un débil enlace de van der Waals para el eje  $a$  [8,38]. Esto significa que fijándose en los parámetros de red del sistema cristalino del SnS, se notaría que en el eje “a” la fuerza de atracción entre átomos es más débil que en el resto de los ejes. Debido a que el estaño ocasiona defectos vacantes (falta de átomos en la estructura atómica) en el SnS, estos pueden actuar con naturaleza aceptadora (parecida al de los huecos) convirtiendo al semiconductor en un material con conductividad tipo p [8,38]. Como datos adicionales se sabe que el SnS no presenta una toxicidad significativa, tiene una estabilidad química con soluciones ácidas, tiene un punto de fusión de  $880^\circ \text{ C}$  y un punto de ebullición de  $1230^\circ \text{ C}$  y que la abundancia de sus componentes son 220 partes por millón (ppm) para el azufre y 20 ppm para el estaño [8,40]. A modo de referencia, el hierro tiene aproximadamente 63 000 ppm en la corteza terrestre [40].

### **1.6.2.- El cobre como agente dopante**

De acuerdo con estudios, las celdas solares basadas en SnS tienen un límite de eficiencia de conversión de energía teórica mayor al 20% [38,39] llegando a producir (bajo un circuito ideal) una densidad de corriente de hasta  $30 \text{ mA/cm}^2$  [38]. No obstante, hasta donde alcanza la presente investigación, no se encuentran reportes de una celda solar basada en SnS que supere el 10% de



eficiencia. De hecho, existen varios estudios que comparan la eficiencia de celdas solares tomando en cuenta la forma en la que los materiales fueron depositados y las capas *buffer* que utilizaron para subir su eficiencia mediante el mejoramiento del acople mecánico y eléctrico de la celda [38]. En la tabla 1.1, se muestran los valores de eficiencias encontrados para celdas solares basadas en SnS.

Tabla 1.1. Comparación de eficiencias en celdas solares basadas en SnS [38].

<b>Tipo de depósito</b>	<b>Capa “Buffer”</b>	<b>Eficiencia (%)</b>
Rocío pirolítico	CdS:In	1.3
Evaporación térmica	CdS	1.6
Evaporación térmica	CdS	2.5
Pulverización mediante radiofrecuencias	$Zn_{1-x}Mg_xO$	2.1
CVD mediante la aplicación de pulsos	Zn (O,S)	2.9
Evaporación de vacío	Zn (O,S)	3.88
Depósito de capas atómicas	Zn (O,S)	4.36

Una de las principales desventajas del SnS aplicado como material fotovoltaico es la falta de conductividad eléctrica que posee el semiconductor. Específicamente hablando, la mayoría de los compuestos basados en estaño presentan valores de resistividad muy altos, siendo la resistividad del SnS de  $32.9 \Omega\text{-cm}$  [8], un valor deficiente para el transporte de cargas. Sin embargo, está demostrado que el dopaje es un método óptimo para mejorar las propiedades eléctricas de un material [39].

El cobre es conocido por ser un elemento de alta conductividad, es por eso por lo que parte de sus usos reside en la industria eléctrica a través de la fabricación de cables o materiales conductores para el transporte de energía. Dopar un material con cobre es una idea interesante si se desea estudiar cómo impacta eléctricamente el agente dopante en el material huésped.

### **1.6.3.- SnS:Cu como material absorbente en el interior de dispositivos fotovoltaicos**

Particularmente hablando, se han hecho estudios donde el cobre ha demostrado aumentar las propiedades eléctricas del SnS cuando es introducido en el semiconductor como elemento impurificador [13,14,41]. En los mismos estudios también se han comparado las propiedades ópticas antes y después del dopado y se llega a la conclusión de que el cobre dentro del SnS no entorpece las cualidades ópticas del semiconductor. De hecho, para el caso de Rodríguez S. y colaboradores [13], se ha visto un aumento en el coeficiente de absorción con el aumento del dopaje, mientras que Akkari y colaboradores [14], demuestran un acercamiento a 1.5 eV para los valores de  $E_g$  cuando el dopaje es aplicado en el SnS.

Considerando la eficiencia de las celdas solares de SnS mostradas en la tabla 1.1, podría decirse que tienen un valor bajo en comparación a las celdas solares basadas en silicio. No obstante, el uso de SnS en el campo fotovoltaico es relativamente nuevo y todavía tiene oportunidades de estudio para expandir el conocimiento para la aplicación de celdas solares. Si se puede asegurar el mejoramiento de las propiedades optoelectrónicas del SnS mediante el dopaje, el siguiente paso sería comprobar los atributos que aporta (en este caso) el Cu, ahora aplicados dentro de una celda solar (en una capa absorbedora para el propósito de esta tesis).

## **1.7.- Simulación**

El uso de recursos materiales y equipamiento para la fabricación de procesos es algo natural si se espera obtener los beneficios de su operación. No obstante, incursionar en materiales alternativos o novedosos puede tener sus riesgos ya que en muchas ocasiones dichos materiales pueden considerarse nuevos y la falta de información puede ser latente, lo que resulta en una desventaja en sí. Aún si existen suficientes estudios teóricos sobre los materiales alternativos, llevar a cabo su aplicación en prototipos o dispositivos puede provocar riesgos en el desgaste de recursos para su evaluación experimental.

Una alternativa para atender este problema es la simulación virtual, ya que con ella es posible analizar y evaluar materiales y arquitecturas ya existentes o propuestas como alternativa. La simulación virtual utiliza softwares o programas de cómputo capaces de predecir el comportamiento de un dispositivo en base a modelos numéricos, lo que permite anticiparse al proceso real como si fuera fabricado, caracterizado y validado, para conocer su funcionamiento mucho antes que su variante experimental [43].

Con esto en mente, se describen a continuación algunos de los softwares típicamente utilizados para la simulación de dispositivos fotovoltaicos como lo son las celdas solares. Además, se hace un particular énfasis en el software SCAPS, el cual es el utilizado en el presente escrito.

### **1.7.1.- Softwares dedicados a la simulación de celdas solares**

La simulación de dispositivos es de gran utilidad en el campo fotovoltaico. Esta ayuda a la mejor comprensión de las celdas solares a través del análisis en las pérdidas energéticas, predicción en la eficiencia con los ajustes o cambios en su diseño y proporciona una evaluación base para su desarrollo tentativo [44].

En todo proceso de simulación se requiere una plétora de ecuaciones capaces de definir el comportamiento y mecanismos que son parte de la naturaleza del proceso o dispositivo. Existe una gran variedad de ecuaciones y algoritmos que pueden describir numéricamente los resultados de una celda solar, sin embargo,

algunas investigaciones muestran que pueden resumirse en 3 grandes áreas de modelado; el modelado óptico de la celda, su resistencia de rejilla metálica o contacto eléctrico, y el modelado eléctrico de la misma celda solar [43,44].

La primera parte hace referencia a como la celda absorbe la luz solar, esto significa que el propio modelo, así como sus ecuaciones, deben considerar a la luz como fotones definidos por el espectro solar, el cómo inciden en el dispositivo fotovoltaico y como la absorción de cada fotón puede generar portadores electrón-hueco dentro de la celda [43]. La segunda parte considera el modelo eléctrico de la celda solar mostrado en la figura 1.22 [44]. La última parte hace referencia al funcionamiento eléctrico de la celda, el cual puede referirse a cómo se genera la curva I-V de la celda solar. Es decir, el modelo debe contemplar el transporte de cargas y evaluarlas tomando de referencia la celda solar simulada. La forma más contundente de cuantificar esto, es mediante la proyección de una curva I-V [43,44].

Existen varios programas capaces de analizar estos modelos y ecuaciones para determinar el funcionamiento de una celda solar propuesta. Estos programas pueden clasificarse en base a la dimensión por la cual se analiza la celda, dividiéndolos en 3 grupos.

El primer grupo es representado por los programas que analizan la celda solar en 1 dimensión (1D), es decir, por lo general este tipo de programas analizan una serie de datos, pero solo los transfieren a factores que la longitud, y solo la longitud, de la celda pueda apreciar. Estos resultan muy útiles en cuestión de facilidad y rapidez de análisis, pero tienen la desventaja de que omiten información en los espacios de las otras dos dimensiones por lo que es difícil representar de forma realista (considerando que las celdas solares reales son de 3 dimensiones) una celda solar [45]. Algunos softwares de este estilo destacan SCAPS (*solar cell capacitance simulator*), AMPS (*analysis of microelectronic and photonic structure*) y SC-SIMUL (*solar cell simulator*) por mencionar algunos.

Los programas del segundo y tercer grupo, como es de esperarse, simulan a más dimensiones. Estos toman en cuenta modelos a 2 y 3 dimensiones (2D, 3D), los

cuales fueron inicialmente propuestos para evitar aproximaciones numéricas correspondientes a la dispersión escalar y el seguimiento de espectro, aspectos que están presentes en modelos que utilizan los programas a 1D [45].

Los programas a 2D y 3D evalúan los efectos que ocurren tanto en la longitud y grosor de la celda, como el área y profundidad de esta con respecto a los datos ingresados. Una de las ventajas de estos programas es que consideran la dispersión de luz a más dimensiones y el efecto antirreflejante que ocurre en nanoestructuras, esto hace que sus resultados sean más precisos que utilizando programas de simulación a 1D. Sin embargo, dos problemáticas muy comunes en estos programas es el mallado espacial apropiado de la simulación y el establecimiento de las condiciones de contorno correctas para una simulación precisa [45]. Algunos de los programas que consideran estos modelos son el GPVDM (*general-purpose photovoltaic device model*) para un software a 2D y el ADEPT (*a device emulation program and toolbox*) para un software a 3D. En la figura 1.39, se muestra un esquema de clasificación para distintos softwares especializados en la simulación de celdas solares.

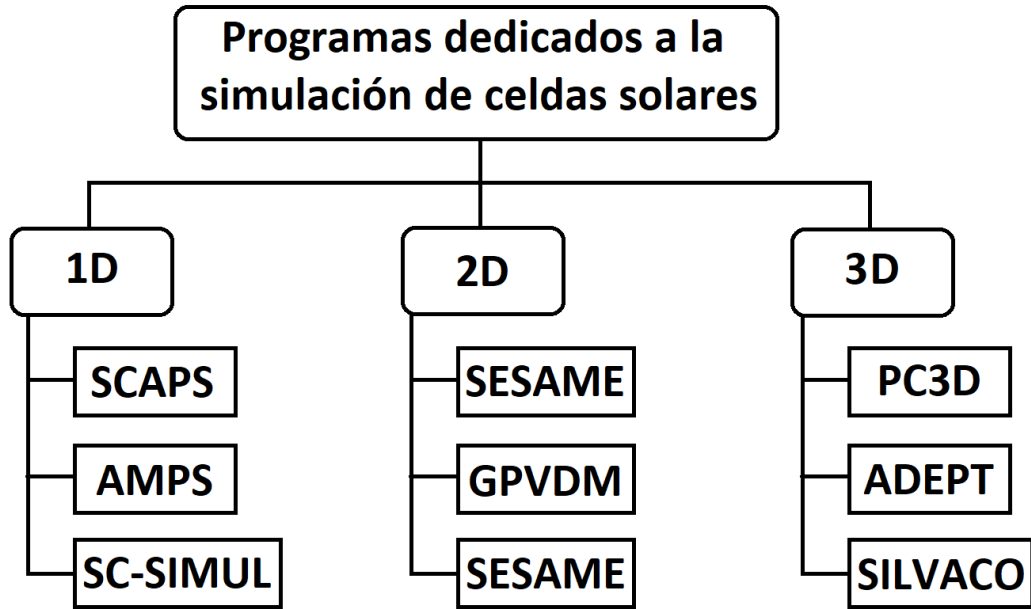


Figura 1.39. Clasificación de programas en la simulación de celdas solares.

A través de un estudio estadístico en la literatura, se seleccionaron una gran cantidad de trabajos de carácter científico que utilizan este tipo de programas simuladores. Revisando 304 trabajos publicados, los cuales se enfocan en el modelado y simulación de celdas solares en película delgada, se pudo cuantificar qué programas simuladores son los más utilizados en el campo de la fotovoltaica [91]. En la figura 1.40, se muestra una gráfica que indica el porcentaje de uso de 13 softwares simuladores.

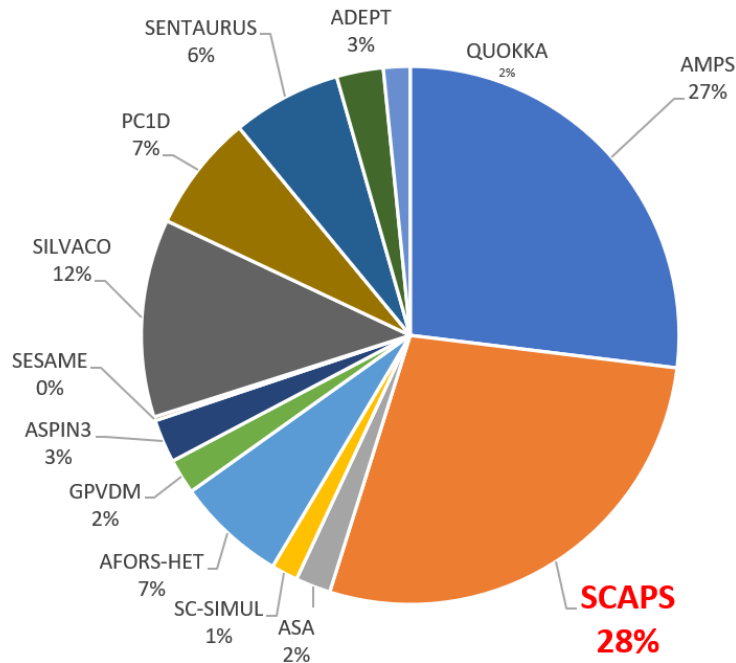


Figura 1.40. Porcentaje de utilización para los programas de simulación de celdas solares en el campo científico [91].

### 1.7.2.- SCAPS

Como puede notarse en la figura 1.40, SCAPS es el programa con el mayor porcentaje de uso para investigaciones científicas. Esto sugiere que el programa tiene ventajas y recrea resultados significativos en el campo fotovoltaico y es por eso que en el presente trabajo se utiliza el programa SCAPS para el análisis de celdas solares basadas en SnS:Cu.

SCAPS es un software de simulación de celdas solares a una dimensión. Dicho programa fue creado en el departamento de Electrónica y Sistemas de Información (ELIS por sus siglas en inglés) de la Universidad de Gent ubicada en Bélgica [16]. El programa tiene la capacidad de resolver la ecuación básica de un semiconductor, si un modelo numérico es capaz de resolver la ecuación del

semiconductor, entonces es apto para la simulación de celdas solares [46]. SCAPS se basa en la ecuación de Poisson [15,16,42,46,47]:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{q}{\varepsilon} [p(x) - n(x) + N_D - N_A + \rho_p + \rho_n] = 0 \quad (1.30)$$

Donde  $\Psi$  es el potencial electrostático,  $q$  es la carga eléctrica,  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del material  $p$ ,  $n$ ,  $N_D$ ,  $N_A$ ,  $\rho_p$  y  $\rho_n$  son la concentración de huecos, concentración de electrones, carga de impurezas pertenecientes al donador, carga de impurezas pertenecientes aceptador, distribución de huecos y distribución de electrones respectivamente.

El programa también resuelve las ecuaciones de continuidad para los huecos y electrones y su igualdad está representada en las ecuaciones 1.31.1 y 1.31.2 respectivamente [15,16,42,46,47]:

$$\frac{dJ_n}{dx} = G(x) - R(x) \quad (1.31.1)$$

$$\frac{dJ_p}{dx} = G(x) - R(x) \quad (1.31.2)$$

Donde  $J_n$  y  $J_p$  es la densidad de corriente de los huecos y electrones respectivamente y  $G$  y  $R$  simbolizan el proceso de generación y recombinación de cargas en ese orden. De las ecuaciones 1.30, 1.31.1 y 1.31.2,  $x$  representa la única dimensión que considera el programa y puede representar a su vez la longitud que ocupan las capas que tiene la celda.

SCAPS calcula numéricamente un estado estacionario y una pequeña solución de señal de este sistema. A sí mismo SCAPS también divide la estructura de la celda solar en una red de puntos la cual discretiza estas ecuaciones diferenciales en un conjunto de ecuaciones algebraicas. Para resolver las ecuaciones no lineales de 1.30-1.31.2, SCAPS utiliza un esquema de iteración de Gummel con sub pasos de Newton-Raphson [47].

Algunas de las ventajas que tiene SCAPS es que es un programa de código abierto lo que lo vuelve gratis de utilizar. También posee simulación multicapa, por



lo que el software tiene la capacidad de simular hasta 7 capas diferentes. Este puede analizar el comportamiento de una celda utilizando defectos comunes en el dispositivo, lo que permite darle un enfoque menos idealista y un poco más realista al comportamiento de la celda. Además de esto, la interfaz del programa resulta ser amigable para el usuario por lo que su manejo es dinámico e intuitivo [16,46,47].

Lo que determina la originalidad del presente proyecto es del análisis de resultados proporcionados por una celda solar basada (en su capa absorbente) utilizando películas delgadas de SnS:Cu obtenidas por la técnica RPU y usando el software simulador SCAPS. Cabe señalar que, hasta donde abarca la presente investigación, no se encontró registro alguno de un trabajo similar a ese tema en específico.

# CAPÍTULO 2

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se aborda la metodología experimental llevada a cabo para el desarrollo del proyecto, el trabajo abarca desde la obtención de las películas delgadas con el material deseado (SnS:Cu), incluyendo su preparación, obtención y métodos relacionados a su estudio, hasta las técnicas de caracterización que se utilizaron para conocer sus propiedades estructurales, morfológicas, químicas, ópticas y eléctricas. Posteriormente se dan a conocer los detalles relacionados a la simulación virtual efectuada por el software SCAPS incluyendo la estructura de la celda y la función que cumple cada capa del dispositivo fotovoltaico.

### **2.1.- Obtención de las películas delgadas de SnS:Cu por la técnica RPU**

Para conocer las propiedades que la capa absorbidora aporta a la estructura de la celda solar que se propone, se prepararon películas delgadas de SnS:Cu utilizando la técnica RPU. Los detalles para poner en marcha la técnica, al igual que las condiciones de trabajo que se aplicaron, están descritos a continuación.

#### **2.1.1.- Preparación de la técnica (Limpieza de sustrato, preparación de sustancias precursoras)**

La superficie del sustrato tiene influencia en el material que se quiere depositar. Particularmente, existen estudios que demuestran que cambiar el tipo de sustrato puede inducir en el SnS diferentes propiedades estructurales, morfológicas y ópticas [48]. Para este proyecto, se quiere observar el material en SnS dopado con Cu de manera individual, esto significa que la superficie a depositar tiene que

ser neutra al SnS:Cu y por tal motivo se utilizaron sustratos de vidrio [48]. Siendo específicos, los sustratos utilizados son marca Corning, con dimensiones de 75 mm x 25 mm y espesor de 1 mm.

Para un depósito óptimo, los sustratos tienen que mostrar carencia de contaminantes en sus superficies. La gran mayoría de los materiales depositados en sustratos (independientemente de la técnica de obtención) requieren de un proceso de limpieza para evitar la formación de partículas indeseables. Existen una variedad de opciones para la limpieza de sustratos de distintos materiales, que bien pueden ser; limpieza por medio de láser, por agua presurizada o atomizada e incluso existen métodos que utilizan aire seco para la limpieza de superficies [49]. En este proyecto, se optó por la limpieza de sustratos por medio de métodos químicos utilizando un baño ultrasónico. Este equipo utiliza ondas ultrasónicas en el agua donde los sustratos son sostenidos por una bandeja. La constante vibración en los sustratos hace que una gran parte de los contaminantes se desprendan del vidrio [49]. El baño ultrasónico utilizado fue una tina de ultrasonido marca Cole-Parmer modelo 8891.

Los pasos que describen el proceso de limpieza se enlistan a continuación:

1. Se colocan los sustratos en un recipiente de vidrio, generalmente se usa un vaso de precipitado.
2. Se coloca agua jabonosa en el recipiente hasta cubrir por completo los sustratos. Esto tiene por objetivo eliminar la grasa que tenga la superficie del sustrato. El agua debe ser desionizada y el jabón debe ser de laboratorio para una limpieza óptima.
3. Se coloca el recipiente dentro de la tina del baño ultrasónico (ver figura 2.1) por 10 minutos. La tina debe contener agua para que mediante la aplicación de frecuencia ultrasónica se puedan desprender los contaminantes de los sustratos.
4. Se realiza un enjuague del recipiente con agua desionizada sin retirar los sustratos del recipiente. Repetir el paso 4 dos veces más antes de

continuar, esto con el propósito de mitigar lo más posible los residuos jabonosos en el recipiente.

5. Se colocan los sustratos en un nuevo recipiente de vidrio para evitar la mayor cantidad de residuo jabonoso. El recipiente debe tener únicamente agua desionizada y debe ser sometido a otros 10 minutos en el baño ultrasónico.
6. Se realiza otro enjuague del recipiente con agua desionizada sin retirar los sustratos.
7. Se desecha el agua desionizada que posea el recipiente y es reemplazada con metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), este químico permitirá disolver y extraer posibles contaminantes en el sustrato. Luego, el recipiente vuelve a someterse a baño ultrasónico por 1 minuto.
8. Se desecha el metanol del recipiente y se reemplaza con acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), esto asegura la eliminación de grasas y otras partículas en el vidrio. Luego, el recipiente vuelve a someterse a baño ultrasónico por 1 minuto.
9. Por último, se desecha la acetona para reemplazarse por metanol nuevamente. Se recomienda tapar el recipiente para limitar lo más posible la entrada de contaminantes dentro del recipiente durante el proceso.

En la figura 2.1, se muestra una imagen del recipiente sumergido en la tina de baño ultrasónico utilizada para la limpieza de sustratos.



Figura 2.1. Limpieza de sustratos mediante el baño ultrasónico.

Luego de la limpieza de sustratos debe de contemplarse la preparación de la solución precursora antes de poner en marcha la técnica RPU. La solución precursora es la encargada de proporcionar la base del material al igual que los reactivos que se requieran para formar las películas delgadas deseadas. Dicho de otra manera, para depositar SnS:Cu en forma de película delgada, se requiere de una solución que aporte el estaño (Sn), el azufre (S) y el agente dopante cobre (Cu).

Dependiendo de la molaridad  $M$  a la que se esté preparando la solución precursora, diferentes fases del SnS pueden formarse. Por ejemplo, utilizar una molaridad de 2 a 1 para la solución de azufre podría terminar en el depósito de la fase secundaria  $\text{SnS}_2$  [50]. De la misma manera, la fase  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  podría formarse con soluciones precursoras cuyos índices de molaridad posean las proporciones correctas [51]. Para el presente proyecto al igual que otras investigaciones [13,14,42], se pretende utilizar soluciones precursoras preparadas a una molaridad de 0.1 mol/L. La ecuación 2.1, muestra la fórmula para calcular la  $M$ :

$$M = \frac{n}{v} \quad (2.1)$$

Donde  $n$  representa el número de moles, siendo el mol la cantidad de sustancia en una solución y  $v$  es el volumen medido en litros.

Para la solución precursora que aporta el estaño se utilizó dicloruro de estaño dihidratado ( $\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ ), este es de la marca Sigma Aldrich y se encuentra en forma de polvo con un índice de pureza de 98%. Como el material es en polvo, con frecuencia se utiliza una solución acuosa que contenga el elemento a depositar, por tal motivo se decidió manejar agua desionizada como solvente. Para obtener 0.1 de molaridad en la solución precursora, se tienen que definir los demás factores de la ecuación 2.1. Se planea tener soluciones precursoras preparadas a un volumen  $v$  de 20 ml. Por lo tanto y despejando  $n$  de la ecuación 2.1, se requieren de 0.002 mol para que una solución de 20 ml tenga 0.1 M. Si se toma en cuenta que el precursor  $\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$  tiene una masa molar de 225.65 g/mol se puede calcular la cantidad necesaria para obtener una solución de 0.1 M al multiplicar  $n$  por la masa molar del precursor ( $225.65 \text{ g/mol} * 0.002 \text{ mol}$ ) resultando en 451.3 mg de masa. No obstante, dicha cantidad de masa (451.3 mg) es considerando un índice de pureza de 100% del material precursor, caso que no es el propuesto. Haciendo este ajuste en los cálculos, para un índice de pureza de 98% se requieren de 460.5 mg ( $451.3 \text{ mg}/0.98$ ) de material precursor.

Dicha cantidad fue medida con la ayuda de una báscula Mettler Toledo marca *NewClassic* modelo MS304S como instrumento de medición. La cantidad de 460.5 mg de  $\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$  fue entonces colocado en 20 ml de agua desionizada obteniendo una solución precursora heterogénea. Esto se refiere a que, llegado a este punto, se puede notar el soluto del solvente, y en dicha forma no se puede utilizar para un depósito óptimo ya que la atomización resulta complicada de realizar. Para lograr una mezcla homogénea de la solución precursora, se utilizó un equipo agitador de plato caliente (*stirring hot plate*) marca Corning modelo PC 420D cuyo propósito es la completa disolución del soluto en el solvente. Un agitador magnético es colocado en la solución precursora y dicha solución precursora (colocada en un recipiente) es a su vez colocada en el agitador de

plato caliente. Se ajustó en el equipo una temperatura 65° C y a una velocidad de 340 RPM durante 20 minutos. Para evitar contaminantes el vaso debe estar tapado, normalmente se usan películas de plástico. Para ayudar a la disolución, generalmente se usa ácido clorhídrico (HCl) en el proceso, esto asegura que la solución tenga una composición y apariencia menos lechosa.

Para la solución precursora que aporta el azufre se utilizó N-N' Dimethylthiourea" ( $C_3H_8N_2S$ ). Dicho compuesto es de la marca Sigma Aldrich, tiene un índice de pureza del 99% y se encuentra en forma de polvo al igual que el material precursor de estaño. Ya que se encuentra en forma de polvo, se debe de utilizar un solvente líquido que pueda dar como resultado la solución precursora, en este caso se utilizó metanol. Siguiendo los mismos pasos que la solución precursora de estaño, debe de considerarse la masa molar de  $C_3H_8N_2S$  la cual es 104.18 g/mol. Por lo tanto (y siguiendo el mismo esquema que el material anterior), usar una masa de 208.3 mg de  $C_3H_8N_2S$  en un volumen de 20 ml se obtiene una molaridad de 0.1. Haciendo el ajuste del cálculo tomando en cuenta la pureza del material, se obtiene como resultado 210.4 mg. Después, esta cantidad de precursor es colocado en metanol, siendo este un buen solvente para el soluto [13,14,42]. Dentro de la solución, es colocado un agitador magnético y se configura el agitador de plato caliente a 300 RPM por media hora. A diferencia de la solución de estaño, esta solución es más fácil de conseguir una mezcla homogénea por lo que el uso de temperatura y ácido no son necesarios.

La solución precursora de cobre fue preparada usando el material dicloruro de cobre di hidratado ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ). Como puede observarse, este material es muy similar al usado para fabricar la solución precursora de estaño. Esto es conveniente debido a que se pretende añadir el cobre en los espacios destinados para el estaño, generando así el proceso de dopado en el material. Que los materiales precursores tengan una fórmula semejante propicia un mejor dopado debido a la favorable estequiometría [52]. Como en los materiales precursores pasados, el  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  se encuentra también en forma de polvo, eso significa que se requiere el uso de un solvente apropiado. En este caso y para mantener la

mejor semejanza con la solución precursora de estaño, el agua desionizada es utilizada. La masa molar del  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  es de 170.48 g/mol, esta es de la marca Sigma Aldrich y posee una pureza del 99.5%. Al realizar los cálculos correspondientes (tomando en cuenta el ajuste por la pureza del material), se obtiene que colocar 343 mg a un volumen de 20 ml resulta en una molaridad de 0.1 para la solución. El material precursor es colocado en agua desionizada, el agitador magnético es colocado a su vez en la solución y con el agitador de plato caliente, la solución es diluida hasta obtener una mezcla homogénea. A diferencia de la solución de estaño, el ácido clorhídrico no es requerido. En la figura 2.2, se muestra una imagen con las soluciones precursoras preparadas.

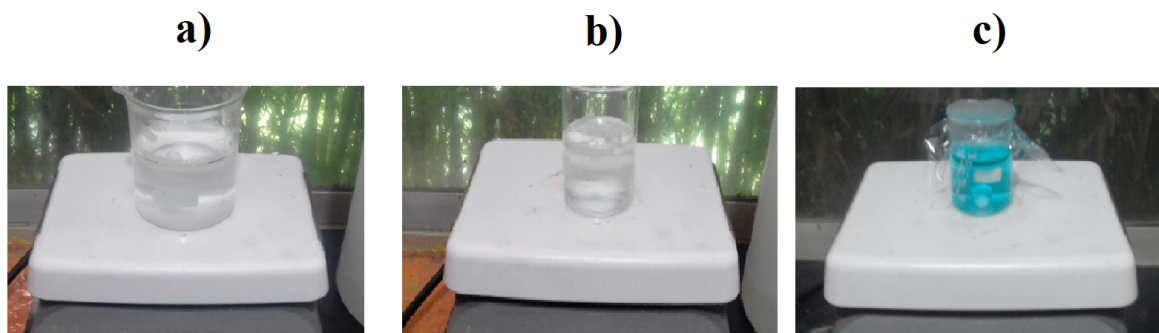


Figura 2.2. Soluciones precursoras de estaño (a), azufre (b) y cobre (c).

### **2.1.2.- Condiciones de depósito para la obtención de las películas delgadas de SnS:Cu**

Una vez obtenidas las soluciones precursoras, estas definen el grado de dopaje que tengan las películas delgadas dependiendo de la cantidad porcentual que sea depositada en el nebulizador ultrasónico. Para llevar un control, se ha declarado una variable “y” la cual definirá el porcentaje de dopado. Dicha variable es la razón



de la cantidad de solución precursora de cobre sobre la solución precursora de estaño que se use en el depósito ( $y = [\text{Cu}]/[\text{Sn}]$ ).

Como se desea comparar el efecto del cobre en las películas delgadas de SnS, se debe de proponer una muestra piloto, por lo que uno de los valores que toma la variable  $y$  es de 0%, visto de otra manera, una película delgada de SnS:Cu sin dopar ( $y = [\text{Cu}]/[\text{Sn}] = 0\%$ ). Es decir, para esta muestra en específico no se utilizará la solución precursora de Cu. Además de este valor (0%), se decidió fijar los porcentajes de  $y$  a 2%, 5% y 10%. Un factor para tomar en cuenta es que utilizar un porcentaje de dopado muy alto podría cambiar la estructura del SnS a un compuesto ternario en lugar de un dopaje objetivo.

Una vez definido el porcentaje de dopado  $y$ , la técnica RPU se realiza proponiendo las condiciones de depósito. El control del flujo de gas portador es un factor relevante para el buen desarrollo y depósito de las películas delgadas. Este es el responsable de la velocidad que lleve la solución atomizada y de cómo impacta en la superficie del sustrato. En el sistema RPU utilizado, el flujo del gas portador es controlado por medidores de flujo o rotámetros (Cole Parmer, modelo de tubo 034-39) los cuales se configuraron para tener un flujo de depósito de 1 litro por minuto. El elemento Nitrógeno fue utilizado como gas portador por sus propiedades inertes con el SnS, además esto asegura que la formación de óxidos en la película sea nula.

La temperatura es otro de los factores determinantes para la técnica RPU, ya que su magnitud está relacionada directamente con la pirólisis. Por tal motivo, se debe realizar un seguimiento para poder llevar un control de la temperatura en el reactor que a su vez afecta la temperatura del sustrato. Para llevar un control en la intensidad de la temperatura, el sistema de RPU utilizado cuenta con un termopar tipo  $k$  el cual funge como sensor de temperatura. Además, un controlador de temperatura (*Omega Engineering*, modelo CN 310) funge como módulo de control. Se ha comprobado que a diferentes temperaturas pueden depositarse distintas fases secundarias del SnS. A través de la experimentación y la revisión de la literatura [42], se determinó que la temperatura de depósito a 370° C, es la óptima

para la obtención de películas delgadas de SnS:Cu. En la figura 2.3, se presenta un diagrama del sistema en el cual se utilizó la técnica.

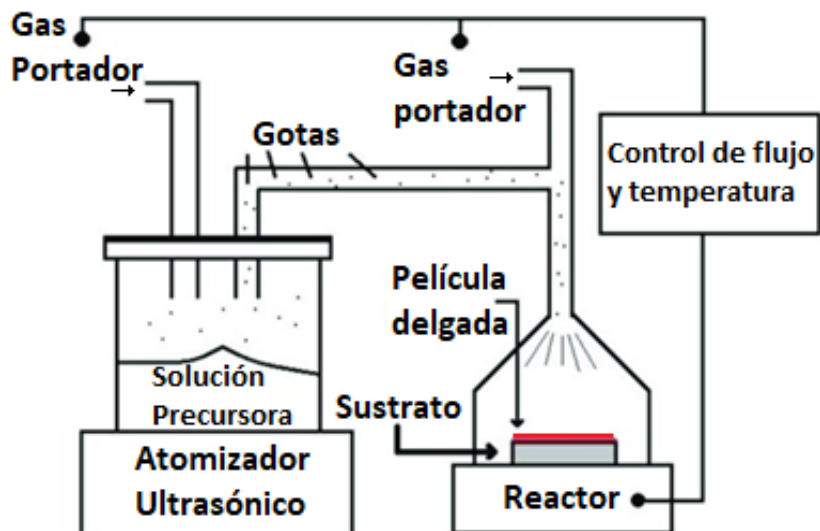


Figura 2.3. Diagrama del sistema para la aplicación de la técnica RPU.

Utilizando la técnica RPU con las condiciones de trabajo mencionadas, se lograron obtener películas delgadas de SnS:Cu a diferentes porcentajes de dopado ( $y = 0, 2.5, 5$  y  $10\%$ ), siendo estas películas la referencia a tomar en cuenta para la simulación de una capa absorbidora usando el programa SCAPS. En la figura 2.4, se presenta una imagen de las muestras obtenidas, las cuales son guardadas en 4 cajas petri y, de izquierda a derecha, representan las muestras dopadas a  $y = 10, 5, 2, 5$  y  $0\%$  en ese orden.



Figura 2.4. Muestras de las películas delgadas de SnS:Cu a diferentes valores de  $y$ .

## **2.2.- Técnicas de caracterización de las películas delgadas de SnS:Cu**

La caracterización de un material permite el estudio profundo del mismo, a través de diversas técnicas es como puede analizarse a detalle las propiedades esenciales que componen (en este caso) las películas delgadas. El contenido de este punto abarca una breve explicación a las diversas técnicas (y sus instrumentos de aplicación) utilizadas en este proyecto para obtener el espesor al igual que las propiedades estructurales, morfológicas, químicas, ópticas y eléctricas de las películas delgadas de SnS:Cu.

### **2.2.1.- Perfilometría**

El espesor en las películas delgadas tiene un factor importante en la influencia de sus propiedades. Por mencionar un ejemplo y tomando en cuenta las ecuaciones 1.9 y 1.10, dependiendo de la longitud del material (espesor para las películas delgadas) el coeficiente de absorción, así como la transmitancia pueden verse

afectadas. Incluso en celdas solares, modificar el espesor de las capas componentes en el dispositivo fotovoltaico puede resultar en un cambio para la curva I-V de dicho dispositivo [53]. En cuanto a simulación se refiere, se ha demostrado que aumentar el espesor para la capa absorbente puede influir directamente en una mejor eficiencia de una celda solar [42,54]. Es por tales motivos que la medición del espesor es relevante para la evaluación en películas delgadas y por consiguiente en celdas solares. El espesor de las películas delgadas consta de unas cuantas micras o incluso pueden llegar a medir decenas de nanómetros. Considerando esto, se debe de aplicar un instrumento con suficiente sensibilidad para que pueda llegar a medir con precisión el pequeño espesor.

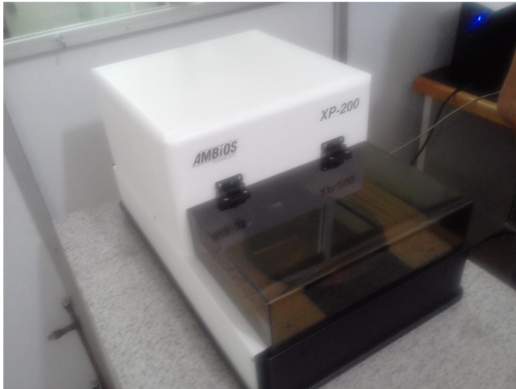
La perfilometría mecánica como técnica de caracterización se ha utilizado ampliamente, ya que es una técnica simple y fácil de implementar. Esta técnica se basa en el uso del perfilómetro como instrumento de medición el cual se rige por el contacto de superficies a través de una punta delgada que realiza un barrido lineal en la muestra. Con la ayuda de un controlador, se utiliza un desplazamiento vertical en un escalón propuesto de la película delgada. Este escalón suele ser un área en el sustrato cuya película delgada ha sido removida o simplemente no se decidió depositar la película delgada en dicha área. A medida que la punta delgada detecta el escalón como punto de referencia, empieza a realizar un barrido en el que por simple cambio de posición puede calcular la altura que corresponde al espesor de la película. Así mismo, la punta detecta el relieve de la superficie incluyendo si hay picos o valles en la formación de la película delgada. La punta delgada debe ser lo suficientemente sensible para detectar cambios de altura y debe de aplicarse la fuerza correcta, ya que aplicar una fuerza pequeña en la punta podría causar sesgo de información por caídas de espesores y una fuerza excesiva podría causar daños en las películas delgadas mediante rayaduras. En la figura 2.5, se muestra un diagrama de la técnica.



Figura 2.5. Perfilometría mecánica para la medición de espesores.

Los espesores de las películas delgadas de SnS:Cu a diferentes valores de  $y$  fueron medidos con un perfilómetro AMBIOS *Technology* XP-200 (Ambios Technology Inc., Santa Cruz, CA, EE. UU.). Las muestras se colocaban en la base de medición del perfilómetro para que la punta delgada pudiera hacer contacto con la superficie de la película. Los espesores de las películas de SnS:Cu son mostrados y discutidos en la sección de resultados más adelante. En la figura 2.6, se muestra una imagen del equipo utilizado.

**a)**



**b)**

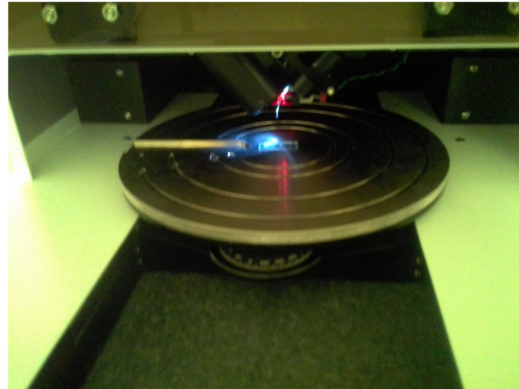


Figura 2.6. Vista exterior del Perfilómetro AMBIO *Technology* XP-200 (a) y muestra colocada en la base de medición del perfilómetro (b).

## **2.2.2.- XRD Y espectroscopía Raman**

Para conocer las propiedades estructurales de las películas delgadas de SnS:Cu se utilizaron dos técnicas en particular. La primera consiste en aplicar la técnica de difracción de rayos X. La segunda es la espectroscopía Raman. Ambas técnicas son explicadas al igual que se mencionan los equipos utilizados para la caracterización llevada a cabo para las películas delgadas.

### **2.2.2.1.- Difracción de rayos X, XRD**

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente conocida para obtener información respecto a la estructura de materiales cristalinos. La difracción ocurre cuando se propicia la incidencia de radiación electromagnética con la longitud de onda del orden de la separación atómica de un material cristalino. Es decir, para difractar materiales cristalinos, la longitud de onda incidente debe tener un valor aproximado a  $10^{-10}$  m, que es lo equivalente a 1 Armstrong (Å). La interacción entre los rayos X y el material a

estudiar genera ondas reflejadas, transmitidas y absorbidas en el material. La radiación reflejada es eliminada debido a la interferencia destructiva en el material, otra parte choca con los átomos y estos se reflejan con el mismo ángulo de incidencia, mostrando una interferencia constructiva, por lo que la intensidad de la reflexión aumenta por resonancia entre las frecuencias involucradas. Esta interferencia constructiva es explicada mediante la Ley de Bragg en la ecuación 2.2:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.2)$$

Donde la  $n$  representa el orden de la reflexión,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz difractado,  $d_{hkl}$  es el espacio entre los planos llamado distancia interplanar y  $\theta$  es la mitad del ángulo entre el haz difractado y el incidente. La figura 2.7, muestra un diagrama de la ley de Bragg.

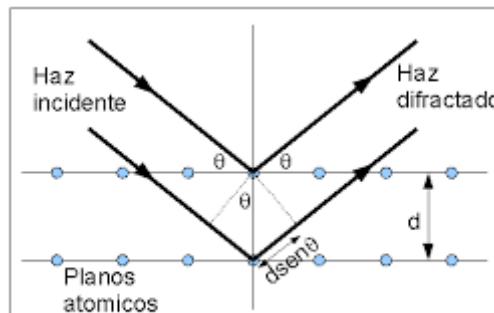


Figura 2.7. Difracción de rayos X.

Por tanto, cuando inciden rayos X con una longitud de onda conocida y del orden de las distancias interatómicas del material, se puede ver un difractograma claro, que nos da información sobre la distancia interplanar utilizando la misma ecuación 2.2, y tomando en cuenta el tipo de sistema cristalino del material. A modo de

ejemplo, en la figura 2.8, se presenta un difractograma perteneciente al sulfuro de estaño dopado con cobre (SnS:Cu) a diferentes porcentajes de impurificación, siendo este, el material de interés en este escrito.

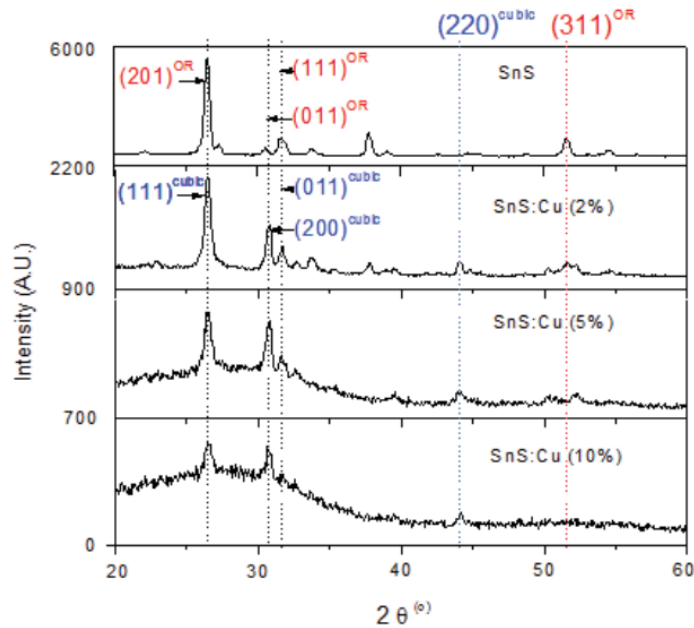


Figura 2.8. Difractogramas de las películas delgadas de SnS:Cu [13].

Como puede notarse de la figura 2.8, el XRD puede determinar qué tipo de sistema cristalino posee el material en base a los picos de difracción sobresalientes del difractograma, el cual se compara con una base de información que comparte patrones con el difractograma para identificar el material. Estas son llamadas cartas cristalográficas y para la figura 2.8, corresponden a la # 01-071-3681 para los índices de Miller marcados con rojo y # 01-077-3356 para los índices marcados con azul [84]. Ambas cartas identifican el material como SnS, sin embargo, la primera corresponde a un SnS con estructura cristalina



ortorrómbica mientras que el segundo sugiere que el SnS se ha formado con estructura cristalina cúbica. Que la técnica permita identificar y catalogar todo tipo de materiales siempre y cuando se presenten en forma de polvos, películas delgadas o materiales cristalinos hace de esta técnica una de las más utilizadas en el campo de caracterización de materiales.

La técnica se llevó a cabo utilizando un difractómetro Rigaku Ultima IV (radiación monocromática Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.15406$  nm, Rigaku Co., Tokio, Japón) donde el rango de ángulo  $2\theta$  se varió de  $20^\circ$  a  $60^\circ$  en pasos de  $0.06^\circ$ . Los difractogramas resultantes son mostrados y analizados en la sección de resultados de esta tesis.

### **2.2.2.2.- Espectroscopía Raman**

Al igual que la técnica XRD, la espectroscopía Raman se basa en la incidencia de radiación electromagnética, sin embargo, la intensidad energética de la luz incidente tiene varios órdenes de diferencia, ya que la longitud de onda aplicada en la espectrometría Raman corresponda a la región cercana al infrarrojo y ultravioleta (300-700 nm) [55]. Esta técnica se basa en el efecto Raman, el cual es un proceso fundamental que intercambia energía entre la luz y la materia. Cuando la luz incide sobre la muestra, esta puede ser dispersada o absorbida. La mayor parte de la luz dispersada tendrá la misma frecuencia que la luz incidente, sin embargo, una pequeña fracción de la luz incidente puede entrar en la configuración estructural del material causando una vibración atómica. Dado que la energía de la luz es proporcional a la frecuencia, por conservación de la energía, el cambio de frecuencia de esta dispersión de luz debe ser igual a la frecuencia vibratoria de las moléculas que se dispersan. Desde un punto de vista energético, el proceso de dispersión Raman puede verse como la transición de una molécula de su estado fundamental a un estado vibratorio excitado, acompañada de la absorción simultánea de un fotón incidente y la emisión de un fotón dispersado por el mismo efecto Raman.

La luz dispersada por el efecto Raman puede cuantificarse con un espectrómetro donde la intensidad que mida se muestra en función de su cambio de frecuencia. Si se considera que cada material tiene una frecuencia donde sus moléculas

vibran (ver figura 2.9), entonces la espectroscopía resultante consistiría en una serie de picos o 'bandas', cada uno desplazado por una de las frecuencias vibratorias características de esa vibración atómica. La figura 2.9, muestra este proceso.

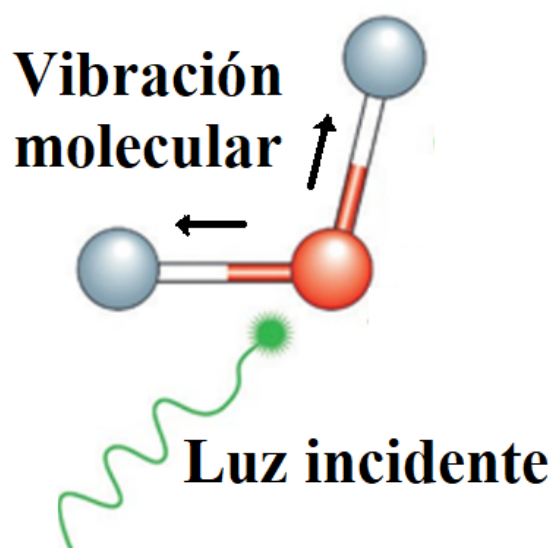


Figura 2.9. Vibración de la molécula por luz incidente.

Dependiendo de la molécula y su luz incidente, las vibraciones moleculares pueden variar, pero estas pueden clasificarse en específicas formas que tomen sus enlaces llamadas modos de vibración. Por ejemplo, en la molécula del óxido de carbono (CO), al tener solo un enlace entre sus átomos, tiene 1 sola forma de vibración, la cual consiste en la tensión y flexión del único enlace que compone la molécula diatómica. Para moléculas más complejas, además de la tensión y flexión de sus enlaces, también existen modos de vibración relacionados con las torsiones de sus enlaces, resultando en variaciones que pueden clasificarse como

simétricas o asimétricas. La figura 2.10, muestra una imagen de los modos de vibración utilizando de ejemplo una molécula tetraédrica.

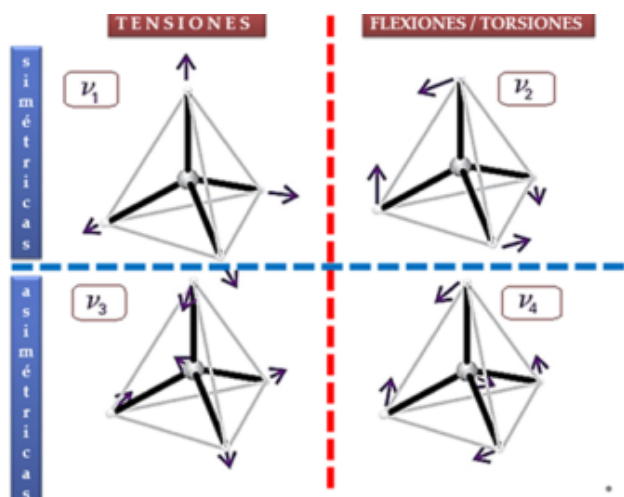


Figura 2.10. Modos de vibración en una molécula tetraédrica.

Al momento de que la luz incida, los fotones con energías mayores a la diferencia de energías entre los estados fundamentales de vibración de las moléculas, llevan transitoriamente a un nivel superior no permitido, el cual abandona rápidamente para regresar al nivel fundamental. Simultáneamente se emite un fotón cuya longitud de onda dependerá del salto energético realizado por la molécula.

El espectro de Raman es un gráfico de la intensidad del fotón contra su cambio de frecuencia. Los cambios de frecuencia Raman se expresan generalmente en números de onda y son medidos en  $\text{cm}^{-1}$ , una unidad que equivale a 30 GHz y es conveniente para relacionar el cambio en la energía vibratoria de la molécula dispersante con el cambio en la frecuencia de la luz dispersada [55]. Dicho de otra

manera, la estructura atómica y la composición de un material se codifican como un conjunto de cambios de frecuencia en la luz dispersada por Raman. Por lo tanto, el espectro Raman puede proporcionar una "huella digital", una "firma" de una sustancia o material a partir de la cual se puede determinar la composición atómica.

Las principales ventajas de la técnica es que no es destructiva, es decir, no se necesita contacto ni preparación de la muestra, además la técnica es eficiente para estudiar tanto las fases cristalinas como las amorfas de un material abriendo una gama de posibilidades, esta tiene una resolución espacial óptima en la espectroscopia Raman, además el proceso Raman es altamente eficiente en la detección de materiales colorantes y pigmentos [56].

En este proyecto, se realizó la espectroscopia Raman con un sistema HORIBA Jobin Yvan (HORIBAScientific, Kyoto, Japón) con un láser de Helio-Neón (He-Ne,  $\lambda = 632 \text{ nm}$ ). El espectro Raman obtenido es mostrado y analizado más adelante.

### **2.2.3.- Microscopía electrónica de barrido**

Morfológicamente hablando, dependiendo del depósito de películas delgadas, diferentes aspectos podrían apreciarse como lo es la posición de granos cristalográficos y su agrupación. La superficie de las películas puede estudiarse utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés).

El SEM puede generar una imagen ampliada y de buena calidad de la superficie de la película, esto mediante la incidencia de electrones a la muestra. El SEM es una técnica que permite la observación y caracterización superficial de la mayoría de los sólidos ya que puede ser aplicado a muestras orgánicas o inorgánicas. Tiene una gran profundidad de campo, lo que permite que gran parte de la superficie del área esté enfocada a la vez [57,58]. El instrumento de aplicación de la técnica consiste en un microscopio electrónico de barrido, este debe contar con varios detectores capaces de percibir las interacciones del electrón con la materia, algunos de ellos son: el detector de electrones secundarios para obtener

imágenes de alta resolución SEI (*Secondary Electron Image*), un detector de electrones retro dispersados que permite obtener imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (*Backscattered Electron Image*), y un detector de energía dispersiva EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*). siendo este último un instrumento que permite conocer las componentes químicas de un material y que es utilizado en la presente tesis. Estos detectores son equipos muy útiles con diferentes aplicaciones aparte del estudio de películas delgadas ya que pueden usarse para el campo de la industria petroquímica, la metalurgia y hasta la medicina forense [57,58].

Las micrografías resultantes del SEM fueron obtenidas por un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, estas son mostradas y analizadas en el capítulo de resultados. La figura 2.11, muestra una imagen del microscopio electrónico utilizado.



Figura 2.11. Microscopio electrónico de Barrido.

#### **2.2.4.- Espectroscopía de dispersión de energía**

Otra técnica capaz de conocer los componentes atómicos de una película es la espectroscopía de dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés). El uso de esta técnica permite confirmar la presencia de azufre, estaño y cobre en las películas delgadas propuestas. Una principal diferencia en comparación a la técnica XRD es que la técnica EDS permite identificar un porcentaje atómico, incluso en cantidades pequeñas, lo que resulta muy práctico para materiales que poseen un dopado a analizar. Esto significa que se puede conocer un valor preciso de cantidad de especies atómicas depositadas en las películas y evaluar si los porcentajes de dopado corresponden al valor de  $y$  ( $[\text{Cu}]/[\text{Sn}]=\%$ ) propuesto.

La técnica EDS permite cuantificar la cantidad atómica en un material, detectando elementos con una presencia de hasta 0,1 por ciento atómico [58]. Al igual que la técnica SEM, la técnica EDS requiere de un microscopio electrónico de barrido el cual se centra en el reconocimiento de emisiones (en el rango de los rayos X) resultantes de los elementos. La interacción de un haz de electrones con una muestra genera una serie de tipos de radiación útiles para el análisis. La técnica empieza con la expulsión electrónica de los elementos en la muestra a caracterizar, generando así un hueco en las órbitas orbitales de donde se haya realizado la expulsión del electrón. Desde este estado excitado, un electrón de la capa superior cae en la vacante generada provocando así un haz cuya energía es igual a la diferencia de los orbitales electrónicos. Los rayos X se generan en la mayor parte del volumen de interacción del haz de electrones con la muestra. Si bien se puede generar este estado de excitación con el uso de diferentes fuentes de radiación, es preferible usar un haz de electrones en el análisis de fallas debido al tamaño más pequeño del punto del haz resultando en una mejor resolución espacial resultante para la radiografía [59]. La radiografía es el resultado de la interacción del haz primario de electrones con el núcleo de los átomos de la muestra a caracterizar.

La técnica en comparación con la técnica SEM y XRD tiene algunas ventajas y utilidades a considerar [59]. Una de ellas puede ser que se utiliza como accesorio

del equipo utilizado para realizar SEM. El análisis se realiza relativamente rápido (en cuestión de minutos). Los espectros se interpretan fácilmente. La resolución espacial para el análisis de la muestra es considerada buena. Sin embargo, una de las principales desventajas es que la sensibilidad está limitada a concentraciones del orden del 0.1 % en el volumen muestreado. Otra desventaja es que el volumen muestreado es relativamente grande en comparación con el grosor de las películas delgadas de semiconductores y las partículas subatómicas profundas [59].

Para este trabajo se utilizó un XFlash Detector 610 M (Bruker Co., Billerica, MA, USA) para obtener las propiedades químicas de las películas delgadas de SnS:Cu. Cabe mencionar que el detector XFlash utilizado es un mecanismo integrado en el microscopio electrónico de barrido mostrado en la figura 2.11. El resultado de las radiografías es resumido y presentado en el capítulo de resultados.

### **2.2.5.- Técnica de espectrofotometría UV-Vis**

Uno de los factores más significativos de un material para aplicaciones fotovoltaicas son sus propiedades ópticas, el cómo interactúa el material con la luz es primordial para conocer la absorción de fotones incidentes. Una de las técnicas que permite evaluar y caracterizar las propiedades ópticas de un semiconductor es la espectrofotometría UV-Vis.

Por principio, un espectrofotómetro es un equipo capaz de realizar una incidencia de radiación con longitud de onda e intensidad conocidas a una determinada muestra. El espectrofotómetro realiza la incidencia de luz monocromática, haciendo un barrido de longitudes de onda en el rango de luz visible (400-700 nm) y ultravioleta (<400nm), de ahí el nombre de la técnica UV-Vis. Dependiendo del equipo, una matriz de detectores capaces de determinar qué tanta luz se reflejó o se transmitió de la muestra, ayuda a determinar la cantidad de absorción de luz por el material. Para ejemplificar, la figura 2.12, muestra un esquema de la técnica

donde el sensor detecta la intensidad de luz transmitida por la muestra para una longitud de onda específica.

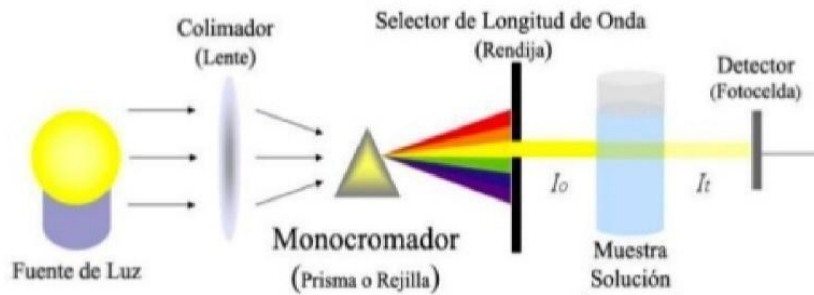


Figura 2.12. Diagrama de la técnica espectrofotometría UV-Vis.

En la figura 2.12, el valor de la luz  $I_T$  puede ser definida por la ecuación 2.3, la cual considera o supone una reflectancia nula y podría considerarse una variación de la ecuación 1.10, donde  $I_0$  representa la luz incidente:

$$I_T = I_0 e^{-ad} \quad (2.3)$$

Cabe mencionar que si la muestra es demasiado gruesa ( $d$ ) la atenuación será mucho más significativa y no se podrá apreciar un porcentaje de transmisión óptimo del material.

En algunos casos suele ocurrir que la transmisión regular que alcanza a leer el detector UV-Vis se pierda, resultando en la lectura de transmisiones difusas en la muestra. Si llega a ocurrir esto se genera un sesgo de información de lo que realmente transmite el material. Para evitarlo, algunos espectrofotómetros cuentan con una esfera de integración la cual tiene como propósito llevar un mejor control de la radiación que se le aplica a la muestra tomando en cuenta la radiación difusa



que pueda surgir. Para llevar a cabo esto, la luz incidente atraviesa la muestra, sin embargo, la transmitancia (regular o difusa) es introducida en el interior de la esfera de integración. La esfera tiene la característica de que sus paredes internas son de un material altamente reflejante, esto para evitar la pérdida de la radiación incidente original. Luego, en el centro y final de la esfera, se colocaron una serie de detectores para lograr medir de manera óptima la radiación que permitió transmitir la muestra. La figura 2.13, muestra un diagrama del funcionamiento de la esfera de integración.

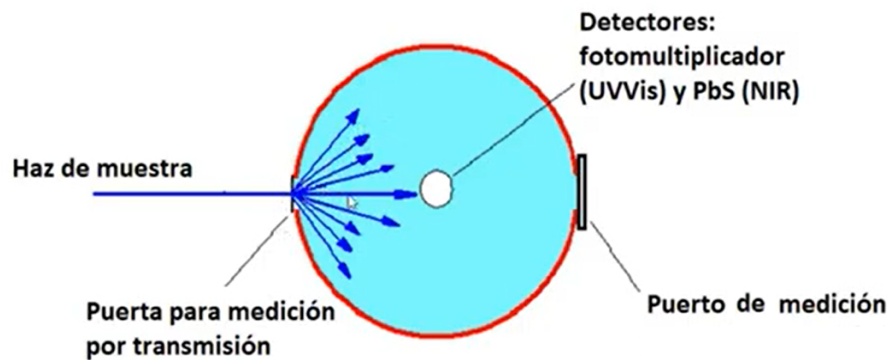


Figura 2.13. Diagrama del funcionamiento de una esfera integradora en un espectrofotómetro.

Que la técnica logre cuantificar los porcentajes a los cuales una muestra refleja, absorbe y transmite luz a determinadas longitudes de onda permite al usuario proponer materiales óptimos para el uso óptico de los mismos. Las propiedades ópticas de un material son extremadamente significativas si dicho material quiere utilizarse como capa absorbente dentro de un dispositivo fotovoltaico. Estas

características determinan cómo interactúa el semiconductor con la luz recibida y por ende si puede ser capaz de realizar una absorción de fotones óptima.

En esta tesis se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis JASCO V-670 (JASCO International Co., Tokio, Japón) para determinar los porcentajes de transmitancia y reflectancia de las muestras de SnS:Cu. Las muestras son colocadas dentro del espectrofotómetro para la aplicación de la técnica. Las espectrofotometrías resultantes son discutidas y analizadas en la sección de resultados. En la figura 2.14, se muestra una imagen del espectrofotómetro y una de las muestras medidas.

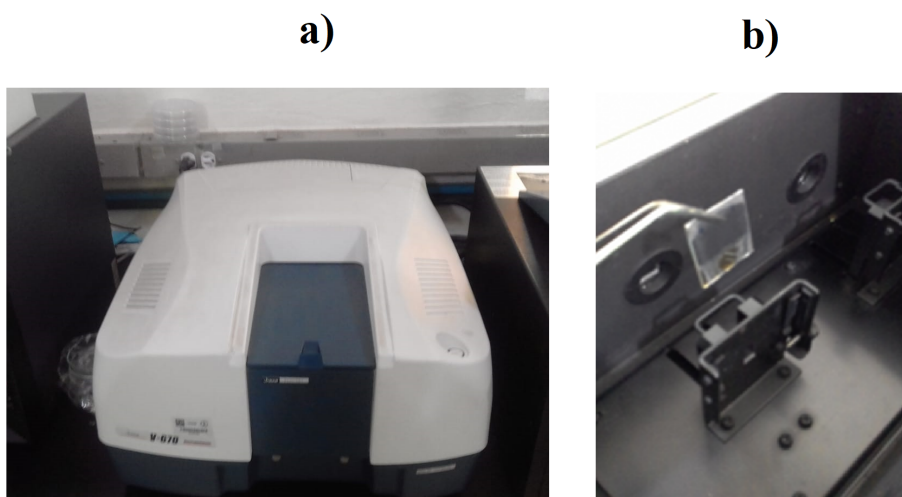


Figura 2.14. Vista exterior del espectrofotómetro JASCO (a) y colocación de sustrato dentro del mismo dispositivo (b).

### 2.2.6.- Técnica Hall-Van der Pauw

Así como un material absorbente requiere de propiedades ópticas óptimas, también requiere de propiedades eléctricas específicas. Por mencionar un ejemplo, un material fotovoltaico debe de tener la suficiente conductividad para realizar el transporte de cargas eléctricas generadas por la absorción de fotones. Las películas delgadas de SnS:Cu fueron sometidas a la técnica de Hall-Van der Pauw para conocer sus propiedades eléctricas. La técnica en sí consiste en la aplicación del efecto hall y el efecto van der Pauw.

El efecto hall debe de considerar la ley de Lorentz para llevarse a cabo, dicha ley supone una fuerza  $F$  que experimenta una carga  $q$  con una velocidad  $v$  y sometido a un campo magnético  $B$ :

$$F = q v \times B \quad (2.3)$$

Si se aplica un campo eléctrico  $E$  a un material, este sufrirá un movimiento de cargas en función de la dirección  $E$  formando así una velocidad para las cargas positivas y negativas. Si a su vez, el material es sometido a un campo magnético  $B$ , significa que las cargas sufren una fuerza de desviación en dirección de  $F$  de acuerdo con la ecuación 2.3. Esto dará como resultado la separación de cargas positivas y negativas en lados contrarios del material. Que las cargas positivas y negativas sean reubicadas en lados opuestos generará un potencial eléctrico conocido como voltaje de hall ( $VH$ ) en el material y un nuevo campo eléctrico a considerar llamado  $EH$  siendo este perpendicular al campo original  $E$ . Dependiendo si  $VH$  es positivo o negativo se puede conocer la dirección de  $EH$ , de la misma manera, conocer si el voltaje de hall puede revelar cual es el portador mayoritario del material. En la figura 2.15, se puede observar un diagrama de lo descrito para un material rectangular, la cara roja y azul del material representa la agrupación de las cargas positivas y negativas respectivamente.

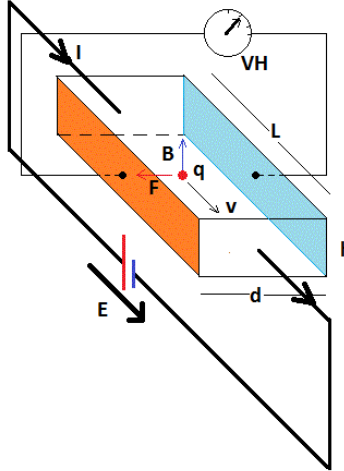


Figura 2.15. Diagrama del efecto hall.

Tomando a consideración la figura 2.15, se le conoce como coeficiente de hall al factor relacionado a la densidad de flujo magnético del imán utilizado, este se encuentra determinado por el grosor del material, al igual que el voltaje Hall y el valor de la corriente que fluye por el mismo [60,61]. La ecuación 2.4, muestra la relación del coeficiente de hall  $RH$ :

$$RH = \frac{VH h}{I B} = - \frac{1}{q n} = \frac{1}{q p} \quad (2.4)$$

Donde  $h$  es la altura del material,  $I$  es la corriente que fluye de este,  $n$  y  $p$  representan la densidad de carga (medida en  $\text{cm}^{-3}$ ) de electrones y huecos respectivamente. Si se aplica la ecuación 1.14, entonces la movilidad de las cargas también puede ser calculada en base a la velocidad que está presente y el campo eléctrico al que esté sometida. Una vez calculada, se puede también conocer la conductividad o resistividad del material aplicando la ecuación 2.5a y 2.5b respectivamente [61].

$$\sigma = \frac{\mu}{RH} \quad (2.5a)$$

$$\rho = \frac{RH}{\mu} \quad (2.5b)$$

Otra forma de obtener la resistividad del material es aplicar la técnica Van der Pauw. La técnica consiste en incidir una corriente en un material en puntos determinados y en base a sensores o puntas eléctricas se realizará una medición de voltaje en otros puntos del material. Luego los puntos de corriente incidente son intercambiados por los puntos de medición de voltaje para generar una resistencia clave en el material para ambas mediciones. La figura 2.16a y 2.16b, muestran un diagrama de los puntos clave y mediciones efectuadas en ambos casos.

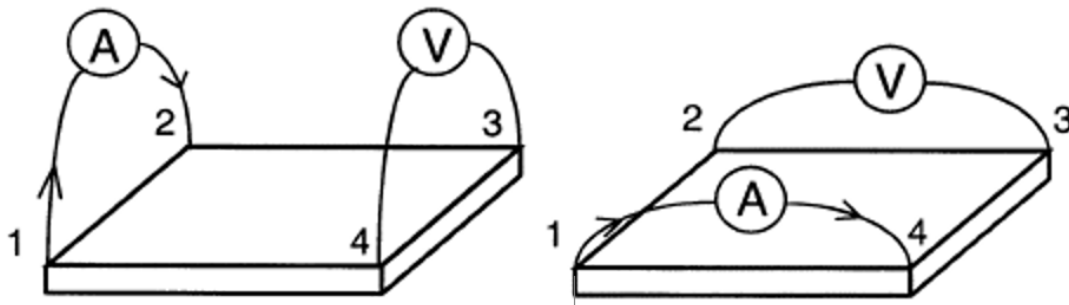


Figura 2.16. Diagrama de la técnica Van der Pauw.

Para la figura 2.16a, la resistencia  $R1$  puede calcularse con la ecuación 2.6a, mientras que la resistencia  $R2$  resultante de la figura 2.16b, puede conocerse con la ecuación 2.6b:

$$R1 = \frac{V_{43}}{I_{12}} \quad (2.6a)$$

$$R2 = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (2.6b)$$

La resistividad de la muestra puede calcularse conociendo el grosor  $h$  y ambas resistencias de la muestra. La ecuación 2.7, muestra esta relación [62]:

$$\rho = \frac{\pi h (R1+R2)(R2/R1)}{2 \ln(2)} \quad (2.7)$$

Ambas técnicas (Hall y Van der Pauw) fueron aplicadas a las películas delgadas de SnS:Cu. Las propiedades eléctricas se obtuvieron mediante la técnica Hall-Van der Pauw utilizando un controlador Hall Van der Pauw (MMR Technology Inc., San Jose, CA, EE. UU.). Las muestras se sometieron a un campo magnético  $B$  de 3600 Gauss y una corriente  $I$  de distintos valores para observar su comportamiento. La resistividad, movilidad, densidad de carga y los portadores mayoritarios de las películas son discutidos en la sección de resultados. La figura 2.17, muestra una imagen de la aplicación de la técnica Hall-Van der Pauw utilizada.

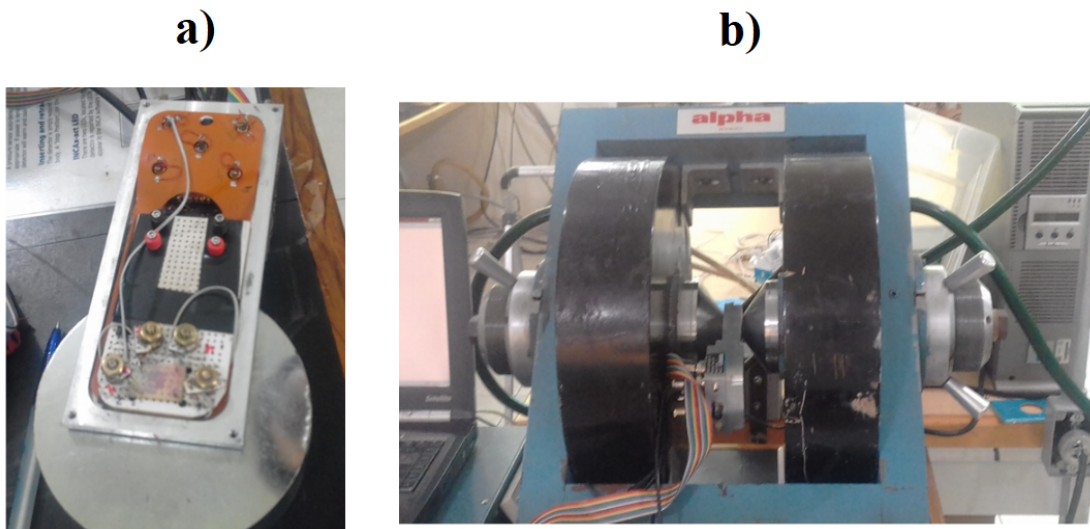


Figura 2.17. Colocación de electrodos sobre la muestra a medir (a) y aplicación del campo magnético en medio de electroimanes (b).

## **2.3.- Estructura de la celda solar de SnS:Cu en el programa SCAPS**

Los materiales que componen una celda solar tienen que exhibir propiedades optoelectrónicas específicas. Además, cada uno de estos materiales debe intercalarse correctamente para que la energía se pueda aprovechar de manera óptima. La unión de todos estos materiales en forma de capas constituye la propia celda solar. A su vez, los materiales deben tener propiedades que ajusten su aplicación a cada una de las capas que se proponen. En la parte de simulación, esto es llevado a cabo mediante la información que se ingresa al software SCAPS para reflejar de la mejor forma posible las propiedades de cada capa. El programa SCAPS ordena y clasifica la información ingresada mediante una serie de parámetros que pueden ser llenados por el usuario. En la siguiente lista se muestran los parámetros que toma a consideración el programa SCAPS para simular virtualmente cada material.

- Espesor.- Constituye el grosor que tiene la capa
- Ancho de banda prohibida.- Es la energía mínima necesaria en un material para que sus electrones de valencia puedan participar en la conducción como electrones libres.
- Afinidad del electrón.- Es la energía asociada a la pérdida o ganancia de un electrón en una serie de átomos en estado gaseoso.
- Permitividad dieléctrica.- Representa la capacidad del material a polarizarse ante la presencia de un campo eléctrico.
- Densidad de estados en la banda de conducción.- corresponde a la cantidad de electrones posibles que pueden ocupar un estado energético libre en el material.
- Densidad de estados en la banda de valencia.- corresponde a la cantidad de electrones posibles que pueden ocupar un lugar en la banda de valencia.
- Velocidad térmica del electrón.- Está directamente relacionada con la temperatura e indica la velocidad que toma el electrón.

- Velocidad térmica del hueco.- Está directamente relacionada con la temperatura e indica la velocidad que toma el hueco.
- Movilidad del electrón.- es la velocidad que adquiere el electrón en la presencia de una campo eléctrico
- Movilidad del hueco.- es la velocidad que adquiere el hueco en la presencia de una campo eléctrico

Con esto en mente, la estructura de una celda solar está considerada en base a la capa absorbidora puesto que en esta parte es donde se genera el efecto fotovoltaico. No obstante, el resto de las capas que componen el dispositivo fotovoltaico deben de ser consideradas para que sean compatibles con la capa absorbidora. Esto significa seleccionar los materiales adecuados para contemplar una capa transparente y una capa *buffer* que logré sinergizar de buena manera con la capa absorbidora SnS:Cu.

Esta sección del escrito se concentra en detallar la celda solar a simular en el programa SCAPS. Por lo que la estructura de la celda solar propuesta es mostrada en la figura 2.18.

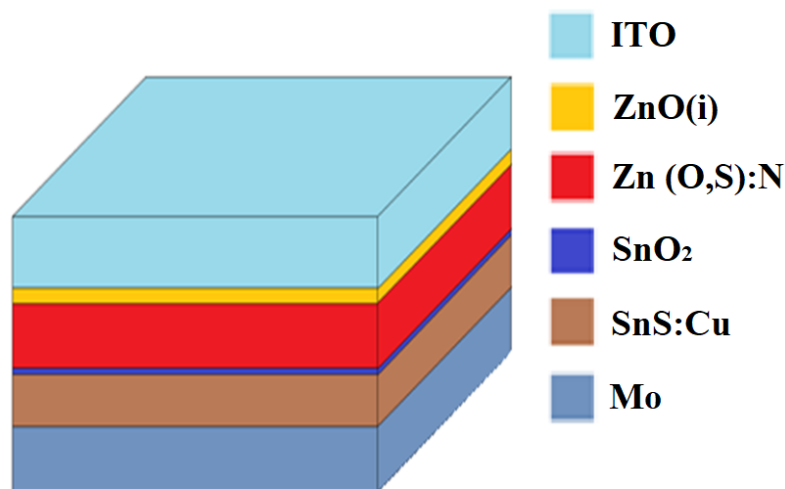


Figura 2.18. Estructura de la celda solar de SnS:Cu



Dicha estructura está basada en un modelo experimental utilizado por Minbashi et. Al. [15] que a su vez está basada en un modelo anterior usado por Sinsermsuksakul et. Al. [63] para celdas basadas en sulfuro de estaño. El modelo usado por ambos autores considera una capa no empleada en este trabajo, dicha capa es el molibdeno (Mo). Este elemento se utiliza como una de las capas en la construcción física de la celda, sin embargo, ya que la tesis se enfoca en la simulación de la celda, este material estará excluido como “capa” dentro del programa SCAPS. En lugar de esto, se plantea colocar las características y parámetros del molibdeno como contacto eléctrico dentro del software simulador.

En celdas solares, la capa transparente o capa ventana es la primera a considerar (sin contar los contactos eléctricos), esta capa debe tener un alto índice de transmitancia puesto que su propósito es el paso de la radiación hacia las capas contiguas. Particularmente hablando, el óxido de indio y estaño (ITO) es un compuesto muy utilizado como material ventana. En varios estudios se utiliza este material como capa transparente para celdas solares convencionales [64] y celdas solares basadas en sulfuro de estaño [15,63]. En este estudio en particular, el ITO también se utiliza como tal.

Con respecto a un diseño experimental, es sabido que depositar el material ITO como capa ventana puede contaminar e incluso dañar capas que se depositen posteriormente [15]. Es por ello por lo que se suele depositar una capa intermedia entre el material ITO y el resto de las capas. En este proyecto, una capa intrínseca de óxido de zinc (ZnO) puede ayudar a proteger las otras capas internas. Dejando de lado el contexto experimental, el ZnO tiene baja resistividad y funciona bien en las áreas del espectro visible por lo que no interrumpe el paso de fotones en el dispositivo fotovoltaico. Estas características convierten al ZnO en un excelente candidato para formar electrodos transparentes con aplicaciones en celdas solares [15].

En general, se utiliza capa *buffer* con el objetivo de que la capa absorbente obtenga un mejor desempeño. Esta capa mejora el acoplamiento de la capa absorbente con los contactos eléctricos para una mejor recolección de energía. El

oxisulfuro de zinc dopado con nitrógeno (Zn(O,S):N) fue perfilado para que ocupe el papel de dicha capa. Este material optimiza el valor de la conductividad que se genere de la unión p-n de la celda solar. Además, el dopaje con nitrógeno ayuda a contener más electrones libres en la unión, mejorando así la rectificación en la curva J-V y por ende mejorando la eficiencia del dispositivo [15].

Una celda solar debe tener como mínimo la unión p-n dentro de su estructura. Esto permitirá que ocurra el efecto fotovoltaico para la separación de carga y recolección de energía. En anteriores estudios, se ha propuesto el dióxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) como una capa que acompañe celdas solares basadas en SnS [14], incluso se ha comprobado que una delgada de SnO<sub>2</sub> funciona bien con el sulfuro de estaño y la oxidación superficial de SnS mejora el voltaje de la celda [63]. Por la misma razón, se ha decidido utilizar también SnO<sub>2</sub> para la capa absorbente de SnS:Cu.

Por último, como uno de los objetivos de la tesis, se propone el SnS:Cu como material capaz de representar el papel de capa absorbente dentro de una celda solar. El uso de este compuesto se basa en las propiedades ópticas que dispone el SnS, ya que posee un valor de  $E_g$  y  $\alpha$  similar a muchos de los semiconductores utilizados en el campo fotovoltaico. Su dopado en cobre le permite al SnS mejorar sus propiedades eléctricas sin que las propiedades ópticas se vean comprometidas.

Si bien, se ha realizado el depósito experimental para las películas delgadas de SnS:Cu y se tiene una metodología de caracterización para obtener sus propiedades, este estudio no contempla la obtención experimental para el resto de los materiales. En otras palabras, a diferencia del SnS:Cu conseguido en forma de película delgada, la presente investigación no se centra en la obtención de los materiales capa ITO, ZnO, Zn(O,S):N y SnO<sub>2</sub>. De la misma forma no se cuenta con las caracterizaciones que pudieran revelar las propiedades de las capas mencionadas, es por ello por lo que se ha decidido reconstruir virtualmente los materiales utilizando información de diferentes investigaciones experimentales las cuales son presentadas más adelante.



# CAPÍTULO 3

## RESULTADOS

En este capítulo se revisan todos aquellos resultados y productos relevantes al tema de investigación. Se inicia con las características obtenidas mediante el proceso experimental de las películas delgadas de SnS:Cu, por lo que se analizan los espesores medidos al igual que las propiedades estructurales, morfológicas, químicas, ópticas y eléctricas resultantes. Después se utilizan las características de las películas delgadas SnS:Cu para la generación virtual de un dispositivo fotovoltaico utilizando el programa SCAPS. Con la simulación de la celda solar, los parámetros funcionales ( $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$ ,  $FF$ ,  $\eta$ ) resultantes son revisados, donde la eficiencia de la celda solar es el parámetro más significativo para evaluar su funcionamiento. Por último, el capítulo contiene una sección donde se exhiben los productos generados más relevantes que se obtuvieron de la investigación, esto abarca un listado de trabajos presentados en congresos y escritos publicados en literatura académica.

### 3.1.- Propiedades de las películas delgadas de SnS:Cu

En este punto, se muestran los resultados obtenidos de las distintas técnicas revisadas en el desarrollo experimental y se presentan en el mismo orden. Primero, se analizan los espesores obtenidos por la técnica de perfilometría. Después, se señalan e interpretan los puntos y formas más importantes de los difractogramas obtenidos por la técnica XRD y espectrometría Raman. Las micrografías obtenidas por SEM son analizadas para conocer las características granulares de las películas delgadas. Con la aplicación de la técnica EDS, se presentan los porcentajes atómicos de las películas de SnS:Cu. Posteriormente, se exponen las espectrofotometrías donde se muestran los índices de transmisión

y reflexión medidos en valores porcentuales. Aplicando el método de Tauc el valor de  $E_g$  es obtenido. Por último, se revisan los parámetros eléctricos Movilidad, densidad de carga, resistividad y tipo de portadores mayoritarios de las películas delgadas.

### 3.1.1.- Espesores de las películas delgadas

#### *Resultados de perfilometría*

Con una serie de mediciones aplicando la técnica de perfilometría se obtuvieron los espesores de las películas delgadas de SnS:Cu. Varias mediciones se hicieron con el propósito de obtener una mejor aproximación, es decir, la técnica tiene como trayecto una línea en la superficie de la película cuando hace la medición. Esto significa que con una medición individual no se tiene contemplado el ancho de la película ya que la punta delgada solo recorre el largo de esta. Realizar más mediciones genera entonces los datos necesarios para determinar un espesor promedio. En la tabla 3.1, se muestran los espesores promedios, así como la desviación estándar asociada a las diferentes mediciones aplicadas a las películas delgadas obtenidas a diferentes porcentajes de dopado  $y$ .

Tabla 3.1. Espesores promedios calculados a partir de 10 mediciones aplicadas a las películas delgadas de SnS:Cu.

<b>Película delgada SnS:Cu</b>	<b>Espesor promedio (nm)</b>	<b>Desviación estándar (nm)</b>
$y = 0\%$	150.9	24.5
$y = 2\%$	100.5	20.5
$y = 5\%$	75.8	15.3
$y = 10\%$	42.1	13.3

Como puede notarse de la tabla 3.1, el espesor de las películas delgadas tiene una medición representada en nanómetros por lo que, por definición, se comprueba que las películas obtenidas califican como delgadas [29]. Además de la misma tabla, se puede observar que la desviación estándar genera así un mejor manejo estadístico para las diferentes mediciones realizadas al grosor de las muestras.

En la misma tabla 3.1, se puede observar un decremento en el valor del espesor conforme y aumenta. Una posible explicación a tal evento es que el cobre como agente dopante empieza a deformar la estructura que debe tener el SnS de forma natural. La deformación en la estructura del SnS llega a un punto donde cada vez es más difícil aceptar el depósito de más material. Más impurificación al SnS termina en un crecimiento pequeño para la película, siendo la película de 10% la muestra que menos espesor tiene. Este comportamiento es similar a los resultados obtenidos en el trabajo de K. Santhosh [65] donde el dopaje con antimonio también resulta en un espesor menor para las películas de SnS:Sb con más impurificación.

### **3.1.2.- Propiedades estructurales**

En este punto, se presentan las observaciones y análisis más relevantes de los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización de XRD y espectroscopia Raman en ese orden.

#### *Resultados de XRD*

Con la técnica XRD se puede corroborar la existencia de SnS en las películas delgadas obtenidas a través de los difractogramas. La posición de los picos puede compararse con una base de datos de difracción de polvos (*powder diffraction file*, PDF por sus siglas en inglés) para identificar los patrones correspondientes al sulfuro de estaño. Cabe resaltar que para el caso del agente dopante Cu, éste se presenta en las películas de manera mínima por lo que los patrones correspondientes a este elemento no se visualizan. No obstante, esto no significa que el cobre no tenga influencia en las propiedades estructurales de las películas.

La figura 3.1, muestra los difractogramas de las películas delgadas de SnS:Cu a diferente  $y$ .

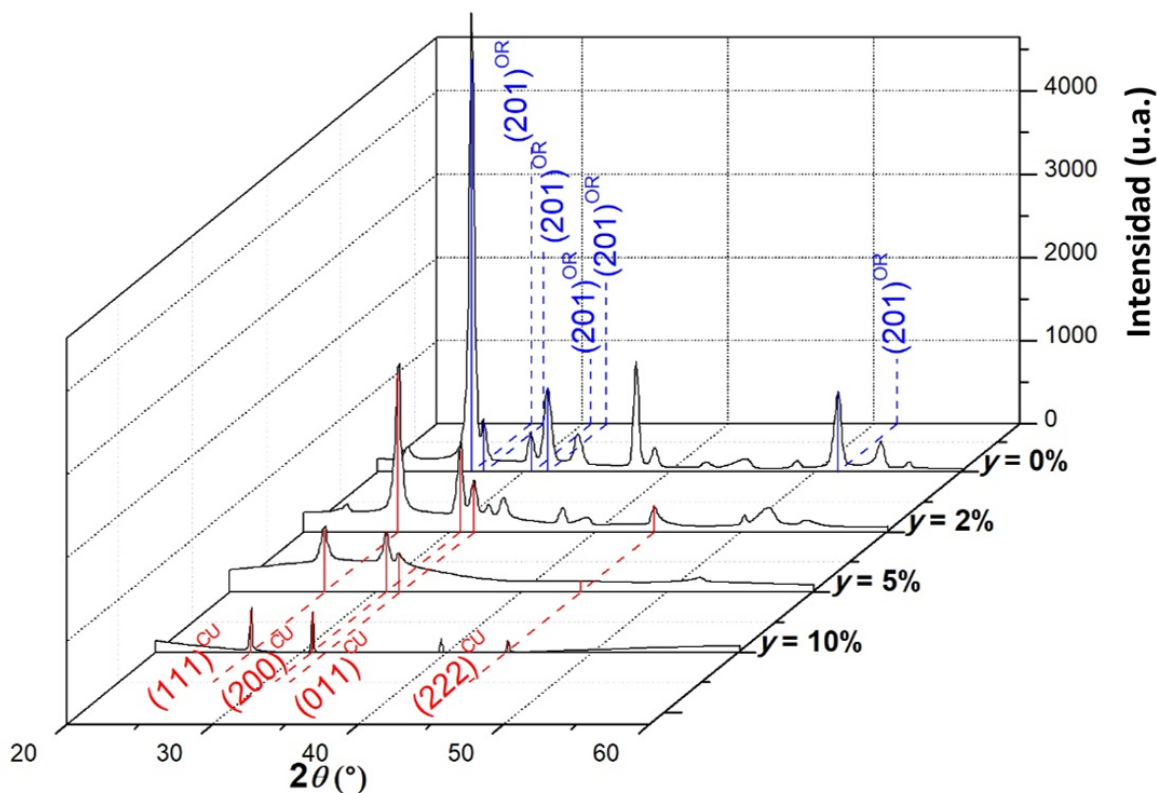


Figura 3.1. Difractogramas XRD correspondientes a las películas delgadas de SnS:Cu a diferente  $y$ .

En la figura 3.1, las líneas punteadas señalan las posiciones de los patrones correspondientes a los PDFs utilizados como referencia, siendo los patrones que más se asemejan a las películas delgadas obtenidas. Específicamente hablando, las líneas azules corresponden al PDF No. 01-071-3681, la cual marca los picos teóricos del semiconductor SnS con estructura cristalina Ortorrónica (OR). Para el caso de las líneas punteadas rojas, corresponden al PDF No. 01-077-3356 y marca los patrones que debería tener el semiconductor SnS con estructura cristalina cúbica (CU).

Como puede observarse de los difractogramas de la figura 3.1, el correspondiente al caso SnS:Cu con  $y = 0\%$  señala que es la única película delgada con estructura ortorrómbica. Este resultado es consistente con la literatura ya que el SnS en su forma natural debe tener una estructura cristalina ortorrómbica [8]. Por su parte, los difractogramas de las películas dopadas ( $y = 2, 5$  y  $10\%$ ) señalan una estructura cristalina cúbica. Este cambio de estructura en el sistema cristalino puede adjudicarse al ingreso del cobre en la estructura del SnS. Adherir impurezas externas a un sistema cristalino ya definido puede ocasionar la disposición del enlace atómico resultando en una organización diferente del material base [66]. En otras investigaciones se ha demostrado que dopar un material puede ocasionar un cambio en su estructura cristalográfica [66,67].

Otra información que puede obtenerse de los difractogramas, es el grado de cristalinidad de una muestra. Dependiendo de la intensidad de los picos que tenga el difractograma se puede estimar el grado de cristalinidad en una película delgada. En cristalografía, la caída en la intensidad de los picos, así como su anchura, se relaciona con el nivel de cristalinidad de la muestra. Por tanto, si se observa en los difractogramas que los picos de las mismas posiciones sufren una caída de intensidad y van incrementando su ancho, denota una baja cristalinidad en la estructura que conforma la muestra [68]. Para el caso de los difractogramas de la figura 3.1, se puede observar este efecto, ya que se nota una caída en las intensidades de los picos conforme el porcentaje de dopado aumenta, lo que refleja una disminución de cristalinidad de las películas. Esto puede deberse a la deformación que sufre la película delgada cuando el elemento dopante trata de adherirse a la estructura cristalina. No obstante, otro posible efecto de la baja cristalinidad puede deberse a los bajos espesores de las películas delgadas ya que los resultados de la técnica XRD pueden verse influidos con los sustratos donde se aplicó la difracción. Es decir, es posible que la naturaleza amorfa de los sustratos de vidrios pudiera entrar en los difractogramas de la figura 3.1, resultando en pequeños codos y curvaturas que no corresponden a una película delgada cristalina. Es por tal motivo que las muestras con menos espesor son las que menos cristalinidad presentan.



Otro análisis de la figura 3.1, es la posición de los picos para todas las muestras y. En todos los casos, se puede observar 2 picos marcados por las líneas punteadas y se ubican aproximadamente en  $2\theta = 26.5^\circ$  y  $2\theta = 30.5^\circ$ , siendo estos los más notorios por su gran intensidad y sus posiciones corresponden a estructuras OR y CU [69]. Nair et. Al. obtuvo películas delgadas de SnS en su forma OR y CU, y sus difractogramas muestran las mismas posiciones de los picos en la figura 3.1 [69]. De la intensidad de los picos se puede reafirmar que el aumento de átomos dopantes en las películas puede interferir en la formación de la película, esto se destaca por la falta de cristalinidad cuando y aumenta [13]. Por otro lado, existen estudios donde la cristalinidad en los difractogramas se ve beneficiada cuando el dopaje aumenta, esto demuestra el cómo las propiedades estructurales del SnS pueden verse influenciadas por el tipo de técnica de depósito [14].

Con el mismo estudio XRD, también es posible obtener los parámetros de red, estos son los que determinan las dimensiones de la celda unitaria en la red cristalográfica. Estos pueden calcularse aplicando la ecuación 2.2, 3.1 y 3.2, que corresponden a las estructuras ortorrómbicas y cúbicas respectivamente:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (3.2)$$

Con las ecuaciones 3.1 y 3.2, se obtuvieron los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$ , los cuales son presentados en la tabla 3.2, junto con el sistema cristalino encontrado para cada muestra.

Tabla 3.2. Sistema cristalino y parámetros de red de las películas delgadas de SnS:Cu.

Película delgada SnS:Cu	Sistema cristalino	Parámetros de red (nm)		
		a	b	c
y = 0%	OR	1.125	0.402	0.429
y = 2%	CU	0.5705	-	-
y = 5%	CU	0.5791	-	-
y = 10%	CU	0.5786	-	-

De la tabla 3.2, se observa para las películas delgadas con estructura cristalina CU, que el parámetro de red  $a$  decae conforme  $y$  aumenta. Esto puede deberse a que los enlaces de la estructura cristalina sufren de una tensión relativa cuando el cobre sustituye al estaño, resultando en la disminución de la celda unitaria debido a la diferencia del tamaño del radio iónico de ambos elementos; Sn (1.45 Å) y Cu (1.35 Å) [70]. Dicha tensión genera dislocaciones en la estructura atómica del SnS por lo que la intensidad en algunos planos cristalográficos puede verse afectada. El resultado de este efecto puede ser la reducción en la intensidad en los picos correspondientes a los planos (111) y (200) de la figura 3.1, para todas las muestras con sistema cristalino CU. Estas observaciones coinciden con los resultados obtenidos por K. Santhosh et. Al. donde se indica que el dopado influye directamente en el valor de los parámetros de red y la tensión ocasionada por el átomo sustitucional en el semiconductor SnS puede afectar la intensidad de los picos para ciertos planos cristalográficos [65].

#### *Resultados de espectroscopía Raman*

Con esta técnica se pueden revisar otros parámetros estructurales de las películas de SnS:Cu, de igual forma, la técnica permite corroborar el cambio en la estructura

cristalina del material en cuestión. Los espectros resultantes de la técnica para todas las películas pueden observarse en la figura 3.2.

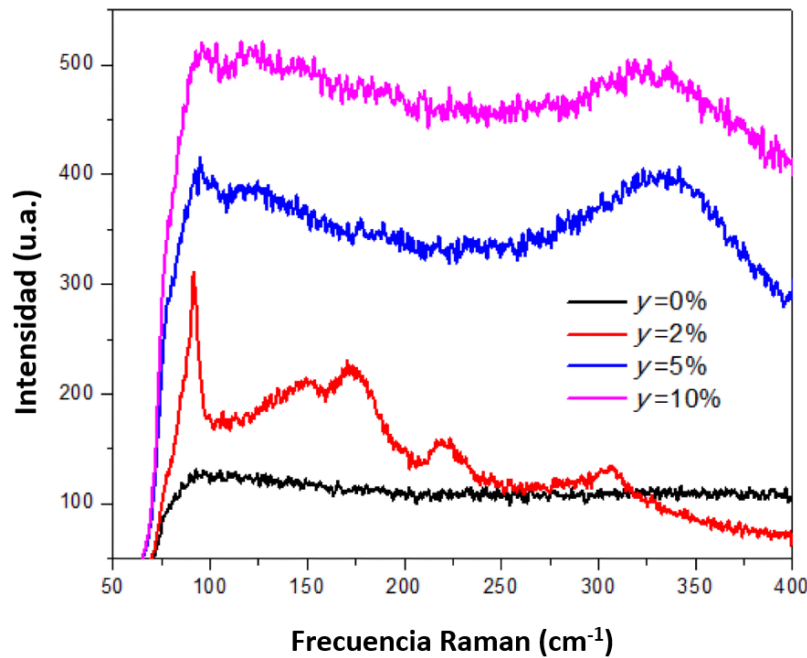


Figura 3.2. Espectroscopía Raman de las películas delgadas de SnS:Cu.

De la Figura 3.2, la posición de los picos en los espectros Raman puede revelar información relevante. La figura 3.2, muestra que en todos los espectros Raman hay un pico en común localizado aproximadamente en la posición de  $95 \text{ cm}^{-1}$ . Este es un pico característico del SnS y está relacionado a un modo de vibración  $A_g$  [71-73]. No solo eso, es posible notar como las espectroscopías de las muestras dopadas  $\gamma = 2\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$ , tienen un desplazamiento en la posición del pico a  $95 \text{ cm}^{-1}$ . Esto puede deberse al cambio en el tamaño de la celda unitaria para las películas en consideración y a una posible tensión que sufre la red lo que reforzaría la idea en los resultados obtenidos por la técnica XRD. En otros trabajos

se han obtenido deducciones similares donde el desplazamiento de pico es debido a la tensión que sufre la red conforme el nivel de dopado va en aumento [72]. Para las muestras con estructura cristalina CU, es posible ver que la cristalinidad es menor para las muestras dopadas a 5 y 10% mientras que el espectro de la película dopada al 2% tiene una calidad más notoria. Esto refuerza la idea de que el aumento en el dopaje deforma la capacidad de la película en conservar una formación cristalina. No obstante, y al igual que XRD, los picos no tan definidos y los codos también podrían verse influenciados por el bajo espesor de las películas. Esta observación es consistente con el trabajo de S. Sebastian et al. [74].

Otro pico notorio y que es exclusivo para las películas dopadas de  $y = 2\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$  es el de frecuencia de Raman mayor a los  $300\text{ cm}^{-1}$ . Al igual que en los difractogramas XRD de la figura 3.1, el cobre como elemento dopante puede no presentarse explícitamente, esto se refiere a que los modelos de vibración exclusivos del Cu no fueron notados en los espectros Raman. No obstante, no significa que el cobre no tenga influencia para las propiedades estructurales, ya que el pico en cuestión no se encuentra presente en la película sin dopar ( $y = 0\%$ ). Esto es debido a la estructura cristalina, ya que, si bien no se presenta en las películas con estructura cristalina OR, la posición del pico es identificado en otros trabajos donde se analizan películas delgadas de SnS con estructura cristalina CU [73].

### **3.1.3.- Propiedades morfológicas**

#### *Resultados de SEM*

Las micrografías obtenidas por la técnica SEM se pueden observar en la figura 3.3. Estas corresponden únicamente a las muestras dopadas a porcentajes de 2%, 5% y 10%. Cabe mencionar que con un arreglo de mediciones en la imagen fue posible calcular un tamaño aproximado para los granos.

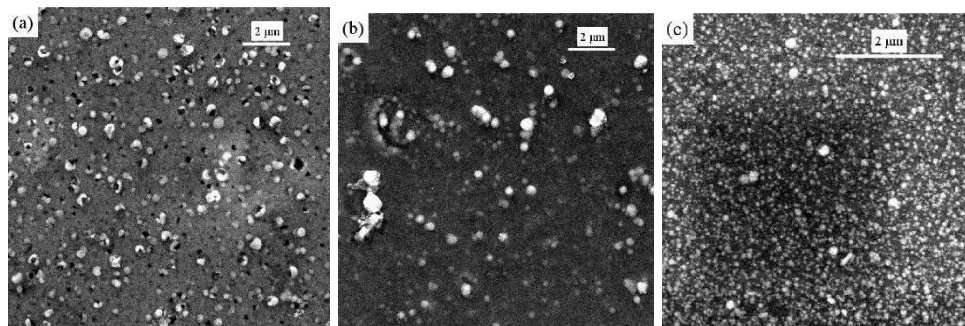


Figura 3.3. Micrografías de las películas delgadas a  $y = 2\%$ (a),  $5\%$  (b) y  $10\%$ (c).

De la figura 3.3, se puede observar que las imágenes están compuestas por superficies de tipo granular, al realizar las mediciones se encontró un promedio de tamaño de grano para la imagen (a) y (b) de aproximadamente 480-515 nm y 260-270 nm respectivamente. Con la técnica RPU estos granos crecen sin ninguna formación preferencial, actuando primero como núcleo para su posterior crecimiento y adaptación. Para la figura 3.3 (c), es posible notar como el tamaño de grano es mucho menor en comparación a las imágenes de las otras muestras, su valor es de aproximadamente entre 135 nm para los granos más pequeños mientras que para los granos más grandes tiende a tener un valor aproximado de 215 nm. Para esta micrografía en específico es posible notar como la densidad de grano es mucho mayor. Esto podría ocurrir debido a una mayor difusión superficial, donde el depósito de las películas favorece la tendencia a acomodarse cubriendo más área en lugar de cúmulos apilados, lo que refuerza la hipótesis de acomodo aleatorio sin un orden preferencial para seguir creciendo en forma vertical. Resultado de esto puede ser el bajo espesor para muestras con alto  $y$ , así como la caída en la cristalinidad en las películas [73], esto es respaldado por las observaciones realizadas de las propiedades estructurales.

### 3.1.4.- Propiedades químicas

#### *Resultados de EDS*

Los métodos químicos son capaces de detectar ciertos elementos presentes en los materiales que se analizan. Utilizar la técnica EDS permite no sólo conocer la presencia de los elementos sino también las proporciones en las que estos se presentan en los puntos específicos sobre la superficie de las películas. La tabla 3.3, muestra las características y valores porcentuales de los elementos obtenidos mediante la técnica de caracterización EDS.

Tabla 3.3. Elementos y sus porcentajes de las películas de SnS:Cu obtenidos por EDS.

Película delgada SnS:Cu	Porcentaje atómico (%)			Cu/Sn (%)
	Sn	S	Cu	
y = 0%	65.44	34.56	0	0
y = 2%	67.41	32.37	0.22	0.32
y = 5%	53.77	45.74	0.49	0.91
y = 10%	55.13	40.69	4.18	7.58

Como puede observarse de la tabla 3.3, es posible confirmar la presencia tanto de Sn como S existente en todas las muestras, aunque en distintas proporciones. De igual manera, la presencia del cobre es evidente para las muestras dopadas de y = 2%, 5% y 10%. También es posible notar de la tabla que la columna correspondiente al porcentaje de dopaje “Cu/Sn” aumenta de valor con el incremento del dopante Cu, como es de esperarse. Otra observación es que, de todas las muestras obtenidas, se puede señalar que la correspondiente a la película dopada a 10% es la que más se le asemeja al valor propuesto de y. Esto se refiere a que los valores porcentuales de esta columna (Cu/Sn) denotan que cuanto mayor sea el valor de y, mayor será la aproximación al dopaje propuesto,

siendo la película delgada de  $y = 10\%$  el valor que más se acerca en proporción con un valor de 7,58%, o, en otras palabras, la relación de Cu/Sn (%) a  $y$  (%) se aproxima más a la unidad para esta muestra. Esto puede deberse a que la técnica EDS se basó en la selección de puntos superficiales, y como lo muestra la figura 3.3 (c), la densidad granular en la película  $y = 10\%$  tiene una mejor distribución granular resultando en la mejor identificación del elemento Cu. Esto refuerza la teoría de que la película tiende a distribuirse aleatoriamente por toda la película delgada mejorando una difusión superficial, pero afectando el espesor de la película. Por el contrario, las otras muestras tienden a tener menos densidad granular por lo que la identificación del elemento dopante puede verse afectado, resultando en valores de porcentajes atómicos de Cu menores a los propuestos [14].

### **3.1.5.- Propiedades ópticas**

#### *Resultados de espectrofotometría UV-Vis*

Las propiedades ópticas de las muestras fueron estudiadas utilizando la técnica de espectrofotometría UV-Vis. Con dicha técnica se pudieron medir los índices de transmitancia y de reflectancias en función del barrido de longitudes de onda incidente, los resultados de esta técnica se muestran en la figura 3.4, para las películas delgadas de SnS:Cu.

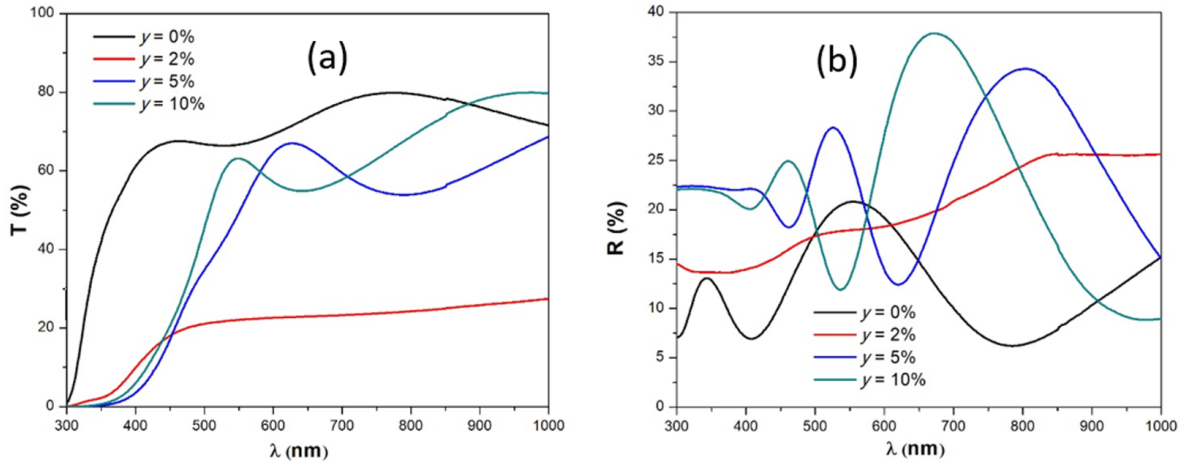


Figura 3.4. Transmitancia (a) y reflectancia (b) de las películas delgadas para todos los valores  $y$ .

En la figura 3.4 (a), se puede ver que los espectros muestran aumentos en los porcentajes de  $T$  conforme aumenta la longitud de onda, para el caso de la muestra sin dopar ( $y = 0\%$ ) hay un incremento abrupto de  $T$  desde los 300 nm, esto puede indicar que es posible que la muestra comienza a transmitir la radiación a partir de los 300 nm, con porcentajes de transmitancia mayores a 60%. Por su parte, las muestras con dopaje ( $y = 2, 5$  y  $10\%$ ) empiezan a tener una transmitancia significativa pasando los 400 nm, demostrando la relevancia del cobre en las propiedades ópticas del semiconductor SnS. No obstante, es posible también que el recorrido de la transmitancia que tienen las películas dopadas respecto a la variante sin dopar puede deberse a la diferencia en su estructura cristalina observado por las mediciones de las técnicas XRD y Raman.

De la figura 3.4 (b), los espectros muestran variaciones en los valores de  $R$  al barrer la longitud de onda y cada muestra tiene un comportamiento particular. Para este caso, se observa que la muestra dopada a  $y = 0\%$  tiene un índice de reflectancia menor en casi todo el eje  $\lambda$  comparado con los espectro de las muestras dopadas. De acuerdo con los espectro-fotogramas, la inserción del



cobre en las películas sugiere un cambio en T tanto como en R, resultando en muestras menos transparentes pero más reflectivas.

Conociendo los valores de transmitancia y reflectancia, así como la información de los espesores de las películas delgadas, se puede calcular el coeficiente de absorción  $\alpha$  utilizando la ecuación 1.10. La figura 3.5, muestra la gráfica del índice de absorción  $\alpha$  en función de la energía  $h\nu$  para utilizar la técnica Tauc.

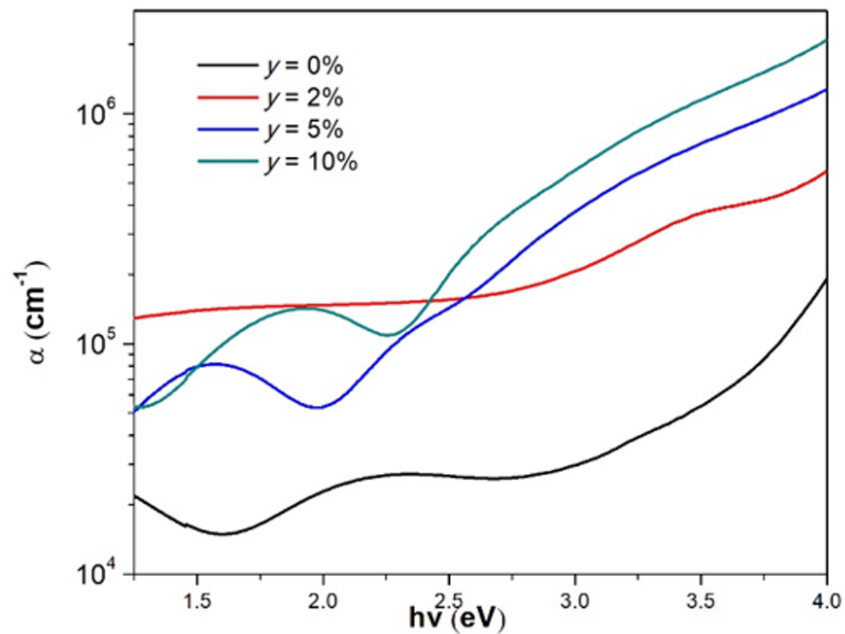


Figura 3.5. Coeficiente de absorción para las películas delgadas de SnS:Cu.

La figura 3.5, muestra como varía el índice de absorción respecto a la energía del fotón incidente. De la figura 3.5, se observa que con respecto a la curva de la muestra sin dopar ( $y = 0$ ), los valores de  $\alpha$  aumentan alrededor de un orden de magnitud para los espectros de las muestras dopadas  $y = 2\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$ . Es

decir, la muestra sin dopar ( $y = 0\%$ ) tiene un valor  $\alpha$  de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  para valores bajos de  $h\nu$  y aumenta hasta poco más de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  en  $h\nu = 4 \text{ eV}$ . Sin embargo, las muestras con dopaje tienen un espectro llegando a valores de  $10^6 \text{ cm}^{-1}$  para el valor de  $h\nu$  más alto. Esto contribuye a confirmar que el cobre como agente dopante puede incrementar el valor de  $\alpha$  en el material semiconductor, haciendo que un material pase de ser altamente transparente a absorbente para determinadas longitudes de onda. Esto puede explicarse por los porcentajes de T y R de las muestras, donde un material con menos transmitancia y reflectancia tiende a absorber mejor la radiación.

#### *Resultados del método Tauc*

Conociendo el valor de  $\alpha$  se puede aplicar el método de Tauc para obtener el  $E_g$  de las películas delgadas obtenidas. El método se describe utilizando la ecuación 3.3 [75]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^\gamma \quad (3.3)$$

Donde  $B$  es la constante de Tauc y  $\gamma$  depende de la transición electrónica. El valor de  $\gamma$  es de  $1/2$  para transiciones directas permitidas,  $3/2$  para transiciones directas prohibidas,  $2$  para transiciones indirectas permitidas y  $3$  para las transiciones indirectas prohibidas [75]. Para las películas delgadas analizadas, se ajustó el valor de  $\gamma$  a  $2$ , indicando que las transiciones del material corresponden a indirectas permitidas. Estas mismas transiciones se han utilizado en distintos trabajos para el mismo material SnS [76,77]. El método de Tauc consiste en graficar  $(\alpha h\nu)^{-\gamma}$  en función de  $h\nu$ , luego, se realiza una regresión lineal con el rango de energía donde ambas variables presentan una dependencia lineal, en esta región es donde se tiene un alto índice de absorción. Por último, el valor de  $E_g$  corresponde al punto donde la línea de ajuste cruza la abscisa del gráfico ( $h\nu = 0$ ). El método de Tauc fue aplicado para todas las muestras SnS:Cu y los resultados se muestran en la figura 3.6.

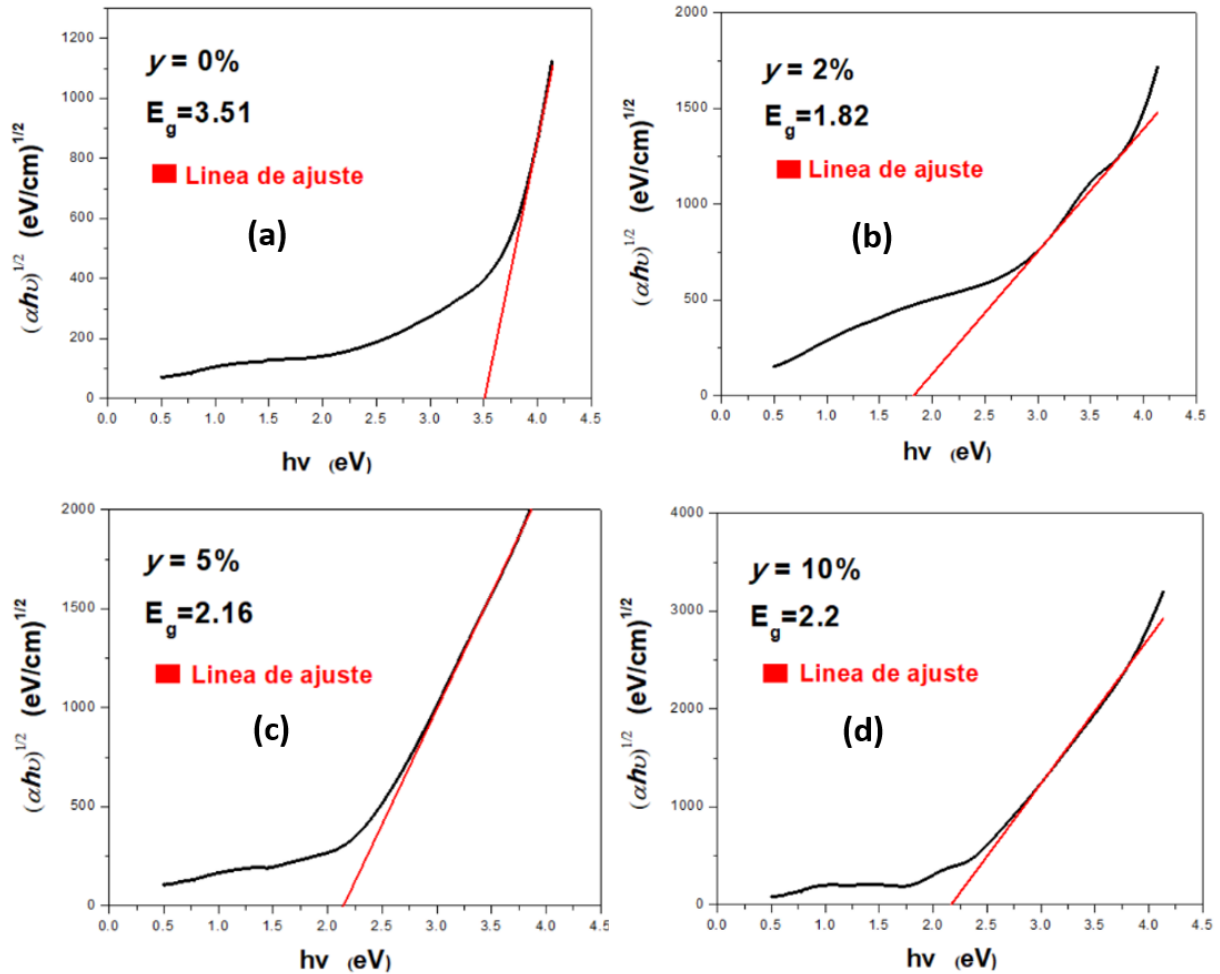


Figura 3.6. Método de Tauc para calcular el valor de  $E_g$  en las películas delgadas con  $y = 0\%$ (a),  $2\%$ (b)  $5\%$ (c) y  $10\%$ (d).

La figura 3.6, muestra los resultados de la Técnica Tauc para las 4 muestras. De la figura, se puede observar que las películas delgadas con estructura cristalina CU ( $y = 2, 5$  y  $10\%$ ) tienen un valor ascendente conforme aumenta el dopado. Es decir, la película de SnS:Cu con  $y = 2\%$  obtiene el menor valor de  $E_g$  (figura 3.6 (b)), ya que la recta de ajuste cruza el eje  $h\nu$  en el punto donde su valor es de 1.82 eV. Por otro lado, la película delgada a  $y = 10\%$  es la que obtiene mayor  $E_g$  2.2 eV.

Esto sugiere un incremento del ancho de banda prohibida conforme aumenta el valor de  $y$ , esto puede deberse al cambio de valores en los espesores y  $\alpha$  al momento de agregar el elemento foráneo en la estructura del SnS. Con estos datos es posible aseverar que la película delgada de  $y = 2\%$ , es la que más se acerca al valor óptimo de 1.5 eV para la absorción de luz en el rango del visible [14], convirtiéndola en el material más apto para la aplicación de capa absorbente que sus otras variantes, en especial la variante sin dopar (al menos en cuanto la absorción de luz respecta). Esto sugiere que el cobre como agente dopante tiene una influencia muy significativa en las propiedades ópticas del SnS, ya que no solo afecta el  $E_g$  sino también el valor de  $\alpha$ .

Cabe resaltar que esta película junto con las películas  $y = 5\%$  y  $10\%$  tienen un valor de  $E_g$  superior en comparación a lo que la literatura refiere. Esto puede deberse a la estructura cristalina de las películas, ya que en trabajos anteriores se ha demostrado que obtener SnS con estructura cristalina cúbica puede generar un ancho de banda prohibida superior a 1.7 eV [69,78].

### **3.1.6.- Propiedades eléctricas**

Algo que se ha manejado como hipótesis en este trabajo es que con el dopado con cobre podría ser posible mejorar las propiedades eléctricas del SnS. En este apartado se revisa si dicha hipótesis es acertada analizando los resultados obtenidos de la técnica de medición Hall-Van der Pauw.

#### *Resultados del tipo de semiconductor*

El primer resultado con esta técnica es la obtención del tipo de carga que presentan las películas de SnS:Cu. Los resultados mostraron una conductividad de tipo p para todas las muestras, es decir, la naturaleza positiva de los portadores mayoritarios es el mismo para todas las películas obtenidas y con los porcentajes de dopado  $y$ . Esto significa que el portador eléctrico mayoritario de las muestras corresponde a los huecos. Este resultado es de esperar ya que, como se dijo en el capítulo 1, según la literatura es característico del SnS, por tanto, el SnS:Cu es

pensado para implementarse como capa absorbente dentro de la estructura de la Celda Solar que se diseña en este trabajo.

### *Resultados de Hall-Van der Pauw*

Utilizando las ecuaciones introducidas en el marco teórico así como la aplicación de ecuaciones mostradas en el capítulo 2 para el desarrollo de la técnica Hal-Van der Pauw, se pueden obtener los valores de la densidad de carga, movilidad y resistividad eléctrica. La figura 3.7, muestra una gráfica de cada uno de estos parámetros eléctricos en función del porcentaje de dopado.

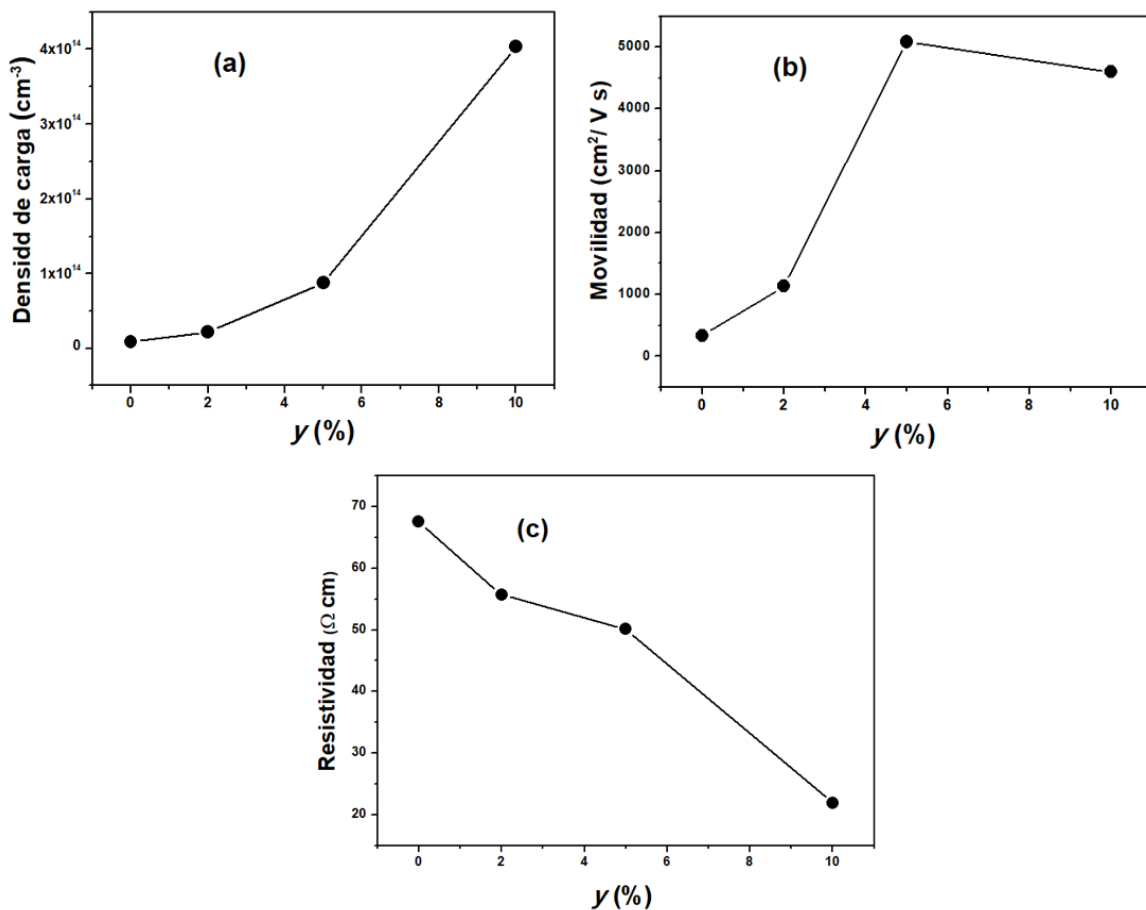


Figura 3.7. Propiedades eléctricas, densidad de carga (a), movilidad (b) y resistividad (c) de las películas delgadas de SnS:Cu.

En las figuras 3.7 (a) y 3.7 (b), es posible notar una tendencia creciente en los parámetros conforme aumenta el dopado de las muestras. Esto significa un aumento en la densidad de carga y la movilidad de los huecos en las películas delgadas cuando el porcentaje de dopado  $y$  se incrementa. Específicamente hablando, se sabe que las barreras de grano se comportan como núcleos de dispersión [72], luego, debido a los pequeños cúmulos de material distribuidos aleatoriamente, los portadores tienen que viajar en las múltiples barreras de grano, lo que resulta en valores de movilidad que pueden considerarse inferiores. Entonces, es probable que una mejor distribución de los pequeños cúmulos en las películas depositadas sea la razón principal del aumento de la movilidad eléctrica para los portadores de carga. Esto significa que las películas con mayor homogeneidad en la distribución de grano pueden mostrar una mayor movilidad con respecto a las películas con menor homogeneidad. Esta idea es apoyada por lo mostrado en la figura 3.3, donde las películas con más densidad de grano, es decir las películas más dopadas ( $y = 5\%$  y  $10\%$ ) son las que mayor movilidad presentan.

Con respecto a la figura 3.7 (c), es notorio el decremento de valores para el aumento en el porcentaje de dopado. Es por ello que la resistividad de la película delgada de SnS sin dopar ( $y = 0\%$ ) tiene el valor más alto de todas las muestras, esto puede deberse al menor tamaño de grano en la película, pero también podría significar la presencia de vacíos o defectos existentes en la estructura del SnS. Por el otro lado, la resistividad disminuye a medida que aumenta  $y$ , lo que significa un material con mayor valor de conductividad para las muestras dopadas a  $y = 2\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$ . En otras investigaciones, los átomos dopantes de Cu también han mejorado la conductividad del material [72] e incluso hay trabajos en los que elementos como el In y el Sb también han hecho algo similar [11,79]. La reducción de la resistividad podría ser el resultado de un exceso de carga cuando se aumenta la relación porcentual atómica Sn/S como se mostró en los resultados de la técnica EDS (tabla 3.3). Además, la conductividad positiva (tipo p) en las películas delgadas podría atribuirse a las vacantes de estaño ionizado ( $\text{Sn}^{++}$ ) en el material, luego, los átomos de Cu del agente dopante funcionan como un

neutralizador de carga en la estructura SnS aumentando los estados aceptores. Esta idea está respaldada por el aumento en el valor de la densidad de carga cuando se incrementa y observado en la figura 3.7 (a).

Como se plantea en la hipótesis, el agente dopante de Cu se implementa para aumentar los parámetros eléctricos del semiconductor SnS. Los resultados de la figura 3.7, muestran una mejora en las propiedades eléctricas del material SnS, al menos para la aplicación fotovoltaica. Dicho de otra manera: Con un valor de resistividad más bajo, así como una movilidad y densidad de carga mayores, el dopaje de Cu en el semiconductor SnS ha demostrado aumentar las propiedades eléctricas, siendo las películas delgadas a  $y = 2\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$  las que tienen un mejor perfil fotovoltaico (en cuanto a propiedades eléctricas se refiere) que su variante sin dopar.

Para concluir el subtema, se decidió recopilar los puntos más significativos del análisis de las muestras obtenidas. En la tabla 3.4 se resumen las características que presentan las películas delgadas de SnS:Cu.

Tabla 3.4. Resumen de características de las películas delgadas de SnS:Cu.

Características	Películas delgadas de SnS:Cu a diferente porcentaje de dopado			
	y = 0%	y = 2%	y = 5%	y = 10%
Espesor promedio (nm)	150.9	100.5	75.8	42.1
Estructura cristalina	Ortorrómbica	Cúbica	Cúbica	Cúbica
Parámetros de red (nm)	a = 1.125 b = 0.402 c = 0.429	a = 5705	a = 5791	a = 5786
Modelo de vibración	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>
Rangos en el tamaño de grano (nm)	-	480-515	480-515	260-270
Relación de dopaje y = [Cu]/[Sn] (%)	0	0.32	0.91	7.58
E <sub>g</sub> (eV)	3.51	1.82	2.16	2.20
Tipo de conductividad	tipo p	tipo p	tipo p	tipo p
Densidad de carga (cm <sup>-3</sup> )	8.12 x 10 <sup>12</sup>	2.2 x 10 <sup>13</sup>	8.77 x 10 <sup>13</sup>	4.04 x 10 <sup>14</sup>
Movilidad (cm <sup>2</sup> /V s)	334	1140	5083	4600
Resistividad (Ωcm)	67.6	55.7	50.15	21.9



## **3.2.- Resultados de la simulación de una celda solar basada en SnS:Cu utilizando el programa SCAPS**

La simulación virtual de una celda solar basada en el material SnS:Cu es uno de los puntos más importantes y originales de la presente investigación. Esta sección del trabajo se basa en la información utilizada para generar una estructura virtual de celda solar simulada por el programa SCAPS. Luego, es evaluada mediante la curva J-V y los parámetros optoelectrónicos y estructurales que resultan de la simulación. Después, se proponen modificaciones en determinados parámetros de la celda solar simulada para su mejor rendimiento.

### **3.2.1.- Diseño de la estructura propuesta**

Hasta aquí, se ha presentado el desarrollo y caracterización de las películas delgadas de SnS:Cu. Se tiene bien definido el material en cuanto a sus propiedades estructurales, morfológicas, químicas, ópticas y eléctricas. Los resultados se han utilizado para poder generar y diseñar una estructura basada en el material SnS:Cu como capa absorbente utilizando el software SCAPS, el cual requiere de una serie de valores y características de entrada. Sin embargo, algunos parámetros como la movilidad del electrón (parámetro solicitado por SCAPS) no se tienen en cuenta en la información mostrada hasta ahora. Por esto, se utilizan otros trabajos para complementar la construcción de la capa SnS:Cu en el programa simulador. De igual forma, se plantea realizar la consulta de información para el resto de los materiales que acompañan la estructura mostrada en la figura 3.8.

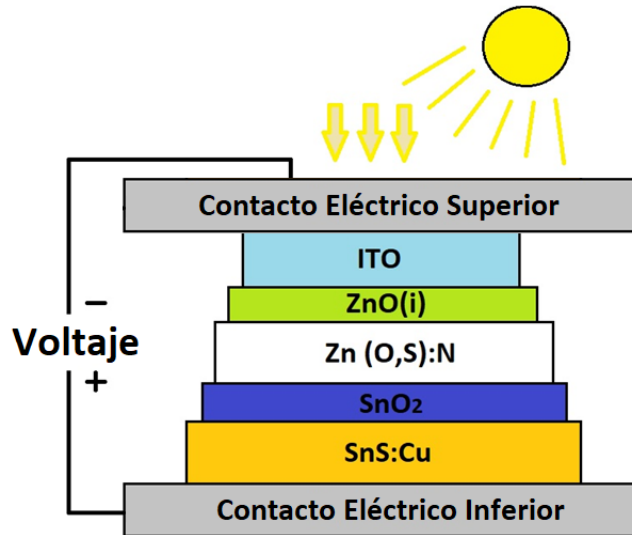


Figura 3.8. Estructura de la celda solar simulada por SCAPS.

La estructura de la figura 3.8, es la propuesta de la arquitectura para la celda solar que se diseña en este trabajo, es por ello que se incluye el material SnS:Cu dentro de la estructura. Por los resultados de las diversas caracterizaciones implementadas al SnS:Cu, su papel dentro de la estructura es material tipo p debido a los resultados del tipo de conductividad, además de jugar el papel de capa absorbente ya que mostró un  $E_g$  de 1.82 para la muestra a  $y = 2\%$ , que es una parte fundamental en el funcionamiento del dispositivo. Para completar la unión p-n, el SnO<sub>2</sub> es utilizado como material tipo n debido a su conducción de tipo negativa [63], y el SnS:Cu como tipo p.

La implementación de la capa *buffer* en la estructura asegura un mejor rendimiento en la celda solar, en específico, el Zn (O,S):N es capaz de incrementar la conductividad en la unión p-n y provocar un índice de generación de pares mayor, resultando una curva J-V más óptima de la estructura [15]. Por último, la capa transparente es la primera capa superior (excluyendo los contactos eléctricos) que interactúa con la radiación incidente. En este caso, los materiales

ITO y ZnO (i) constituyen la capa transparente de la estructura de la celda diseñada ya que aseguran un comportamiento transparente para casi la totalidad del espectro solar. A través de distintas pruebas de simulación realizadas, se determinó que la estructura planteada en la figura 3.8, otorga los mejores resultados en cuanto al rendimiento y operación de una celda solar simulada virtualmente se refiere. Los resultados de la operación de la celda solar son resaltados más adelante.

Otro factor importante a considerar, es que las propiedades de la película delgada con  $y = 0\%$  tienen un valor problemático para llevar a cabo la simulación. Por ejemplo, el  $E_g$  obtenido de esta película delgada se considera demasiado alto para la aplicación de capa absorbadora ( $>3$  eV). Realizando varias pruebas con el programa SCAPS se ha observado que esto dificulta la simulación de la celda por errores de convergencia en el programa. Por tal motivo, no se ha logrado conseguir un funcionamiento óptimo para la celda solar utilizando esta película sin comprometer el completo cambio en sus características. Se decidió omitir los resultados de la simulación correspondientes a la película sin dopar ( $y = 0\%$ ), lo que significa que sólo se presentan los resultados de las simulaciones de las celdas solares utilizando los datos obtenidos de las películas dopadas a  $y = 2, 5$  y  $10\%$ .

#### *Resultados de los parámetros de cada capa en la estructura de la celda solar*

Los parámetros solicitados por el programa SCAPS son los mismos enlistados en el capítulo 2. Las tablas 3.5 y 3.6, muestran los valores de dichos parámetros. La tabla 3.5, muestra los parámetros de las distintas capas en la estructura y que fueron obtenidos mediante la consulta bibliográfica de distintos trabajos que abordan el material en cuestión [15,63,80]. La tabla 3.6, muestra los parámetros requeridos por el programa para dar las características de la capa absorbadora de SnS:Cu a diferentes valores de  $y$ .

Tabla 3.5. Parámetros utilizados para los materiales ITO, ZnO(i), ZnO(O,S):N y SnO<sub>2</sub>.

Parámetros y sus unidades	Capas de la estructura de la celda solar			
	ITO [63]	ZnO(i) [80]	ZnO(O,S):N [80]	SnO <sub>2</sub> [15]
Espesor (nm)	300	10	30	0.6
$E_g$ (eV)	3.65	3.4	2.7	3.6
Afinidad del electrón (eV)	4.8	4.6	4.3	4.5
Permitividad dieléctrica (valor relativo)	8.9	9	10	9
Densidad de estados en la banda de conducción (1/cm <sup>3</sup> )	5.2 E+18	1 E+18	2.2 E+18	2.2 E+18
Densidad de estados en la banda de valencia (1/cm <sup>3</sup> )	1 E+18	1 E+19	1.8 E+19	1.8 E+19
Velocidad térmica del electrón (cm/s)	1 E+7	1 E+7	1 E+7	1 E+7
Velocidad térmica del hueco (cm/s)	1 E+7	1 E+7	1 E+7	1E+7
Movilidad del electrón (cm <sup>2</sup> /V s)	10	100	4.7	100
Movilidad del hueco (cm <sup>2</sup> /V s)	10	25	1	25

Tabla 3.6. Datos utilizados para las películas delgadas de SnS:Cu a  $y = 2\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$ .

Parámetros y sus unidades	Capa absorbidora SnS:Cu		
	$y = 2\%$	$y = 5\%$	$y = 10\%$
Espesor (nm)	100.5	75.8	42.1
$E_g$ (eV)	1.82	2.16	2.2
Afinidad del electrón (eV)	3.87	3.87	3.87
Permitividad dieléctrica (valor relativo)	12.5	12.5	12.5
Densidad de estados en la banda de conducción ( $1/\text{cm}^3$ ) [15]	7.5 E+18	7.5 E+18	7.5 E+18
Densidad de estados en la banda de valencia ( $1/\text{cm}^3$ ) [15]	1 E+19	1 E+19	1 E+19
Velocidad térmica del electrón (cm/s)	1 E+7	1 E+7	1 E+7
Velocidad térmica del hueco (cm/s)	1 E+7	1 E+7	1 E+7
Movilidad del electrón ( $\text{cm}^2/\text{V s}$ ) [15]	100	100	100
Movilidad del hueco ( $\text{cm}^2/\text{V s}$ )	1140	5083	4600

### 3.2.2.- Curva J-V y parámetros eléctricos de la celda solar

Una vez obtenido el diseño de la estructura propuesta de la celda solar con los parámetros indicados en las tablas 3.5 y 3.6, se realizaron las simulaciones haciendo solamente cambios en la capa absorbidora según el dopado. Esto significa que la estructura propuesta conserva las mismas características para las capas de ITO, ZnO(i), ZnO(O,S):N y SnO<sub>2</sub> (tabla 3.5) en cada simulación, pero la capa SnS:Cu fue cambiando en base a los datos de la tabla 3.6, con el propósito de evaluar la influencia del cobre como agente dopante.

El programa SCAPS evalúa cada simulación de la estructura en condiciones de trabajo de temperatura de 300 K, así como a una irradiancia de un sol (AM1.5G,

1000 W/m<sup>2</sup>) y con ello realiza un barrido de voltajes para determinar la curva de densidad de corriente contra voltaje (J-V). Dicho esto, la figura 3.9, muestra las curvas J-V obtenidas de cada simulación. La figura 3.9, muestra las curvas características J-V para cada simulación de la estructura a los distintos valores de dopado (2, 5 y 10%).

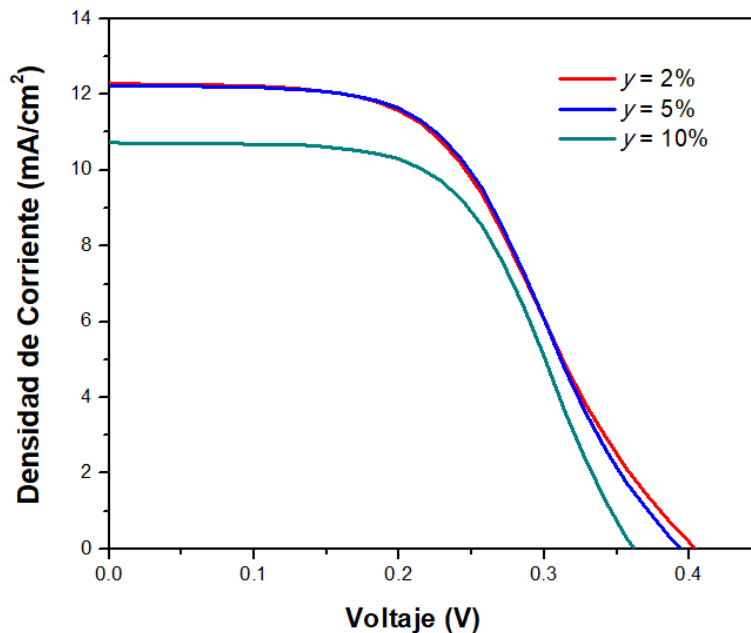


Figura 3.9. Curvas J-V de la celda solar simulada en SCAPS para diferentes valores de  $\gamma$

La figura 3.9, muestra cómo interactúa la densidad de corriente en función del voltaje aplicado a la estructura de la celda durante la simulación. Se puede apreciar que las formas de las 3 curvas J-V tienen un comportamiento relativamente similar, siendo la curva de  $\gamma = 2$  y 5% las más parecidas entre sí. Aun así, se puede notar que, para cada porcentaje de dopado, la simulación arroja

un valor de J-V diferente para cada curva. Incluso en las curvas más parecidas de las simulaciones ( $y = 2$  y  $5\%$ ), se puede observar una clara distinción para voltajes mayores a  $0.3V$ . Analizando las curvas se pueden determinar y calcular los parámetros eléctricos  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$  y  $\eta$ , los cuales se presentan en la tabla 3.7, para cada simulación de película delgada utilizada.

Tabla 3.7. Parámetros eléctricos de la curva característica para las celdas solares basadas en SnS:Cu

<b>Película delgada SnS:Cu</b>	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
$y = 2\%$	0.4043	12.282437	49.77	6.18
$y = 5\%$	0.3951	12.231536	51.88	6.27
$y = 10\%$	0.3621	10.723841	57.80	5.61

La tabla 3.7, muestra los valores de los parámetros eléctricos, donde  $FF$  y  $\eta$ , fueron calculados a partir de puntos discretos de las curvas. De la misma tabla, se puede observar que la eficiencia con mayor valor es la de la celda simulada con la capa absorbente  $y = 5\%$ , esto puede deberse a que la movilidad eléctrica reportada en dicha película es mucho mayor en comparación a las otras. De la misma forma, el coeficiente de absorción al igual que el ancho de banda prohibida juegan un rol crucial por lo que las películas de  $y = 2\%$  y  $5\%$  tienen un valor de eficiencia muy cercano. No obstante, y a pesar de que los valores optoelectrónicos de la película  $y = 10\%$  también resaltan, se puede notar una caída en su eficiencia respecto a los otros niveles de dopado. Esto puede atribuírsele al hecho de que

esta película mostró el menor espesor, lo que afecta directamente en el coeficiente de absorción y en la tasa de generación de cargas eléctricas [54].

### **3.2.2.- Variación de espesores en la capa absorbidora dentro de la celda solar**

Uno de los parámetros significativos en el desarrollo de celdas solares, es el espesor de la capa absorbidora y básicamente esto es debido a que este parámetro está directamente relacionado con las propiedades ópticas y eléctricas del dispositivo. En otros estudios se ha demostrado que la variación de espesores en las capas de una celda solar puede influir directamente en la eficiencia del dispositivo final, mejorándolo para aquellas variaciones con mayor espesor [39,54]. Por tanto, nuestros resultados son consistentes ya que la muestra a  $y = 10\%$ , siendo la de menor espesor (tabla 3.1) es la que muestra un menor desempeño en la simulación de la celda solar correspondiente, resultando en la menor eficiencia de la tabla 3.7.

Con esto en mente, se realiza un análisis con el mismo software SCAPS para modificar virtualmente el espesor en cada una de las películas dopadas ( $y = 2\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$ ), esto con el propósito de evaluar nuevamente su desempeño.

Tal como se realizaron modificaciones en la capa absorbidora para simular y obtener las eficiencias a diferentes  $y$ , ahora se realizaron cambios únicamente en el parámetro de espesor de la tabla 3.6. Los valores utilizados para proponer espesores se definieron a un rango de  $0.1$  a  $1 \mu\text{m}$  en saltos de  $0.1 \mu\text{m}$  para todas las películas  $y = 2\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$ . Las eficiencias obtenidas de cada simulación en función de los distintos valores del espesor se presentan en la figura 3.10, la gráfica incluye el caso de los espesores originales (tabla 3.7) para mejor comparación.



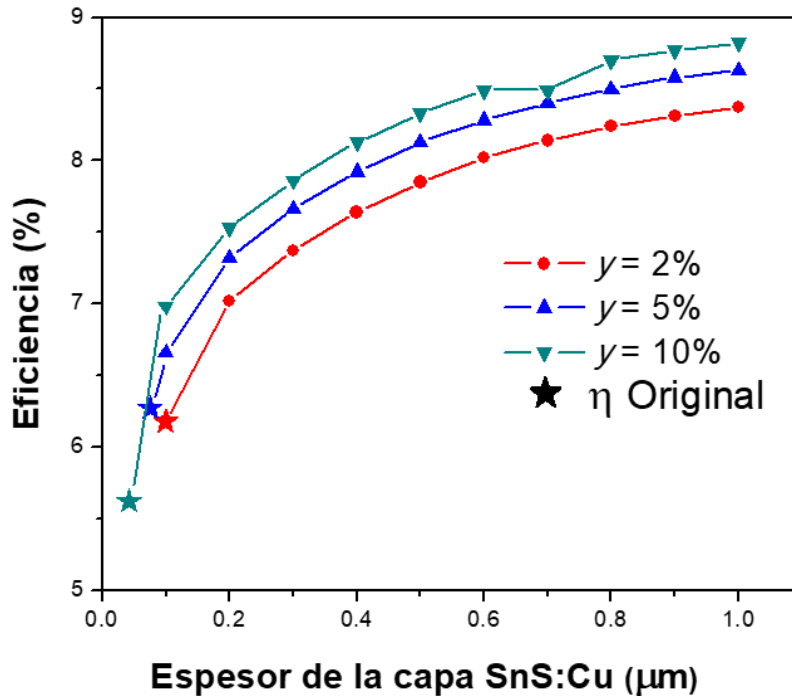


Figura 3.10. Efecto en la eficiencia de la celda solar simulada con la modificación del espesor de la capa absorbidora SnS:Cu.

De la figura 3.10, es posible observar las eficiencias obtenidas para cada valor de los espesores propuestos. Se puede notar el aumento de la eficiencia cuando el espesor de la película delgada SnS:Cu aumenta. Este análisis confirma que las capas absorbentes más gruesas permiten una mayor generación de fotocorriente, además de aumentar la probabilidad de que se generen más cargas y por consiguiente mejoran su funcionamiento que se ve reflejado en mejores valores de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$ , como resultado, se obtiene una mejor eficiencia en la celda solar simulada [54].

De la misma figura 3.10, se puede notar que para un espesor de 0.5 μm, las eficiencias obtenidas son aproximadamente de 7.85%, 8.13% y 8.33% para las películas delgadas de  $y = 2\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$ , respectivamente. En el trabajo de

Minbashi et. Al. [15] se consiguió una eficiencia similar ( $\eta = 7.68\%$ ) para una celda solar simulada también en SCAPS donde utiliza una capa absorbadora de SnS con un espesor del mismo valor. Esta comparación contribuye a verificar la relevancia que tiene el espesor de la capa absorbadora para el diseño de dispositivos fotovoltaicos, el cual es un factor determinante si se desea construir una celda solar basada en este tipo de materiales. Así mismo, se nota en el gráfico cómo la capa simulada a un dopaje de  $y = 10\%$  genera los mayores valores de eficiencia para un mismo espesor. Esto puede sugerir que el dopaje del cobre mejora las cualidades de la capa absorbadora, al menos si se asume que las propiedades de la capa no sufren cambios significativos con la modificación del espesor.

Con los resultados obtenidos, es claro observar como el material SnS:Cu puede perfilarse para el desarrollo de dispositivos de materiales alternos para aplicaciones fotovoltaicas, básicamente, como capa absorbadora dentro de una celda solar simulada virtualmente. También es importante señalar que el porcentaje de dopado en la película de SnS, así como el espesor que tenga la capa absorbadora influye directamente en el funcionamiento de la celda solar simulada. Esto resalta la importancia en los parámetros más significativos y sus valores óptimos de trabajo.

### **3.3.- Productos generados con la investigación**

El tema de la investigación es amplio e interesante para el campo fotovoltaico. Todo lo que se ha mostrado hasta ahora en la presente tesis ha sido ajustado y adaptado para poder realizar divulgaciones con aporte científico. Específicamente hablando se han logrado la publicación de distintos manuscritos como memorias en congresos de carácter internacional, al igual que la publicación de un artículo en una revista JCR (*Journal Citation Report*) y un capítulo para su anexo en un libro de investigación científica.

Este apartado tiene como objetivo mostrar los productos más relevantes obtenidos hasta el momento en base a la investigación llevada a cabo en 4 años de periodo doctoral. Estos se enlistan a continuación:

- Publicación de manuscrito como memoria de congreso. El trabajo tiene por título "*Deposition and characterization of SnS:Cu thin films by ultrasonic spray pyrolysis technique to applications in photovoltaic devices*" el cual fue sometido al congreso de especialistas de fotovoltaicos (PVSC por sus siglas en inglés) organizado por la IEEE (*Institute of Electrical and Electronics Engineers*) y celebrado en Waikoloa Hawai, Estados Unidos en Junio el año 2018 [13].
- Publicación de manuscrito como memoria de congreso. El trabajo tiene por título "*An experimental method for extracting the electrical parameters from measurements of Solar Cell arrays using the single diode model*" el cual fue sometido al congreso PVSC organizado por la IEEE y celebrado en Calgary, AB, Canadá en junio el año 2020 [81].
- Publicación de artículo científico en revista de carácter JCR. El trabajo tiene por título "*Evaluation of SnS:Cu Thin Film Properties Obtained by USP Technique to Implement It as an Absorbent Layer in Solar Cells Using SCAPS*" el cual fue sometido a la revista *Coatings* la cual es una revista del tipo JCR de cuartil 2 (Q2), tiene un factor de impacto de 2.436 y una cita de SCOPUS de 3.0 al momento de haber sido sometido el trabajo [42].
- Publicación de capítulo dentro de un libro de aporte científico. El capítulo tiene por nombre "*Experimental Analysis of SnS:Cu Thin Films Obtained by USP for their Implementation in Solar Cells Simulated by SCAPS*" y corresponde al 3er capítulo del libro "*Research Developments in Science and Technology Vol. 3*" el cual fue publicado bajo la dirección de la editorial BP International [82].

Los productos se encuentran para consulta en SCOPUS, una de las bases de información literaria más extensa y de calidad de la actualidad. Esto afianza la importancia del tema de investigación en un ambiente competitivo y con desarrollo continuo.



# CAPÍTULO 4

## CONCLUSIONES

En base a la información mostrada en la tesis y los resultados obtenidos, el presente trabajo ha logrado cumplir de manera satisfactoria los objetivos propuestos. Con la obtención del material SnS:Cu, fue posible presentar una estructura fotovoltaica, la cual fue evaluada mediante el uso de simulación como herramienta operativa. Específicamente hablando, se obtuvieron películas delgadas de SnS:Cu por medio de la técnica RPU, estas fueron caracterizadas y analizadas por diversas técnicas. Los resultados obtenidos de la caracterización sirvieron como principal aporte a la construcción virtual del material SnS:Cu dentro del programa SCAPS, así mismo, el material fue incorporado como capa absorbadora en una estructura de celda solar para su evaluación. Se determinó que modificar el espesor de la capa absorbadora, influía directamente con la eficiencia de la celda solar simulada virtualmente, obteniendo mayores valores cuando el espesor incrementa.

En este punto del trabajo, se muestran las conclusiones de la investigación. Esto implica la recapitulación de los principales aportes de la investigación explicados de manera breve. De igual forma, se discute cómo estos resultados pueden ser considerados para llevar a la fabricación en caso de que se requiera su posible implementación en trabajos futuros.

### **4.1.- Revisión general de resultados**

Se desarrollaron técnicas de depósito químico de películas delgadas de SnS:Cu a diferentes porcentajes de dopado con cobre ( $y = 0\%$ ,  $2\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$ ) aplicando la técnica RPU, la cual se ejecutó de manera simple y con costos relativamente económicos. Los detalles de la técnica, así como las condiciones utilizadas, son

detalladas en el presente escrito. Una vez obtenidas, las películas delgadas de SnS:Cu fueron caracterizadas por diversas técnicas para estudiar el efecto del cobre como agente dopante, esto con el fin de evaluar e implementar el material como capa absorbidora dentro de una estructura de celda solar simulada por el programa SCAPS. Con los conocimientos adquiridos sobre la arquitectura de una celda solar, se logró proponer una estructura basada en capas delgadas de los distintos materiales que interactúan con la capa absorbidora dentro de la estructura.

El análisis de las películas delgadas de SnS:Cu dieron a conocer una variedad de propiedades físicas, las cuales son descritas a continuación:

Con la técnica de perfilometría, se pudieron conocer los espesores a los cuales las películas fueron depositadas. Estos revelaron que al aumentar el porcentaje de dopado de cobre sus valores disminuían, llegando a tener un grosor de 151 nm para la película delgada sin dopado ( $y = 0\%$ ) y 45 nm para la película dopada a  $y = 10\%$ .

Las propiedades estructurales fueron obtenidas con las técnicas XRD y espectroscopía Raman. A través de su estructura estas técnicas confirmaron la existencia del material propuesto, SnS:Cu, en las muestras obtenidas. Específicamente, la técnica XRD mostró un cambio en el tipo de estructura al introducir cobre al sistema SnS, ya que se observó que la estructura cristalina de la muestra sin dopar ( $y = 0\%$ ) corresponde a un sistema ortorrómbico, mientras que las correspondientes a las variantes dopadas con cobre ( $y = 2\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$ ) poseen una estructura cristalina cúbica. No obstante, los difractogramas obtenidos de la técnica XRD sugieren una disminución en el grado de cristalinidad conforme se aumenta el valor de  $y$ . Por su parte, la espectroscopía Raman reveló las frecuencias y los picos a los cuales el material es susceptible a los modos de vibración de tipo  $A_g$ . De los espectros Raman, el desplazamiento del pico ubicado en aproximadamente  $95 \text{ cm}^{-1}$  sugiere una posible tensión que sufre la celda unitaria cuando aumenta  $y$ , lo cual sería consistente con los resultados obtenidos de XRD.

Las micrografías que se obtuvieron mediante SEM revelaron que las muestras están conformadas por superficies granulares, mostrando un cambio en la densidad granular cuando aumentaba la concentración de dopado de cobre, demostrando su influencia en la formación del material el cual es reflejado en sus propiedades morfológicas. Con este resultado se planteó que el depósito del material SnS:Cu tiende a ocupar espacios preferenciales en el área del sustrato en lugar de continuar una formación en vertical para el continuo aumento en el espesor de las películas delgadas.

La técnica de caracterización química EDS permitió conocer las propiedades químicas de las películas, mostrando la presencia de los elementos fundamentales de las películas (S, Sn y Cu) así como su cantidad porcentual dentro de las mismas, lo que confirma la composición deseada de las muestras confirmando los resultados de las caracterizaciones estructurales. Exceptuando la muestra sin dopar  $y = 0\%$ , los porcentajes de dopado reveladas por la técnica mostraron una diferencia con los valores propuestos de  $y$ . Realizando un análisis se observó que la razón de la cantidad mostrada por la técnica y la cantidad de dopado propuesto  $y$ , se acerca más a la unidad entre más cobre tenga la muestra.

El estudio de las propiedades ópticas de las muestras fue realizado con la técnica de espectroscopía UV-Vis. Esta técnica dio como resultado el la transmitancia y la reflectancia de las películas en función de longitudes de onda incidentes específicas (entre 300 y 1000 nm). Se observó que conforme aumenta el porcentaje de dopado, los espectros favorecen un comportamiento más transmisivo, pero con un comportamiento más reflexivo dentro de las muestras, siendo la muestra sin dopar la que mejores valores de transmitancia posee a longitudes de onda de 300 nm. Los espectros obtenidos fueron utilizados para calcular el coeficiente de absorción y se determinó que las películas dopadas a  $y = 2, 5$  y  $10\%$  poseen mayores valores en todo el barrido de radiación que realiza la técnica de espectrofotometría UV-Vis que su variante sin dopar. Con ello fue posible implementar el método de Tauc con el cual se pudo obtener el ancho de la banda prohibida de las películas delgadas. El ancho de banda prohibida ( $E_g$ )

calculado demostró tener un valor relativamente alto en comparación a los reportes de otras investigaciones con el mismo material SnS. Se observó una tendencia para los valores obtenidos de las películas delgadas con estructura cristalina CU, donde el  $E_g$  se incrementa conforme lo hace  $y$ .

De la técnica de Hall-Van der Pauw se pudo conocer la naturaleza conductiva de las muestras, resultando en portadores mayoritarios positivos para todas las muestras, lo que confirma que el SnS:Cu es un semiconductor tipo p. Se demostró que el cobre como agente dopante interviene directamente con el valor de la resistividad, densidad de carga y movilidad en las muestras estudiadas. Esto debido a que se expuso que con el aumento del porcentaje de dopado de 0 a 10%, las películas presentan una disminución de resistividad de 68 a 22  $\Omega$ , mientras que la densidad de carga y la movilidad incrementaron de  $8.12 \times 10^{12}$  a  $4.04 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  y 334 a 4600  $\text{cm}^2/\text{V s}$ , respectivamente.

Con los resultados obtenidos de las caracterizaciones del material, se diseñó una estructura de celda solar, la cual se simuló virtualmente con el software SCAPS utilizando las películas de SnS:Cu como capa absorbedora dentro de la estructura propuesta. La simulación en SCAPS mostró que, utilizando este tipo de material para la capa de absorbedora, una celda solar puede alcanzar una eficiencia óptima. La mayor eficiencia que se encontró en la celda solar simulada por SCAPS, utilizó la película dopada de  $y = 5\%$ , siendo este valor de  $\eta = 6,27\%$ . Por otro lado, se realizó un estudio para comprobar el papel del espesor de la capa absorbedora de SnS:Cu en la eficiencia de la estructura propuesta. Con este análisis se comprobó que al aumentar el valor de los espesores en la capa absorbedora de SnS:Cu, resultan mayores valores de eficiencia de la estructura de celda solar propuesta. De hecho, con un espesor de 1000 nm para la capa absorbedora de SnS:Cu a  $y = 10\%$  se logró obtener un valor de eficiencia de hasta 8.82%.

Con esta investigación se mostró que el SnS:Cu es un material con propiedades óptimas de absorción en el espectro visible, así como sus propiedades eléctricas. Por tanto, es posible postular al SnS:Cu como un buen candidato para su



implementación como capa absorbente de material semiconductor tipo p en la fabricación de celdas solares con materiales alternos a los ya utilizados, hechos con técnicas económicamente energéticas y de bajo costo como lo es la técnica RPU. Dicha postulación se ve reforzada por los resultados obtenidos de simulación virtual con el programa SCAPS.

## 4.2.- Trabajo futuro

Uno de los principales estudios que podría continuar esta investigación es el conseguir experimentalmente las películas delgadas de SnS:Cu con la técnica RPU a distintos valores de dopado. Por ejemplo, se puede proponer un porcentaje de dopado de 7.5%, esto posibilita la evaluación del material y permite dictaminar si algunas tendencias planteadas en los resultados del trabajo son consistentes con ese porcentaje en específico, ya que se ubica entre las muestras con rango más grande (5 - 10%). Así mismo, se puede plantear un estudio para el crecimiento de las muestras para un mejor control de sus espesores. Es decir, ya se ha demostrado que el espesor tiene una relevancia importante en la construcción (al menos simulada) de las celdas solares. Poder recrear las películas delgadas con mejores condiciones optoelectrónicas y a un grosor óptimo, permitiría al estudio comprobar si el mejoramiento de eficiencia en una celda solar está presente. No solo eso, sería interesante realizar un estudio el cual se centre en cómo afectan simultáneamente los parámetros de las películas ( $E_g$ ,  $\alpha$ ,  $\rho$ , entre otros) para definir una celda solar altamente eficiente.

Otro trabajo que podría continuar esta investigación es poder probar el funcionamiento de la celda solar de forma experimental. Es decir, poder llevar a cabo la construcción arquitectónica de una celda solar con las características de la estructura que propone este trabajo, permitiría un estudio mucho más profundo y completo. Además, el hecho de llevar a cabo un estudio experimental sobre la construcción de una celda solar de SnS:Cu, permitirá revisar puntos acerca del modelo físico de una celda solar que no se toman a consideración en la tesis presentada.



# BIBLIOGRAFÍA

- [1] Abas, N., Kalair, A., & Khan, N. (2015). Review of fossil fuels and future energy technologies. *Futures*, 69, 31–49. doi:10.1016/j.futures.2015.03.003.
- [2] Retallack, G. J., & Conde, G. D. (2020). Deep time perspective on rising atmospheric CO<sub>2</sub>. *Global and Planetary Change*, 103177. doi:10.1016/j.gloplacha.2020.1031.
- [3] Carvajal, E. E., Muñoz, G. J., & Rivera, S. (2019). Optimization of a microgrid operation considering operation cost, life of the batteries and uncertainty cost of eolic energy. *Entre Ciencia e Ingeniería*, 13(25), 23-34.
- [4] Costa, C., Sperandio, G., & Verani, S. (2014). Use of multivariate approaches in biomass energy plantation harvesting: logistics advantages. *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*, 70-79.
- [5] De Brito, M. A. G., Sampaio, L. P., Junior, L. G., & Canesin, C. A. (2011). Research on photovoltaics: Review, trends and perspectives. *XI Brazilian Power Electronics Conference*. doi:10.1109/cobep.2011.6085198.
- [6] Stephen J. Fonash. *Solar Cells Device Physics*. second. Burlington, Ma. Academic Press, 2010.
- [7] Bergmann, R. B. (1999). Crystalline Si thin-film solar cells: a review. *Applied physics A*, 69(2), 187-194.
- [8] Koteeswara Reddy et. al. (2015). Review on Tin (II) Sulfide (SnS) Material: Synthesis, Properties, and Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*.
- [9] Chavazos-Huerta J., (2015). Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas del Sistema Cu<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>S<sub>z</sub>. [Como requisito para obtener el grado de maestría en ciencias de la ingeniería mecánica con especialidad en materiales, Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica].

- [10] Ge, Y. H., Guo, Y. Y., Shi, W. M., Qiu, Y. H., & Wei, G. P. (2007). Influence of In-doping on resistivity of chemical bath deposited SnS films. *Journal of Shanghai University. (English Edition)*, 11(4), 403-406. doi:10.1007/s11741-007-0417-1.
- [11] Chaki, S.H., Chaudhary, M.D., & Deshpande, M. P. (2015). Effect of indium and antimony doping in SnS single crystals. *Materials Research Bulletin*, 173-180. Doi:10.1016/j.materresbull.2014.12.013.
- [12] Patil, P.S. et. al. (1999) Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Mater. Chem. Phys.*, 59, 185–198. doi:10.1016/S0254-0584(99)00049-8.
- [13] Rodriguez-Castro, S., Rios, J. N., Escalante, G., Santana, G., Sanchez-Juarez, A., & Alvarez-Macias, C. (2018). Deposition and characterization of SnS:Cu thin films by ultrasonic spray pyrolysis technique to applications in photovoltaic devices. 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC). doi:10.1109/pvsc.2018.8548268.
- [14] A. Akkari, M. Reghima, C. Guasch and N. Kamoun-Turki. "Effect of copper doping on physical properties of nanocrystallized SnS zinc blend thin films grown by chemical bath deposition". *Journal of Materials Science*, 47(3), 1365–1371, 2012.
- [15] Minbashi, M., Ghobadi, A., Ehsani, M. H., Rezagholipour Dizaji, H., & Memarian, N. (2018). Simulation of high efficiency SnS-based solar cells with SCAPS. *Solar Energy*, 176, 520–525. doi:10.1016/j.solener.2018.10.058.
- [16] Burgelman, M., Decock, K., Khelifi, S., & Abass, A. (2013) Advanced electrical simulation of thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 535, 296–301. doi:10.1016/j.tsf.2012.10.032.
- [17] Donland, R.A. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*; Thomson-Paraninfo: Madrid, Spain, 2001.
- [18] W. D. Callister. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. fifth. John Wiley y Sons, 2001.

- [19] Vimal, R. L. P., Pokorny, J., Smith, V. C., & Shevell, S. K. (1989). Foveal cone thresholds. *Vision Res*, 29(1), 61-78.
- [20] Honsberg C., Bowden S. (2017) Photovoltaic Education Network recuperado en febrero del 2022 de <http://www.pveducation.org>.
- [21] C. K. Alexander, M. N. O. Sadiku. *Fundamentos de Circuitos Eléctricos*. Sexta edición. Mc Graw Hill, 2018.
- [22] Z. D. Jastrzebski. *The Nature and Properties of Engineering Materials*. tercera edición. John Wiley y Sons, 1987.
- [23] Laszlo Solymar y Donald Walsh. *Electrical properties of materials*. 7. ed. Oxford:Oxford Univ. Press, 2004.
- [24] O. Vigil, L. Hernández, G. Santana. *Fotovoltaicos: Fundamentos y Aplicaciones*, Primera ed.; Fondo de Cultura, E., Sociedad Mexicana de Física, Eds.; México, 2003.
- [25] Rodrigues, E. M. G., Melicio, R., Mendes, V. M. F., & Catalao, J. P. (2011). Simulation of a solar cell considering single-diode equivalent circuit model. *International conference on Renewable Energies and Power Quality*, Spain (pp.13-15).
- [26] Lindholm, F. A., Fossum, J. G., & Burgess, E. L. (1979). Application of the superposition principle to solar-cell analysis. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 26 (03), 165-171. doi:10.1109/T-ED.1979.19400.
- [27] Goswami, R. (2021). Three Generations of Solar Cells. *Advanced Materials Research*, 1165, 113–130.
- [28] Zhang, T., Wang, M., & Yang, H. (2018). A Review of the Energy Performance and Life-Cycle Assessment of Building-Integrated Photovoltaic (BIPV) Systems. *Energies*, 11(11), 3157. doi:10.3390/en11113157.
- [29] Kiyotaka W., Makoto K., Hideaki A. (2004). *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*. William Andrew.

- [30] Mubarak A., Hamzah E., Toff M. R. M. (2005) Review of Physical Vapour Deposition (PVD) Techniques for Hard Coating, *Jurnal Mekanikal*, 20, 42-51.
- [31] Kasturi Lal Chopra y Suhit Ranjan Das. *Thin Film Solar Cells*. New York:Plenum Press, 1983.
- [32] Pottathara, Y. B., Grohens, Y., Kokol, V., Kalarikkal, N., & Thomas, S. (2019). Synthesis and Processing of Emerging Two-Dimensional Nanomaterials. *Nanomaterials Synthesis*, 1–25. doi:10.1016/b978-0-12-815751-0.00001-8.
- [33] Xia, L. (2021). Importance of nanostructured surfaces. *Bioceramics*, 5–24. doi:10.1016/b978-0-08-102999-2.00002-8.
- [34] Schneller T., Waser R., Kosec M., Payne D. (2013) *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, London UK, Springer 34. doi:10.1007/978-3-211-99311-8.
- [35] Mwakikunga, B. W. (2013). Progress in Ultrasonic Spray Pyrolysis for Condensed Matter Sciences Developed from Ultrasonic Nebulization Theories Since Michael Faraday. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 39(1), 46–80. doi:10.1080/10408436.2012.687359.
- [36] Rahemi Ardekani, S., Sabour Rouh Aghdam, A., Nazari, M., Bayat, A., Yazdani, E., & Saievar-Iranizad, E. (2019). A Comprehensive Review on Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique: Mechanism, Main Parameters and Applications in Condensed Matter. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104631. doi:10.1016/j.jaap.2019.104631.
- [37] Viguie, J.C. & Spitz, J. (1975). Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, 122(4), 585-588.
- [38] Di Mare, S., Menossi, D., Salavei, A., Artegiani, E., Piccinelli, F., Kumar, A., Romeo, A. (2017). SnS Thin Film Solar Cells: Perspectives and Limitations. *Coatings*, 7(2), 34. doi:10.3390/coatings7020034.

- [39] Ramakrishna Reddy, K. T., Koteswara Reddy, N., & Miles, R. W. (2006). Photovoltaic properties of SnS based solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(18-19), 3041–3046. doi:10.1016/j.solmat.2006.06.012.
- [40] Le Donne, A., Trifiletti, V., & Binetti, S. (2019). New Earth-Abundant Thin Film Solar Cells Based on Chalcogenides. *Frontiers in Chemistry*, 7. doi:10.3389/fchem.2019.00297.
- [41] Ninan, G. G., Rajeshmon, V. G., Kartha, C. S., & Vijayakumar, K. P. (2014). Cu doping: An effective method for improving optoelectronic properties of sprayed SnS thin films. doi:10.1063/1.4872989.
- [42] Rodríguez-Castro, S., Álvarez-Macías, C., Rivero, M., Salgado-Conrado, L., Loera-Palomo, R., Reyes-Durán, B., & Narro-Ríos, J. (2021). Evaluation of SnS:Cu Thin Film Properties Obtained by USP Technique to Implement It as an Absorbent Layer in Solar Cells Using SCAPS. *Coatings*, 11(7), 754. doi:10.3390/coatings11070754.
- [43] Li, G., Liu, L., Wei, F., Xia, S., & Qian, X. (2012). Recent Progress in Modeling, Simulation, and Optimization of Polymer Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2(3), 320–340. doi:10.1109/jphotov.2012.2193385.
- [44] Fell, A., McIntosh, K. R., Altermatt, P. P., Janssen, G. J. M., Stangl, R., Ho-Baillie, A., Abbott, M. D. (2015). Input Parameters for the Simulation of Silicon Solar Cells in 2014. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5(4), 1250–1263. doi:10.1109/jphotov.2015.2430016.
- [45] Topic, M., Sever, M., Lipovsek, B., Campa, A., & Krc, J. (2015). Approaches and challenges in optical modelling and simulation of thin-film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 135, 57–66. doi:10.1016/j.solmat.2014.09.026.
- [46] Et-taya, L., Ouslimane, T., & Benami, A. (2020). Numerical analysis of earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  solar cells based on Spectroscopic Ellipsometry results by using SCAPS-1D. *Solar Energy*, 201, 827–835. doi:10.1016/j.solener.2020.03.070.

- [47] Lin, L., Jiang, L., Qiu, Y., & Fan, B. (2018). Analysis of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  /CdS based photovoltaic cell: A numerical simulation approach. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 122, 19–24. doi:10.1016/j.jpcs.2018.05.045.
- [48] Sall, T., Mollar, M., & Marí, B. (2016). Substrate influences on the properties of SnS thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique for photovoltaic applications. *Journal of Materials Science*, 51(16), 7607–7613. doi:10.1007/s10853-016-0039-9.
- [49] Ashurst N. (1994). *Cleaning Historic Buildings: v. 1 Substrates, Soiling and Investigation*. Routledge Vol 1.
- [50] Anitha, N., Anitha, M., & Amalraj, L. (2017). Influence of precursor solution volume on the properties of tin disulphide ( $\text{SnS}_2$ ) thin films prepared by nebulized spray pyrolysis technique. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 148, 28–38. doi:10.1016/j.ijleo.2017.08.139.
- [51] Güneri, E., Göde, F., Boyarbay, B., & Gümüş, C. (2012). Structural and optical studies of chemically deposited  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  thin films. *Materials Research Bulletin*, 47(11), 3738–3742. doi:10.1016/j.materresbull.2012.0.
- [52] Kevin, P., Lewis, D. J., Raftery, J., Azad Malik, M., & O'Brien, P. (2015). Thin films of tin(II) sulphide ( $\text{SnS}$ ) by aerosol-assisted chemical vapour deposition (AACVD) using tin(II) dithiocarbamates as single-source precursors. *Journal of Crystal Growth*, 415, 93–99. doi:10.1016/j.jcrysgr.2014.07.019.
- [53] Hazar Apaydın, D., Esra Yıldız, D., Cirpan, A., & Toppare, L. (2013). Optimizing the organic solar cell efficiency: Role of the active layer thickness. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 113, 100–105. doi:10.1016/j.solmat.2013.02.003.
- [54] Karthick, S., Velumani, S., & Bouclé, J. (2020) Experimental and SCAPS simulated formamidinium perovskite solar cells: A comparison of device performance. *Solar Energy*, 205, 349–357. doi:10.1016/j.solener.2020.05.041.



- [55] Hanlon, E. B., Manoharan, R., Koo, T.-W., Shafer, K. E., Motz, J. T., Fitzmaurice, M., Feld, M. S. (2000). Prospects for in vivo Raman spectroscopy. *Physics in Medicine and Biology*, 45(2), R1–R59. doi:10.1088/0031-9155/45/2/201.
- [56] Colomban P. On-site Raman study of artwork: Procedure and illustrative examples. *J Raman Spectrosc.* 2017;1–14.
- [57] Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2006). Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, 1–40. doi:10.1007/978-0-387-39620-0\_1.
- [58] Abd Mutalib, M., Rahman, M. A., Othman, M. H. D., Ismail, A. F., & Jaafar, J. (2017). Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. *Membrane Characterization*, 161–179. doi:10.1016/b978-0-444-63776-5.00009-7.
- [59] Ngo, P. D. (1999). Energy Dispersive Spectroscopy. *Failure Analysis of Integrated Circuits*, 205–215. doi:10.1007/978-1-4615-4919-2\_12.
- [60] Sze S. M. (2002). *Semiconductor Devices Physics and Technology*, USA, John Wiley & Sons, Inc.
- [61] Zabala, Gonzalo (2007). *Robotica. USERSHOP*. ISBN 9789871347568.
- [62] Bierwagen, O., Pomraenke, R., Eilers, S., & Masselink, W. T. (2004). Mobility and carrier density in materials with anisotropic conductivity revealed by van der Pauw measurements. *Physical Review B*, 70(16). doi:10.1103/physrevb.70.165307.
- [63] Sinsermsuksakul, P., Sun, L., Lee, S. W., Park, H. H., Kim, S. B., Yang, C., & Gordon, R. G. (2014). Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 4(15), 1400496. doi:10.1002/aenm.201400496.
- [64] Kois, J., Bereznev, S., Raudoja, J., Mellikov, E., & Öpik, A. (2005). Glass/ITO/In(O,S)/CuIn(S,Se)<sub>2</sub> solar cell with conductive polymer window layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87(1-4), 657–665. doi:10.1016/j.solmat.2004.07.044.

- [65] K. Santhosh Kumar, C. Manoharan, S. Dhanapandian, A. Gowri Manohari (2013) Effect of Sb dopant on the structural, optical and electrical properties of SnS thin films by spray pyrolysis technique, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* ,115, 840–844. doi:10.1016/j.saa.2013.06.112
- [66] Sik Choi, M., Ahn, J., Young Kim, M., Mirzaei, A., Choi, S.-M., Won Chun, D., ... Hyoung Lee, K. (2021). Changes in the crystal structure of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and improved H<sub>2</sub>S gas-sensing characteristics by Al doping. *Applied Surface Science*, 565, 150493. doi:10.1016/j.apsusc.2021.150493.
- [67] Tashiro, K., Kobayashi, M., Kawai, T., & Yoshino, K. (1997). Crystal structural change in poly(3-alkyl thiophene)s induced by iodine doping as studied by an organized combination of X-ray diffraction, infrared/Raman spectroscopy and computer simulation techniques. *Polymer*, 38(12), 2867–2879. doi:10.1016/s0032-3861(96)00876-2.
- [68] Segal L., Creely J.J., Martin A.E., Conrad C.M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity using X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29: 789-764.
- [69] Nair, P.K., Garcia Angelmo, A.R. & Nair, M.T.S. Cubic and orthorhombic SnS thin-film absorbers for tin sulfide solar cells. *Physica Status Solidi (a)*, 213(1), 170-177. doi:10.1002/pssa.201532426.
- [70] Vainshtein BK, Fridkin VM, Indenbom VL (1995) *Structure of Crystals* (3rd Edition). Springer Verlag, Berlin.
- [71] Baby, B. H., & Mohan, D. B. (2017). Co-sputtering deposition of Cu doped SnS thin films for photovoltaic application: Phase stability, microstructure and optical properties. doi:10.1063/1.4984148.
- [72] Bommireddy, P. R., Musalikunta, C. S., Uppala, C., & Park, S.-H. (2017). Influence of Cu doping on physical properties of sol-gel processed SnS thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 71, 139–144. doi:10.1016/j.mssp.2017.07.020.

- [73] Chalapathi, U., Poornaprakash, B., & Park, S.-H. (2016). Chemically deposited cubic SnS thin films for solar cell applications. *Solar Energy*, 139, 238–248. doi:10.1016/j.solener.2016.09.046.
- [74] Sebastian, S., Kulandaisamy, I., Arulanantham, A.M.S., Valanarasu, S., Kathalingam, A., Jebathew, A.J., Shkir, M. Karunakaran, M. (2019). Influence of Al doping concentration on the opto-electronic chattels of SnS thin films readied by NSP. *Opt. Quantum Electron.* 51, 100. doi:10.1007/s11082-019-1812-1.
- [75] Tauc J, Abeles F. (1970) TAUC METHOD. *Optical properties of solids*. IOP Publishing Ltd., North Holland, p 903.
- [76] Tanusevski, A. (2003). Optical and photoelectric properties of SnS thin films prepared by chemical bath deposition. *Semiconductor Science and Technology*, 18(6), 501–505. doi:10.1088/0268-1242/18/6/318.
- [77] Gao, C., Shen, H., Sun, L., & Shen, Z. (2011). Chemical bath deposition of SnS films with different crystal structures. *Materials Letters*, 65(9), 1413–1415. doi:10.1016/j.matlet.2011.02.017.
- [78] Garcia-Angelmo, A.R., Romano-Trujillo, R., Campos-Álvarez, J., Gomez-Daza, O., Nair, M.T.S., Nair, P.K. (2015) Thin film solar cell of SnS absorber with cubic crystalline structure. *Phys. Status Solidi*, 212, 2332–2340.
- [79] Urbaniak, A., Pawłowski, M., Marzantowicz, M., Sall, T., Marí, B. (2017) Opto-electrical characterisation of In-doped SnS thin films for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 636, 158–163. doi:10.1016/j.tsf.2017.06.001
- [80] Buffière, M., Harel, S., Guillot-Deudon, C., Arzel, L., Barreau, N., & Kessler, J. (2014). Effect of the chemical composition of co-sputtered Zn(O,S) buffer layers on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell performance. *Physica Status Solidi (a)*, 212(2), 282–290. doi:10.1002/pssa.201431388.
- [81] Rodriguez-Castro, S., Alvarez-Macias, C., Santana-Rodriguez, G., Dutt, A., Hernandez-Jacobo, C., & Loera-Palomo, R. (2020). An experimental method for extracting the electrical parameters from measurements of Solar Cell arrays using

the single diode model. 2020 47th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). doi:10.1109/pvsc45281.2020.930089.

[82] Rodríguez-Castro, S., Álvarez-Macías, C., Salgado-Conrado, L., & Ruiz-Heredia, I. J. (2022). Experimental Analysis of SnS:Cu Thin Films Obtained by USP for their Implementation in Solar Cells Simulated by SCAPS. *Research Developments in Science and Technology* Vol. 3, 29–65. doi:10.9734/bpi/rdst/v3/2118B.

[83] S, Salivahanan; N. Suresh Kumar (2011). *Dispositivos y circuitos electrónicos*. India: Tata McGraw Hill Education Pvt Ltd. p. 1,14.

[84] International Centre for Diffraction Data. Recuperado en agosto del 2022 de <https://www.icdd.com/pdfsearch/>

[85] Hecht E. (2017). *Óptica*. Pearson Education. 5ta edición, p.724.

[86] Yang, X., & Wei, B. (2016). Exact research on the theory of the blackbody thermal radiation. *Scientific Reports*, 6(1). doi:10.1038/srep37214.

[87] Wang, S., Wang, W., & Qian, Y. (2000). Preparation of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by pulse ultrasonic spray pyrolysis method. *Thin Solid Films*, 372(1-2), 50–53. doi:10.1016/s0040-6090(00)01035-x.

[88] Daranfede, W., Aida, M. S., Attaf, N., Bougdira, J., & Rinnert, H. (2012). Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposition by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 542, 22–27. doi:10.1016/j.jallcom.2012.07.063.

[89] Lee, J.-H., & Park, B.-O. (2004). Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment. *Materials Science and Engineering: B*, 106(3), 242–245. doi:10.1016/j.mseb.2003.09.040

[90] Conibeer, G. (2007). Third-generation photovoltaics. *Materials Today*, 10(11), 42–50. doi:10.1016/s1369-7021(07)70278-x.

[91] Ruiz Heredia I. J. (2022). Aplicación de un software simulador para el diseño de celdas solares [Tesis para obtener el título de maestro en energía y sustentabilidad energética]. Universidad autónoma de Coahuila.