

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**ANÁLISIS DE LOS MECANISMOS DE TRANSPORTE EN CELDAS  
SOLARES DE  $Sb_2(S_{1-x}Se_x)_3$**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRÍA EN SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA**

**THALÍA PALOMA CENTENO JIMÉNEZ**

**DIRECTOR:**

**DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ**

**CODIRECTOR:**

**DR. MAYKEL COUREL PIEDRAHITA**

**SINODALES:**

**DRA. MARGARITA TECPOYOTL TORRES  
DR. MIGUEL ÁNGEL BASURTO PENSADO  
DR. JESÚS ESCOBEDO ALATORRE**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS



### INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Sustentabilidad Energética



"1919-2019: en memoria del General Emiliano Zapata Salazar"

ASUNTO: APROBACIÓN DE TESIS

Cuernavaca, Morelos, a 15 de mayo de 2019.

**C. THALÍA PALOMA CENTENO JIMÉNEZ  
P R E S E N T E**

Por este conducto le notifico que su tesis de Maestría titulada **Análisis de los mecanismos de transporte en celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$** .

Fue aprobada en su totalidad por el jurado revisor y examinador integrado por los ciudadanos:

| NOMBRE  | FIRMA |
|---|-------|
| DR. J JESÚS ESCOBEDO ALATORRE   |       |
| DRA. MARGARITA TECPOYOTL TORRES   |       |
| DR. MIGUEL ÁNGEL BASURTO PENSADO  |       |
| DR. MAYKEL COUREL PIEDRAHITA<br>(Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de los Valles (CUValles)) |       |
| DR. DIEGO SEURET JIMENEZ  |       |

Por consiguiente, se autoriza a editar la presentación definitiva de su trabajo de investigación para culminar en la defensa oral del mismo.

Sin otro particular aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**  
**Por una humanidad culta**  
*Una universidad de excelencia*

**DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS**  
DIRECTORA INTERINA DEL CIICAP

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS  
JEFATURA DE POSGRADO EN SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA

ECMC\*MLGE/nmc

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209.  
Tel. (777) 329 70 00, Ext. 6212 / correo: merle.garcia@uaem.mx





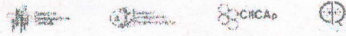
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



Instituto de  
Investigación en  
Ciencias  
Básicas y  
Aplicadas

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**

Jefatura de Posgrado en Sustentabilidad Energética



"1919-2019: en memoria del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 15 de mayo de 2019.

**DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS**  
**DIRECTORA INTERINA DEL CIICAP**  
**PRESENTE**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada **Análisis de los mecanismos de transporte en celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$** , que presenta la alumna **Thalia Paloma Centeno Jiménez**, para obtener el título de **Maestría en Sustentabilidad Energética**

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

| NOMBRE   | DICTAMEN | FIRMA |
|--|----------|-------|
| DR. J JESÚS ESCOBEDO ALATORRE  | Aprobada |       |
| DRA. MARGARITA TECPOYOTL TORRES  | Aprobada |       |
| DR. MIGUEL ÁNGEL BASURTO PENSADO   | Aprobada |       |
| DR. MAYKEL COUREL PIEDRAHITA<br>(Universidad de Guadalajara, Centro<br>Universitario de los Valles (CUValles)) | Aprobado |       |
| DR. DIEGO SEURET JIMENEZ   | Aprobado |       |

**PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)**

**NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.**

ECMC\*MLGE/nmc.

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209.  
Tel. (777) 329 70 00, Ext. 6212 / correo: merle.garcia@uaem.mx

**UA  
EM**

# Resumen

En años recientes, el semiconductor  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  ha recibido gran interés de la comunidad científica para su aplicación en celdas solares, debido a sus propiedades físicas y por contar con elementos abundantes de baja toxicidad. Sin embargo, el principal problema de las celdas solares basadas en este material es su baja eficiencia de conversión, la cual se encuentra alrededor del 7%. Por lo que, es necesario realizar estudios adicionales que contribuyan a una mejor comprensión de los factores que limitan ésta tecnología. En particular, no se han realizado trabajos teóricos sobre el modelado de celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ .

En este trabajo, por primera vez, se reportan los resultados sobre el impacto de las propiedades del material  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  en las características de las celdas solares, considerando los efectos de la recombinación radiativa y no radiativa. Para este análisis se realizó, en primer lugar, el estudio del impacto de distintos valores de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  y de espesores del absorbedor  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ , bajo el límite radiativo. Se demuestra que se puede alcanzar una eficiencia de alrededor del 29%, con un rango de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  de 0.34-0.48 del compuesto  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  y espesores mayores a  $1.5 \mu\text{m}$ . Además, se estudió el impacto de distintos tiempos de vida de portadores minoritarios del material sobre las propiedades optoelectrónicas, considerando la teoría de recombinación de Shockley-Read-Hall. Se demostró que para absorbedores con un tiempo de vida de portadores minoritarios de  $10^{-9}\text{s}$ , es mejor fabricar celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  con una razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  de 0.4.

Por otro lado, se realizó el estudio de distintos mecanismos de transporte considerando las recombinaciones no radiativa, no radiativa incrementada por el tuneleo e intercara CdS/absorbedor, permitiendo comprender cual

---

mecanismo de pérdida afecta más en la eficiencia de las celdas. Se muestra que bajo el mecanismo de recombinación en la intercara CdS/absorbedor se puede alcanzar un eficiencia máxima de alrededor de 7.5%, con una composición óptima del absorbedor de 0.2 y un espesor del CdS de 40 nm. En cambio, bajo el mecanismo de recombinación en la intercara CdS/absorbedor y no radiativa incrementada por el tuneleo la eficiencia puede disminuir hasta un 6.5%, indicando que no hay un buen acople reticular en la unión CdS/absorbedor y que existen defectos profundos en el material.

Por lo tanto, los estudios posteriores en las celdas solares basadas en el material  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  deben estar enfocados en mejorar la calidad cristalina del material absorbedor, así como de la reducción de los defectos en la intercara CdS/absorbedor.

# Abstract

In recent years, the  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  semiconductor material has attracted a lot of attention from the scientific community for solar cell applications, due to its physical properties, and for containing non-toxic and abundant elements. However, the main drawback found in solar cells based on this material is the low conversion efficiencies obtained, which are around 7 %. This prompts the necessity of theoretical modeling studies that contributes to a better understanding of the mechanisms that hinders this technology. Particularly, there are not theoretical modeling studies on the performance of  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  solar cells.

In this work, for the first time, it is reported results on the impact of the properties of  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  semiconductor material in the performance of solar cells, considering the radiative and non-radiative recombination. First, the impact of different  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  compositional ratios and different film thicknesses of the  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  material, under the radiative limit, was assessed. It is shown that an efficiency around 29 % can be reached with a  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  compositional ratio in a range of 0.34 - 0.48 and for thicknesses greater than  $1.5 \mu\text{m}$ . Furthermore, the impact of different minority carrier lifetimes on the optoelectronic properties was studied considering the recombination theory of Shockley-Read-Hall. It was proved that with a minority carrier lifetime of  $10^{-9}$  s, it is better to synthesize solar cells of  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  with a  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  compositional ratio of 0.4.

On the other hand, it was performed a study of the influence of transport mechanisms such as non-radiative, trap-assisted tunneling and CdS/absorber interface recombinations on the solar cells parameters. This study allows to detect the dominant mechanism in this kind of solar cells that affects the most the efficiency. It is shown that under the  $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  interface

recombination mechanism, an efficiency of 7.5 % can be achieved, with an optimal absorber composition of 0.2 and a CdS thickness of 40 nm. Furthermore, it is demonstrated that under the CdS/absorber interface and trap-assisted tunneling recombination mechanism, the efficiency can decrease up to 6.5 %, indicating the role played by defects at bulk material and the absorber/buffer interface on solar cells parameters.

Therefore, subsequent studies of solar cells based on the material  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  should focus on the improvement of the crystalline quality of the absorber material, as well as of the reduction of the defects in the CdS/absorber interface.

# Agradecimientos

Agradezco a Sener-Conacyt por la beca para realizar mis estudios de maestría en sustentabilidad energética.

De manera especial agradezco al Dr. Diego Seuret Jiménez, director de esta tesis, por su ayuda y consejos en la realización de este trabajo. Así mismo, agradezco al Dr. Maykel Courel Piedrahita, codirector de esta tesis, por su paciencia, apoyo y asesoría en la realización de este trabajo, además de su confianza y amistad. A los doctores Miguel Ángel Basurto Pensado, Margarita Tecpoyotl Torres y Jesús Escobedo Alatorre por sus consejos y observaciones durante mis estudios de maestría, así como en la realización de esta tesis.

Por último, agradezco a la Mtra. Merle L. García Estrada por su tiempo, confianza y apoyo durante mis estudios de la maestría. Así como, a la C. P. Mayumi Sotelo Rivera por su apoyo y asesoría en los procesos administrativos.



## **Dedicatoria**

Este trabajo esta dedicado a mi pequeña gran familia. A César León por tu amistad, por tu compañía, por ayudarme y motivarme en este gran paso en mi vida, por tus sacrificios para que yo pudiera lograr este sueño. Gracias a todo esto puedo decir que esta tesis lleva gran parte de ti.

A mis mejores y fieles amigos Curco y Mina, por que su compañía siempre hacen mis días los mejores.

# Índice general

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Índice general</b>  | <b>7</b>  |
| <b>Índice de figuras</b>   | <b>9</b>  |
| <b>Índice de tablas</b>  | <b>12</b> |
| <b>1. Introducción</b>   | <b>13</b> |
| <b>2. Estado del arte de las celdas solares de película delgada de <math>\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3</math></b> | <b>21</b> |
| 2.1. Propiedades físicas de las películas delgadas $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$                                | 21        |
| 2.2. Técnicas de síntesis de las celdas solares de $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$                                | 24        |
| <b>3. Consideraciones teóricas y parámetros</b>  | <b>31</b> |
| 3.1. Consideraciones teóricas en las celdas<br>solares de $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$                         | 32        |
| 3.1.1. Relación densidad de corriente-voltaje  | 34        |
| 3.1.2. Límite radiativo  | 38        |
| 3.1.3. Límite no radiativo   | 39        |
| 3.1.4. Parámetros empleados en el modelado de las celdas<br>solares de $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$            | 41        |
| 3.2. Consideraciones teóricas para celdas solares de $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , bajo condiciones reales    | 43        |
| 3.2.1. Relación densidad de corriente-voltaje  | 44        |
| 3.2.2. Límite no radiativo   | 47        |
| 3.2.3. Recombinación no radiativa incrementada por el tuneo  | 47        |
| 3.2.4. Recombinación intercara CdS/ $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$   | 48        |

---

|   |           |
|---|-----------|
| 3.2.5. Parámetros empleados en el modelado de las celdas<br>solares de $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ . . . . .     | 49        |
| <b>4. Estudio de las celdas solares de <math>\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3</math> en condiciones<br/>ideales</b>     | <b>53</b> |
| 4.1. Resultados en el límite radiativo . . . . .  | 54        |
| 4.2. Resultados en el límite no radiativo . . . . .   | 61        |
| <b>5. Análisis de las celdas solares de <math>\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3</math> en condiciones no<br/>ideales</b> | <b>64</b> |
| 5.1. Resultados y discusión . . . . .   | 65        |
| <b>6. Conclusiones</b>  | <b>85</b> |
| <b>Bibliografía</b>   | <b>87</b> |
| <b>Anexo 1</b>  | <b>98</b> |
| <b>Anexo 2</b>  | <b>99</b> |

# Índice de figuras

|  |    |
|--|----|
| 1.1. Porcentajes de la generación de energía eléctrica por tipo de tecnología en el año 2017. Imagen tomada de la referencia [1]. . . . .  | 14 |
| 1.2. Mapa del promedio anual de irradiación solar global a nivel nacional. Imagen tomada y modificada de la referencia [5]. . . . .  | 15 |
| 2.1. (a) Estructura cristalina ortorrómbica del compuesto $Sb_2S(Se)_3$ , las esferas amarillas representan los átomos S(Se) mientras que las moradas representan los átomos del Sb. (b) Estructura de bandas para las celdas solares basadas en $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ , los niveles de energía están referidos al nivel del vacío [33]. . . . .  | 22 |
| 2.2. Espectro de absorción óptica para películas de $Sb_2(S_x,Se_{3-x})$ , donde $x=0$ se refiere a muestras de $Sb_2Se_3$ , mientras que para $x=3$ corresponde a muestras de $Sb_2S_3$ . Imagen tomada y editada de la referencia [25]. . . . .  | 25 |
| 2.3. (a) Características J-V de los dispositivos $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ , $Sb_2S_3$ y $Sb_2Se_3$ ; (b) IPCE de los dispositivos $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ , $Sb_2S_3$ y $Sb_2Se_3$ . Figura tomada de la referencia [33]. . . . .   | 28 |
| 2.4. Eficiencias de las celdas solares mencionadas en esta sección. Los valores fueron tomados de las referencias [30, 33–36, 38, 64–67]. Para el dispositivo $Sb_2(S_{0.32}, Se_{0.68})_3$ se han reportado dos valores diferentes de la eficiencia, por dos grupos de investigación, los cuales se indica con las barras verde y roja. <i>*Los autores no mencionan la composición exacta de los dispositivos.</i> . . . . . | 29 |
| 3.1. Estructura de sustrato de la celda solar de $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ . . . . .  | 33 |

|   |    |
|---|----|
| 3.2. Diagramas de bandas que representan los dos distintos modelos de recombinación. (a) Recombinación Radiativa. (b) Recombinación de Shockley-Read-Hall (recombinación no radiativa), donde $E_T$ es la energía de los defectos y $E_{F_i}$ es la energía de Fermi intrínseco. . . . .  | 33 |
| 3.3. Característica I-V de una celda solar en condiciones de iluminación y oscuridad. Imagen tomada y editada de la Ref. [6].   | 36 |
| 3.4. Principales mecanismos de transporte en el diagrama de bandas de la heterounión $\text{CdS/Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ . . . . .   | 44 |
| 4.1. Coeficiente de absorción en función de la razón composicional $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ . . . . .   | 55 |
| 4.2. Coeficiente radiativo y densidad de corriente en oscuridad, bajo el límite radiativo para diferentes valores de la razón composicional $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ . . . . .  | 56 |
| 4.3. Características J-V de celdas solares basadas en el material $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , en función de la razón composicional $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ bajo el límite radiativo. . . . .  | 57 |
| 4.4. Eficiencia, $V_{oc}$ y $J_{sc}$ de las celdas solares basadas en el material $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , bajo el límite radiativo: (a) en función de la razón composicional $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ , (b) en función del espesor del absorbedor. . . . . | 59 |
| 4.5. Gráficas de contorno en función del espesor del absorbedor $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ y de la razón composicional $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ bajo el límite radiativo para: (a) la eficiencia, (b) la $J_{sc}$ y (c) el $V_{oc}$ , . . . .                   | 60 |
| 4.6. (a) Eficiencia y (b) $V_{oc}$ , de celdas solares de $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ en función de la razón composicional $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ y del tiempo de vida de los portadores minoritarios. . . . .   | 62 |
| 5.1. Eficiencia cuántica externa (EQE) en función de la longitud de onda, para las celdas solares de: (a) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ y (b) $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ .  | 66 |
| 5.2. Características J-V de las celdas solares de $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , bajo el comportamiento de distintos mecanismos de transporte y considerando la razón composicional óptima $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ de 0.4.                                       | 67 |

|  |    |
|--|----|
| 5.3. (a) Eficiencia, (b) Jsc, (c) Voc y (d) $J_0$ , bajo los distintos mecanismos de transporte en función de la razón composicional $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ , para las celdas solares de $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ . . . . .  | 70 |
| 5.4. Estudio del impacto de los espesores de $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ y CdS en: (a) la eficiencia y (b) la Jsc, para celdas solares de $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ . . . . .  | 71 |
| 5.5. Impacto del espesor del absorbedor $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ y la razón composicional $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ sobre: (a) la eficiencia, (b) la Jsc y (c) el Voc. . . . .  | 72 |
| 5.6. (a)Eficiencia, (b) Jsc y (c) Voc, en función de la concentraciones donoras ( $N_d$ ) y aceptoras ( $N_a$ ) para las celdas solares de $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ . . . . .  | 73 |
| 5.7. (a)Eficiencia, (b) FF, (c) Jsc y (d) Voc; en función de la razón composicional $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ y del tiempo de vida de los portadores minoritarios, para una celda solar de $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ . . . . .   | 75 |
| 5.8. Impacto de la velocidad de recombinación en la intercara CdS/ $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ y la razón composicional $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ , para un $\tau_n$ de 5 ns en (a) la eficiencia y (b) el Voc, y para un valor optimizado de $\tau_n$ de $10^{-6}$ s se tiene (c) la eficiencia y (d) el Voc. . . . . | 77 |
| 5.9. Impacto de la velocidad de recombinación en la intercara CdS/ $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ y tiempo de vida de los portadores minoritarios, sin considerar la Rs y la Rsh para: (a) la eficiencia y (b) el Voc, y considerando la Rs y la Rsh para (c) la eficiencia y (d) el Voc. . . . .                                | 79 |
| 5.10. Impacto de las resistencias en serie y en paralelo para: (a) la eficiencia,(b) el FF, (c) la Jsc y (d) el Voc, considerando un valor de 5 ns para $\tau_n$ y un valor de 100 m/s para la velocidad de recombinación en la intercara CdS/ $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ . . . . .  | 81 |
| 5.11. Impacto de las resistencias en serie y en paralelo para: (a) la eficiencia,(b) el FF, (c) la Jsc y (d) el Voc, considerando un valor de $10^{-4}$ s para $\tau_n$ y un valor de $10^{-2}$ m/s para la velocidad de recombinación en la intercara CdS/ $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ . . . . .                             | 83 |

# Índice de tablas

|  |    |
|--|----|
| 2.1. Parámetros de red de los compuestos semiconductores $Sb_2S_3$ y $Sb_2Se_3$ . Valores tomados de las refs [30, 40]. . . . .  | 23 |
| 2.2. Propiedades físicas reportadas de los semiconductores $Sb_2S_3$ y $Sb_2Se_3$ , así como su aplicación en celdas solares. . . . .  | 24 |
| 3.1. Propiedades de los semiconductores $Sb_2S_3$ y $Sb_2Se_3$ para su aplicación en celdas solares de $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ . Todos los cálculos se realizaron empleando una temperatura de 300K. . . . | 42 |
| 3.2. Parámetros para el modelado de la ventana óptica de una celda solar de $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ . . . . .  | 50 |
| 3.3. Valores de los parámetros usados para el análisis de los defectos de volumen en celdas solares de $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ . Todos los cálculos fueron realizados a una temperatura de 300K. . . . .   | 51 |
| 4.1. Eficiencia, $J_{sc}$ y $V_{oc}$ de celdas solares de $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ para distintos valores de la razón composicional $Se/(S+Se)$ bajo el límite radiativo. . . . .                           | 58 |
| 5.1. Eficiencia, FF, $J_{sc}$ y $V_{oc}$ de celdas solares de $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ para distintos mecanismos de transporte y considerando una razón composicional óptima de 0.4. . . . .                | 68 |

# Capítulo 1

## Introducción

En la actualidad, uno de los principales problemas por los que atraviesa el sector energético en México es la producción y explotación del petróleo. Además, de la fuerte dependencia económica del país con respecto a los hidrocarburos. El sector eléctrico es uno de los principales afectados por esta crisis energética. Alrededor del 78 % de la generación de electricidad es originada por tecnologías convencionales [1], las cuales utilizan combustibles fósiles como energía primaria. En la fig.1.1 se puede observar los porcentajes de generación de energía eléctrica por tipo de tecnología en el año 2017. Asimismo, las tecnologías convencionales no poseen un equipo de confinamiento ni de captura del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), generando un 18 % de las emisiones totales de Gases Efecto Invernadero a nivel nacional, teniendo un gran impacto en el medio ambiente y en la salud [1, 2].



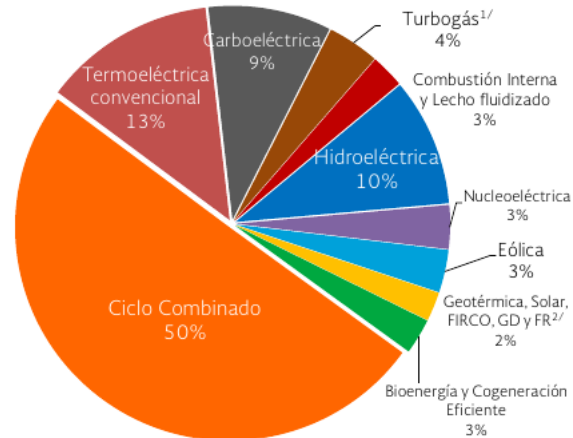


Figura 1.1: Porcentajes de la generación de energía eléctrica por tipo de tecnología en el año 2017. Imagen tomada de la referencia [1].

Por lo anterior, se debe considerar una modificación de las políticas en las empresas públicas y privadas del sector energético, para incitar la producción de electricidad a través de energías renovables y remplazar (al menos parcialmente) el uso de combustibles fósiles. Un candidato que resulta de potencial interés para la generación de electricidad, es la energía solar a través de celdas fotovoltaicas. México cuenta con las condiciones adecuadas para desarrollar este tipo de energía. Debido a su posición geográfica, tiene las potencialidades de aprovechar una alta exposición de radiación solar a lo largo del año [2–4]. En la fig.1.2 se muestra el mapa del potencial de energía fotovoltaica en México, donde se puede observar que existen distintas áreas en el país donde un conjunto de celdas fotovoltaicas podrían alcanzar a producir energías cercanas a 5.4 kWh/kWp al día.

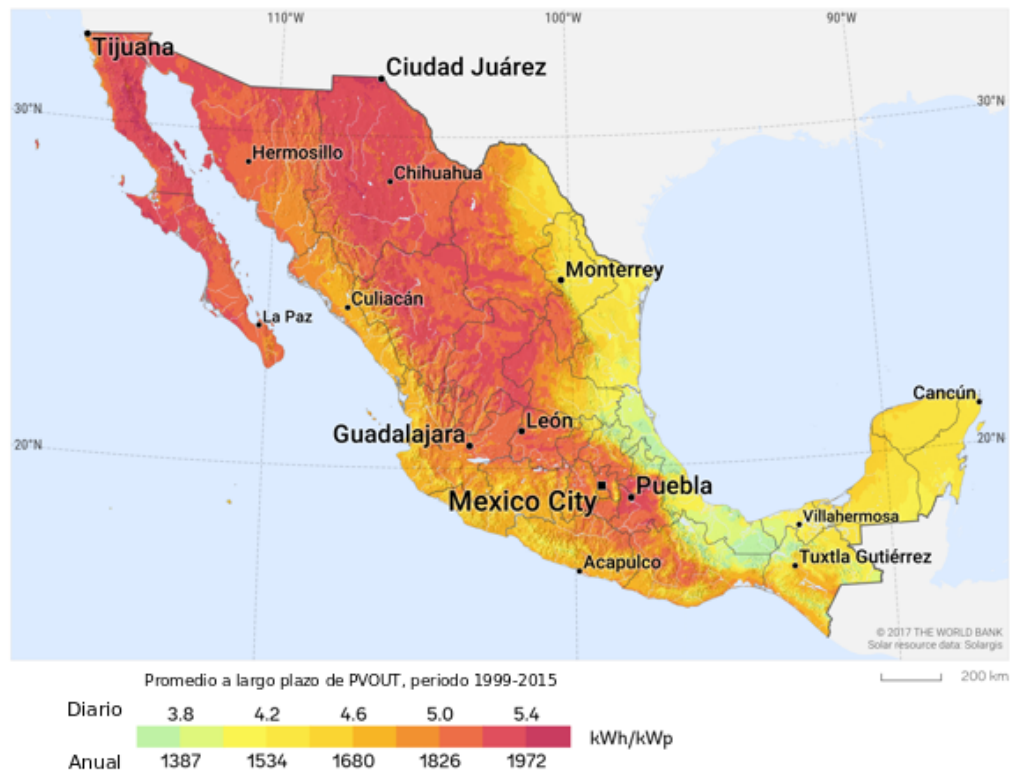


Figura 1.2: Mapa del promedio anual de irradiación solar global a nivel nacional. Imagen tomada y modificada de la referencia [5].

El interés en el estudio de la energía, producida mediante celdas solares, ha incrementado en años recientes. Gran parte de los trabajos desarrollados se han enfocado en el desarrollo de nuevos materiales semiconductores, para producir celdas solares más eficientes y baratas. En general se busca utilizar materiales que sean capaces de absorber la mayoría de los fotones incididos en las celdas solares, para una eficiente generación de energía eléctrica [6].

Uno de los materiales más empleados en las celdas solares es el silicio (Si). Las celdas solares que utilizan el Si como capa absorbidora son conocidas como celdas solares de primera generación, las cuales han alcanzado eficiencias de conversión mayores del 20% [7]. A pesar de sus altas eficiencias, en este tipo de celdas suceden transiciones de bandas prohibidas indirectas de alrededor de 1.12 eV, convirtiéndolo en un material absorbedor no

ideal [8], requiriendo capas absorbedoras más gruesas de aproximadamente  $500 \mu\text{m}$ , lo que incrementa sus costos de producción [9, 10].

Otros tipos de materiales que son empleados como capas absorbedoras en las celdas solares son el telurio de cadmio (CdTe) y las calcopiritas ( $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ , también conocidas como CIGS). Este tipo de celdas se conocen como celdas solares de segunda generación, basadas en películas delgadas [11]. A pesar de contar con eficiencias de conversión de alrededor del 22% [7, 12], están compuestas por elementos tóxicos como el cadmio o bien con elementos de baja abundancia como el indio y el telurio [9].

Por todos los inconvenientes que presentan las celdas solares de Si, CdTe y CIGS, se han propuesto nuevos materiales semiconductores con propiedades físicas adecuadas para la fabricación de celdas solares. Algunas de las propiedades más importantes que debe tener un material para ser un buen absorbedor son: tener transiciones de bandas prohibidas directas; contar con un alto coeficiente de absorción (del orden de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ); presentar una conductividad tipo-p; además es deseable que su producción sea de bajo costo [13] y amigable con el medio ambiente.

La familia de las kesteritas ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Ge})(\text{S}, \text{Se})_4$ ) poseen las propiedades físicas mencionadas anteriormente. Estos materiales están compuestos por elementos no tóxicos y abundantes [9, 14]. Las celdas solares de kesterita han alcanzado eficiencias de conversión del 12.6% [7], las cuales son relativamente bajas y pueden atribuirse a la formación de fases secundarias, defectos de volumen y a una mala alineación de las bandas, entre otros factores [9, 14, 15]. Otros tipos de materiales que cumplen con las propiedades deseadas son las Perovskitas. Este tipo de celdas han alcanzado eficiencias de conversión por arriba del 20% en menos de diez años [7, 16, 17]. Sin embargo, uno de los principales problemas con este tipo de materiales es su rápida degradación con la humedad a altas temperaturas [11]. Además, este tipo de celdas contienen plomo en estado soluble, como es el caso del compuesto haluro de plomo metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})_3$ ) [18, 19], lo cual es otro inconveniente importante, ya que el plomo ha sido reconocido como un contaminante ambiental tóxico que amenaza la salud [20–23].

Debido a las desventajas que presentan los materiales de las kesteritas y perovskitas, se han propuesto materiales semiconductores como  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,

$Sb_2Se_3$  y  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$  para la aplicación como capas absorbedoras en celdas solares. Estos materiales son muy prometedores ya que están compuestos por elementos abundantes, de baja toxicidad y no se degradan a consecuencia de la temperatura y la humedad [11, 24]. Asimismo, este tipo de materiales tienen otras características atractivas, como una conductividad tipo-p, transiciones de bandas prohibidas directas y un coeficiente de absorción relativamente alto [25–27]. Estas características implican que los costos de producción sean menores en comparación a las celdas convencionales (basadas en silicio), ya que se pueden emplear capas absorbedoras más delgadas utilizando una cantidad mucho menor de los materiales [11, 28]. Además, a diferencia de las películas de kesterita, las celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$  tienen una menor probabilidad de formar fases secundarias y no requieren temperaturas mayores de 500 °C para su procesamiento. De hecho, las películas de  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$  se obtienen a temperaturas menores de 400 °C [11], reduciendo el costo de procesamiento de las celdas solares de películas delgadas de  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ .

México es un país con una gran cantidad y variedad de recursos naturales. De hecho se encuentra dentro de los 14 principales productores a nivel mundial de 22 minerales. Entre estos posee el sexto lugar de producción a nivel mundial del selenio (Se), además, se estima que cuenta con grandes cantidades de azufre (S) y antimonio (Sb) [29]. Tomando en cuenta estos recursos y aprovechándolos de manera eficiente, México puede llegar a ser un país líder en la fabricación de celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ .

A pesar de todas las ventajas que presentan las celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$  se han reportado eficiencias de conversión de alrededor de 3.6 %-7.6 % [30–38]. Sin embargo, se espera que este tipo de celdas puedan alcanzar eficiencias comparables a las celdas de Si. Para esto es necesario realizar una serie de estudios adicionales para comprender los factores limitantes de esta tecnología.

## Planteamiento del problema

Las celdas solares basadas en el material semiconductor de  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$  presentan eficiencias menores al 8%. Se desconocen las principales

causas que limitan esta tecnología, por lo que es necesario estudiar este tipo de dispositivos para contribuir a una mejor comprensión de los factores que limitan este tipo de celdas. En particular no existe un estudio teórico sobre este tipo de celdas enfocado al análisis de los mecanismos de transporte que afectan el rendimiento de las mismas. Menos aún, se ha realizado un estudio para la optimización de las características (espesores del CdS y absorbedor, así como la composición del absorbedor) de estos dispositivos.

## Justificación

Una de las opciones más viables para el aprovechamiento de la energía solar son los dispositivos fotovoltaicos, mejor conocidos como celdas solares. El análisis teórico del funcionamiento de las celdas solares es de suma importancia, ya que nos permite comprender los principales factores que limitan la eficiencia de las celdas solares. Además, de ofrecer una alternativa para la optimización de los métodos experimentales, reduciendo el consumo de materiales y tiempo empleado en la optimización experimental de las celdas. El compuesto  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  ha recibido una atención considerable en aplicaciones fotovoltaicas debido a sus propiedades físicas y por contener elementos abundantes no tóxicos. Sin embargo, las celdas solares basadas en este material presenta eficiencias menores del 8%, desconociéndose las principales limitantes de dicha tecnología. En este sentido, se realizó por primera vez un análisis teórico de las celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  buscando las principales causas que limitan las eficiencias de las celdas solares basadas en este compuesto, así mismo se proponen posibles rutas para mejorarlas.

## Hipótesis

Las celdas solares fabricadas con películas delgadas de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  presentan bajas eficiencias, debidas a una alta recombinación de portadores de carga. La recombinación puede disminuir a través de varias vías: optimizando la composición del compuesto, el espesor del absorbedor y del CdS; disminuyendo el impacto de las resistencias en serie y en paralelo, así

---

como, mejorando la calidad cristalina del material  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  y de la unión CdS/absorbedor.

## Objetivo general

El objetivo de esta tesis es estudiar los fenómenos físicos que limitan las eficiencias de las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , para comprender que mecanismos son los responsables de estos bajos valores, con el fin de establecer las posibles rutas para mejorar las eficiencias de los dispositivos.

### Objetivos específicos:

- Analizar los efectos de las recombinaciones radiativa y no radiativa en la eficiencia de las celdas solares basadas en el compuesto  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ , bajo condiciones ideales.
- Estudiar el impacto de distintos mecanismos de pérdida bajo las recombinaciones no radiativa, no radiativa incrementada por el tuneleo e intercara CdS/absorbedor, en el rendimiento de las celdas solares  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ , bajo condiciones reales.
- Analizar las eficiencias cuánticas externas de las zonas n, p y carga espacial, para determinar la zona de mayor contribución en la absorción de fotones en las celdas solares de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , y al incorporar selenio.
- Estudiar el impacto de diferentes composiciones  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  en los parámetros de las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ , considerando los distintos mecanismos de pérdida.
- Analizar el efecto de diferentes espesores del CdS y del absorbedor en las propiedades de las celdas solares.
- Estudiar el impacto de distintos tiempos de vida de los portadores minoritarios y de diferentes velocidades de recombinación en la intercara CdS/absorbedor, sobre los parámetros optoelectrónicos de la celda.

- Analizar la influencia de las resistencias en serie y en paralelo sobre las propiedades del dispositivo.
- Encontrar las condiciones que permiten la optimización de las propiedades de la celda solar.

## Capítulo 2

# Estado del arte de las celdas solares de película delgada de $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$

En este capítulo se presentan las propiedades físicas de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  que se han reportado hasta el momento. Así mismo se discuten las técnicas experimentales con las que se han fabricado las celdas solares basadas en este tipo de películas delgadas, hasta el día de hoy.

El desarrollo de este capítulo está basado en el artículo: T. Jiménez, C. I. León-Pimentel, D. Seuret-Jiménez and M. Courel. State of the Art on  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  Thin Film Solar Cells. Gen. Chem. **2019**, 5, 180029.

### 2.1. Propiedades físicas de las películas delgadas $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$

Los materiales  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  son compuestos isomorfos, es decir, presentan una misma estructura cristalina ortorrómbica, como se muestra en la fig. 2.1(a). Debido a esta propiedad un átomo de S puede ser remplazado por un átomo de Se para construir el compuesto ternario  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  [11, 30, 34, 39, 40]. Otra característica importante es la banda prohibida del compuesto  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , la cual se puede variar a través de la razón composicional



Se/(S+Se) [27]. Los valores de las bandas prohibidas reportadas para  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$  son de alrededor de 1.7 eV y 1.1 eV, respectivamente [27, 35]. Por lo cual, se puede obtener un valor de la banda prohibida que se encuentre entre estos valores para el compuesto  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ , como se muestra en la fig. 2.1(b). A pesar de que los valores de la banda prohibida de los materiales  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$  no se encuentran dentro del límite de Shockley-Queisser<sup>1</sup>, se espera que la banda prohibida del material  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  se acerque a una banda prohibida óptima, alcanzando una eficiencia de conversión de aproximadamente el 32% [11, 34, 41].

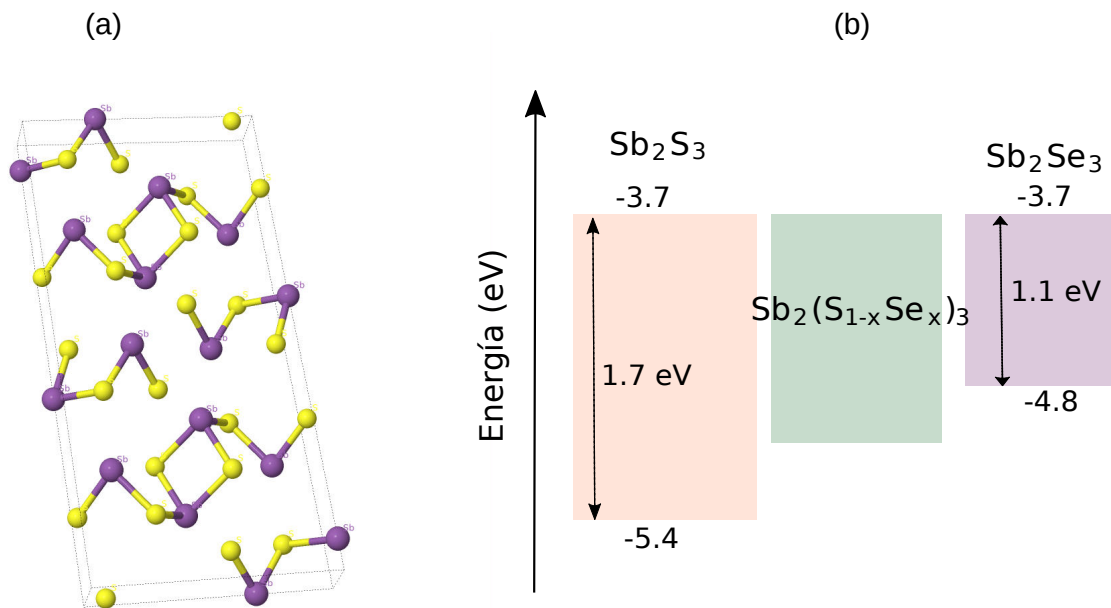


Figura 2.1: (a) Estructura cristalina ortorrómbica del compuesto  $Sb_2S(Se)_3$ , las esferas amarillas representan los átomos S(Se) mientras que las moradas representan los átomos del Sb. (b) Estructura de bandas para las celdas solares basadas en  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ , los niveles de energía están referidos al nivel del vacío [33].

Además, otra de las propiedades físicas que se han reportado son los parámetros de red del compuesto ternario  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ , como se muestra en la tabla 2.1. Las mediciones de difracción de rayos X muestran que la ley

<sup>1</sup> Este límite indica la máxima eficiencia teórica que puede alcanzar una celda solar de unión p-n, con una banda prohibida de 1.34 eV y empleando el espectro de emisión del cuerpo negro [41–43].

de Vegard, está dada por la siguiente expresión:

$$c(x) = \frac{x}{3}c(Sb_2S_3) + \frac{3-x}{x}c(Sb_2Se_3), \quad (2.1)$$

donde,  $c(Sb_2Se_3)$ ,  $c(Sb_2S_3)$  y  $c(x)$  son las respectivas constantes de red del eje c de las estructuras ortorrómbicas. Esta última expresión da una buena aproximación de los parámetros de red de acuerdo con los resultados de las mediciones de rayos X de Deng H. et al. [30] y Deng Z. et al. [40].

Tabla 2.1: Parámetros de red de los compuestos semiconductores  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ . Valores tomados de las refs [30, 40].

| Semiconductor | a/nm | b/nm | c/nm |
|---------------|------|------|------|
| $Sb_2S_3$     | 1.12 | 1.13 | 0.38 |
| $Sb_2Se_3$    | 1.16 | 1.18 | 0.40 |

Algunos de los parámetros que se han reportado experimentalmente y empleado en la fabricación de celdas solares de los compuesto  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ , se presentan en la tabla 2.2. Otros valores que han sido estimados ya sea teóricamente o experimentalmente son las masas efectivas, el índice de refracción y el tiempo de vida de los portadores minoritarios, los cuales se presentan en la tabla 3.1. Estos parámetros son empleados en el análisis de las celdas solares basadas en el material  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ .

Tabla 2.2: Propiedades físicas reportadas de los semiconductores  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ , así como su aplicación en celdas solares.

| Parámetros  | $Sb_2S_3$ | $Sb_2Se_3$ | Refs.    |
|---|-----------|------------|----------|
| Resistencias en serie, $\Omega \cdot cm^2$                        | 50.9      | 21.1       | [33]     |
| Resistencias en paralelo, $\Omega \cdot cm^2$                     | 103.9     | 54.0       | [33]     |
| Movilidad de los portadores minoritarios,<br>( $cm^2/V \cdot s$ ) | 10.0      | 16.9       | [26, 44] |
| Concentración de aceptores,<br>( $cm^{-3}$ )                      | $10^{12}$ | $10^{15}$  | [11, 45] |
| Permitividad dieléctrica relativa,<br>( $\epsilon_r$ )            | 8.85      | 18.0       | [11, 45] |

## 2.2. Técnicas de síntesis de las celdas solares de $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$

Se han reportado distintas técnicas de síntesis de los compuestos  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$  para dispositivos de celdas solares, algunas de estas técnicas son las siguientes: depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés) [46–52], recubrimiento por centrifugación [53, 54], depósito por transporte de vapor [32, 55, 56], depósito por el método de erosión catódica [56, 57], evaporación térmica y evaporación térmica rápida [44, 45, 58–63]. Debido a que los compuestos  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$  poseen propiedades interesantes, el compuesto  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  tiene un gran potencial para la aplicación de celdas solares, como se mencionó en el capítulo anterior. Por lo tanto, en los últimos años se han realizado grandes esfuerzos para sintetizar el material absorbedor  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  y optimizar la eficiencia de los dispositivos obtenidos. En esta sección se presentan las principales técnicas de síntesis del compuesto  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  y su aplicación a dispositivos de celdas solares.

Uno de los primeros reportes sobre la síntesis de películas delgadas de

$Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  fue realizado por El-Sayad [25]. En este trabajo, las películas delgadas fueron depositadas por la técnica de evaporación térmica. Se lograron sintetizar películas delgadas de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  con una composición de  $x=0, 1, 2$  y  $3$ . En sus mediciones, encontró que la banda prohibida incrementa casi de manera cuadrática conforme aumenta la concentración de azufre en la película con respecto a la concentración de Se, siguiendo la siguiente relación  $E_g(x) = 0.02x^2 + 0.137x + 1.292eV$ . Además, El-Sayad demostró que el coeficiente de absorción disminuye al incrementar la concentración del selenio y presenta dos regiones de absorción. En una región, el coeficiente de absorción aumenta ligeramente hasta  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  por debajo de la energía de  $\sim 1.5 \text{ eV}$ . En otra región, aumenta hasta alcanzar un valor constante de alrededor de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  por encima de  $1.9 \text{ eV}$ , como se aprecia en la fig. 2.2.

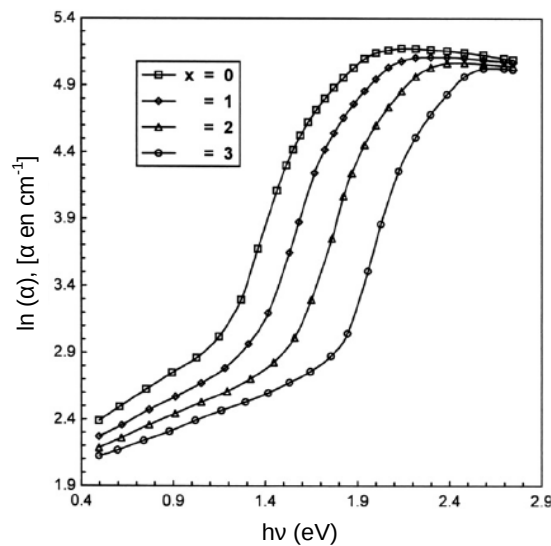


Figura 2.2: Espectro de absorción óptica para películas de  $Sb_2(S_x, Se_{3-x})_3$ , donde  $x=0$  se refiere a muestras de  $Sb_2Se_3$ , mientras que para  $x=3$  corresponde a muestras de  $Sb_2S_3$ . Imagen tomada y editada de la referencia [25].

Por otro lado, hasta donde se sabe, el primer trabajo exitoso en la producción del material  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  a gran escala fue presentado por Deng et al. [40]. Sintetizaron por primera vez nanotubos de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  usando la técnica de síntesis coloidal. Similarmente, a los descubrimientos de El-Sayad [25], encontraron una relación cuadrática entre la banda prohibida del

compuesto y su relación composicional de azufre-selenio, demostrando que al cambiar la concentración de S en el compuesto  $Sb_2Se_{3-x}S_x$  se incrementa la banda prohibida de 1.18 eV (para el caso de  $Sb_2Se_3$ ) a 1.63 eV (para el caso de  $Sb_2S_3$ ). Este cambio sigue la ecuación  $E_g(x) = 0.0344x^2 + 0.0481x + 1.18eV$ . Además, reportaron las constantes de red del material  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  y demostraron que varían linealmente en función de la concentración de azufre.

Otro enfoque para la fabricación de celdas solares basadas en el material  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ , es el depósito secuencial de los semiconductores  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$  en capas de manera gradual. Choi et al. [36], proponen un método para obtener un graduado eficiente del material absorbente de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ , a través del depósito secuencial de una capa de  $Sb_2Se_3$  (usando el método de recubrimiento por centrifugación), sobre el cual se deposita después una capa de  $Sb_2S_3$  (a través del método del CBD) sobre la superficie de un material mesoporoso ( $TiO_2$ ). El mejor dispositivo producido por este grupo pudo alcanzar una eficiencia de conversión del 6.6% (bajo una radiación solar del 100%), la cual es la eficiencia máxima reportada hasta ahora, aunque el mismo grupo informó una eficiencia mayor del 7.5% pero con una radiación solar del 50%.

Yang y colaboradores [27], se dedicaron a la obtención de películas policristalinas de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  para aplicaciones fotovoltaicas. Fabricaron películas con la ayuda de soluciones de hidrazina-Sb-Se-S, con las que se recubrió un sustrato de  $TiO_2$ . Pudieron formar y caracterizar películas con composiciones de  $x=0.14, 0.33, 0.51, 0.70, 0.85, 0.96$  y  $0.99$ . Al variar la concentración de Se en las películas de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  en un rango de  $0 \leq x \leq 1$ , mostraron que existe una dependencia cuadrática de la banda prohibida que sigue la relación  $E_g(x) = 0.118x^2 - 0.662x + 1.621eV$ . Los autores concluyeron que la dependencia no lineal puede ser atribuida a la variación en los parámetros de red, los cuales pueden cambiar la estructura de bandas. También se puede deber a la diferente electronegatividad de los átomos del compuesto.

Peréz-Martínez et al. [64], reportaron un procedimiento simple de cuatro pasos para preparar celdas solares en la configuración TCO/CdS/ $Sb_2S_xSe_{x-3}$ /C-Ag (donde TCO, por sus siglas en inglés, es el óxido conductor transparente), basado en las técnicas de depósito por baño químico y evaporación térmica. Realizaron películas delgadas con

distintas composiciones de azufre-selenio, reportando que la mejor eficiencia de conversión del 3.6% se logra cuando la relación S/Se es cercana a 1 ( $Sb_2S_{1.5}Se_{1.5}$ ). Además, argumentan que su procedimiento de preparación de estas celdas solares es ampliamente accesible. Recientemente, Wang et al. [65], realizó la síntesis de un electrodo de carbono basado en los dispositivos TCO/CdS/ $Sb_2(S,Se)_3$ /carbón, a través de la técnica CBD y del método de pos-selenización. Sin embargo, las eficiencias máximas obtenidas son relativamente bajas (2.64%).

Yang et al. [34] prepararon películas de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  con una buena calidad cristalina, por medio del método de evaporación térmica rápida (RTE, por sus siglas en inglés). Para este proceso, solamente agregaron polvo de azufre *in situ* y fabricaron celdas solares en la configuración de superestrato (ITO/CdS/ $Sb_2(Se_{1-x}, S_x)_3$ /Au). La eficiencia de conversión máxima obtenida fue de 5.79% con una composición de 0.20 para azufre y 0.8 para selenio. Por otro lado, en un estudio más reciente Ishaq et al. [66], empleó el método de RTE con una sola fuente de una mezcla de polvos de  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ , además de usar una capa buffer doble (ZnO/CdS). Con este procedimiento fueron capaces de sintetizar celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ . El mejor dispositivo que obtuvieron fue con  $Sb_2(S_{0.32}, Se_{0.68})_3$ , alcanzando una eficiencia máxima del 5.73%. Siguiendo la propuesta del uso de una capa buffer doble, Wang et al. [67], sintetizaron celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  por un método hidrotermal y de pos-selenización. Ellos obtuvieron dispositivos ITO/ $TiO_2$ /CdS/ $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  con una eficiencia máxima de 5.77%.

Zhang et al. [33], reportaron la preparación de celdas solares de heterounión planas basadas en el material  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  con un gradiente de composición de selenio. Obtuvieron películas de selenio por medio de una técnica, en la cual se reviste una película de  $Sb_2S_3$  con una solución de Se. Después, la solución es evaporada por un recocido a baja temperatura, y finalmente el S se difunde en la película por recocido térmico. Por medio de esta técnica se obtuvieron películas de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  con una alta concentración de Se cerca de la superficie. Mostraron que películas con mayor concentración de S tienen un voltaje de salida alto, mientras que con mayor concentración de Se la respuesta espectral alcanza longitudes de onda largas. Esto permite alcanzar eficiencias de conversión del 5.71%. En la fig. 2.3 se muestra, para su mejor apreciación, este comportamiento a través de las

características J-V y la eficiencia de conversión de fotón a corriente (IPCE).

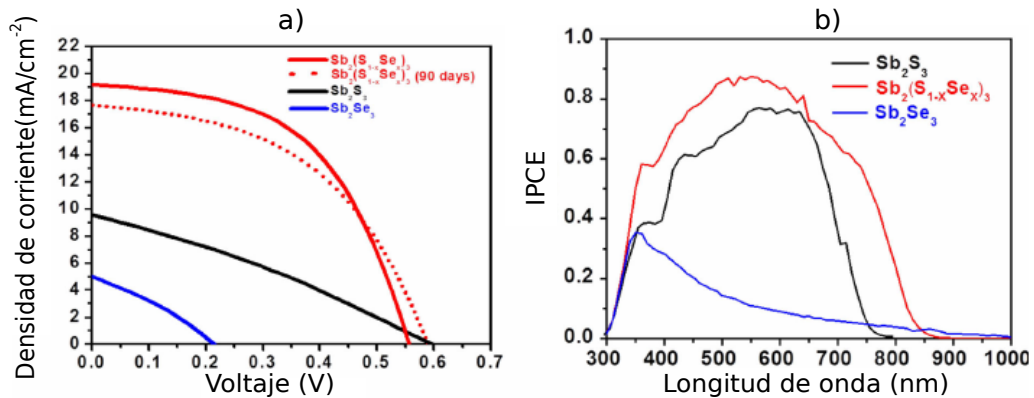


Figura 2.3: (a) Características J-V de los dispositivos  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ ,  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ ; (b) IPCE de los dispositivos  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ ,  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ . Figura tomada de la referencia [33].

Jaramillo-Quintero et al. [38], evaluaron el efecto que tienen las capas buffer CdS y  $TiO_2$ , así como la combinación de  $TiO_2$ /CdS en las celdas solares de películas delgadas de multicapa con el material absorbedor  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ . Este último fue depositado sobre las capas buffer a través de la evaporación térmica en vacío. Mostraron que se puede alcanzar un eficiencia de conversión máxima de alrededor de 5.47 %, con el dispositivo TCO/c- $TiO_2$ /c-CdS/ $Sb_2(S_{0.47}Se_{0.53})_3$ /C/Ag. Probaron que al emplear el buffer correcto, o su combinación con el CdS, los procesos de recombinación de electrones disminuyen.

Otra propuesta para la fabricación de celdas solares de selenuro sulfuro de antimonio, es el uso de minerales abundantes, como es el caso de Nair et al. [35], quienes fabricaron celdas solares de películas delgadas mediante el método de evaporación térmica del mineral estibnita ( $Sb_2S_3$ ) agregando polvo de  $Sb_2Se_3$ . La celda solar más eficiente en este estudio fue aquella con una composición de  $Sb_2S_{0.5}Se_{2.5}$ , mostrando una eficiencia de conversión de 4.24 %.

Deng et al. [30], fueron capaces de depositar una película de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  con una composición continua a través del plano xy de la película. Para esto, emplearon el método de evaporación de espacio cercano. Crearon una serie de dispositivos al mismo tiempo, colocando una serie de contactos de oro en la superficie de la película. Este procedimiento es una propuesta para

el estudio de las propiedades físicas y optimización de la composición de las celdas solares basadas en el material  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  de una manera más eficiente. Además, mostraron que las eficiencias de conversión van de 1.8% a 5.6% y después decrece a 4.95% con el incremento de la concentración de Se. Por lo tanto, la eficiencia máxima alcanzada fue de 5.6% para una composición de  $Sb_2(Se_{0.68}, S_{0.32})_3$ . Su estudio también muestra que existen defectos superficiales con una alta concentración de Se, mientras que defectos profundos se encontraron en dispositivos con altas concentraciones de S.

En la fig. 2.4 se muestra un compendio de las eficiencias que presentan los dispositivos discutidos en esta sección.

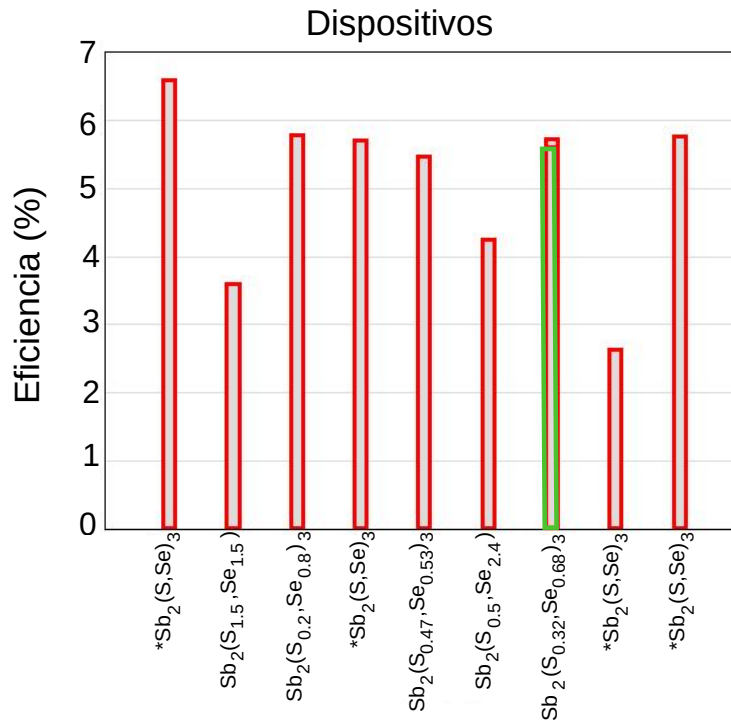


Figura 2.4: Eficiencias de las celdas solares mencionadas en esta sección. Los valores fueron tomados de las referencias [30, 33–36, 38, 64–67]. Para el dispositivo  $Sb_2(S_{0.32}, Se_{0.68})_3$  se han reportado dos valores diferentes de la eficiencia, por dos grupos de investigación, los cuales se indica con las barras verde y roja. \*Los autores no mencionan la composición exacta de los dispositivos.

Como se mostró en este capítulo existen diversos estudios experimentales



enfocados en la fabricación de celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ , lo que muestra el gran interés en este material. Sin embargo, los trabajos de síntesis de este tipo de celdas no muestran una ruta clara para optimizar las eficiencias de estos dispositivos. Además, no se ha logrado obtener una eficiencia mayor del 8%, debido a que no se conocen las principales causas que limitan esta tecnología. Por lo anterior, es fundamental estudiar teóricamente este tipo de dispositivos para contribuir a un mayor conocimiento de los factores que limitan este tipo de celdas, así como proponer posibles rutas para mejorarlas.

## Capítulo 3

# Consideraciones teóricas y parámetros

En este capítulo, se describe la formulación y conceptos teóricos que permiten analizar las potencialidades del absorbedor  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ , así como el estudio de los fenómenos físicos que limitan las eficiencias de conversión en las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ . Para el estudio del absorbedor  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ , en condiciones ideales, se detallan los siguientes conceptos: la relación densidad de corriente-voltaje, la densidad de corriente en iluminación, y los mecanismos de recombinación radiativa y no radiativa. Después, se analizan los conceptos usados para el estudio de las celdas solares basadas en el material absorbedor  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  bajo condiciones no ideales: relación densidad de corriente-voltaje, densidad de corriente en iluminación, eficiencias cuánticas externas de las zonas n, p, y carga espacial, así como los distintos mecanismos de pérdida por medio de las recombinaciones no radiativa, no radiativa incrementada por el tuneleo e intercara. Estos conceptos permiten entender cuales mecanismos de pérdida afectan más la eficiencia de las celdas solares basadas en el absorbedor  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ .

### 3.1. Consideraciones teóricas en las celdas solares de $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$

En esta sección se presenta el análisis de las potencialidades del semiconductor  $Sb_2(S,Se)_3$ , para su aplicación como capa absorbadora en celdas solares de películas delgadas. Por este motivo, primeramente se realizó el estudio de las celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$  bajo condiciones ideales. Para el caso de la unión CdS/absorbador se tomaron en cuenta algunas consideraciones. Se asumió que el material semiconductor de la capa buffer tiene una adecuada alineación de bandas con el absorbador. Así como, un buen acople reticular con la capa absorbadora, evitando pérdidas de portadores en los defectos superficiales de la interfaz absorbador/CdS. También, se consideró un valor alto de la banda prohibida del semiconductor CdS, lo que garantiza que la mayoría de fotones sean absorbidos en el absorbador  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ . Ahora, para el caso de la capa absorbadora  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$  se asumió que todo fotón absorbido contribuye a la corriente, implicando que la longitud de difusión de portadores minoritarios es mayor que el espesor del absorbador  $Sb_2(S,Se)_3$ , lo que garantiza una mayor contribución de los pares electrón-hueco fotogenerados a la corriente. Esto es equivalente a suponer que la zona de agotamiento ocupa gran parte del espesor del absorbador, asegurando que la mayoría de los portadores fotogenerados alcancen la zona de agotamiento sin importar el valor de la longitud de difusión. Por último, las contribuciones de las resistencias en serie y en paralelo, así como la reflexión de fotones, no fueron considerados en esta primera parte del análisis de las celdas solares de  $Sb_2(S,Se)_3$ . En la fig.3.1 se muestra el esquema de la celda solar empleado para el análisis de esta tesis.

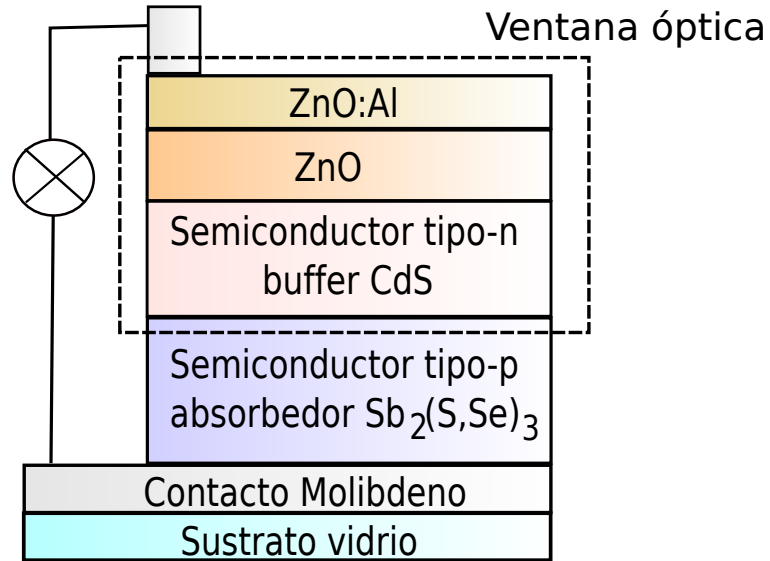


Figura 3.1: Estructura de sustrato de la celda solar de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$

Ahora bien, para el análisis del absorbedor  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  se consideró en primer lugar el límite radiativo, donde las pérdidas de portadores se producen a través de las transiciones banda a banda. Es decir, un electrón que se encuentra en la banda de conducción (BC) se recombina directamente con un hueco que se encuentra en la banda de valencia (BV), y al recombinarse se emite un fotón [68]. En la fig. 3.2(a) se muestra el diagrama de la recombinación radiativa.

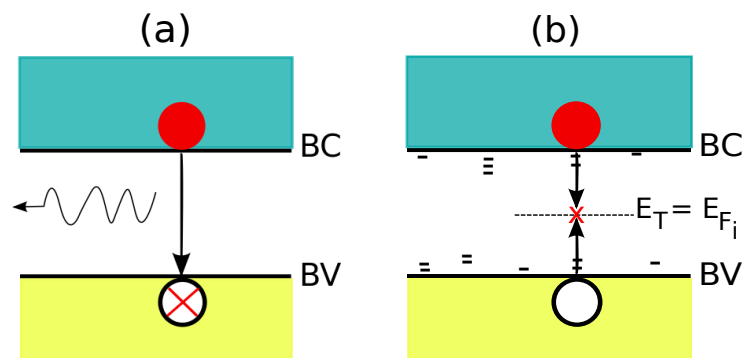


Figura 3.2: Diagramas de bandas que representan los dos distintos modelos de recombinación. (a) Recombinación Radiativa. (b) Recombinación de Shockley-Read-Hall (recombinación no radiativa), donde  $E_T$  es la energía de los defectos y  $E_{F_i}$  es la energía de Fermi intrínseco.

Después de la evaluación de las potencialidades del material

$Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  bajo el límite radiativo, se realizó el estudio del impacto de los defectos sobre las características de las celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ , a través de la teoría de recombinación de Shockley-Read-Hall (SRH). Esta teoría considera niveles de energía permitidos dentro de la banda prohibida, también conocidos como estados de atrapamiento, donde un electrón de la BC puede quedar atrapado y recombinarse con un hueco que es atraído desde la BV [68]. En la fig. 3.2(b) se muestra el esquema de la recombinación no radiativa, en la cual podemos apreciar que existen estados de atrapamiento cercanos a la BC o la BV, así como en la mitad de la banda prohibida. Se debe tener en cuenta que la probabilidad de recombinación de los portadores, es mayor en los defectos cercanos a la mitad de la banda prohibida que en los defectos cercanos a la BC o a la BV; ya que para un electrón es más fácil liberarse de un defecto cercano a la BC que liberarse de un defecto cercano al centro de la banda prohibida, de manera análoga sucede para los huecos en la BV.

El análisis del absorbedor  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  bajo el límite radiativo, permite tener un estimado de la máxima eficiencia de conversión que puede alcanzar el material  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  en las celdas solares. Por otro lado, el estudio del impacto de los defectos de volumen en las celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ , facilita la comprensión de los factores que limitan actualmente esta tecnología.

En las siguientes subsecciones se describen: la relación de densidad de corriente-voltaje, los modelos teóricos de las recombinaciones radiativa y no radiativa, así como los parámetros que se utilizaron para las respectivas simulaciones de celdas solares basadas en el absorbedor  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ .

### 3.1.1. Relación densidad de corriente-voltaje

La relación densidad de corriente-voltaje, también conocida como características J-V, permiten comprender el funcionamiento de las celdas solares y determinar cuatro parámetros importantes de una celda solar: densidad de corriente de corto circuito, voltaje de circuito abierto, factor de forma y eficiencia de conversión. Los cuales se describen a continuación [6, 69, 70]:

- **Densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ , por sus siglas en**

**inglés):** es la máxima corriente que se puede extraer de una celda solar y ocurre cuando el voltaje a través del dispositivo es cero. Esta corriente depende de los pares electrón-hueco fotogenerados.

- **Voltaje de circuito abierto (Voc, por sus siglas en inglés):** es el máximo voltaje que se puede obtener de una celda solar cuando no hay flujo de corriente. El Voc está influenciado por la densidad de corriente de saturación en oscuridad ( $J_0$ ), la cual depende de los mecanismos de recombinación. Por lo que el Voc indica la calidad del dispositivo en cuanto a los mecanismos de recombinación.
- **Factor de forma (FF, por sus siglas en inglés):** se define como la razón de la potencia máxima obtenida entre el producto de  $J_{sc} \times V_{oc}$ :

$$FF = \frac{V_m \times J_m}{J_{sc} \times V_{oc}} = \frac{P_{\text{máx}}}{J_{sc} \times V_{oc}}. \quad (3.1)$$

- **Eficiencia de conversión ( $\eta$ ):** es la relación de la producción de energía de una celda entre la energía de la radiación solar, es decir, la potencia de salida entre la potencia de entrada:

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{\text{iluminación}}}, \quad (3.2)$$

donde,  $P_{\text{iluminación}}$  es la energía incidente en una celda solar, y está determinada por las propiedades del espectro de luz incidente sobre la celda. En la fig. 3.3 se muestra la curva I-V, donde se puede apreciar los parámetros  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF y  $\eta$ .

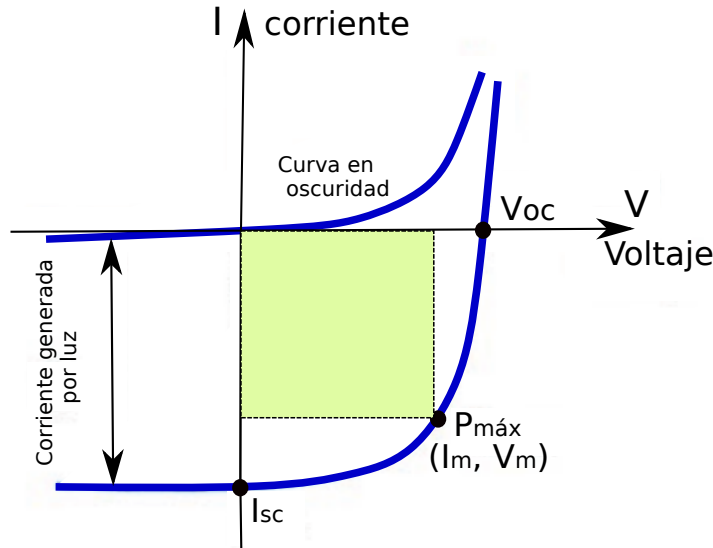


Figura 3.3: Característica I-V de una celda solar en condiciones de iluminación y oscuridad. Imagen tomada y editada de la Ref. [6].

Ahora bien, la relación de densidad de corriente-voltaje de una celda solar de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  bajo condiciones ideales, es la siguiente [9, 69, 71–73]:

$$J = J_{01} \left[ \exp\left(\frac{qV_{aplicado}}{kT}\right) - 1 \right] + J_{02} \left[ \exp\left(\frac{qV_{aplicado}}{2kT}\right) - 1 \right] - J_{iluminación}, \quad (3.3)$$

donde,  $J_{01}$  y  $J_{02}$  representan las densidades de corriente en oscuridad, bajo los mecanismos de recombinación radiativa y no radiativa, respectivamente. Además,  $q$  es la carga del electrón,  $V_{aplicado}$  es el voltaje de polarización aplicado,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura. El término  $J_{iluminación}$  es la densidad de corriente bajo iluminación, el cual puede ser calculado por la siguiente integración:

$$J_{iluminación} = q \int_0^{d_{SbSSe}} G(x) dx, \quad (3.4)$$

donde,  $d_{SbSSe}$  es el espesor del absorbedor  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ , recordando que para esta parte del análisis no se está considerando la capa de CdS en la celda solar, por lo que los límites de integración son de 0 hasta  $d_{SbSSe}$ . Por

otro lado,  $G(x)$  representa la razón de generación de pares electrón-hueco en función de la posición, la cual esta expresada de la siguiente manera:

$$G(x) = (1 - s) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (1 - r(\lambda)) f(\lambda) \alpha_{SbSSe}(\lambda) \exp[-\alpha_{SbSSe}(\lambda)x] d\lambda, \quad (3.5)$$

donde,  $f(\lambda)$  es el número de fotones incididos en función de la longitud de onda y es obtenido del espectro solar AM1.5G,  $\lambda_1 = 300$  nm y  $\lambda_2 = 1300$  nm son los límites del espectro solar, además se consideró el rango de la banda prohibida de los materiales que constituyen la celda solar de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ . Para esto se tomó en cuenta la relación de energía de un fotón  $E = \frac{hc}{\lambda}$ . También, la ec.3.5 contiene las siguientes funciones: el coeficiente de absorción del absorbedor  $\alpha_{SbSSe}(\lambda)$ , el factor de sombra  $s$  y la reflectancia  $r(\lambda)$ . Sin embargo, estas dos últimas no se consideraron.

Sustituyendo la ec.3.5 en la ec.3.4 y despreciando los factores  $s$  y  $r(\lambda)$ , se tiene

$$J_{iluminacion} = q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_0^{d_{SbSSe}} f(\lambda) \alpha_{SbSSe}(\lambda) \exp(-\alpha_{SbSSe}(\lambda)x) dx d\lambda, \quad (3.6)$$

resolviendo, se obtiene:

$$J_{iluminacion} = q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(\lambda) [1 - \exp(-\alpha_{SbSSe}(\lambda)d_{SbSSe})] d\lambda. \quad (3.7)$$

Por último, el coeficiente de absorción en función de la longitud de onda para transiciones directas de la banda prohibida se evaluó a partir de la siguiente expresión [9, 73]:

$$\alpha(E) = \frac{\sqrt{2}q^2 E_g [m_h^* m_e^* / (m_h^* + m_e^*)]^{3/2}}{3\pi n_r c \varepsilon_0 m_e \hbar^2} * \frac{\sqrt{E - E_g}}{E}, \quad (3.8)$$

donde,  $E_g$  es la banda prohibida del material  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ ,  $E$  la energía del fotón,  $\hbar$  la constante de Planck reducida,  $\varepsilon_0$  la permitividad dieléctrica en el vacío,  $m_e$  la masa del electrón,  $m_e^*$  y  $m_h^*$  son las masas efectivas de los electrones y de los huecos, respectivamente.



### 3.1.2. Límite radiativo

La recombinación radiativa, o también conocida como recombinación banda-banda (ver fig. 3.2(a)), es un proceso mucho más eficiente en semiconductores con transiciones directas de banda prohibida que en semiconductores de transiciones indirectas de banda prohibida. La razón de recombinación radiativa, está dada de la siguiente manera [69]:

$$R_R = B(pn - n_i^2), \quad (3.9)$$

donde,  $B$  es el coeficiente de recombinación radiativa,  $n_i$  la concentración intrínseca de portadores, así como  $n$  y  $p$  son las concentraciones de electrones y huecos fuera del equilibrio, respectivamente.

Cuando se aplica un voltaje de polarización externo en el semiconductor, es necesario considerar los cuasi-niveles de Fermi, por lo que las concentraciones de portadores fuera del equilibrio se pueden expresar de la siguiente forma:

$$n = n_i \exp\left(\frac{E_{F_n} - E_{F_i}}{kT}\right), \quad (3.10)$$

$$p = n_i \exp\left(\frac{E_{F_i} - E_{F_p}}{kT}\right), \quad (3.11)$$

donde,  $E_{F_i}$  es el nivel de energía de Fermi intrínseco,  $E_{F_n}$  y  $E_{F_p}$  son los cuasi-niveles de energía de Fermi para los electrones y huecos, respectivamente. Considerando el producto de estas dos últimas expresiones y teniendo en cuenta que la diferencia de los cuasi-niveles de Fermi es igual al voltaje aplicado, se tiene que

$$\begin{aligned} np &= n_i^2 \exp\left(\frac{E_{F_n} - E_{F_p}}{kT}\right) \\ &= n_i^2 \exp\left(\frac{qV_{aplicado}}{kT}\right). \end{aligned} \quad (3.12)$$

Sustituyendo la ec. 3.12 en la ec. 3.9, se obtiene la siguiente expresión para determinar la razón de recombinación radiativa:

$$\begin{aligned}
 R_R &= B \left[ n_i^2 \exp\left(\frac{qV_{aplicado}}{kT}\right) - n_i^2 \right] \\
 &= B n_i^2 \left[ \exp\left(\frac{qV_{aplicado}}{kT}\right) - 1 \right].
 \end{aligned}
 \tag{3.13}$$

Acorde a la teoría del balance detallado (la cual indica que la razón total de fotones emitidos es igual a la razón total de fotones absorbidos [74]), el coeficiente de recombinación radiativa puede expresarse de la siguiente forma:

$$B = \frac{8\pi n_r^2}{c^2 h^3 n_{i-SbSSe}^3} \int_{E_g}^{\infty} \frac{\alpha_{SbSSe} E^2}{\exp\left(\frac{E}{kT}\right) - 1} dE,
 \tag{3.14}$$

donde,  $c$  es la velocidad de la luz,  $h$  la constante de Planck,  $n_r$  el índice de refracción del absorbedor  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ .

Integrando la ec. 3.13 sobre todo el espesor del absorbedor y multiplicando por la carga del electrón, se obtiene la contribución total de las pérdidas de recombinación radiativa a las características J-V

$$\begin{aligned}
 J_R &= q \int_0^{d_{SbSSe}} R_R dx = q B_{SbSSe} n_{i-SbSSe}^2 d_{SbSSe} \left[ \exp\left(\frac{qV_{aplicado}}{kT}\right) - 1 \right] \\
 &= J_{01} \left[ \exp\left(\frac{qV_{aplicado}}{kT}\right) - 1 \right],
 \end{aligned}
 \tag{3.15}$$

donde, el término  $J_{01}$  es la densidad de corriente en oscuridad bajo el mecanismo de recombinación radiativa empleada en la ec. 3.3.

### 3.1.3. Límite no radiativo

El impacto de los defectos en las celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  fue evaluado por la teoría de recombinación de SRH, la cual considera estados de atrapamiento (o también conocidos como defectos) dentro de la banda prohibida (ver fig. 3.2(b)). La razón de recombinación no radiativa, está dada por la siguiente expresión[69]:

$$R_{nR} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_n(p + n_i) + \tau_p(n + n_i)}, \quad (3.16)$$

donde,  $\tau$  es el tiempo de vida de los portadores, donde  $n$  es para los electrones y  $p$  para los huecos, expresado de la siguiente manera

$$\tau = \frac{1}{\sigma v_{th} N_T}, \quad (3.17)$$

donde,  $\sigma$  es la sección eficaz de captura, ya sea para los electrones ( $\sigma_n$ ) o para los huecos ( $\sigma_p$ ),  $v_{th}$  es la velocidad térmica de los portadores y  $N_T$  es la concentración de defectos. Se debe tener en cuenta que la probabilidad de recombinación con un estado de atrapamiento aumenta con la concentración de defectos en el material, lo que implica valores bajos del tiempo de vida de los portadores.

El semiconductor  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  es un material tipo-p, donde la concentración de huecos es mucho mayor que la concentración de electrones ( $p_0 \gg n_i$ , donde  $p_0$  es la concentración de huecos en equilibrio). Se asumió que los defectos se encuentran cerca de la mitad de la banda prohibida (como se muestra en el diagrama 3.2(b)), además se tomó en cuenta una baja inyección ( $n_0 \leq n \ll p_0 \approx p$ , donde  $n_0$  es la concentración de electrones en equilibrio), esto significa que la concentración de huecos fuera del equilibrio es aproximadamente igual a la concentración de huecos en equilibrio. Así que la ec. 3.16 puede expresarse, de la siguiente manera:

$$R_{nR} = \frac{p_0 n - n_i^2}{\tau_n p_0}, \quad (3.18)$$

como  $n_i^2 = p_0 n_0$ , se tiene

$$\begin{aligned} R_{nR} &= \frac{p_0 n - p_0 n_0}{\tau_n p_0} = \frac{p_0 (n - n_0)}{\tau_n p_0} \\ &= \frac{n - n_0}{\tau_n}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Nótese que la razón de recombinación depende solo de los portadores minoritarios. Existen menos portadores minoritarios que mayoritarios, y el proceso de recombinación necesita uno de cada uno, lo que implica una disminución en su concentración. Los portadores minoritarios condicionan los

procesos de generación y recombinación, así como la eficiencia de la celda.

Considerando la ec. 3.12 y tomando en cuenta que la máxima recombinación, sucede cuando hay una misma concentración de electrones y huecos fuera del equilibrio (es decir,  $p = n$ ), se obtiene

$$n^2 \approx n_i^2 \exp\left(\frac{qV_{aplicado}}{kT}\right), \quad (3.20)$$

despejando

$$n \approx n_i \exp\left(\frac{qV_{aplicado}}{2kT}\right). \quad (3.21)$$

Sustituyendo la ec. 3.21 en la ec. 3.19, tenemos

$$R_{nR} = \frac{n_i \left[ \exp\left(\frac{qV_{aplicado}}{2kT}\right) - 1 \right]}{\tau_n}. \quad (3.22)$$

Integrando la ec. 3.22 sobre el espesor del absorbedor, obtenemos la contribución de  $J_{02}$

$$\begin{aligned} J_{nR} &= q \int_0^{d_{SbSSe}} R_{nR} dx = \frac{qn_i - SbSSe d_{SbSSe} \left[ \exp\left(\frac{qV_{aplicado}}{2kT}\right) - 1 \right]}{\tau_n} \\ &= J_{02} \left[ \exp\left(\frac{qV_{aplicado}}{2kT}\right) - 1 \right]. \end{aligned} \quad (3.23)$$

### 3.1.4. Parámetros empleados en el modelado de las celdas solares de $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$

Los parámetros utilizados para el análisis del absorbedor  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.1: Propiedades de los semiconductores  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$  para su aplicación en celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ . Todos los cálculos se realizaron empleando una temperatura de 300K.

| Parámetros   | $Sb_2S_3$   | $Sb_2Se_3$ | Referencias |
|--|-------------|------------|-------------|
| Banda prohibida, $E_g(eV)$                                 | 1.62        | 1.08       | [27]        |
| Masa efectiva de los electrones, $m_n^*$                   | 1.035 $m_e$ | -          | [75]        |
| Masa efectiva de los huecos, $m_h^*$                       | 1.843 $m_e$ | -          | [75]        |
| Índice de refracción, $n$                                  | 3.4         | 4.4        | [25]        |
| Concentración de aceptores,<br>( $cm^{-3}$ )               | $10^{12}$   | $10^{15}$  | [11, 45]    |
| Tiempo de vida de los portadores<br>minoritarios, ( $ns$ ) | 6.77        | 67         | [44, 76]    |

Para el cálculo de la energía de la banda prohibida del compuesto  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  se utilizó la siguiente expresión [27]:

$$E_{g-SbSSe} = 1.08x + 1.62(1 - x) - 0.118x(1 - x), \quad (3.24)$$

donde,  $x$  es la razón composicional expresada como:

$$x = \frac{Se}{S + Se} \quad \text{donde} \quad 0 \leq x \leq 1, \quad (3.25)$$

la cual puede variar de  $x = 0$  ( $Sb_2S_3$ ) a  $x = 1$  ( $Sb_2Se_3$ ). De manera similar, para el cálculo del índice de refracción para el material  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  se tomó en cuenta la siguiente expresión [25]:

$$n_{SbSSe} = 3.4x + 4.4(1 - x). \quad (3.26)$$

Por último, para el cálculo de las densidades de estados efectivos en función de la BC ( $N_c$ ) y de la BV ( $N_v$ ), se consideró las siguientes expresiones [77]:

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (3.27)$$

$$N_v = 2 \left( \frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Considerando estas dos últimas ecuaciones, se puede obtener la concentración intrínseca de portadores, la cual está expresada de la siguiente manera [77]:

$$n_i^2 = N_c N_v \exp\left(\frac{-E_g}{kT}\right). \quad (3.28)$$

### 3.2. Consideraciones teóricas para celdas solares de $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ , bajo condiciones reales

En esta sección se muestra el análisis de las celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ , bajo consideraciones no ideales. Es decir, para el caso del material semiconductor que constituye la capa de CdS (ver fig. 3.1), se asumió su contribución en la absorción de fotones y por ende en la corriente. Además, se tomó en cuenta defectos superficiales en la unión CdS/absorbedor, así como la alineación de bandas con el absorbedor. De manera análoga, se tomó en cuenta el efecto de un mal acople reticular con la capa absorbadora, lo cual provoca la formación de defectos en la unión y genera pérdidas de pares electrón-hueco fotogenerados. Para el análisis de las celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  se tomaron en cuenta las contribuciones de las resistencias en serie y en paralelo, así como la reflexión de fotones.

El análisis de las celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  bajo condiciones no ideales, se realizó considerando distintos mecanismos de pérdida. Entre estos mecanismos se encuentran la recombinación no radiativa, la recombinación no radiativa incrementada por el tuneo y la recombinación en la intercara CdS/ $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ . En la fig. 3.4 se muestra el diagrama de bandas de la celda solar de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  con estos mecanismos de pérdida, los cuales

se explican en las siguientes subsecciones. También se explica la relación de densidad de corriente-voltaje para el análisis de las celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ , así como los parámetros empleados para la simulación de las celdas.

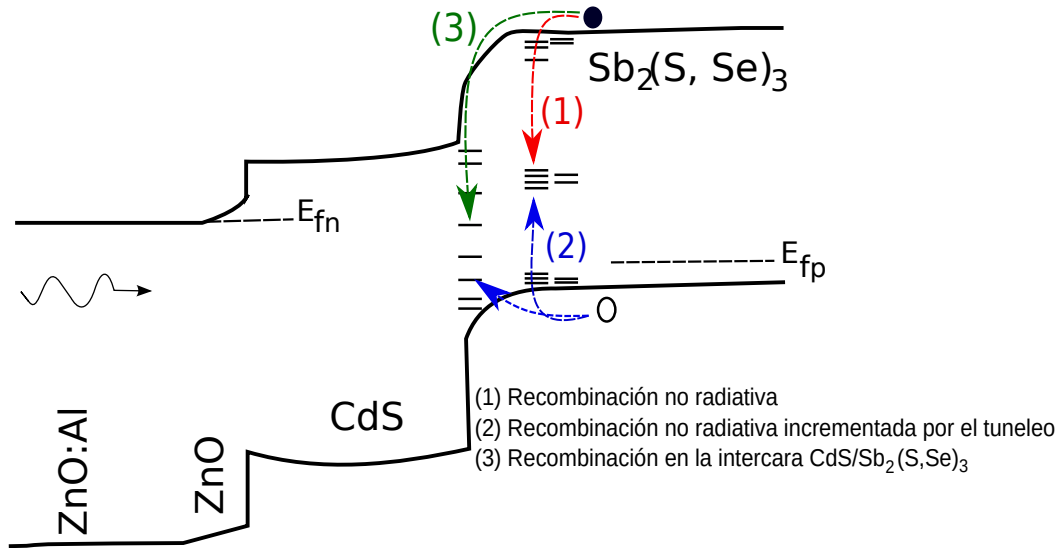


Figura 3.4: Principales mecanismos de transporte en el diagrama de bandas de la heterounión CdS/Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>, Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub>.

### 3.2.1. Relación densidad de corriente-voltaje

La relación de densidad de corriente-voltaje de una celda solar de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  bajo condiciones no ideales, en la cual se asume que los mecanismos de pérdida debido a los defectos juegan un papel dominante, es la siguiente [9, 69, 71–73]:

$$J = J_0 \left[ \exp\left(\frac{q(V_{aplicado} - JR_s)}{2kT}\right) - 1 \right] + \frac{V_{aplicado} - JR_s}{R_{sh}} - J_{iluminación}, \quad (3.29)$$

donde,  $J_0$  representa las densidades de corriente en oscuridad en la zona de agotamiento,  $R_s$  y  $R_{sh}$  son las resistencias en serie y en paralelo, respectivamente. La densidad de corriente en iluminación ( $J_{iluminación}$ ), se obtiene evaluando la siguiente integral:

$$J_{\text{iluminación}} = q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(\lambda) EQE_T(\lambda) d\lambda, \quad (3.30)$$

donde,  $EQE_T(\lambda)$  es la eficiencia cuántica externa total en función de la longitud de onda,  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  nuevamente varían de 300 nm a 1300 nm. La  $EQE_T(\lambda)$  es obtenida por medio de la superposición de la zona de agotamiento ( $EQE_{DZ}(\lambda)$ ), y por la contribución de las zonas cuasineutrales  $p$  y  $n$  ( $EQE_p(\lambda)$  y  $EQE_n(\lambda)$ ), como se muestra a continuación:

$$EQE_T(\lambda) = EQE_p(\lambda) + EQE_{n-CdS}(\lambda) + EQE_{n-ZnO}(\lambda) + EQE_{n-TCO}(\lambda) + EQE_{DZ}(\lambda). \quad (3.31)$$

Se debe tener en cuenta que la zona cuasineutral  $n$  esta constituida por los materiales que forman la ventana óptica de la celda solar, es decir, el óxido de zinc (ZnO), el óxido conductor transparente (TCO) formado por el óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al) y por último el semiconductor tipo-n (CdS) que constituye la capa buffer de la celda solar (ver fig. 3.1).

Las contribuciones en la EQE de las zonas cuasineutrales  $p$  y  $n$  son obtenidas al resolver las ecuaciones de transporte de los portadores a temperatura ambiente, bajo las aproximaciones de los portadores minoritarios y de la región de agotamiento. Tales contribuciones pueden ser representadas por [9, 71, 73, 78]:

$$EQE_p(\lambda) = \frac{\alpha_{SbSSe}(\lambda)L_n[1 - R(\lambda)] \exp\{-\sum\alpha_i(\lambda)z_i\}}{\alpha_{SbSSe}^2(\lambda)L_n^2 - 1} \times \left\{ \begin{array}{l} \frac{S_n L_n}{D_n} \left[ \cosh\left(\frac{d_{SbSSe}}{L_n}\right) - \exp(-\alpha_{SbSSe}(\lambda)d_{SbSSe}) \right] \\ + \sinh\left(\frac{d_{SbSSe}}{L_n}\right) + \alpha_{SbSSe}(\lambda)L_n \exp(-\alpha_{SbSSe}(\lambda)d_{SbSSe}) \\ \alpha_{SbSSe}(\lambda)L_n - \frac{S_n L_n}{D_n} \frac{\sinh\left(\frac{d_{SbSSe}}{L_n}\right) + \cosh\left(\frac{d_{SbSSe}}{L_n}\right)}{\sinh\left(\frac{d_{SbSSe}}{L_n}\right) + \cosh\left(\frac{d_{SbSSe}}{L_n}\right)} \end{array} \right\} \quad (3.32)$$



$$EQE_n(\lambda) = \frac{\alpha_n(\lambda)L_p[1 - R(\lambda)] \exp\{-\sum \alpha_i(\lambda)z_i\}}{\alpha_n^2(\lambda)L_p^2 - 1} \times \left\{ \begin{array}{l} \left[ \frac{S_p L_p}{D_p} + \alpha_n(\lambda)L_p - \exp(-\alpha_n(\lambda)d_n) \right] \\ \left[ \frac{S_p L_p}{D_p} \cosh\left(\frac{d_n}{L_p}\right) + \sinh\left(\frac{d_n}{L_p}\right) \right] \\ \frac{S_p L_p}{D_p} \sinh\left(\frac{d_p}{L_p}\right) + \cosh\left(\frac{d_n}{L_p}\right) - \alpha_{sbSSe}(\lambda)L_n \exp(-\alpha_n(\lambda)d_n) \end{array} \right\}, \quad (3.33)$$

donde,  $R(\lambda)$  es el espectro de reflectividad en la superficie (el cual es obtenido por las ecuaciones de Fresnel), el primer factor exponencial indica la atenuación de la luz en las primeras capas de la celda (TCO, ZnO, etc.),  $\alpha_n(\lambda)$  es el coeficiente de absorción de los materiales tipo-n (CdS, TCO, ZnO),  $\alpha_i(\lambda)$  y  $z_i$  son el coeficiente de absorción y el ancho de las primeras capas, respectivamente. El término  $d_n$  representa los espesores cuasineutrales de los materiales tipo-n. Además,  $L_n$  y  $L_p$  son las longitudes de difusión para los portadores minoritarios en los semiconductores tipo-p y tipo-n, respectivamente, mientras que  $D_n$  y  $D_p$  son los coeficientes de difusión para los portadores minoritarios. Por último,  $S_n$  y  $S_p$  son las velocidades de recombinación en la superficie para los portadores minoritarios.

Por otro lado, la contribución de los portadores fotogenerados en la zona de agotamiento ( $EQE_{DZ}(\lambda)$ ) puede ser calculado, por la siguiente expresión [9, 71, 73, 78]:

$$EQE_{DZ}(\lambda) = [1 - R(\lambda)] \exp\{-\sum \alpha_i(\lambda)Z_i\} \times [1 - \exp(-\alpha_{CdS}(\lambda)\chi_{CdS} - \alpha_{sbSSe}(\lambda)\chi_{sbSSe})], \quad (3.34)$$

donde,  $\alpha_{CdS}(\lambda)$  es el coeficiente de absorción de material CdS,  $\chi_{sbSSe}$  y  $\chi_{CdS}$  representan las zonas de agotamiento para el absorbedor y para el CdS, respectivamente.

Las ecuaciones de Poisson son empleadas para determinar las

características de la zona de agotamiento como lo son la barrera potencial, los campos eléctricos y los espesores de la zona de agotamiento [9].

### 3.2.2. Límite no radiativo

Como se comentó en la subsección 3.1.3, el impacto de los defectos en las celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  fue evaluado por la teoría de recombinación de SRH. Se asumió que los centros de recombinación se encuentran cerca de la mitad de la banda prohibida. Además, se tomó en cuenta una razón de recombinación constante dentro de la zona de agotamiento para cada material y un punto en el cual la concentración de portadores son iguales, dando lugar a una razón máxima de recombinación. Por lo que, la contribución final de la recombinación no radiativa en la zona de agotamiento se expresa de la siguiente manera [9, 71]:

$$J_{0-nR} = q \left( \frac{\chi_n n_{i-CdS}}{\tau_n} + \frac{\chi_p n_{i-SbSSe}}{\tau_p} \right), \quad (3.35)$$

donde, la densidad de corriente en oscuridad ( $J_{0-nR}$ ) considera la contribución de los defectos formados en la capa absorbadora y en el CdS.

Son varios los factores que pueden afectar la eficiencia de las celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ , entre estos se encuentran la formación de defectos de volumen en el material  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  y en la intercara CdS/absorbador (como se observa en la fig. 3.4). En particular, se sabe que los defectos profundos tienen un impacto negativo en el rendimiento de las celdas solares, ya que las pérdidas de portadores reducen el Voc. Para el material  $Sb_2Se_3$ , es probable que se formen defectos cerca de la mitad de la banda prohibida cuando hay una concentración baja de Se [45]. En este sentido, estos defectos pueden jugar un papel importante en la pérdida de portadores de carga.

### 3.2.3. Recombinación no radiativa incrementada por el tuneleo

Las técnicas de síntesis que se emplean para el procesamiento de películas delgadas afectan la calidad cristalina de los materiales, generando una alta densidad de defectos de volumen. Estos defectos pueden introducir centros de

recombinación no radiativos [79]. Además, este tipo de recombinación puede ser asistida por la existencia de un campo eléctrico en la zona de agotamiento, generando túneles cuánticos de portadores de carga desde las bandas de energía (BV y BC) hasta los estados de atrapamiento, en donde permanecen hasta recombinarse [9, 71] (ver fig. 3.4). Para el análisis de la recombinación no radiativa incrementada por el tuneleo, se tomó en cuenta el modelo propuesto por Hurks et al. [80, 81], el cual considera el mecanismo de recombinación de SRH incrementado por el tuneleo. Donde la razón de recombinación neta a través de los estados de atrapamiento ( $R_{trampa}(x)$ ), queda expresada por:

$$R_{trampa}(x) = (1 + \Gamma(x))R_{SRH}(x). \quad (3.36)$$

En la ec. 3.36 el término  $\Gamma$  abarca los efectos del tuneleo en la densidad de portadores capturados, así como la razón de emisión de los portadores desde un estado de atrapamiento, el cual esta dado por:

$$\Gamma = 2\sqrt{3\pi} \frac{Fq\hbar}{\sqrt{24m^*(kT)^3}} \exp\left(\frac{Fq\hbar}{\sqrt{24m^*(kT)^3}}\right)^2, \quad (3.37)$$

donde,  $F$  es el campo eléctrico. Por lo tanto, la contribución total de este mecanismo de pérdida se obtiene al integrar la ec. 3.36 a través de la zona de agotamiento, obteniendo:

$$J_{0-asistida-trampa} = q \left( \frac{\chi_n n_{i-CdS} (1 + \Gamma_{CdS})}{\tau_n} + \frac{\chi_p n_{i-SbSSe} (1 + \Gamma_{SbSSe})}{\tau_p} \right). \quad (3.38)$$

Nótese, que la ecuación anterior involucra las contribuciones del efecto túnel del absorbedor y de la capa buffer. Se debe tener en cuenta que cuando un campo eléctrico es demasiado pequeño, la ec. 3.38 se reduce a la expresión de la recombinación de SRH de la ec. 3.35.

### 3.2.4. Recombinación intercara $CdS/Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$

La recombinación en la intercara  $CdS/Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  es otro tipo de mecanismo que afecta el rendimiento de una celda solar, por medio de la formación de defectos en la unión metalúrgica de los materiales  $CdS/Sb_2(S_{1-x},$

$Se_x)_3$  (ver fig. 3.4). Estos defectos pueden ser formados debido al desacople reticular de los materiales y por una expansión térmica [9]. Se debe tener en cuenta que la recombinación intercara depende de la concentración de portadores minoritarios y de la velocidad de recombinación intercara ( $S$ ). Así que, la contribución final de la recombinación en la intercara, está dada de la siguiente manera [9, 71, 73]:

$$J_{0-Intercara} = qSn_{i-SbSSe} \left[ 1 + \gamma_{DOS} \exp \left( -\frac{\Delta E_C + \Delta E_V}{2kT} \right) \right], \quad (3.39)$$

donde,  $\gamma_{DOS} = g_{CdS}/g_{SbSSe}$  es la razón entre la densidad de estados efectivos de los materiales CdS y  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ , respectivamente. Finalmente,  $\Delta E_C$  y  $\Delta E_V$  representan las discontinuidades energéticas en la BC y en la BV (también conocidos como band offset), respectivamente.

### 3.2.5. Parámetros empleados en el modelado de las celdas solares de $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$

Para el modelado de las celdas solares de sustrato, las cuales tienen la configuración ZnO:Al/ZnO/CdS/ $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ /Mo (ver fig. 3.1), se emplearon los parámetros experimentales reportados de las películas semiconductoras del ZnO:Al, ZnO y CdS. Estos materiales han sido ampliamente utilizados para el procesamiento de las celdas solares basadas en las películas delgadas de CIGS, CdTe y Kesterita [82–84], por lo que sus propiedades eléctricas y ópticas son bien conocidas. Los parámetros de la ventana óptica se muestran a continuación [9, 71]:

Tabla 3.2: Parámetros para el modelado de la ventana óptica de una celda solar de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ .

| Parámetros  | ZnO:Al               | ZnO                  | CdS                  |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| Permitividad dieléctrica relativa,<br>( $\epsilon_r$ )  | 9                    | 9                    | 9                    |
| Movilidad de los huecos,<br>$\mu_p(cm^2/Vs)$            | 25                   | 25                   | 50                   |
| Concentración de donores,<br>$N_D(cm^{-3})$             | $10^{20}$            | $10^{18}$            | $10^{17}$            |
| Banda prohibida, $E_g(eV)$                              | 3.3                  | 3.3                  | 2.4                  |
| Densidad de estados efectiva en la BC,<br>$N_c(m^{-3})$ | $2.2 \times 10^{18}$ | $2.2 \times 10^{18}$ | $1.8 \times 10^{19}$ |
| Densidad de estados efectiva en la BV,<br>$N_V(m^{-3})$ | $1.8 \times 10^{19}$ | $1.8 \times 10^{19}$ | $2.4 \times 10^{18}$ |
| Densidad de defectos ( $cm^{-3}$ )                      | $10^{17}$            | $10^{17}$            | $10^{17}$            |
| Sección eficaz de huecos<br>( $cm^2$ )                  | $10^{-15}$           | $10^{-15}$           | $10^{-13}$           |
| Velocidad térmica de los huecos<br>( $m/s$ )            | $10^7$               | $10^7$               | $10^7$               |
| Masa efectiva de los electrones, $m_n^*/m_e$            | 0.275                | 0.275                | 0.25                 |
| Masa efectiva de los huecos, $m_p^*/m_e$                | 0.59                 | 0.59                 | 0.7                  |

Por otro lado, para el análisis del rendimiento de una celda solar de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  se tomaron en cuenta los parámetros que se presentan en la tabla 3.1 además de los parámetros que se presentan a continuación:

Tabla 3.3: Valores de los parámetros usados para el análisis de los defectos de volumen en celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ . Todos los cálculos fueron realizados a una temperatura de 300K.

| Parámetros  | $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ | Referencias |
|---|-------------------------|-------------|
| Espesor del TCO-ZnO (nm)  | 530                     | [71]*       |
| Espesor del CdS (nm)  | 100                     | [35]        |
| Espesor del absorbedor (nm)   | 1500                    | [28]        |
| Concentración de aceptores ( $cm^{-3}$ )  | $1 \times 10^{15}$      | [45]        |
| Concentración de donores ( $cm^{-3}$ )  | $1 \times 10^{17}$      | [45]        |
| Velocidad de recombinación superficial (cm/s)                                     | $10^9$                  | [9]*        |
| Velocidad de recombinación en la intercara CdS/ $Sb_2(S,Se)_3$ (cm/s)             | $1 \times 10^4$         | [71]*       |
| Tiempo de vida de los portadores minoritarios del absorbedor, $\tau_{SbSSe}$ (ns) | 5                       | [62]        |
| Resistencias en serie, $R_s(\Omega cm^2)$   | 6.1                     | [33]        |
| Resistencias en paralelo, $R_{sh}(\Omega cm^2)$                                   | 290                     | [33]        |

\* Los valores de estos parámetros no están reportados para celdas solares de  $Sb_2(S,Se)_3$ , por lo que se emplearon valores tomados de la literatura para la modelación de celdas de kesterita, las cuales presentan eficiencias similares a las celdas de  $Sb_2(S,Se)_3$ .

Algunos de los parámetros presentados en la tabla 3.3 requieren mayor discusión. Inicialmente se asumió valores de algunos ns para el tiempo de vida de los portadores minoritarios del material  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ , para esto se consideró los resultados obtenidos para las celdas solares de  $Sb_2S_3$  [62], ya que para el compuesto  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  no se ha reportado valor alguno. Por otro lado, comúnmente se emplean valores altos de la velocidad de recombinación en la intercara CdS/absorbedor, en celdas solares de películas delgadas, debido a un mal acoplamiento reticular. En particular se utilizan valores de aproximadamente  $10^4 cm/s$  en otras celdas solares de películas

delgadas [9, 71]. Por lo cual para el análisis de celdas solares basadas en el material  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  se empleó este valor.

## Capítulo 4

# Estudio de las celdas solares de $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ en condiciones ideales

En este capítulo se presenta el análisis de los resultados obtenidos de la simulación de celdas solares basadas en el absorbedor  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , bajo condiciones ideales. Primeramente, se realizó el cálculo del coeficiente de absorción, el cual permite calcular los parámetros de la densidad de corriente en iluminación, así como el coeficiente radiativo. Este último parámetro es necesario para estudiar el impacto de la recombinación radiativa, mediante el cálculo de la densidad de corriente en oscuridad ( $J_{01}$ ). Una vez teniendo estos resultados se pudo realizar el cálculo correspondiente para obtener las características J-V de las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  en el límite radiativo. Lo que permite obtener una estimación de la eficiencia,  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ . Con este análisis se procedió a estudiar la composición óptima del material  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , considerando la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ . También, se evaluó el impacto del espesor del material  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , en la eficiencia,  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$ . Por último, se muestran las gráficas de contorno de la eficiencia,  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$ , en función del espesor del absorbedor y de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ . Así como, las gráficas de contorno sobre los posibles impactos de los centros de recombinación, sobre el rendimiento de las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  empleando la teoría de SRH.

Los resultados presentados en este capítulo están basados en el artículo:



T. Jiménez, D. Seuret-Jiménez, O. Vigil-Galán, M. A. Basurto-Pensado and M. Courel. *Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>,Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub> solar cells: the impact of radiative and non-radiative loss mechanisms. J. Phys. D: Appl. Phys. 51(43):435501, 2018.*

## 4.1. Resultados en el límite radiativo

Para el estudio de las potencialidades del absorbedor en celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ , se realizó en primer lugar el cálculo del coeficiente de absorción, por medio de la ec. 3.8 en función de la razón composicional  $Se/(S+Se)$ . Como se había mencionado anteriormente en la subsección 3.1.4, el valor  $x = 0$  indica el material  $Sb_2S_3$  y el valor  $x = 1$  el material  $Sb_2Se_3$ . En la fig. 4.1 se muestra el resultado obtenido del coeficiente de absorción, donde se puede observar un desplazamiento a energías menores con la incorporación del Selenio (Se). Este corrimiento es resultado de la reducción de la banda prohibida de 1.6 eV ( $Sb_2S_3$ ) a 1.1 eV ( $Sb_2Se_3$ ), como fue reportado por Yang et al. [27]. Además, se puede observar valores relativamente altos del coeficiente de absorción ( $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) para todo el rango de la razón composicional  $Se/(S+Se)$ ; esto sugiere que espesores de  $1 \mu\text{m}$  del absorbedor  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$  es suficiente para asegura la absorción de la mayoría de los fotones incididos. Por otro lado, se puede notar que con la incorporación del Se, se alcanzan valores más altos del coeficiente de absorción. Lo que indica que es más probable que los fotones sean absorbidos por materiales con valores menores de la banda prohibida. Estos resultados corresponden con los resultados experimentales reportados por Pérez-Martínez et al. [37], en el cual mencionan un corrimiento en el coeficiente de absorción con la incorporación de Se, así como un coeficiente de absorción máximo de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Por lo tanto, los resultados obtenidos del coeficiente de absorción de la fig. 4.1, pueden considerarse una buena aproximación para la simulación de celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ .

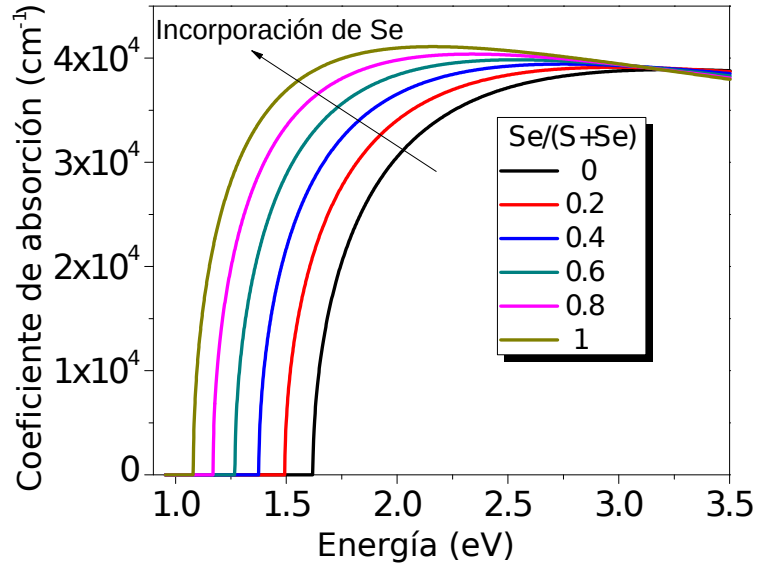


Figura 4.1: Coeficiente de absorción en función de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ .

Para analizar el impacto de la recombinación radiativa sobre el rendimiento de las celdas solares, es necesario calcular el coeficiente radiativo en función de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ , y el cual está dado por la ec. 3.14. En la fig. 4.2 se puede observar que el coeficiente radiativo es casi independiente de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ , el cual varía en un rango de 1.0 a  $2.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Estos resultados son un orden de magnitud menor que los valores calculados para las kesteritas ( $8.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ), en los cuales se utilizó el mismo procedimiento con parámetros que se han reportado anteriormente [9, 73]. En este sentido, se espera un impacto menor del mecanismo de recombinación radiativa en celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , en comparación a las celdas solares de kesterita. Después, de obtener los resultados del coeficiente radiativo se evaluó el impacto de la recombinación radiativa por medio de la densidad de corriente en oscuridad ( $J_0$ ), en función de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  y considerando el primer término de la ec. 3.15. La fig. 4.2 muestra un aumento casi exponencial de  $J_0$  con la incorporación de Se. La densidad de corriente en oscuridad aumenta en ocho ordenes de magnitud, es decir, pasa de  $10^{-19} \text{ mA cm}^{-2}$ , para una muestra de puro Azufre (S), a  $10^{-11} \text{ mA cm}^{-2}$ , para una muestra de puro Se. Este incremento se debe a un aumento en la concentración de portadores intrínsecos, cuanto más Se se incorpora en el material  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  la banda

prohibida disminuye, incrementando la densidad de electrones y huecos en la BC y en la BV, respectivamente. Esto significa que la razón de la recombinación radiativa incrementa.

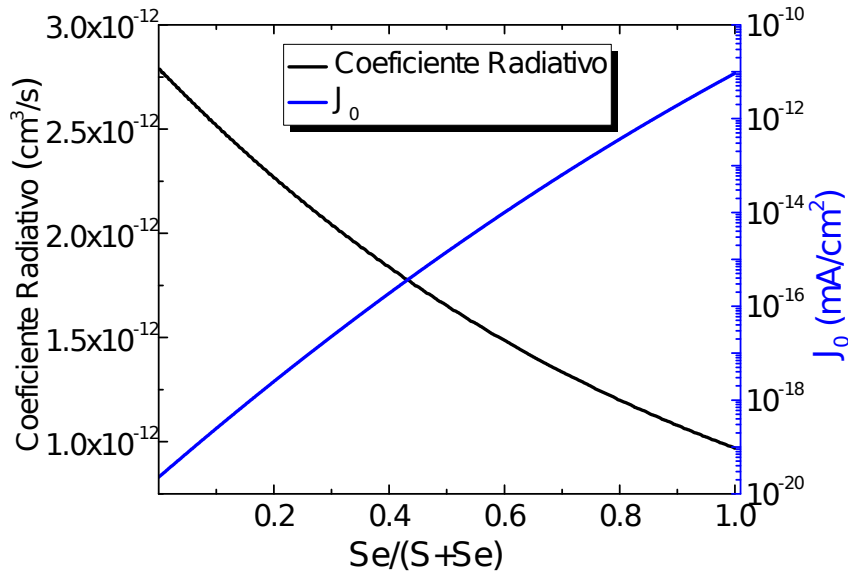


Figura 4.2: Coeficiente radiativo y densidad de corriente en oscuridad, bajo el límite radiativo para diferentes valores de la razón composicional  $Se/(S+Se)$ .

Después de obtener los resultados del coeficiente de absorción y  $J_0$ , se calculó las características J-V de las celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$  bajo el límite radiativo. Para este cálculo se consideró un espesor del absorbedor de  $1\mu m$  y una variación de la razón composicional en pasos de  $\Delta x = 0.2$ . Los resultados obtenidos de las características J-V se muestran en la fig. 4.3, mientras que los principales parámetros del dispositivo, como lo son la eficiencia,  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  se aprecian en la tabla 4.1. Se puede observar que conforme el Se se incorpora en la red de  $Sb_2S_3$  el valor de  $J_{sc}$  aumenta en un rango de 22.9 a 42.9  $mA\ cm^{-2}$ . Este incremento indica que con mayor concentración de Se la generación de pares electrón-hueco aumenta, debido a la disminución de la banda prohibida. Así que, para celdas solares de  $Sb_2Se_3$  se puede obtener valores de  $J_{sc}$  aproximados de 40  $mA\ cm^{-2}$ . Para el caso de celdas solares basadas en  $Cu_2ZnSnSe_4$ , las cuales presentan una banda prohibida de 1.0 eV similar a la banda prohibida del  $Sb_2Se_3$ , se han

reportado un valor de  $J_{sc}$  de  $40.6 \text{ mA cm}^{-2}$  con una eficiencia del 11.6% [85]. Sin embargo, para el caso de las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  los valores de la eficiencia se limitan a un 7%, esto sugiere que los defectos de volumen afectan más a celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  que a celdas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . Por otro lado, el valor del  $V_{oc}$  disminuye con la incorporación del Se, esto se debe a que la reducción de la banda prohibida incrementa la recombinación radiativa. Como se muestra en la tabla 4.1, el  $V_{oc}$  varía en un rango de 0.736 a 1.232 V en celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , estos valores son más altos que los reportados experimentalmente (que van de 0.31 a 0.71 V [26, 34, 35, 61–63, 86–90]). Lo cual asegura que los defectos de volumen es uno de los mecanismos de pérdida más importantes que limitan la eficiencia de las celdas solares.

En la tabla 4.1 se puede apreciar como la eficiencia incrementa en un principio conforme se incorpora el Se, alcanzando un valor máximo de aproximadamente 28% para una razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  de 0.4. Después, conforme aumenta la incorporación del Se la eficiencia disminuye, esto se debe a que las pérdidas del  $V_{oc}$  tienen un mayor impacto que el incremento de los valores de  $J_{sc}$  con la disminución de la banda prohibida.

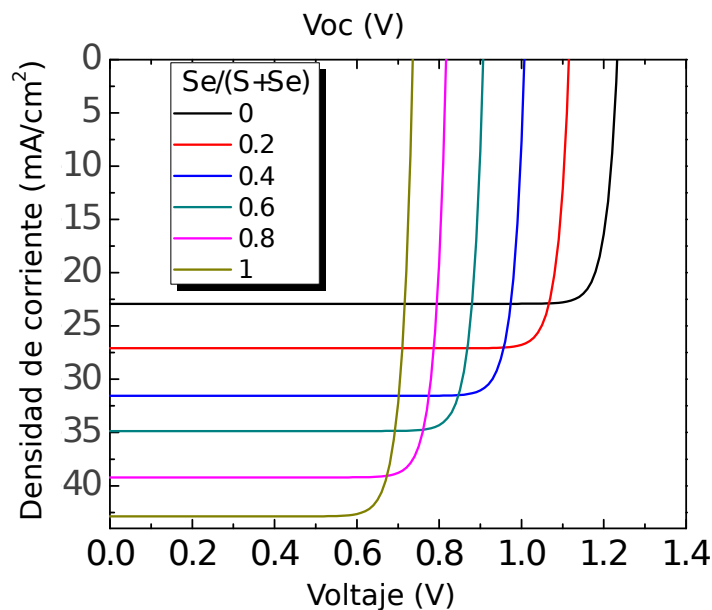


Figura 4.3: Características J-V de celdas solares basadas en el material  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , en función de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  bajo el límite radiativo.

Tabla 4.1: Eficiencia, Jsc y Voc de celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  para distintos valores de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  bajo el límite radiativo.

| Razón composicional<br>$\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ | Eficiencia( %) | Jsc ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) | Voc (V) |
|---|----------------|-----------------------------|---------|
| 0   | 25.41          | 22.92                       | 1.232   |
| 0.2   | 26.94          | 27.09                       | 1.115   |
| 0.4   | 28.05          | 31.55                       | 1.007   |
| 0.6   | 27.61          | 34.86                       | 0.907   |
| 0.8   | 27.65          | 39.21                       | 0.817   |
| 1   | 26.87          | 42.87                       | 0.736   |

Tomando en cuenta los resultados obtenidos de las características J-V, se realizó un estudio más detallado sobre las celdas solares basadas en el material  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  para encontrar la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  óptima. Los resultados se presentan en la fig. 4.4 (a), donde se puede observar que una eficiencia máxima del 28.16% puede ser alcanzada para una razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  de 0.47. Esto indica que la mitad de los átomos de S deben ser reemplazados por átomos de Se para obtener un rendimiento óptimo de las celdas. Además, en la fig. 4.4 (a) se observa dos caídas en la curva de la eficiencia en los rangos de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  de 0.5 a 0.6 y de 0.9 a 1. Estas caídas se deben a la saturación que presenta la Jsc en estos rangos, y es consecuencia de la disminución en el número de fotones del espectro solar AM1.5G debido a la absorción atmosférica [28]. Sin embargo, se debe resaltar que eficiencias de alrededor del 25.4% al 28.2% se pueden alcanzar bajo el límite radiativo, lo que indica el potencial del material  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  para su aplicación en celdas solares.

Una vez obtenida la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  óptima, se procedió a estudiar el impacto del espesor del absorbedor  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  en las características de las celdas solares. Se calculó la eficiencia, la Jsc y el Voc en función del espesor del absorbedor, manteniendo fijo el valor de la composición óptima, como se muestra en la fig. 4.4 (b). Se puede observar un incremento en la Jsc conforme aumenta el espesor del absorbedor, hasta un valor de saturación de aproximadamente  $35 \text{ mA cm}^{-2}$ . Esto sucede por un aumento en la absorción de fotones a espesores altos de hasta aproximadamente  $2 \mu\text{m}$ . Sin embargo, el Voc disminuye ligeramente conforme incrementa el espesor del absorbedor, lo que implica una mayor recombinación

de los portadores de carga. A pesar de este comportamiento, se espera que teniendo una buena calidad cristalina del material  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  se alcancen valores aproximados de 0.9 V para el  $V_{oc}$ . Esto significa una contribución mínima de la recombinación radiativa sobre los portadores minoritarios. Asimismo, en la fig. 4.4 se observa que la eficiencia de una celda solar de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  optimizada puede alcanzar un valor del 29% con un espesor del absorbedor de  $2\mu\text{m}$ . Esta eficiencia es mucho más grande a las reportadas experimentalmente, por lo que es necesario trabajar en la calidad cristalina del material  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  o en el acoplamiento reticular con la capa buffer para alcanzar una eficiencia mayor al 10%. Para espesores mayores a  $2\mu\text{m}$  se observa una ligera reducción en la curva de la eficiencia, esto es debido al aumento de la recombinación de portadores.

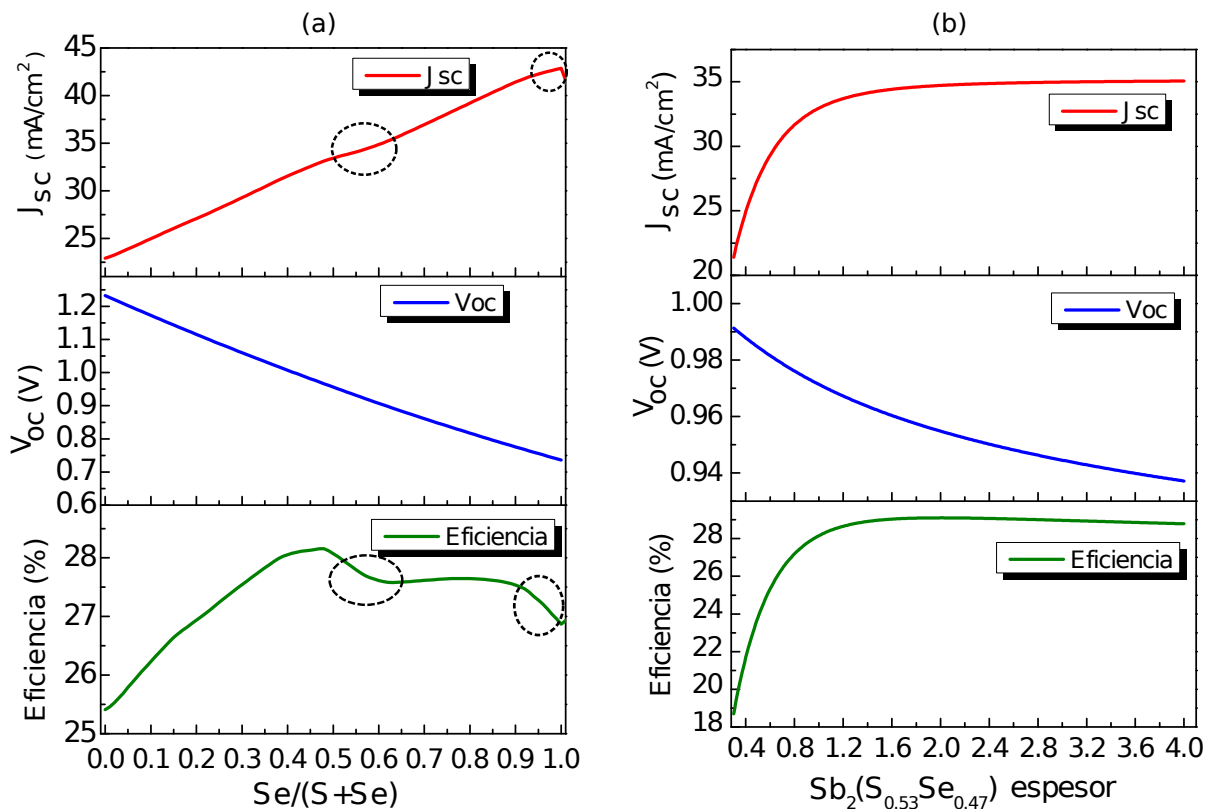


Figura 4.4: Eficiencia,  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  de las celdas solares basadas en el material  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , bajo el límite radiativo: (a) en función de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ , (b) en función del espesor del absorbedor.

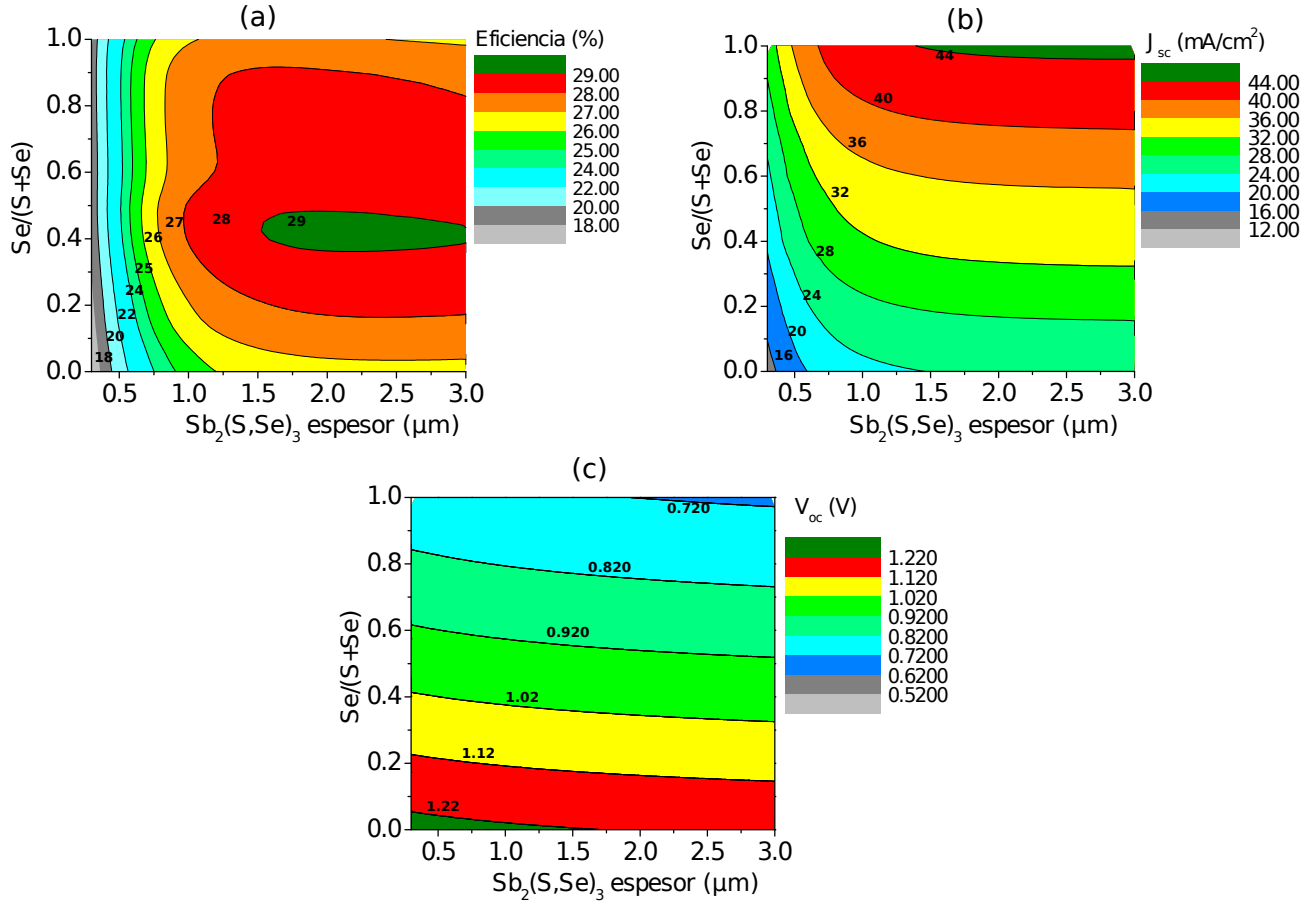


Figura 4.5: Gráficas de contorno en función del espesor del absorbedor  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  y de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  bajo el límite radiativo para: (a) la eficiencia, (b) la  $J_{sc}$  y (c) el  $V_{oc}$ ,

De los resultados obtenidos en la fig. 4.4 queda claro que el espesor del absorbedor, así como la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  son fundamentales en las características de las celdas solares. Por ello, se estudió la eficiencia, la  $J_{sc}$  y el  $V_{oc}$  en función de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  y del espesor del absorbedor  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , bajo el límite radiativo. Estos resultados son presentados en las gráficas de contorno en la fig. 4.5. Se pueden obtener valores de la eficiencia en un rango del 18% al 29% con espesores del absorbedor que varían entre  $0.3\mu\text{m}$  y  $3\mu\text{m}$ , la eficiencia obtenida depende principalmente de la incorporación de Se. De manera similar, los valores del  $V_{oc}$  varían en un rango de 0.72 V a 1.22 V, así como la  $J_{sc}$  varía entre  $16\text{ mA cm}^{-2}$  a  $44\text{ mA cm}^{-2}$ . En la fig. 4.5(a) se observa que para espesores menores a  $0.8\mu\text{m}$  la eficiencia es casi independiente de la razón composicional

Se/(S+Se). Mientras que para espesores más altos la eficiencia aumenta con la incorporación del Se, alcanzando un valor del 28 % en un rango de la razón composicional Se/(S+Se) de 0.2 a 0.8. Estos resultados, muestran un impacto de la razón composicional Se/(S+Se) en las características de las celdas solares para espesores mayores a  $1\mu\text{m}$ . Además, se puede observar que para espesores mayores a  $1.5\mu\text{m}$  y bajo un rango de la razón composicional Se/(S+Se) de 0.34 a 0.48, se puede alcanzar una eficiencia del 29 %. De la fig. 4.5(a), se observa que para espesores menores a  $1\mu\text{m}$  la eficiencia varía notoriamente; esto se debe a la variación que presenta la  $J_{sc}$  (ver la fig. 4.5(b)). Además, se observa que para espesores mayores a  $1\mu\text{m}$  la eficiencia tiende a saturarse, debido a que la  $J_{sc}$  se vuelve casi constante. Por otro lado, el  $V_{oc}$  es casi independiente del espesor del absorbedor y varía muy poco con la razón composicional Se/(S+Se) (ver fig. 4.5(c)), por lo que la contribución de la recombinación radiativa afecta muy poco al rendimiento de las celdas solares.

Por lo tanto, los valores óptimos para obtener una eficiencia del 29 % bajo el límite radiativo son: un espesor del absorbedor de  $2\mu\text{m}$  y una razón composicional Se/(S+Se) de aproximadamente 0.4.

## 4.2. Resultados en el límite no radiativo

Se estudió el posible impacto de los centros de recombinación en el rendimiento de las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , en función de la razón composicional Se/(S+Se) y del tiempo de vida de los portadores minoritarios ( $\tau_n$ ), empleando la teoría de SRH. Para  $\tau_n$  se consideró un rango de  $10^{-10}$  s hasta  $10^{-3}$  s. El valor de  $10^{-10}$  s simula un absorbedor con una alta densidad de defectos de volumen. Mientras que el valor de  $10^{-3}$  s corresponde a un absorbedor con una buena calidad cristalina, donde la formación de defectos es mínima. En la fig. 4.6 (a) se observa la variación del  $V_{oc}$  que va de 0.22 V a 1.08 V, dependiendo de la incorporación del Se y del tiempo de vida de los portadores minoritarios. Además, se puede observar que con una mayor incorporación de Se, las pérdidas de los portadores bajo la teoría de SRH son significativas. Esto se debe a una alta concentración de electrones y huecos, el cual es generado por la reducción de la banda prohibida al incorporarse el Se.



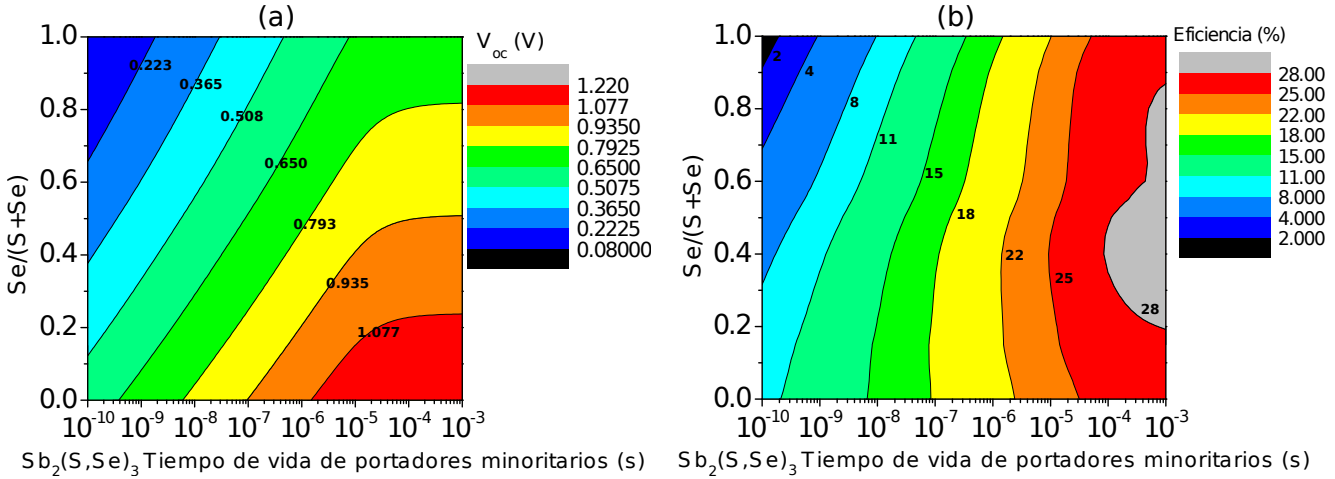


Figura 4.6: (a) Eficiencia y (b)  $V_{oc}$ , de celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$  en función de la razón composicional  $Se/(S+Se)$  y del tiempo de vida de los portadores minoritarios.

Por otro lado, en la fig. 4.6(b) se observa como la eficiencia varía en un rango del 28% al 2%, mostrando que el tiempo de vida de los portadores minoritarios tiene un gran impacto en las características de las celdas solares. Si se consideran valores aproximados de  $10^{-10}$  s para  $\tau_n$ , con valores menores a 0.3 de la razón composicional  $Se/(S+Se)$ , se puede alcanzar una eficiencia de alrededor del 8%. Sin embargo, para valores mayores a 0.3 de la razón composicional  $Se/(S+Se)$  la eficiencia disminuye hasta un 2%. Por otra parte, se puede observar que para valores menores a 0.4 de la razón composicional  $Se/(S+Se)$ , la eficiencia se mantiene casi constante en un determinado valor del tiempo de vida de los portadores minoritarios. Ahora, si se toma en cuenta valores mayores a 0.4 de la razón composicional  $Se/(S+Se)$  y tiempos de vida de los portadores minoritarios menores a  $10^{-6}$  s, se puede observar el efecto de la reducción de la eficiencia conforme se incorpora el Se. Por lo que se deben considerar valores menores a 0.4 de la razón composicional  $Se/(S+Se)$  en la fabricación de celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x}, Se_x)_3$ . De lo contrario se obtendrían celdas solares con rendimientos bajos. En cambio si se consideran valores mayores a  $10^{-6}$  s de  $\tau_n$  (una densidad de defectos baja), se esperan eficiencias superiores al 22%. Se debe tener en cuenta que para un tiempo de vida de los portadores minoritarios de  $10^{-3}$  s (una densidad de defectos despreciables), se puede alcanzar una eficiencia del 28%. Este valor corresponde a valores cercanos del máximo del límite radiativo.

Experimentalmente se han reportado valores del tiempo de vida de los portadores minoritarios en un rango de  $10^{-10}$  s a  $10^{-9}$  s [62]. En este rango de  $\tau_n$ , los cálculos presentados en esta sección muestran eficiencias menores al 15% con valores menores del Voc de 0.793 V . Estos resultados coinciden con los trabajos experimentales que se han reportado anteriormente, donde se reportan eficiencias en un rango de 1.3% a 5.9% con valores del Voc de 0.312 V a 0.71 V [26, 34, 35, 61–63, 86–90]. Por lo tanto, se puede concluir que los defectos en el material afectan significativamente el rendimiento de las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ . Por lo que es necesario mejorar la calidad cristalina del material  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  para alcanzar mayores eficiencias de conversión.

## Capítulo 5

# Análisis de las celdas solares de $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ en condiciones no ideales

En este capítulo se muestra el análisis de los resultados obtenidos de la simulación de celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , bajo condiciones no ideales. Primeramente, se presenta el cálculo de la eficiencia cuántica externa (EQE, por sus siglas en inglés) para las celdas solares de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , considerando la contribución de las zonas cuasineutrales n y p, así como de la zona de agotamiento y la contribución total. Después, se analizó el comportamiento de la EQE con la incorporación del Se. Se calcularon las características J-V bajo distintos mecanismos de pérdida, considerando la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  óptima de 0.4 (obtenida en el capítulo anterior). Se estudio a detalle el comportamiento de la eficiencia,  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  y  $J_0$  bajo los distintos mecanismos de pérdida, variando la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ . El objetivo de este análisis es observar cual mecanismo de pérdida predomina, afectando más el rendimiento de una celda solar de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ . Por último, se discuten las gráficas de contorno de la eficiencia,  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  y FF, para el impacto de: los espesores de la capa de CdS y del absorbedor  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ ; diferentes concentraciones donoras yceptoras; distintos tiempos de recombinación de los portadores minoritarios y velocidades de recombinación en la intercara CdS/absorbedor; así como de las resistencias en serie y en paralelo.

## 5.1. Resultados y discusión

Es necesario conocer que zona de la celda solar de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  contribuye más en la absorción de fotones, y por consiguiente en la densidad de corriente. Para esto se realizó el cálculo de la EQE total de una celda solar de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en función de la longitud de onda, utilizando la ec. 3.31. Las contribuciones de la ventana óptica (zona cuasineutral n), el absorbedor (zona cuasineutral p) y la zona de agotamiento, fueron evaluadas por las ecs. 3.32, 3.33 y 3.34. La fig. 5.1(a) muestra la EQE de las celdas solares de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Se puede observar que para  $\lambda$  mayores a 500 nm, la mayoría de fotones son absorbidos en la zona de agotamiento. Esto significa que gran parte de los pares electrón-hueco son generados en esta zona, mientras que la contribución en la absorción de fotones en la zona cuasineutral p ( $\lambda$  entre 500 nm y 730 nm) es demasiado pequeña. Por otro lado, en un rango de  $\lambda$  entre 300nm y 510nm se observa la contribución de la zona cuasineutral n. La contribución del CdS se vuelve más importante para valores menores de 510 nm, donde se observa una caída en la curva de la EQE a un valor aproximado del 20%. Esto indica que al menos el 20% de los fotones con  $\lambda$  menores a 500nm pueden contribuir a la densidad de corriente. Esto es importante ya que los pares electrón-huecos generados en esta zona se pierden debido a una alta recombinación superficial. Por lo que, se debe optimizar la capa buffer para evitar pérdidas de portadores, a su vez esto incrementará la absorción de fotones en el absorbedor obteniéndose mejores eficiencias. Para  $\lambda$  menores a 375 nm se tienen las contribuciones del ZnO y del TCO, las cuales son casi despreciables. Por último, se observa que la EQE total es menor del 80%, esto significa que cerca del 20% de fotones incidentes están siendo reflejados. Por lo que, es necesario el uso de una capa antirreflejante, el cual podría ayudar a aumentar la densidad de corriente. En la fig. 5.1(b) se muestra el efecto de la incorporación del Se en la EQE total. Se puede observar un corrimiento de la EQE a longitudes de ondas mayores, esto sucede por la reducción de la banda prohibida. Además, también se puede apreciar que la contribución del CdS no cambia al incorporarse el Se.

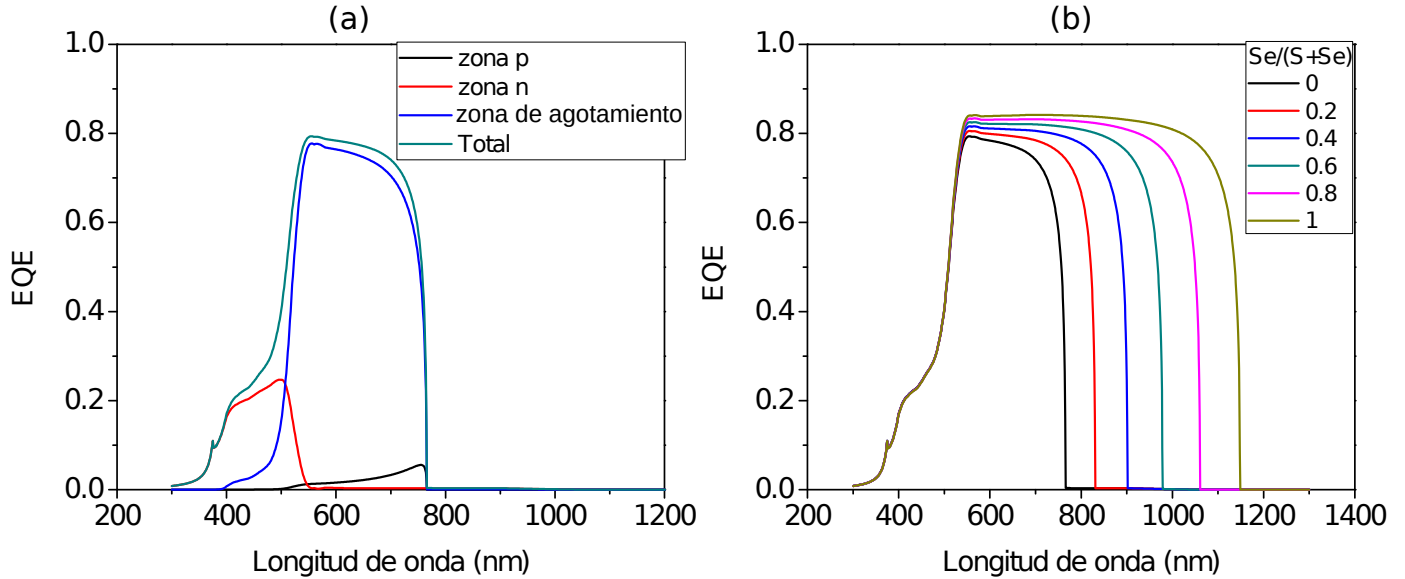


Figura 5.1: Eficiencia cuántica externa (EQE) en función de la longitud de onda, para las celdas solares de: (a)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y (b)  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ .

Una vez teniendo los resultados de la EQE, se procedió a calcular las características J-V de las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , empleando la ec. 3.29. Para este análisis se evaluó el impacto de distintos mecanismos de pérdida, como lo son: la recombinación no radiativa (empleando la teoría de SRH), la recombinación no radiativa incrementada por el tuneleo y la recombinación en la intercara  $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ . Se ha demostrado que estos mecanismos de pérdida predominan en celdas solares de CZTS y CZTSe [71–73], por lo cual su rendimiento se ve afectado. Además, para el cálculo de las características J-V (ver fig. 5.2) se tomó en cuenta la razón composicional óptima  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  de 0.4, la cual fue obtenida en la sección 4.1. En la fig. 5.2 se observa que la  $J_{sc}$  alcanza un valor de alrededor del  $24 \text{ mA cm}^{-2}$  para todos los mecanismos de pérdida. Esto significa que el tiempo de vida de los portadores minoritarios, es el mismo para todos los mecanismos. Por otro lado, menores valores de  $V_{oc}$  son obtenidos bajo el impacto del mecanismo de recombinación intercara  $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  y no radiativa incrementada por el tuneleo<sup>2</sup>, esto indica que bajo este mecanismo hay mayor recombinación de portadores de carga. En la tabla 5.1 se muestran los principales parámetros de las celdas solares  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ ,

<sup>2</sup>Se utilizará este término constantemente, por lo que se le llamará mecanismo de recombinación intercara  $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  y tuneleo, de ahora en adelante.

como lo son la eficiencia, el FF, la  $J_{sc}$  y el  $V_{oc}$  para cada mecanismo de transporte, considerando la razón composicional óptima  $Se/(S+Se)$  de 0.4. En esta tabla se puede apreciar que bajo el mecanismo de recombinación en la intercara  $CdS/Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$  se puede alcanzar una eficiencia máxima de 6.90%, mientras que bajo el mecanismo de recombinación intercara  $CdS/Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$  y tuneleo se tiene una eficiencia mínima de 5.93%. Esto indica que bajo este último mecanismo hay mayor recombinación de portadores y por lo tanto es el que presenta menores valores del  $V_{oc}$ . Por consiguiente, las pérdidas del  $V_{oc}$  tienen un mayor impacto en la eficiencia en comparación a la  $J_{sc}$ . Además, de la tabla 5.1 se puede observar que el FF varía muy poco de un mecanismo a otro y sus valores son bajos, esto se debe al impacto de las resistencias en serie y en paralelo.

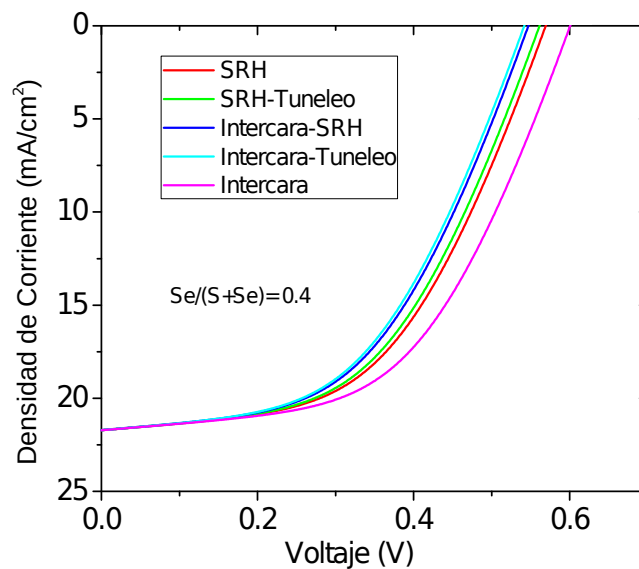


Figura 5.2: Características J-V de las celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ , bajo el comportamiento de distintos mecanismos de transporte y considerando la razón composicional óptima  $Se/(S+Se)$  de 0.4.

Tabla 5.1: Eficiencia, FF, Jsc y Voc de celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  para distintos mecanismos de transporte y considerando una razón composicional óptima de 0.4.

| Mecanismo de recombinación                         | Eficiencia (%) | FF (%) | Jsc(mA cm <sup>-2</sup> ) | Voc(V) |
|--|----------------|--------|---------------------------|--------|
| Intercara CdS/Sb <sub>2</sub> (S,Se) <sub>3</sub>  | 6.90           | 52.9   | 21.72                     | 0.601  |
| No radiativa (SRH)                                 | 6.38           | 51.6   | 21.72                     | 0.569  |
| No radiativa incrementada por el tuneleo           | 6.25           | 51.3   | 21.71                     | 0.561  |
| Intercara-No radiativa                             | 6.02           | 50.7   | 21.71                     | 0.547  |
| Intercara-No radiativa incrementada por el tuneleo | 5.93           | 50.4   | 21.71                     | 0.542  |

La variación de la eficiencia es mínima y no se puede asegurar que el mecanismo de recombinación intercara CdS/Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>,Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub> y tuneleo es el que más afecta en el rendimiento de las celdas solares de Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>,Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub>. Por lo cual, se realizó un estudio detallado de la eficiencia, Jsc, Voc y J<sub>0</sub> bajo los distintos mecanismo de pérdida y razones composicionales Se/(S+Se), esto se muestra en la fig. 5.3. En la fig. 5.3(a) se observa una eficiencia máxima de aproximadamente 7.5% bajo la recombinación en la intercara CdS/Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>,Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub>. Sin embargo, esta eficiencia disminuye aproximadamente a 6.5% con la recombinación en la intercara CdS/Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>,Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub> - no radiativa incrementada por el tuneleo. Este resultado indica que bajo este último mecanismo hay mayor recombinación de portadores, en comparación a los otros mecanismos de pérdida. Por otro lado, de la fig. 5.3(a) se observa que la eficiencia de las celdas solares de Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>,Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub> se optimiza para una razón composicional Se/(S+Se) de 0.2. Por lo que, la razón composicional óptima de 0.4 (obtenida en la sección 4.1) se ve afectada con el impacto de los defectos en el material bajo condiciones no ideales. Además, se puede observar que con la incorporación de Se la eficiencia disminuye hasta un rango alrededor del 2.3% al 3% entre un mecanismo y otro. Como se mencionó anteriormente, esto se debe a un aumento de la recombinación de portadores debido a la reducción de la banda prohibida. En la fig. 5.3(b) se muestra la Jsc, la cual es la misma para los distintos mecanismos de recombinación. Esto se

debe a que la  $J_{sc}$  es calculada de manera similar para todos los mecanismos de recombinación (ver ec. 3.30). Sin embargo, con una mayor concentración de Se, la  $J_{sc}$  aumenta en un rango de aproximadamente  $27.5 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  entre un mecanismo y otro. Así que, la  $J_{sc}$  puede cambiar de  $14 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $30 \text{ mA cm}^{-2}$ , debido a la variación de la banda prohibida con la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ . Por otro lado, en la fig. 5.3(c) se observa que el  $V_{oc}$  disminuye para todos los mecanismos de recombinación, esto se debe a la disminución de la banda prohibida al incorporarse el Se. Por lo que, el  $V_{oc}$  varía en un rango de 0.8 V a 0.3 V en dependencia con la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ . Además, de la fig. 5.3(c) se puede notar que el mecanismo de recombinación intercara  $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  y tuneleo es el que más afecta el rendimiento de las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ . Por último, en la fig. 5.3(d) se observa como la  $J_0$  aumenta con la incorporación del Se para todos los mecanismos de recombinación. Esto es resultado de la reducción de la banda prohibida, aumentando la concentración de portadores y por consiguiente la recombinación. De esta manera, la  $J_0$  varía en un rango de  $10^{-5} \text{ mA/cm}^{-2}$  a  $1 \text{ mA/cm}^{-2}$  en función de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ . En todo momento el mecanismo de recombinación intercara  $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  y tuneleo presenta los valores más altos de  $J_0$ , mientras que los valores menores de  $J_0$  son presentados por el mecanismo de recombinación en la intercara  $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ .

A pesar de que la disminución en los valores de la eficiencia,  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  y  $J_0$  es mínima bajo el mecanismo de recombinación intercara  $\text{CdS} / \text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  y tuneleo, se muestra que es el mecanismos de pérdida que más afecta en el rendimiento de las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , en comparación a los otros mecanismos. Por lo tanto, los siguientes cálculos fueron realizados bajo este mecanismo a fin de mantener la generalidad.



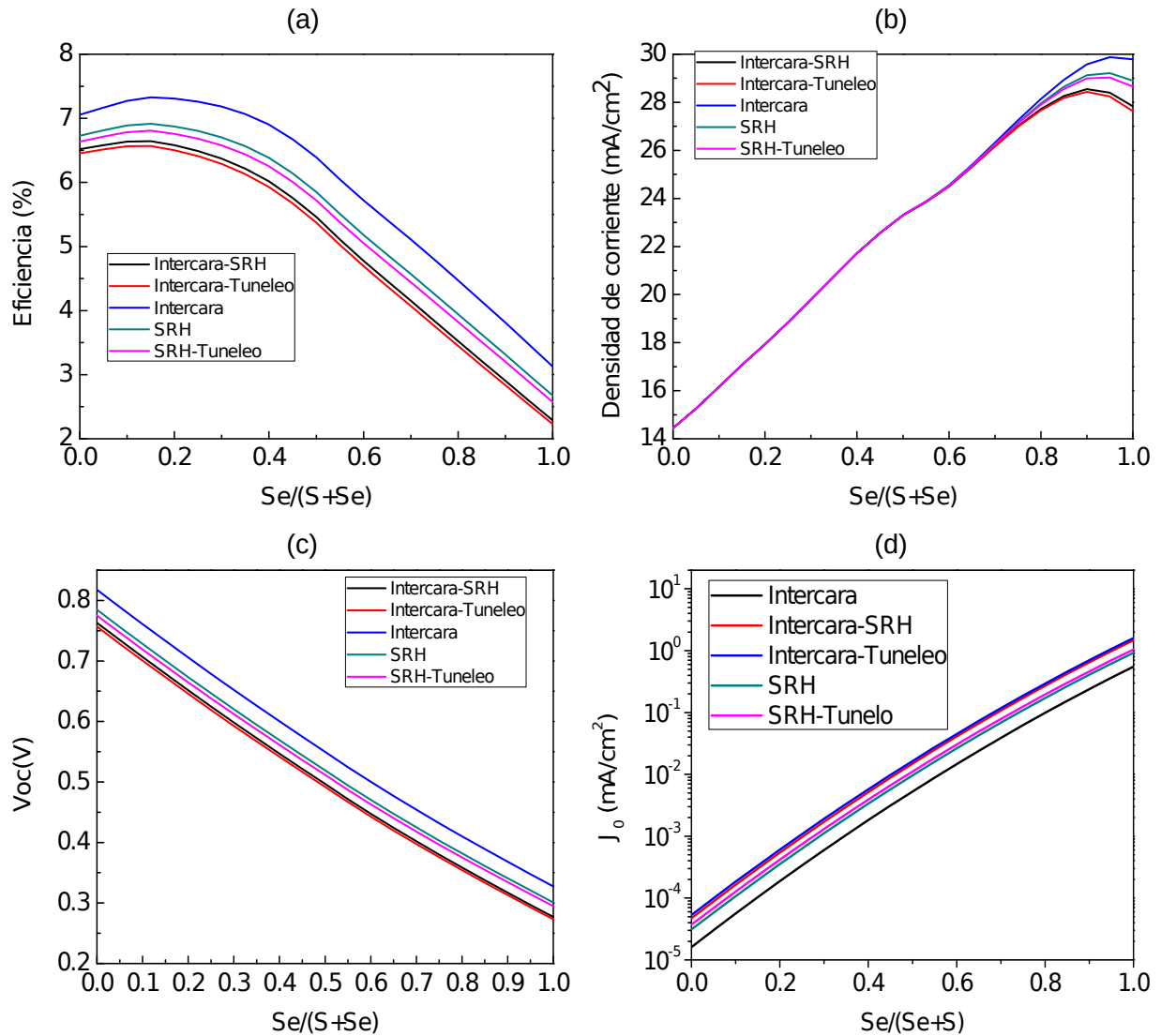


Figura 5.3: (a) Eficiencia, (b)  $J_{sc}$ , (c)  $V_{oc}$  y (d)  $J_0$ , bajo los distintos mecanismos de transporte en función de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ , para las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ .

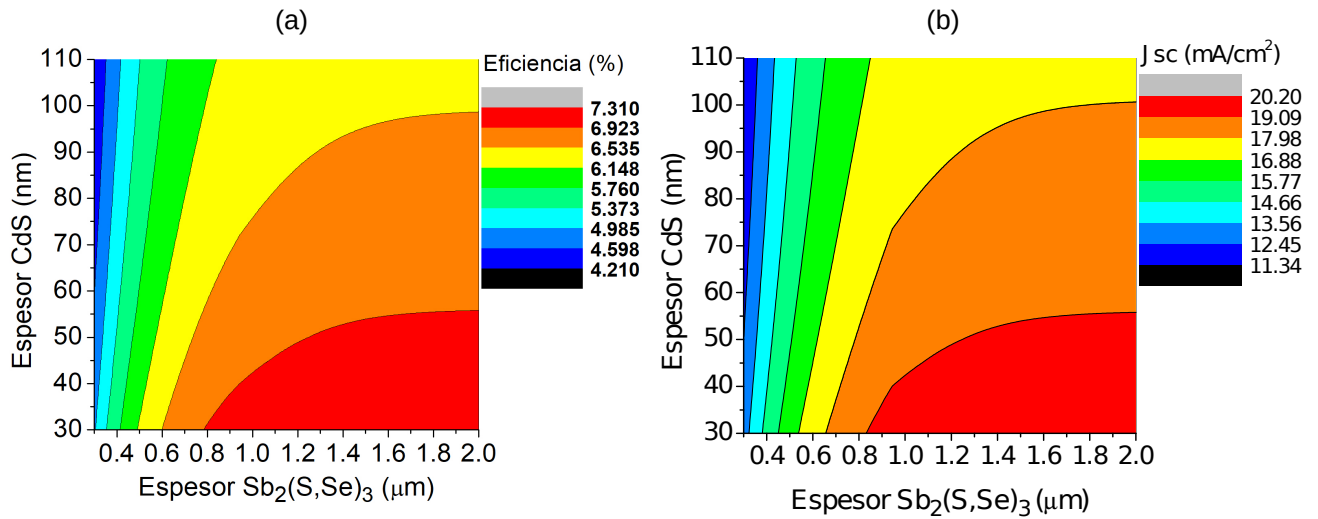


Figura 5.4: Estudio del impacto de los espesores de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_3$  y CdS en: (a) la eficiencia y (b) la  $J_{sc}$ , para celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_3$ .

Tomando en cuenta el mecanismo de recombinación dominante intercara CdS /  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_3$  y tuneleo, se realizó el análisis del impacto de los espesores del CdS y  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_3$  en la eficiencia y  $J_{sc}$  de las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_3$ , como se muestra en la fig. 5.4. La variación del espesor del CdS se realizó en un rango de 30 nm a 110 nm, mientras que para el absorbedor se consideró un rango de 0.3  $\mu\text{m}$  a 2  $\mu\text{m}$ . Se puede observar que para espesores menores a 0.6  $\mu\text{m}$  del absorbedor, la eficiencia es casi independiente del espesor del CdS (ver fig. 5.4(a)). Por otra parte, para espesores mayores a 0.6  $\mu\text{m}$  del absorbedor y considerando un espesor de 40 nm del CdS la eficiencia aumenta a valores cercanos al 7%. Así que, considerando estos espesores más fotones son absorbidos, lo cual implica una mayor  $J_{sc}$  (ver fig. 5.4(b)). A partir de los resultados, se obtuvo un espesor óptimo del CdS de 40 nm, por lo cual los siguientes cálculos fueron realizados considerando este espesor. A pesar de que se utiliza un valor optimizado del CdS, las eficiencias obtenidas siguen siendo bajas, por lo que es necesario encontrar las limitantes de estos dispositivos.

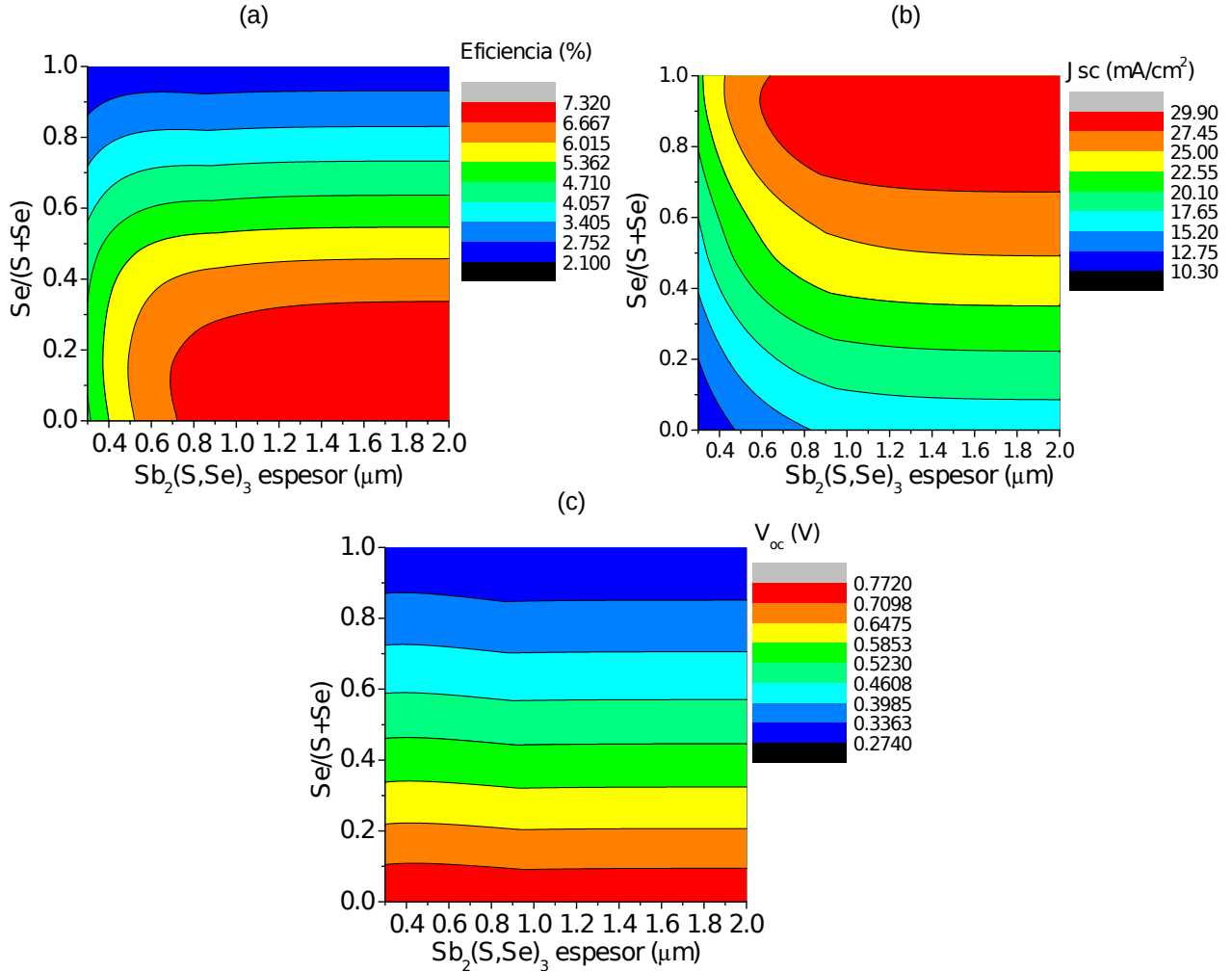


Figura 5.5: Impacto del espesor del absorbidor  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$  y la razón composicional  $Se/(S+Se)$  sobre: (a) la eficiencia, (b) la  $J_{sc}$  y (c) el  $V_{oc}$ .

Tomando en cuenta el espesor óptimo del CdS (40 nm) y considerando el mecanismo de recombinación intercara CdS/ $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$  y tuneleo, se realizó el estudio del impacto del espesor del absorbidor y la razón composicional en la eficiencia,  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ . Estos resultados se muestran en la fig. 5.5. Se puede observar que con la incorporación de Se la eficiencia puede disminuir hasta un valor aproximado de 2.8%, para cualquier espesor del absorbidor (ver fig. 5.5(a)). Sin embargo, para un valor de la razón composicional  $Se/(S+Se)$  de aproximadamente 0.2 y con espesores mayores de 1  $\mu m$  del absorbidor se puede alcanzar una eficiencia máxima de alrededor del 7%. Similarmente, en la fig. 5.5(b) se observa que conforme se incorpora

el Se, la  $J_{sc}$  aumenta en un rango de aproximadamente  $15 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $27 \text{ mA cm}^{-2}$ , con espesores mayores de  $1 \mu\text{m}$  para el absorbedor. Esto significa que bajo este valor del espesor del absorbedor hay mayor generación de pares electrón-hueco. Por otro lado, en la fig. 5.5(c) se observa que el  $V_{oc}$  disminuye de  $0.71 \text{ V}$  a  $0.34 \text{ V}$ , con la incorporación de Se. Como ya se ha mencionado anteriormente esto es resultado de la recombinación de portadores, debido a la reducción de la banda prohibida. En cambio para un valor dado de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ , el  $V_{oc}$  es casi independiente del espesor de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ . Por lo tanto, si se consideran espesores mayores a  $1 \mu\text{m}$  del absorbedor se pueden obtener buenos resultados de la eficiencia. Así que, se tomó un espesor del absorbedor de  $1.5 \mu\text{m}$  para los siguientes cálculos.

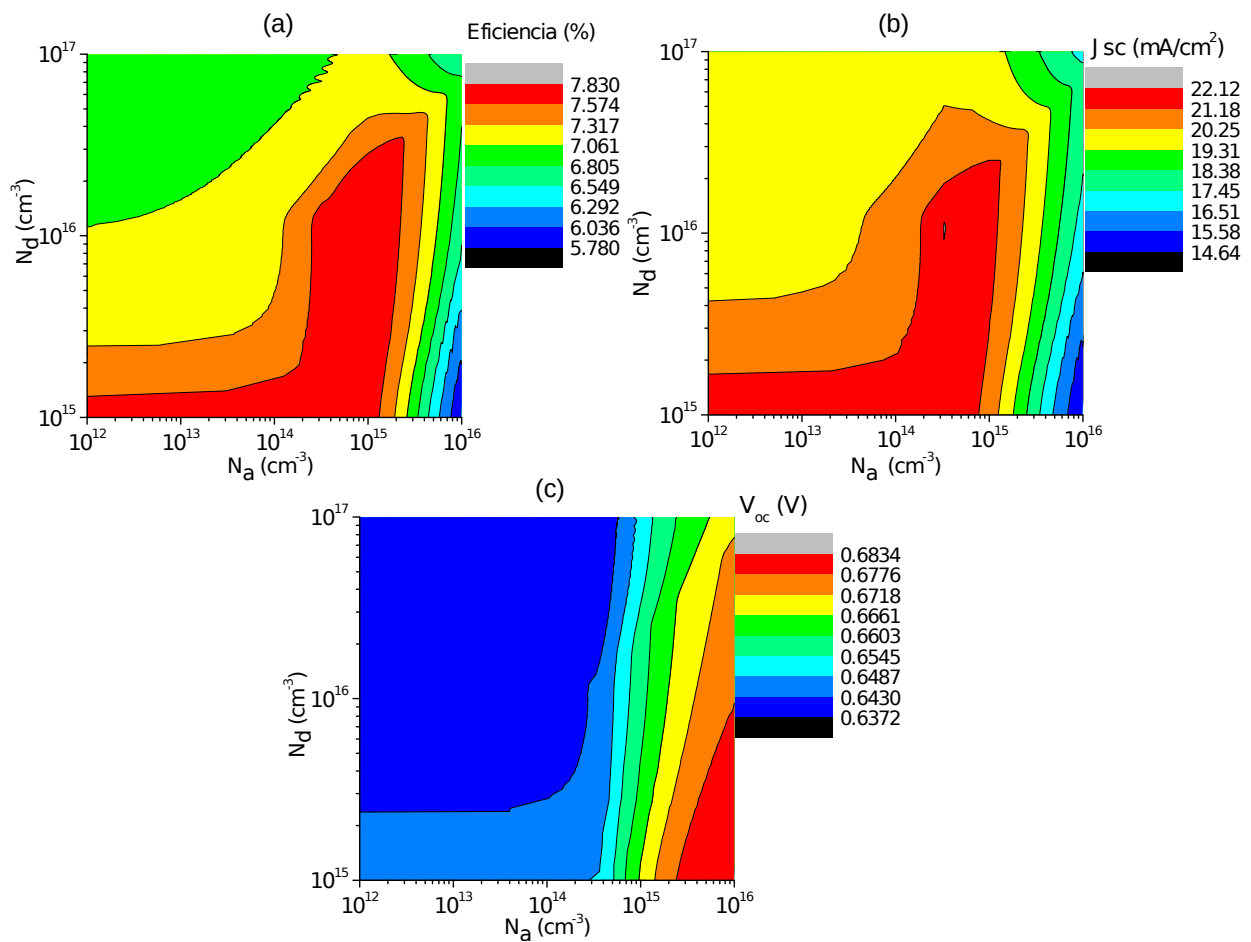


Figura 5.6: (a)Eficiencia, (b)  $J_{sc}$  y (c)  $V_{oc}$ , en función de la concentraciones donoras ( $N_d$ ) y aceptoras ( $N_a$ ) para las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ .

En la fig. 5.6 se muestra el estudio del impacto de distintas concentraciones donoras ( $N_d$ ) del CdS y aceptoras ( $N_a$ ) del  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ , en la eficiencia,  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ . La variación de  $N_d$  se realizó en un rango de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  a  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , estos valores son usualmente empleados para modelar el impacto de la capa buffer en celdas solares [71]. El rango de  $N_a$  varía de  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  a  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ; estos valores se han reportado experimentalmente en celdas solares de películas delgadas [11, 45, 63]. En la fig. 5.6(a) se observa una variación pequeña de la eficiencia, la cual va de 6.03% a 7.6% dependiendo de los valores de  $N_a$  y de  $N_d$ . En particular, para un valor aproximado de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  en la concentración de aceptores y un valor de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  para la concentración de donores, se puede alcanzar una eficiencia máxima de 7.6%. En la fig. 5.6(b) se muestra la variación de la  $J_{sc}$  en un rango de  $16 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $21 \text{ mA cm}^{-2}$ . Para valores mayores a  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  de  $N_a$  se observa que la  $J_{sc}$  tiende a disminuir para todos los valores de  $N_d$ . Sin embargo, para valores mayores a  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  de la concentración donora la  $J_{sc}$  disminuye muy poco conforme la concentración aceptora. Por otro lado, en la fig. 5.6(c) se muestra una variación pequeña de 0.6 V a 0.7 V del  $V_{oc}$ , de modo que el  $V_{oc}$  es casi el mismo. Por esta razón, la eficiencia esta principalmente determinada por la variación de la  $J_{sc}$  con las concentraciones donoras y aceptoras. Por lo tanto, gracias a este cálculo se obtuvieron los valores óptimos de las concentraciones donoras ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) y aceptoras ( $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ), los cuales son considerados para los posteriores cálculos. Además, se debe mencionar que estos valores de  $N_d$  y  $N_a$  se pueden obtener experimentalmente.

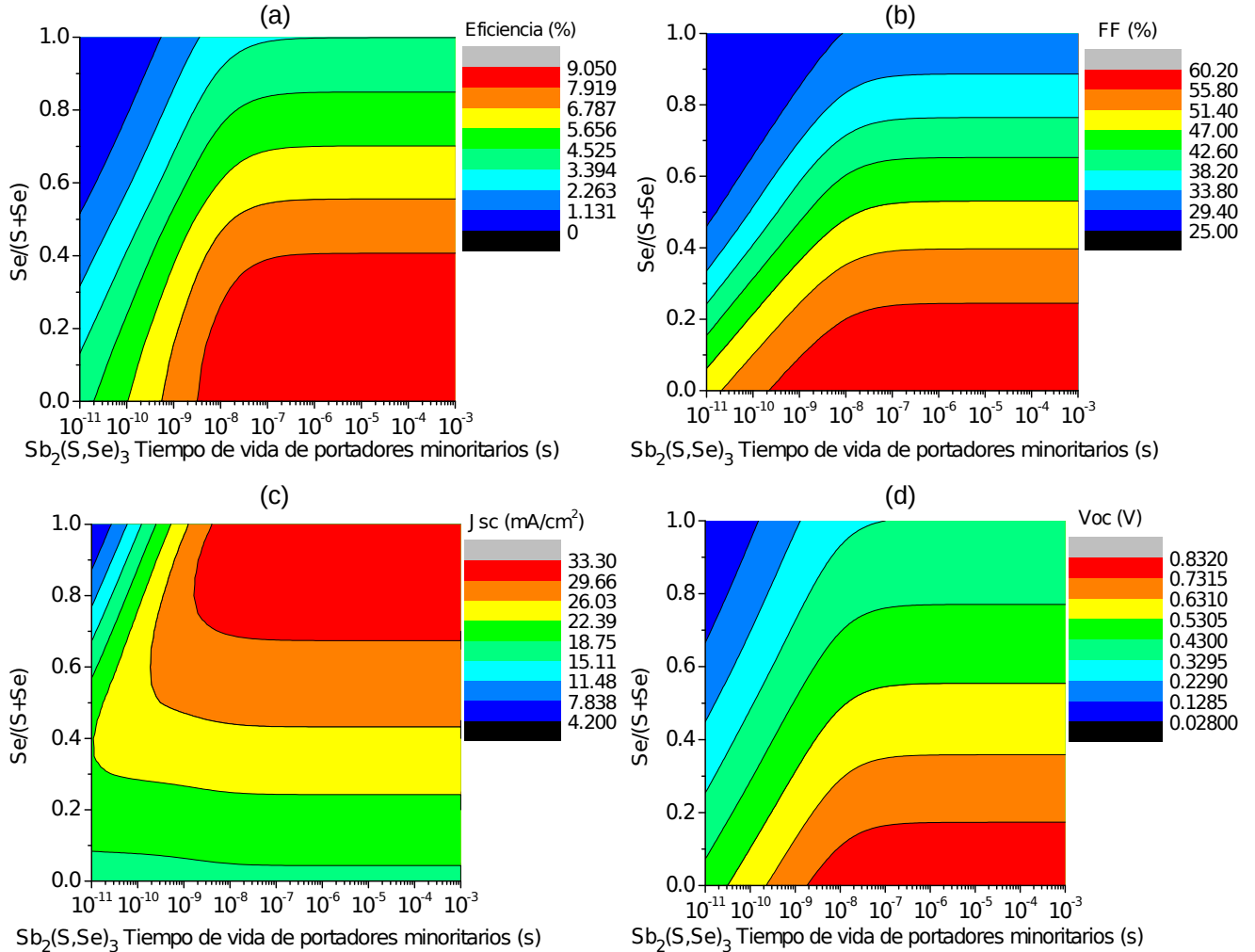


Figura 5.7: (a)Eficiencia, (b) FF, (c)  $J_{sc}$  y (d)  $V_{oc}$ ; en función de la razón composicional  $Se/(S+Se)$  y del tiempo de vida de los portadores minoritarios, para una celda solar de  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ .

Se tuvo en cuenta todos los valores óptimos que se han obtenido de los cálculos anteriores y empleando el mecanismo de recombinación que más afecta el rendimiento de las celdas solares de  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ . Se estudió el impacto de los centros de recombinación, a través del tiempo de vida de los portadores minoritarios en el absorbedor y en función de la razón composicional  $Se/(S+Se)$ . Para el tiempo de vida de los portadores minoritarios se consideró un rango de  $10^{-11}$  s hasta  $10^{-3}$  s. El valor más pequeño se refiere a un material con una alta densidad de defectos, mientras que el valor más grande corresponde a un material con buena cristalinidad. En la fig. 5.7 (a)

se observa la variación de la eficiencia que va de aproximadamente 8% al 2%. Se puede apreciar que para valores menores a  $10^{-8}$  s de  $\tau_n$ , la eficiencia disminuye para cualquier razón composicional Se/(S+Se). Sin embargo, para valores menores de 0.35 de la razón composicional Se/(S+Se) y valores mayores a  $10^{-8}$  s de  $\tau_n$  se puede alcanzar una eficiencia máxima del 8%. En la fig. 5.7(b) se muestra el factor de forma, el cual disminuye de un 60% a un 30% con la incorporación del Se. Para valores mayores a  $10^{-8}$  s de  $\tau_n$  el FF es casi independiente del tiempo de vida de los portadores minoritarios, para cualquier valor de la razón composicional Se/(S+Se). Similarmente, este comportamiento se observa en la  $J_{sc}$ , la cual es casi independiente de  $\tau_n$  para razones composicionales Se/(S+Se) menores de 0.5 (ver fig. 5.7(c)). Mientras que para valores mayores de 0.5 de la razón composicional Se/(S+Se) y tiempos de vida de portadores minoritarios menores de  $10^{-8}$  s la  $J_{sc}$  tiende a disminuir, esto se debe a un aumento en la recombinación de portadores por la disminución de la banda prohibida. Por otro lado, para valores mayores a  $10^{-8}$  s se puede alcanzar una  $J_{sc}$  cercana a los 30 mA/cm<sup>2</sup>. Por último, de la fig. 5.7(d) se aprecia como el  $V_{oc}$  disminuye con la incorporación del Se, alcanzando un valor mínimo de 0.13 V para valores pequeños de  $\tau_n$ . En cambio con una mayor concentración de S, cercano aun valor de 0.1 de la razón composicional Se/(S+Se), y tomando en cuenta valores mayores a  $10^{-8}$  s de  $\tau_n$ , se obtiene un  $V_{oc}$  máximo de 0.73 V. Así que, considerando valores de  $\tau_n$  mayores a  $10^{-8}$  s se puede alcanzar valores altos de la eficiencia.

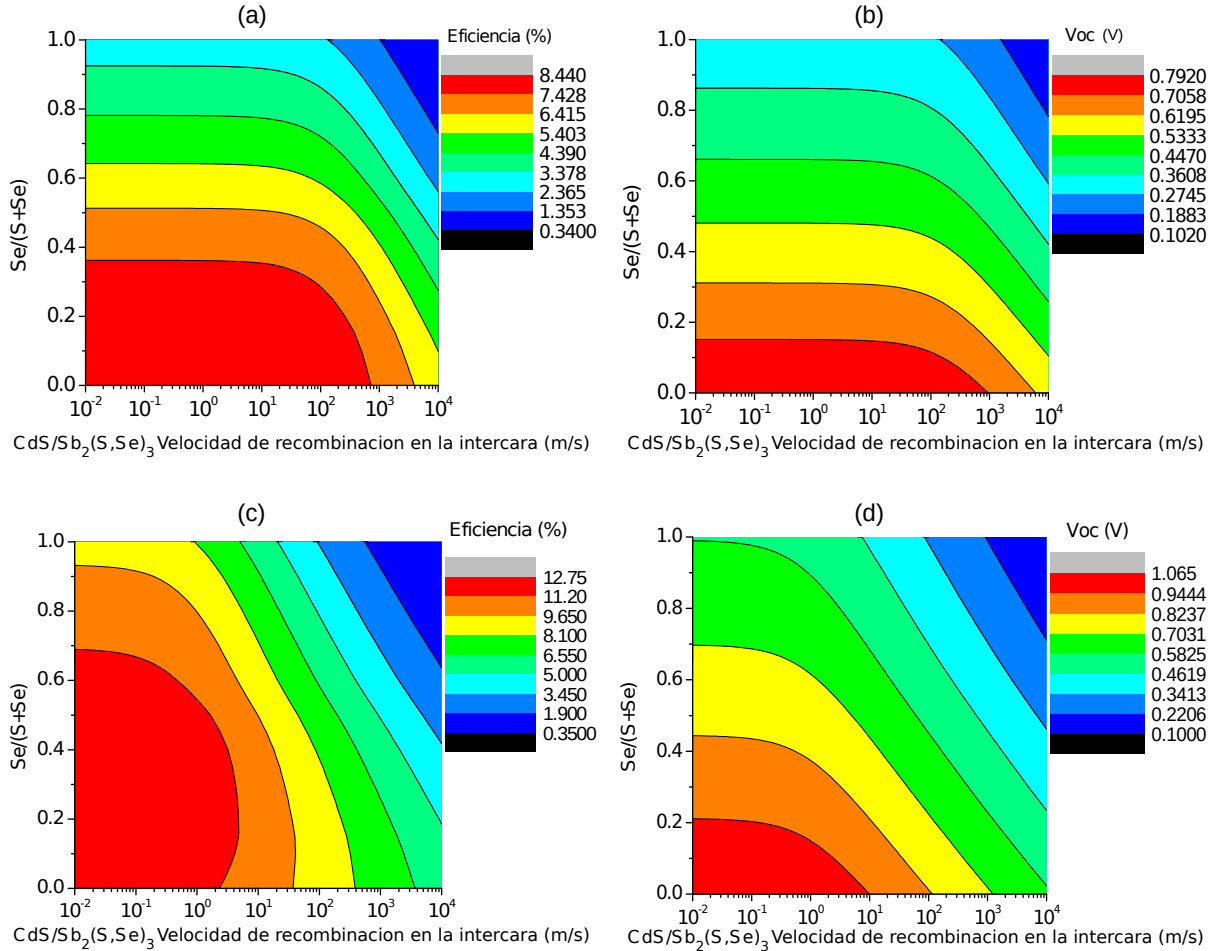


Figura 5.8: Impacto de la velocidad de recombinación en la intercara  $\text{CdS/Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  y la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ , para un  $\tau_n$  de 5 ns en (a) la eficiencia y (b) el Voc, y para un valor optimizado de  $\tau_n$  de  $10^{-6}$  s se tiene (c) la eficiencia y (d) el Voc.

Hasta el momento se ha considerado un valor de 5 ns para  $\tau_n$  (como se explicó en la subsección 3.2.5), el cual se ha empleado en todos los cálculos realizados bajo el mecanismo de recombinación dominante, es decir, la recombinación intercara  $\text{CdS/Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  y tuneleo. Empleando un tiempo de vida de los portadores minoritarios de 5 ns, se determinó el impacto de diferentes razones composicionales  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  y velocidades de recombinación en la intercara  $\text{CdS/Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  sobre la eficiencia y el Voc de las celdas solares, como se muestra en la fig. 5.8(a) y (b). Se observa que para valores menores a  $10^2$  m/s la eficiencia y el Voc son casi independientes de la velocidad de recombinación en la intercara  $\text{CdS/Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , para



cualquier valor de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ . En cambio para valores mayores a  $10^2\text{m/s}$  tanto la eficiencia como el Voc disminuyen; esto se debe a que hay una mayor recombinación de portadores de carga debido a un mal acoplamiento reticular en la intercara de  $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_3$ . Además, se puede observar que para valores menores de 0.35 de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  y valores menores a  $10^3\text{m/s}$  se puede alcanzar una eficiencia máxima de 8.4 %. Sin embargo, para el Voc se puede alcanzar un valor máximo de 0.79 V con valores menores a 0.2 de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ .

Por otro lado, se determinó nuevamente el impacto de diferentes razones composicionales  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  y velocidades de recombinación en la intercara  $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_3$  sobre la eficiencia y el Voc, ver fig. 5.8(c) y (d), considerando un tiempo de vida de los portadores minoritarios de  $10^{-6}$  s. Este valor se consideró por los resultados obtenidos en la fig. 5.7. Se puede observar que bajo este valor de  $\tau_n$  la eficiencia aumenta a 12.75% para valores menores de 1m/s de la velocidad de recombinación en la intercara  $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_3$  y con valores menores de aproximadamente de 0.65 de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ , ver fig. 5.8(c). Sin embargo, se puede alcanzar un valor máximo de 1.07 V para el Voc con valores menores a 0.2 de la razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  y valores menores a 10m/s de la velocidad de recombinación en la intercara  $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_3$ , ver fig. 5.8(d). Además, para valores mayores a 1m/s de la velocidad de recombinación en la intercara  $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_3$ , la eficiencia y el Voc disminuyen para cualquier composición. Nuevamente esto indica una mayor recombinación de portadores de carga en la intercara  $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_3$ .

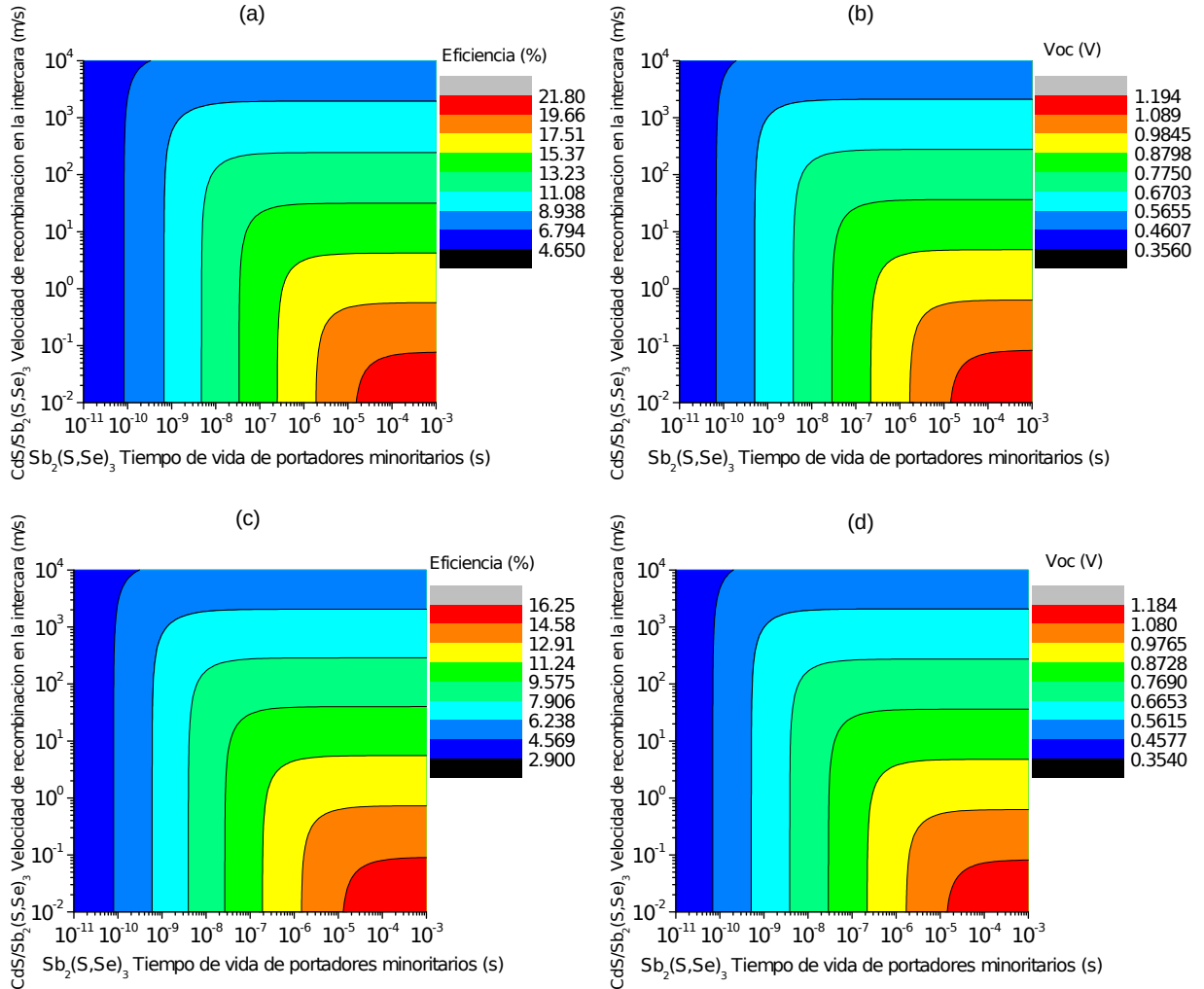


Figura 5.9: Impacto de la velocidad de recombinación en la intercara  $\text{CdS/Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  y tiempo de vida de los portadores minoritarios, sin considerar la  $R_s$  y la  $R_{sh}$  para: (a) la eficiencia y (b) el Voc, y considerando la  $R_s$  y la  $R_{sh}$  para (c) la eficiencia y (d) el Voc.

En la fig. 5.9 se presenta el cálculo de la eficiencia y el Voc en función de la velocidad de recombinación en la intercara  $\text{CdS/Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  y del tiempo de vida de los portadores minoritarios. En primer lugar se realizó este estudio sin considerar las resistencias en serie y en paralelo, las cuales se muestran en las figs. 5.9 (a) y (b). Después, se realizó este mismo cálculo considerando las resistencias, ver figs. 5.9 (c) y (d). Este estudio tiene la finalidad de observar como la eficiencia y el Voc son afectados con o si las resistencias, además de obtener un valor óptimo de  $\tau_n$  y de la velocidad de recombinación en la intercara  $\text{CdS/Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ . En las figs. 5.9(a) y (b) se observa que para

valores muy pequeños de  $\tau_n$  la eficiencia y el Voc son independientes de la velocidad de recombinación en la intercara CdS/Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>,Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub>, mientras que para valores mayores a 10<sup>-9</sup> s de  $\tau_n$  la eficiencia y el Voc aumentan con valores pequeños de la velocidad de recombinación en la intercara CdS/Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>,Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub>. Así que, se puede alcanzar una eficiencia máxima del 20% con un valor máximo del Voc de 1.1 V considerando valores mayores a 10<sup>-5</sup> s de  $\tau_n$  y un valor de 10<sup>-2</sup> m/s de la velocidad de recombinación en la intercara CdS/Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>,Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub>. Por otro lado, bajo el impacto de las resistencias en serie y en paralelo el valor de la eficiencia disminuye a un 15%, con valores mayores a 10<sup>-5</sup> s de  $\tau_n$  y con un valor de 10<sup>-2</sup> m/s de la velocidad de recombinación en la intercara CdS/Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>,Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub>, ver fig. 5.9(c). Sin embargo, en la fig. 5.9(d) se puede observar que el Voc no cambia mucho bajo el impacto de las resistencias, lo cual indica que su impacto en la eficiencia de conversión es mínima. Por lo tanto, si se considera un valor de 10<sup>-4</sup> s para  $\tau_n$  y un valor de 10<sup>-2</sup> m/s de la velocidad de recombinación en la intercara CdS/Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>,Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub> se pueden alcanzar valores altos de la eficiencia.

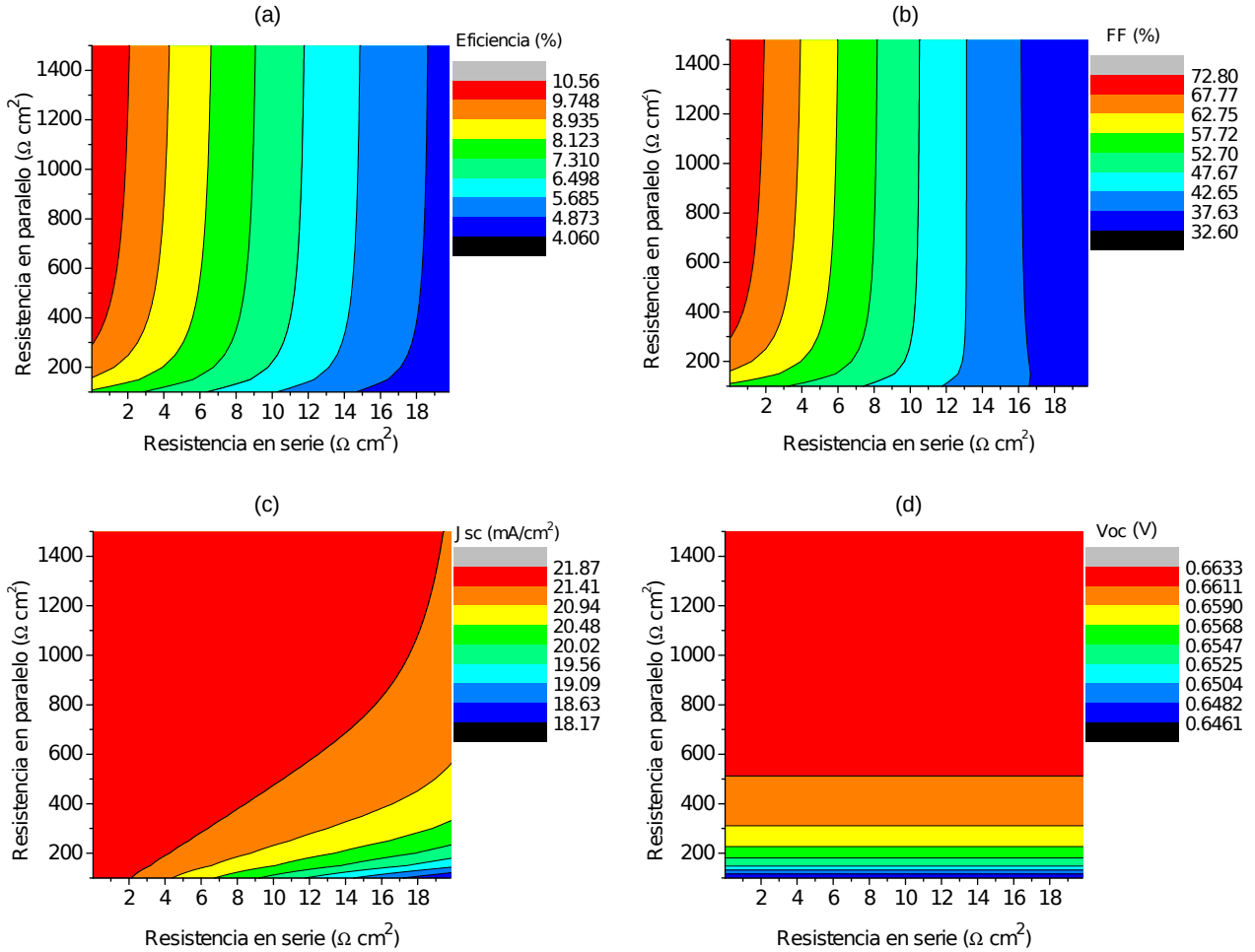


Figura 5.10: Impacto de las resistencias en serie y en paralelo para: (a) la eficiencia, (b) el FF, (c) la  $J_{sc}$  y (d) el  $V_{oc}$ , considerando un valor de 5 ns para  $\tau_n$  y un valor de 100 m/s para la velocidad de recombinación en la intercara  $\text{CdS/Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ .

En la fig. 5.9 se observó el impacto de las resistencias en serie y en paralelo sobre la eficiencia, por este motivo fue necesario realizar un estudio más detallado de estos parámetros sobre las características de las celdas solares, es decir, la eficiencia, el FF, la  $J_{sc}$  y el  $V_{oc}$ , considerando los valores no optimizados de 5 ns para  $\tau_n$  y de 100 m/s para la velocidad de recombinación en la intercara  $\text{CdS/Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , ver fig. 5.10. En la fig. 5.10(a) se observa que la eficiencia es casi independiente de la  $R_{sh}$  para cualquier valor de la  $R_s$ . Sin embargo, conforme aumenta la  $R_s$  la eficiencia disminuye para cualquier valor de la  $R_{sh}$ . Además, podemos observar que para valores muy

pequeños de aproximadamente  $1 \Omega\text{cm}^2$  para la  $R_s$  y con valores mayores a  $300 \Omega\text{cm}^2$  de la  $R_{sh}$ , se puede obtener una eficiencia máxima del 10%. Similarmente, considerando estos mismos valores de la  $R_s$  y  $R_{sh}$  se tiene un valor máximo del FF de 68%, mientras que para valores mayores a  $10 \Omega\text{cm}^2$  de la  $R_s$  el FF es independiente de la  $R_{sh}$ , ver fig. 5.10(b). En la fig. 5.10(c) se observa la variación de la  $J_{sc}$  en un rango de  $18.7 \text{ mA/cm}^2$  a  $21 \text{ mA/cm}^2$ . Si se consideran valores menores a  $2 \Omega\text{cm}^2$  de la  $R_s$  se puede alcanzar un valor máximo de  $21 \text{ mA/cm}^2$  de la  $J_{sc}$ , para cualquier valor de la  $R_{sh}$ . Por último, en la fig. 5.10(d) se observa que el  $V_{oc}$  es independiente de la  $R_s$  para un valor determinado de la  $R_{sh}$ , además se puede alcanzar un valor máximo de  $0.7 \text{ V}$  para valores mayores a  $500 \Omega\text{cm}^2$  de la  $R_{sh}$ .

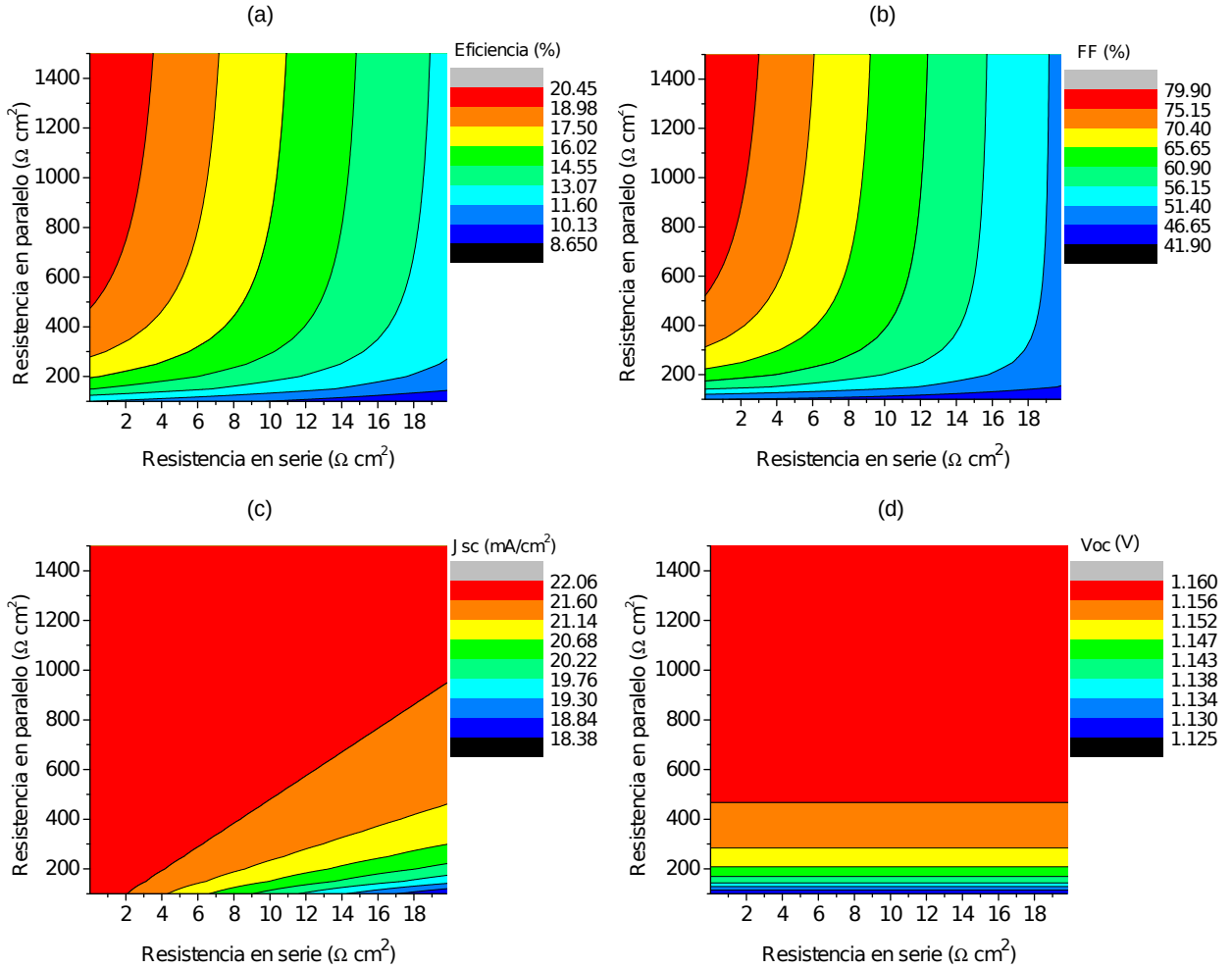


Figura 5.11: Impacto de las resistencias en serie y en paralelo para: (a) la eficiencia, (b) el FF, (c) la  $J_{sc}$  y (d) el  $V_{oc}$ , considerando un valor de  $10^{-4}$  s para  $\tau_n$  y un valor de  $10^{-2}$  m/s para la velocidad de recombinación en la intercara  $\text{CdS/Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ .

Como últimos cálculos, se realizó nuevamente el impacto de diferentes valores de las resistencias en serie y en paralelo, considerando valores optimizados de  $10^{-4}$  s para  $\tau_n$  y de  $10^{-2}$  m/s para la velocidad de recombinación en la intercara  $\text{CdS/Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ . Estos valores fueron tomados en cuenta por los resultados obtenidos de la fig. 5.9. En la fig. 5.11(a) se puede observar que la eficiencia aumenta hasta un valor de 20 % con valores mayores a  $500 \Omega \text{ cm}^2$  de la  $R_{sh}$  y valores menores a  $1 \Omega \text{ cm}^2$  de la  $R_s$ . Bajo estos mismos valores de la  $R_{sh}$  y de la  $R_s$  el FF aumentó a un 75 %, ver fig. 5.11(b). De la fig. 5.11(c) se observa que la  $J_{sc}$  cambia muy poco bajo los valores óptimos de  $\tau_n$  y de la

velocidad de recombinación en la intercara CdS/Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>,Se<sub>x</sub>), mientras que el Voc aumenta hasta un valor de 1.16 V con un valor mayor a 500 Ωcm<sup>2</sup> de la Rsh, ver fig. 5.11(d). Por lo tanto, si se consideran los valores óptimos que se obtuvieron anteriormente se pueden alcanzar eficiencias máximas del 20 %.

# Capítulo 6

## Conclusiones

En esta tesis se presentaron y discutieron, por primera vez, los resultados sobre el modelado de las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , bajo el límite radiativo y no radiativo. Se demostró que las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  pueden alcanzar una eficiencia de conversión de hasta el 29 %, considerando una razón composicional  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  de 0.4 y un espesor mayor de  $1.5\mu\text{m}$ , bajo el límite radiativo. Estos resultados indican que el compuesto  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  es un gran candidato para aplicaciones de celdas solares. Por lo cual, esta tecnología puede llegar a reemplazar las celdas solares de CdTe y CIGS.

Por otro lado, se evaluó el impacto de distintos valores del tiempo de vida de los portadores minoritarios del absorbedor  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , demostrándose que la eficiencia puede disminuir del 28 % al 2 %, dependiendo del valor que se considere de  $\tau_n$ . Asimismo, se demostró que para valores de  $\tau_n$  de  $10^{-9}$  s es mejor considerar valores menores de 0.4 de la razón composicional de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ . Por lo tanto, debido a que las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  no pueden alcanzar eficiencias mayores a 7.6 %, se ha demostrado que los defectos pueden desempeñar un papel importante en las pérdidas de portadores.

Debido a los resultados obtenidos bajo el límite no radiativo, se realizó el análisis de distintos mecanismos de transporte, con el fin de observar cual mecanismo de pérdida tiene mayor impacto en la eficiencia de las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , bajo condiciones no ideales. Se observó que bajo el mecanismo de recombinación en la intercara CdS/absorbedor se puede alcanzar una eficiencia máxima de aproximadamente 7.5 %, con



una composición óptima  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  de 0.2. Sin embargo, esta eficiencia disminuye a un valor de 6.5 % bajo la recombinación intercara CdS/absorbedor y tuneo, lo que sugiere un acoplamiento reticular no adecuado en la intercara CdS/absorbedor o la existencia de defectos profundos en el material debido a una mala calidad cristalina. A pesar de que la disminución en la eficiencia es mínima bajo este último mecanismo de pérdida, se demostró que es el mecanismo que más afecta el rendimiento de las celdas solares basadas en el compuesto  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , en comparación a otros mecanismos de transporte. Además, se demostró que con un espesor óptimo del CdS de 40 nm y espesores mayores de  $1.5\mu\text{m}$  para el absorbedor, se logran alcanzar eficiencias del 7 %, bajo este mecanismo de pérdida.

Por otro lado, se mostró que bajo valores ideales de las resistencias en serie y en paralelo, se logra alcanzar una eficiencia cercana al 10 %. Este valor está limitado por los defectos de volumen en el material  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$  y en la intercara CdS/absorbedor. Despreciando el impacto de las resistencias en serie y en paralelo, se demostró que para valores de  $\tau_n$  de  $10^{-4}$  s y valores de 1 cm/s para la velocidad de recombinación en la intercara CdS/absorbedor la eficiencia aumenta hasta un 20 %. Esto indica la necesidad de mejorar la calidad cristalina del absorbedor, y de reducir la densidad de defectos en la intercara CdS/absorbedor para lograr un aumento de la eficiencia de un 10 % a un valor cercano al 20 %. De lo contrario, las eficiencias estarán limitadas a valores menores del 10 %, de acuerdo a los resultados presentados en esta tesis.

Por lo tanto, este trabajo es un primer esfuerzo de modelado numérico de celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ , que muestra posibles rutas para el mejoramiento de estos dispositivos. En este sentido, se espera que este trabajo fomente nuevas investigaciones tanto teóricas como experimentales, que contribuyan a un mayor conocimiento del funcionamiento de estas celdas, así como su optimización.

# Bibliografía

- [1] Secretaría de Energía. *Programa de Desarrollo del Sistema Eléctrico Nacional 2018-2032*. 2018.
- [2] J. G. Vargas-Hernández, M. EL-Shimy, A. C. Rangel, and L. Nad. Renewable energy in Mexico: Development and outlook of photovoltaic (PV) energy. In M EL-Shimy, editor, *Economics of Variable Renewable Sources for Electric Power Production*, chapter 11. Lambert Academic Publishing, Germany, 2017.
- [3] J. M. Huacuz-Villamar. *Energías renovables en el IIE, punto de apoyo para la transición energética de México*. 2016.
- [4] J. G. Vargas-hernández and E. R. Ascencio-Espinosa. Solar panel and renewable energy in Mexico development and outlook for photovoltaic. *International Journal of Environment and Sustainability*, 5(2):89–98, 2016.
- [5] Global solar atlas. <https://globalsolaratlas.info/?c=-14.264383,62.220175,2>. Accedido: 2019-02-12.
- [6] A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner, N. Wyrsh, and H. Keppner. Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells. *Science*, 285(5428):692–698, 1999.
- [7] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W.Y. Ho-Baillie. Solar cell efficiency tables (version 51). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26(1):3–12, 2018.
- [8] Y. Kuang, M. D. Vece, J. K. Rath, L. van Dijk, and R. E. I. Schropp. Elongated nanostructures for radial junction solar cells. *Reports on Progress in Physics*, 76(10):106502, 2013.

- [9] M. Courel and O. Vigil-Galán. Different approaches for thin film solar cell simulation. In J. Zhang and Y. G. Jung, editors, *Advanced Ceramic and Metallic Coating and Thin Film Materials for Energy and Environmental Applications*, chapter 8, pages 245–286. Springer International Publishing, 2018.
- [10] M. A. Green. Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 9(2):123–135, 2001.
- [11] X. Wang, R. Tang, C. Wu, C. Zhu, and T. Chen. Development of antimony sulfide–selenide  $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$  -based solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, 27(3):1–9, 2017.
- [12] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla. New world record efficiency for  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  thin-film solar cells beyond 20%. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19(7):894–897, 2011.
- [13] O. Vigil-Galán, M. Courel, J. A. Andrade-Arvizu, Y. Sánchez, M. Espíndola-Rodríguez, E. Saucedo, D. Seuret-Jiménez, and M. Titsworth. Route towards low cost-high efficiency second generation solar cells: current status and perspectives. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(8):5562–5573, 2014.
- [14] M. Courel, A. Arce-Plaza, D. O. Oseguera-Galindo, and O. Vigil-Galán. The path to improve kesterite solar cell efficiency. *General Chemistry*, 4(4):180015, 2018.
- [15] A. Polizzotti, I. L. Repins, R. Noufi, S. H. Wei, and D. B. Mitzi. The state and future prospects of kesterite photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, 6(11):3171.
- [16] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17):6050–6051, 2009.
- [17] W. S. Yang, B. W. Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo, E. K. Kim, J. H. Noh, and S. I. Seok. Iodide management

- in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Science*, 356(6345):1376–1379, 2017.
- [18] R. X. Yang, K. T. Butler, and A. Walsh. Assessment of hybrid organic–inorganic antimony sulfides for earth-abundant photovoltaic applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(24):5009–5014, 2015.
- [19] C. Yi, X. Li, J. Luo, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel. Perovskite photovoltaics with outstanding performance produced by chemical conversion of bilayer mesostructured lead halide/TiO<sub>2</sub> films. *Advanced Materials*, 28(15):2964–2970, 2016.
- [20] C. I. León-Pimentel, J. I. Amaro-Estrada, H. Saint-Martin, and A. Ramírez-Solís. Born-oppenheimer molecular dynamics studies of Pb(ii) micro hydrated gas phase clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 146(8):084307, 2017.
- [21] H. A. Godwin. The biological chemistry of lead. *Current Opinion in Chemical Biology*, 5:223–227, 2001.
- [22] J. S. CASAS and J. SORDO. *LEAD Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects*. Elsevier, 2006.
- [23] J. I. Amaro-Estrada and C. I. León-Pimentel. Enfoque molecular del envenenamiento por plomo. *Inventio La génesis de la cultura universitaria en Morelos*, (28):31–35, 2017.
- [24] A. Darga, D. Mencaraglia, C. Longeaud, T. J. Savenije, B. O'Regan, S. Bourdais, T. Muto, B. Delatouche, and G. Dennler. On charge carrier recombination in Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and its implication for the performance of solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(40):20525–20530, 2013.
- [25] E.A. El-Sayad. Compositional dependence of the optical properties of amorphous Sb<sub>2</sub>Se<sub>3-x</sub>S<sub>x</sub> thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(32):3806–3811, 2008.
- [26] J. Escorcía-García, D. Becerra, M.T.S. Nair, and P.K. Nair. Heterojunction Cds/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solar cells using antimony sulfide thin films prepared by thermal evaporation. *Thin Solid Films*, 569:28–34, 2014.

- [27] B. Yang, D. J. Xue, M. Leng, J. Zhong, L. Wang, H. Song, Y. Zhou, and J. Tang. Hydrazine solution processed  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  film: molecular precursor identification, film fabrication and band gap tuning. *Scientific Reports*, 5(1), 2015.
- [28] Thalía Jiménez, D Seuret-Jiménez, O Vigil-Galán, M. A. Basurto-Pensado, and M. Courel.  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  solar cells: the impact of radiative and non-radiative loss mechanisms. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(43):435501, 2018.
- [29] Servicio Geológico Mexicano. Anuario estadístico de la minería mexicana, 2017. Number 47. Pachuca-México, 2018.
- [30] H. Deng, S. Yuan, X. Yang, J. Zhang, J. Khan, Y. Zhao, M. Ishaq, W. Ye, Y. B. Cheng, H. Song, and J. Tang. High-throughput method to deposit continuous composition spread  $\text{Sb}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_3$  thin film for photovoltaic application. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26(4):281–290, 2018.
- [31] R. Kondrotas, C. Chen, and J. Tang.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells. *Joule*, 2(5):857–878, 2018.
- [32] X. Wen, C. Chen, S. Lu, K. Li, R. Kondrotas, Y. Zhao, W. Chen, L. Gao, C. Wang, J. Zhang, G. Niu, and J. Tang. Vapor transport deposition of antimony selenide thin film solar cells with 7.6% efficiency. *Nature Communications*, 9(1), 2018.
- [33] Y. Zhang, J. Li, G. Jiang, W. Liu, S. Yang, C. Zhu, and T. Chen. Selenium-graded  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  for planar heterojunction solar cell delivering a certified power conversion efficiency of 5.71%. *Solar RRL*, 1(5):1700017, 2017.
- [34] B. Yang, S. Qin, D. J. Xue, C. Chen, Y. S. He, D. Niu, H. Huang, and J. Tang. In situsulfurization to generate  $\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3$  alloyed films and their application for photovoltaics. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 25(1):113–122, 2016.
- [35] P.K. Nair, G. Vázquez García, E. A. Zamudio Medina, L. Guerrero Martínez, O. Leyva Castrejón, J. Moctezuma Ortiz, and M.T.S. Nair.

- Antimony sulfide-selenide thin film solar cells produced from stibnite mineral. *Thin Solid Films*, 645:305–311, 2018.
- [36] Y. C. Choi, Y. H. Lee, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, W. S. Yang, and S. I. Seok. Efficient inorganic-organic heterojunction solar cells employing  $\text{Sb}_2(\text{S}_x/\text{Se}_{1-x})_3$  graded-composition sensitizers. *Advanced Energy Materials*, 4(7):1301680, 2014.
- [37] D. Pérez-Martínez, J. D. Gonzaga-Sánchez, F. D. Bray-Sánchez, G. Vázquez-García, J. Escorcía-García, M. T. S. Nair, and P. K. Nair. Simple solar cells of 3.5% efficiency with antimony sulfide-selenide thin films. *physica status solidi (RRL)*, 10(5):388–396, 2016.
- [38] O. A. Jaramillo-Quintero, M. E. Rincón, G. Vázquez-García, and P. K. Nair. Influence of the electron buffer layer on the photovoltaic performance of planar  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26(9):709–717, 2018.
- [39] G. Y. Chen, W. X. Zhang, and A. W. Xu. Synthesis and characterization of single-crystal  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  nanotubes via an EDTA-assisted hydrothermal route. *Materials Chemistry and Physics*, 123(1):236–240, 2010.
- [40] Z. Deng, M. Mansuripur, and A. J. Muscat. Simple colloidal synthesis of single-crystal Sb-Se-S nanotubes with composition dependent band-gap energy in the near-infrared. *Nano Letters*, 9(5):2015–2020, May 2009.
- [41] A. Polman, M. Knight, E. C. Garnett, B. Ehrler, and W. C. Sinke. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*, 352(6283):aad4424–aad4424, 2016.
- [42] W. Shockley and H. J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510–519, 1961.
- [43] Sven Rühle. Tabulated values of the shockley–queisser limit for single junction solar cells. *Solar Energy*, 130:139–147, 2016.
- [44] C. Chen, D. C. Bobela, Y. Yang, S. Lu, K. Zeng, C. Ge, B. Yang, L. Gao, Y. Zhao, M. C. Beard, and J. Tang. Characterization of basic physical

- properties of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  and its relevance for photovoltaics. *Frontiers of Optoelectronics*, 10(1):18–30, 2017.
- [45] X. Liu, X. Xiao, Y. Yang, D. J. Xue, D. B. Li, C. Chen, S. Lu, L. Gao, Y. He, M. C. Beard, G. Wang, S. Chen, and J. Tang. Enhanced  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  solar cell performance through theory-guided defect control. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 25(10):861–870, 2017.
- [46] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, editors. *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. Springer Vienna, 2013.
- [47] R.S. Mane and C.D. Lokhande. Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 65(1):1–31, 2000.
- [48] G. Hodes. Chemical solution deposition of semiconductor films. *Journal of the American Chemical Society*, 125(22):6836–6837, 2003.
- [49] P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. García, O.L. Arenas, Y. Pena, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, and M.E. Rincón. Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 52(3-4):313–344, 1998.
- [50] A. M. Salem and M. Soliman Selim. Structure and optical properties of chemically deposited  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(1):12–17, 2000.
- [51] M. H. Shang, J. Zhang, S. Wei, Y. Zhu, L. Wang, H. Hou, Y. Wu, T. Fujikawa, and N. Ueno. Bi-doped  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  for low effective mass and optimized optical properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(22):5081–5090, 2016.
- [52] S. Messina, M. T. S. Nair, and P. K. Nair. Antimony selenide absorber thin films in all-chemically deposited solar cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(5):H327, 2009.
- [53] X. Wang, J. Li, W. Liu, S. Yang, C. Zhu, and T. Chen. A fast chemical approach towards  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  film with a large grain size for high-performance planar heterojunction solar cells. *Nanoscale*, 9(10):3386–3390, 2017.

- [54] Y. Zhou, M. Leng, Z. Xia, J. Zhong, H. Song, X. Liu, B. Yang, J. Zhang, J. Chen, K. Zhou, J. Han, Y. Cheng, and J. Tang. Solution-processed antimony selenide heterojunction solar cells. *Advanced Energy Materials*, 4(8):1301846, February 2014.
- [55] X. Hu, J. Tao, G. Weng, J. Jiang, S. Chen, Z. Zhu, and J. Chu. Investigation of electrically-active defects in  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin-film solar cells with up to 5.91 % efficiency via admittance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 186:324–329, 2018.
- [56] X. Hu, J. Tao, S. Chen, J. Xue, G. Weng, Kaijiang, Z. Hu, J. Jiang, S. Chen, Z. Zhu, and J. Chu. Improving the efficiency of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin-film solar cells by post annealing treatment in vacuum condition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 187:170–175, 2018.
- [57] G. X. Liang, X. H. Zhang, H. L. Ma, J. G. Hu, B. Fan, Z. K. Luo, Z. H. Zheng, J. T. Luo, and P. Fan. Facile preparation and enhanced photoelectrical performance of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  nano-rods by magnetron sputtering deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 160:257–262, 2017.
- [58] D. M. Mattox. *The Foundations of Vacuum Coating Technology*. William Andrew Publishing, 2003.
- [59] J. L. Vossen and W. Kern. *Thin Film Processes II*. Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, 1991.
- [60] X. Liu, J. Chen, M. Luo, M. Leng, Z. Xia, Y. Zhou, S. Qin, D. J. Xue, L. Lv, H. H., D. Niu, and J. Tang. Thermal evaporation and characterization of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin film for substrate  $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$  solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(13):10687–10695, 2014.
- [61] X. Liu, C. Chen, L. Wang, J. Zhong, M. Luo, J. Chen, D. J. Xue, D. Li, Y. Zhou, and J. Tang. Improving the performance of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin film solar cells over 4 % by controlled addition of oxygen during film deposition. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23(12):1828–1836, 2015.



- [62] X. Chen, Z. Li, H. Zhu, Y. Wang, B. Liang, J. Chen, Y. Xu, and Y. Mai. CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunction thin film solar cells with a thermally evaporated absorber. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(36):9421–9428, 2017.
- [63] S. Yuan, H. Deng, D. Dong, X. Yang, K. Qiao, C. Hu, H. Song, H. Song, Z. He, and J. Tang. Efficient planar antimony sulfide thin film photovoltaics with large grain and preferential growth. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157:887–893, 2016.
- [64] D. Pérez-Martínez, J. D. Gonzaga-Sánchez, F. De Bray-Sánchez, G. Vázquez-García, J. Escorcia-García, M. T. S. Nair, and P. K. Nair. Simple solar cells of 3.5% efficiency with antimony sulfide-selenide thin films. *physica status solidi (RRL)*, 10(5):388–396, 2016.
- [65] W. Wang, G. Chen, Z. Wang, K. Wang, S. Chen, Z. Huang, X. Wang, T. Chen, C. Zhu, and X. Kong. Full-inorganic Sb<sub>2</sub>(S, Se)<sub>3</sub> solar cells using carbon as both hole selection material and electrode. *Electrochimica Acta*, 290:457–464, 2018.
- [66] M. Ishaq, H. Deng, S. Yuan, H. Zhang, J. Khan, U. Farooq, H. Song, and J. Tang. Efficient double buffer layer Sb<sub>2</sub>(Se<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> thin film solar cell via single source evaporation. *Solar RRL*, 2(10):1800144, 2018.
- [67] W. Wang, X. Wang, G. Chen, B. Chen, H. Cai, T. Chen, S. Chen, Z. Huang, C. Zhu, and Y. Zhang. Promising Sb<sub>2</sub>(S, Se)<sub>3</sub> solar cells with high open voltage by application of a TiO<sub>2</sub>/CdS double buffer layer. *Solar RRL*, 2(11):1800208, 2018.
- [68] K. Jäger, O. Isabella, A.H.M. Smets, R. A.C.M.M. van Swaaij, and M. Zeman. *Solar Energy Fundamentals, Technology, and Systems*. Delft University of Technology, 2014.
- [69] J. L. Gray. The physics of the solar cell. In A. Luque and S. Hegedus, editors, *Handbook of photovoltaic science and engineering*, chapter 3, pages 82–128. John Wiley and Sons, 2003.
- [70] S.A. Khalate, R.S. Kate, and R.J. Deokate. A review on energy economics and the recent research and development in energy and the cu2znnsns4

- (CZTS) solar cells: A focus towards efficiency. *Solar Energy*, 169:616–633, 2018.
- [71] Maykel Courel, J.A. Andrade-Arvizu, and O. Vigil-Galán. Loss mechanisms influence on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}$ -based thin film solar cell performance. *Solid-State Electronics*, 111:243–250, 2015.
- [72] Maykel Courel, F.A. Pulgarín-Agudelo, J.A. Andrade-Arvizu, and O. Vigil-Galán. Open-circuit voltage enhancement in  $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -based thin film solar cells: A metal –insulator –semiconductor (MIS) performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 149:204–212, 2016.
- [73] Maykel Courel, J A Andrade-Arvizu, and O Vigil-Galán. The role of buffer/kesterite interface recombination and minority carrier lifetime on kesterite thin film solar cells. *Materials Research Express*, 3(9):095501, 2016.
- [74] T. Tiedje, E. Yablonovitch, G.D. Cody, and B.G. Brooks. Limiting efficiency of silicon solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 31(5):711–716, 1984.
- [75] I. Lj Validžić, M. Mitrić, N. D. Abazović, B. M. Jokić, A. S. Milošević, Z. S. Popović, and F. R. Vukajlović. Structural analysis, electronic and optical properties of the synthesized  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  nanowires with small band gap. *Semiconductor Science and Technology*, 29(3):035007, 2014.
- [76] C. Gao, J. Huang, H. Li, K. Sun, Y. Lai, M. Jia, L. Jiang, and F. Liu. Fabrication of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films by sputtering and post-annealing for solar cells. *Ceramics International*, 45(3):3044–3051, 2019.
- [77] D. A. Neamen. *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles*. Mc Graw Hill, 1997.
- [78] H. J. Hovel. Semiconductors and semimetals. In R. K. WILLARDSON and ALBERT C. BEER, editors, *Solar Cells*, volume 11, pages 128–131. Academic Press, 1975.

- [79] M. Courel, O. Vigil-Galán, D. Jiménez-Olarte, M. Espíndola-Rodríguez, and E. Saucedo. Trap and recombination centers study in sprayed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films. *Journal of Applied Physics*, 116(13):134503, 2014.
- [80] G.A.M. Hurkx, H.C. de Graaff, W.J. Kloosterman, and M.P.G. Knuvers. A new analytical diode model including tunneling and avalanche breakdown. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 39(9):2090–2098, 1992.
- [81] G.A.M. Hurkx, D.B.M. Klaassen, and M.P.G. Knuvers. A new recombination model for device simulation including tunneling. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 39(2):331–338, 1992.
- [82] X. Shang, Z. Wang, M. Li, L. Zhang, J. Fang, J. Tai, and Y. He. A numerical simulation study of  $\text{CuInS}_2$  solar cells. *Thin Solid Films*, 550:649–653, 2014.
- [83] A. Kanevce, I. Repins, and S. H. Wei. Impact of bulk properties and local secondary phases on the  $\text{Cu}_2(\text{Zn},\text{Sn})\text{Se}_4$  solar cells open-circuit voltage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 133:119–125, 2015.
- [84] A. M. Acevedo. Can we improve the record efficiency of CdS/CdTe solar cells? *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(15):2213–2220, 2006.
- [85] Y. S. Lee, T. Gershon, O. Gunawan, T. K. Todorov, T. Gokmen, Y. Virgus, and S. Guha.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin-film solar cells by thermal co-evaporation with 11.6% efficiency and improved minority carrier diffusion length. *Advanced Energy Materials*, 5(7):1401372, 2014.
- [86] C. Yuan, L. Zhang, W. Liu, and C. Zhu. Rapid thermal process to fabricate  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin film for solar cell application. *Solar Energy*, 137:256–260, 2016.
- [87] Z. Li, X. Chen, H. Zhu, J. Chen, Y. Guo, C. Zhang, W. Zhang, X. Niu, and Y. Mai.  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin film solar cells in substrate configuration and the back contact selenization. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 161:190–196, 2017.
- [88] H. Deng, S. Yuan, X. Yang, F. Cai, C. Hu, K. Qiao, J. Zhang, J. Tang, H. Song, and Z. He. Efficient and stable  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  planar solar cells from

absorber crystallization and se-atmosphere annealing. *Materials Today Energy*, 3:15–23, March 2017.

- [89] X. Wen, Y. He, C. Chen, X. Liu, L. wang, B. Yang, M. Leng, H. Song, K. Zeng, D. Li, K. Li, L. Gao, and J. Tang. Magnetron sputtered ZnO buffer layer for  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 172:74–81, 2017.
- [90] L. Wang, D. B. Li, K. Li, C. Chen, H. X. Deng, L. Gao, Y. Zhao, F. Jiang, L. Li, F. Huang, Y. He, H. Song, G. Niu, and J. Tang. Stable 6 %-efficient  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  solar cells with a ZnO buffer layer. *Nature Energy*, 2(4), 2017.

# Anexo 1

Derivado a esta tesis se logró publicar los siguientes artículos:

- Thalía Jiménez, D. Seuret-Jiménez, O. Vigil-Galán, M.A. Basurto-Pensado and Maykel Courel.  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  solar cells: the impact of radiative and non-radiative loss mechanism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(43):435501, 2018.
- Thalía Jiménez, C. I. León-Pimentel, D. Seuret-Jiménez and Maykel Courel. State of the Art on  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  Thin Film Solar Cells. *Gen. Chem.* 2019, 5, 180029.

Asistencia a congresos y eventos:

- IV Encuentro y II Congreso Internacional de la Red Temática en Sustentabilidad Energética, Medio Ambiente y Sociedad (Red Sumas) del 24 al 28 de Septiembre del 2018. “Estudio de celdas solares basadas en el absorbedor  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ”.
- XI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2018. “Study of solar cells based on the  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  absorber”.
- XII Taller de Física de la Materia Condensada y Molecular del 18 al 20 de Junio del 2018. “Estudio de celdas solares basadas en el semiconductor  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ”.
- Semana de la Sustentabilidad CIICAp-UAEM del 11 al 15 de Junio del 2018. “Study of solar cells based on the  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  material”.
- Tercer Encuentro y Primer Congreso Internacional de la Red Temática en Sustentabilidad Energética, Medioambiente y Sociedad (Red SUMAS), del 11 al 15 de Septiembre de 2017.

## Anexo 2

Artículos no discutidos en esta tesis:

- Maykel Courel, Thalía Jiménez, A. Arce-Plaza, D. Seuret-Jiménez, J. P. Morán-Lázaro and F.J. Sánchez-Rodríguez. A theoretical study on  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells: the path to overcome the efficiency barrier of 8%. Enviado en mayo del 2019 a Solar Energy Materials and Solar Cells.