



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Saltillo

**Películas delgadas de PbS depositadas a baja temperatura para
aplicaciones en celdas solares**

Tesis que presenta

Ing. David Ramírez Ceja

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

En la especialidad de

Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía

Directores de Tesis

Dr. Luis Alfredo González López

Dr. Arturo Isaías Martínez Enríquez

CONTENIDO GENERAL

LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABLAS.....	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS	IX
RESUMEN.....	XII
ABSTRACT	XIV
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES.....	5
2.1 Semiconductores extrínsecos.....	5
2.2 Unión de semiconductores p-n	6
2.3 Absorbedores para celdas solares fotovoltaicas	7
2.4 Sulfuro de plomo como absorbedor en celdas solares de película delgada.....	8
2.5 Principio de funcionamiento en celdas sensibilizadas por puntos cuánticos.....	10
2.6 Contraelectrodos para celdas solares sensibilizadas.....	11
2.7 Sulfuro de plomo como contra electrodo en celdas sensibilizadas	12
2.8 Depósito por baño químico (DBQ)	12
2.9 Glicina como agente acomplejante en DBQ.....	14
2.10 Citrato de sodio como agente acomplejante en DBQ.....	17
3 JUSTIFICACIÓN.....	18
4 HIPÓTESIS	19
5 OBJETIVOS.....	19
5.1 GENERAL.....	19
5.2 PARTICULARES	19
6 METODOLOGÍA	20

6.1	Preparación de los sustratos para el depósito de PbS	20
6.2	Preparación de películas de PbS	20
6.3	Preparación del CdS para el ensamble de celda de película delgada	22
6.4	Ensamble de las celdas de película delgada	23
6.5	Fabricación de contraelectrodos	23
6.6	Técnicas de caracterización de las películas de PbS	24
6.6.1	Difracción de rayos X (DRX)	24
6.6.2	Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectrómetro de energía dispersiva (EDS) acoplado a MEB.....	24
6.6.3	Perfilometría.....	25
6.6.4	Espectroscopía UV-VIS-NIR.....	25
6.6.5	Determinación de la fotorespuesta, conductividad, recombinación de cargas y portadores	26
6.6.6	Determinación de las curvas I-V	28
6.6.7	Técnica de voltamperometría	34
7	RESULTADOS Y DISCUSIONES	36
7.1	Películas de PbS usando glicina como agente acomplejante.....	36
7.1.1	Morfología y contenido elemental.	36
7.1.2	Análisis estructural.....	39
7.1.3	Propiedades ópticas	42
7.1.4	Fotorespuesta, conductividad, recombinación de cargas y portadores	44
7.1.5	Celda solar del tipo <i>C/PbS/CdS/FTO</i>	45
7.1.6	Desempeño del PbS como contraelectrodo en aplicaciones de celdas sensibilizadas.....	52
7.2	Películas de PbS usando citrato de sodio como agente acomplejante.....	56
7.2.1	Morfología y contenido elemental.	56

7.2.2	Análisis estructural.....	58
7.2.3	Propiedades ópticas.....	61
7.2.4	Fotorespuesta, conductividad, recombinación de cargas y portadores	63
7.2.5	Celda solar del tipo <i>C/PbS/CdS/FTO</i>	64
7.2.6	Desempeño del PbS como contraelectrodo en aplicaciones de celdas sensibilizadas.....	73
8.	CONCLUSIONES	76
8.1	Películas de PbS.....	76
8.2	Celdas solares del tipo <i>C/PbS/CdS/FTO</i> y sensibilizadas por puntos cuánticos	76
	BIBLIOGRAFÍA.....	78
	ANEXO 1	i
1.	Deducción de la expresión para el cálculo del coeficiente de absorción de las películas de PbS.	i
	ANEXO 2.....	v
1.	Fotorespuesta del CdS y PbS	v
1.1	Fotorespuesta del CdS y PbS obtenido con citrato como agente acomplejante	v
1.2	Fotorespuesta del CdS y PbS obtenido con glicina como agente acomplejante	vi

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Diagramas representativos de enlaces y bandas de los semiconductores tipo p y n.....	5
Figura 2 a)	Flexión de las bandas de valencia y conducción a causa de la alineación de los niveles de Fermi. b) Zona de empobrecimiento en la unión p-n.....	6
Figura 3	Diagrama representativo de la estructura de la celda de película delgada. (Imagen original de [17])......	7
Figura 4	Cristales de galena, a) cubo octaedro o cubo truncado, b) octaedro truncado, c) cubo, d) dodecaedro y e) triquisoctaedro.....	9
Figura 5	Esquema de la estructura y funcionamiento de celdas sensibilizadas por tinte y/o puntos cuánticos.....	10
Figura 6	Esquema del mecanismo de funcionamiento de QDSSCs (Imagen original de [31])....	11
Figura 7	Reducción del electrolito en la interfaz electrodo electrolito (imagen original de [9]).	11
Figura 8	Esquema de la técnica DBQ.	13
Figura 9	Amino acido glicina; a) estructura sin carga, b) ion dipolar o zwitterion.	15
Figura 10	Molécula de glicina, el cambio de su forma y carga neta respecto al pH de la solución.	15
Figura 11	Distribución de la concentración de Pb^{2+} en función del pH de la solución, para a) 0.005 M de plomo y 0.05 M de glicina [37], b) 0.001 M de plomo y 0.4 M de glicina [38] y c) 1 M de plomo y 3 M de glicina [15].	16
Figura 12	Molécula de citrato de sodio. Imagen original de [42]......	17
Figura 13	Diagrama que describe la fabricación de la celda de película delgada. Configuración: C/PbS/CdS/FTO.....	23
Figura 14	Diagrama que representa la configuración de celda solar PbS/CdS.....	23
Figura 15	Configuraciones del equipo a emplear para la medición del porcentaje de a) transmitancia y b) reflectancia óptica.	25
Figura 17	Esquema del método gráfico Tauc para la identificación de la energía de banda prohibida E_g y el coeficiente de absorción α de las películas de PbS.....	26
Figura 18 a)	Gráfico que se obtiene durante la caracterización eléctrica y su comparación con el caso ideal y cuando existe recombinación de portadores de carga. Diagrama representativos b) de la prueba del método de dos puntas con fuente de voltaje y luz para la caracterización eléctrica y c) configuración deseada para la instalación de contactos sobre las películas a caracterizar.	27

Figura 19 Diagramas que describen el principio del método de punta caliente para la identificación del tipo de conductividad en semiconductores.....	28
Figura 20 Curva I-V para una celda fotovoltaica bajo oscuridad e iluminación.	29
Figura 21 Diagrama que describe la configuración del equipo, celda y fuente de luz, para la obtención de las curvas I-V de las celdas solares.....	30
Figura 22 Grafica que muestra la corriente I_{sc} (línea negra) y potencia máxima P_{max} (línea azul) entregadas por una celda en función del voltaje.	31
Figura 23 Circuito equivalente de una celda solar y resistencias parásitas. I_L corresponde a la corriente generada por la incidencia de fotones.	32
Figura 24 Efecto de R_s en FF , y I_{sc} para valores de R_s muy grandes.	33
Figura 25 Efecto de R_{sh} en FF y el V_{oc}	34
Figura 26 Imágenes de las películas de PbS obtenidas con glicina como agente acomplejante; muestras G3 y G45 respectivamente.	36
Figura 27 a), b) Micrografías obtenidas por MEB a 50000x y 10000x; c), d) espectros obtenidos por medio de EDS acoplado a MEB; de las muestras G3 y G045, respectivamente.	37
Figura 28 a), b) Micrografías obtenidas por MEB a 50000x y 10000x; c), d) espectros obtenidos por medio de EDS acoplado a MEB; de las muestras G045T200C y G045T300C, respectivamente.	38
Figura 29 Patrones de DRX correspondientes a las muestras de PbS G3, G045, G045T200C y G045T300C.....	39
Figura 30 Gráficas que muestran a) la transmisión, reflexión y b) la suma absorbancia óptica medida para cada una de las películas.....	42
Figura 31 Energía de banda prohibida calculada para las muestras G3, G045, G045T200C y G045T300C.....	43
Figura 32 Curvas de foto respuesta obtenidas bajo oscuridad e iluminación para todas las muestras.....	44
Figura 33 a) Curvas I-V obtenidas bajo iluminación, b) parámetros de las celdas extraídos de las curvas I-V obtenidas bajo iluminación, correspondientes a las muestras GCS1, GCS2, GCS3 y GCS4 respectivamente.	48

Figura 34 a) Curvas I-V obtenidas bajo iluminación, b) parámetros de las celdas extraídos de las curvas I-V obtenidas bajo iluminación, correspondientes a las muestras GCS1200C, GCS2200C, GCS3200C y GCS4200C respectivamente.	51
Figura 35 VC pulsadas, correspondientes a la configuración Pt y G3Ce, obtenidas dentro de una ventana de potencial de -1.2 a 0.3 V.	52
Figura 36 VC pulsadas, correspondientes a la configuración Pt y G3Ce, obtenidas dentro de una ventana de potencial de -1.1 a -0.8 V.	53
Figura 37 a) VC obtenidas bajo iluminación constante dentro del rango óptimo de potencial, y b) a la J- V de la celda, utilizando a G3Ce y Pt como contraelectrodos de TiO ₂ /CdS, respectivamente obtenidas en una ventana de potencial de -1.1 a -0.8 V.	54
Figura 38 Imágenes de las películas de PbS obtenidas con citrato de sodio como agente acomplejante; muestras C30 y C45 respectivamente.	56
Figura 39 a), b) Micrografías obtenidas por MEB a 50000x y 10000x; c), d) espectros obtenidos por medio de EDS acoplado a MEB; de las muestras C30 y C45, respectivamente.	57
Figura 40 a), b) Micrografías obtenidas por MEB a 50000x y 10000x; c), d) espectros obtenidos por medio de EDS acoplado a MEB; de las muestras C45T200C y C45T300C, respectivamente.	58
Figura 41 Patrones de DRX correspondientes a las muestras de PbS C30, C45, C45T200C y C45T300C.	59
Figura 42 Gráficas que muestran a) la transmisión, reflexión y b) la suma absorbancia óptica medida para cada una de las películas.	61
Figura 43 Energía de banda prohibida calculada para las muestras C30, C45, C45T200C y C45T300C.	62
Figura 44 Curvas de foto respuesta obtenidas bajo oscuridad e iluminación para todas las muestras.	64
Figura 45 a) Curvas I-V obtenidas bajo iluminación, b) parámetros de las celdas extraídos de las curvas I-V obtenidas bajo iluminación, correspondientes a las muestras MSC1, MSC2, MSC3 y MSC4 respectivamente.	67
Figura 46 a) Curvas I-V obtenidas bajo iluminación, b) parámetros de las celdas extraídos de las curvas I-V obtenidas bajo iluminación, correspondientes a las muestras MSC1200C, MSC2200C, MSC3200C y MSC4200C respectivamente.	70

Figura 47 a) Curvas I-V obtenidas bajo iluminación, **b)** parámetros de las celdas extraídos de las curvas I-V obtenidas bajo iluminación, correspondientes a las muestras MSC1250C, MSC2250C, MSC3250C y MSC4250C respectivamente.....72

Figura 48 VC pulsadas, correspondientes a las configuraciones Pt y C30Ce, obtenidas dentro de una ventana de potencial de -1.2 a 0.3 V.73

Figura 49 VC pulsadas, correspondientes a las configuraciones de celda Pt y C30Ce, obtenidas dentro de una ventana de potencial de -1.1 a -0.8 V.74

Figura 50 a) VC obtenidas bajo iluminación constante dentro del rango óptimo de potencial, y **b)** a la J- V de la celda, utilizando la configuración Pt y C30Ce, respectivamente. Obtenidas en una ventana de potencial de -1.1 a -0.8 V.75

Figura AI 1 Esquematización de la ley de Lambert-Beer y el modelo de reflexiones múltiples para la deducción de la expresión que permita calcular el coeficiente de absorción α para las películas de PbS.i

Figura AII 1 Efectos del tratamiento térmico, en las propiedades eléctricas y en la foto respuesta de las películas de CdS y PbS utilizadas en el ensamble de celda.v

Figura AII 2 Gráfico que muestra efectos en el tratamiento térmico, en las propiedades eléctricas y en la foto respuesta de las películas de CdS y PbS utilizadas en el ensamble de celda.vi

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Datos de celdas con distintos absorbentes, medidos bajo un espectro AM1.5 (1000Wm^{-2}) a 25°C [18].	8
Tabla 2 Reservas estimadas de varios elementos para la fabricación de absorbedores y potencial estimado [19].	8
Tabla 3 Formulaci3n 1, parámetros de partida para el depósito de PbS con glicina como agente acomplejante.	21
Tabla 4 Formulaci3n 2 optimizada con glicina como agente acomplejante.	21
Tabla 5 Formulaci3n 3 utilizada para el depósito de PbS utilizando citrato de sodio como agente acomplejante.	22
Tabla 6 Formulaci3n 4 para el depósito de CdS utilizado en el ensamble de celda[50].	22
Tabla 7 Condiciones en las que se realizaron las voltamperometrías cíclicas.	35
Tabla 8 Composici3n at3mica porcentual estimada por EDS.	38
Tabla 9 Planos (hkl) y sus correspondientes valores 2θ , parámetros de red a , distancia interplanar d estándar y calculados; para las muestras G3, G045, G045T200C y G045T300C.	41
Tabla 10 Parámetros representativos del desempeño de celda obtenidos de las VC bajo iluminaci3n constante.	53
Tabla 11 Parámetros de celda obtenidos a partir de un análisis de las curvas J-V.	55
Tabla 12 Composici3n at3mica porcentual estimada por EDS.	58
Tabla 13 Planos (hkl) y sus correspondientes valores 2θ , parámetros de red a , distancia interplanar d estándar y calculados; para las muestras C30, C45, C45T200C y C45T300C.	60
Tabla 14 Parámetros representativos del desempeño de celda obtenidos de las VC bajo iluminaci3n constante.	74
Tabla 15 Parámetros de celda obtenidos a partir de un análisis de las curvas J-V.	75

LISTA DE ABREVIATURAS

A

α Coeficiente de absorción (cm^{-1})

C

CdTe Teluro de cadmio

CIGS Diselenuro de cobre, indio y galio

CIS Selenuro de cobre e indio

Cu_xS Sulfuro de cobre

D

DBQ Depósito por Baño Químico

DRX Difracción de Rayos X

DSSCs Celdas sensibilizadas por tinte, por sus siglas en inglés, DyeSensitized Solar Cells

E

η Eficiencia de conversión (%)

E_g Energía de banda prohibida (eV, electrón volts)

F

FF Factor de llenado (Por sus siglas en inglés Fill Factor)

FTO Óxido de estaño dopado con flúor (Por sus siglas en inglés FluoridedopedTin Oxide)

H

$h\nu$ Energía del fotón (eV)

I

I Corriente eléctrica (A)

I_L Corriente generada por la incidencia de fotones (A)

I_{sc} Corriente a corto circuito (A)

J

J_{sc} Densidad de corriente a corto circuito (mAcm^{-2})

M

MEB Microcopia Electrónica de Barrido

O

OTC Óxido Conductor Transparente

P

P_{max} Potencia máxima entregada por la celda (W)

P_{luz} Potencia de la radiación de luz incidente (Wcm^{-2})

Pb^{2+} Cation divalente plomo

PbA^+ Complejo plomo glicina protonado

PbA_2 Complejo plomo glicina en su forma más estable

$[\text{PbCi}_2]^{2-}$ Complejo plomo citrato como anión divalente

PHR Fotorrespuesta (u.a.)

pKa_1 Primera constante de disociación

pKa_2 Segunda constante de disociación

PbS Sulfuro de Plomo

Q

QDSSCs Celdas sensibilizadas por punto cuánticos, por sus siglas en inglés, Quantum DotSensitized Solar Cells

R

R_s Resistencia en serie (Ωcm^2)

R_{sh} Resistencia en paralelo (Ωcm^2)

S

$\sigma_{oscuridad}$ Conductividad bajo oscuridad(Ωcm)⁻¹

σ_{luz} Conductividad bajo iluminación (Ωcm)⁻¹

$\Delta\sigma$ Diferencia entre la conductividad bajo oscuridad inicial y final (Ωcm)⁻¹

T

t_0 Tiempo bajo oscuridad inicial (s)

t_1 Tiempo bajo iluminación (s)

t_2 Tiempo bajo oscuridad final (s)

V

V Voltaje (V)

VCC Voltaje en corriente continua (V)

VCD Voltaje en corriente directa (V)

VC Voltamperometría cíclica

V_{oc} Voltaje a circuito abierto (V)

RESUMEN

En la actualidad los absorbedores en celdas solares de película delgada son elaborados a partir de materiales como el indio (In), telurio (Te) y galio (Ga), los cuales se caracterizan por ser escasos en la corteza terrestre. Esto eleva los costos del desarrollo de las celdas solares de este tipo cada vez más. La misma problemática se presenta en las celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos que utilizan contraelectrodos fabricados con platino (Pt). Por esta razón en años recientes la comunidad científica ha orientado su trabajo a la búsqueda y uso de materiales abundantes y de bajo costo. El PbS es uno de estos materiales que pueden depositarse mediante procesos eficientes de bajo costo y alta calidad como es el caso de la método de depósito por baño químico (DBQ). Una problemática del método DBQ para el depósito de películas de calcogenuros metálicos es que comúnmente emplea compuestos de amonio como agente acomplejante o regulador de pH, los cuales son tóxicos para el ser humano. Otro inconveniente de estos compuestos es que al ser volátiles hacen poco reproducibles los depósitos de estas películas. Es por ello que en el grupo de investigación y desarrollo de materiales fotovoltaicos de Cinvestav Saltillo se ha estudiado el uso de agentes acomplejantes alternativos. En este sentido, se ha comprobado que la glicina ($C_2H_5NO_2$) puede ser empleada como agente acomplejante. Su uso preliminar a este trabajo de tesis dio como resultado el depósito de películas de PbS porosas y con poca adherencia sobre sustratos de vidrio sódico-cálcico. En este trabajo de tesis se optimizó el proceso de DBQ libre de amonio para la obtención de películas de PbS con baja porosidad, buena adherencia a tiempos cortos (menores a una hora) de depósito. Para los depósitos de las películas de PbS se utilizó una solución conteniendo acetato de plomo ($Pb(C_2H_3O_2)_2$) como fuente de iones Pb^{2+} , tiourea (CH_4N_2S) como fuente de iones S^{2-} , $C_2H_5NO_2$ y citrato de sodio ($Na_3C_6H_5O_7$) como agentes acomplejantes y KOH como regulador de pH. El depósito de las películas se realizó sobre vidrio sódico-cálcico, óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y CdS/ FTO.

Las películas depositadas sobre los sustratos de vidrio fueron sometidas a tratamientos térmicos de 200 y 300 °C en flujo de argón, con la intención de estudiar sus efectos sobre las propiedades ópticas y eléctricas. Las películas de PbS obtenidas mediante la optimización del proceso DBQ usando glicina y citrato de sodio como agentes acomplejantes fueron especulares, adherentes y con baja porosidad. La superficie de estas muestran partículas con geometrías de formas similares

a dodecaedros y triaquisoctaedros cuando se empleó citrato de sodio y glicina, respectivamente. En todos los casos se obtuvieron estructuras cristalinas del tipo galena con valores de energía de banda prohibida entre 1.22 y 1.58 eV, coeficiente de absorción de 10^4 cm^{-1} y conductividad tipo p. El rango de conductividad eléctrica de estas películas fue de 1×10^{-3} a $3 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

También se presenta un estudio del desempeño de las películas de PbS como absorbedor en un ensamble de celda solar C/PbS/CdS/FTO. Las celdas resultantes presentaron efecto fotovoltaico con eficiencias de conversión que mejoraron en un 83 y 98 % cuando la conductividad bajo iluminación del PbS y del CdS (tratados a 200°C) incrementaron de 10^{-2} a $10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y de 0.12 a $0.16 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Por último se presenta un estudio del desempeño las películas de PbS/FTO como contra electrodo en una celda sensibilizada por puntos cuánticos y electrolito sulfurado. El desempeño de estas fue 0.012 % mayor cuando se sustituyó PbS en lugar de Pt.

ABSTRACT

Currently absorbers in thin film solar cells are made from materials such as indium (In), tellurium (Te) and gallium (Ga), which are characterized by scarce in the earth's crust. This raises development costs of solar cells of this type more and more. The same problem occurs in quantum dots solar cell that using platinum (Pt) made counterelectrodes. For this reason, in recent years the scientific community has focused its work on the search and use of abundant and inexpensive materials. The PbS is one of these materials can be deposited by low-cost efficient processes and high quality as in the case of the method of chemical bath deposition (DBQ). A problem of DBQ method for depositing metal films commonly used chalcogenides is ammonium compounds as pH adjustor or complexing agent, which are toxic to humans. Another drawback of these compounds is that being volatile make bit reproducible growth of these films. For this reason, in the group of research and development of photovoltaic materials Cinvestav Saltillo (MFCS) has studied the use of alternative complexing agents. In this regard, it has been found that glycine ($C_2H_5NO_2$) can be employed as complexing agent. Their preliminary use to this thesis work resulted in the growth of the PbS thin films porous and low adherence to substrates of soda-lime glass. In this thesis the process of free ammonia DBQ was optimized to obtain PbS films with low porosity, good adherence to short times (less than one hour) of growth. For the growth of PbS films was used a solution containing lead acetate ($Pb(C_2H_3O_2)_2$) as a source of Pb^{2+} ions, thiourea (CH_4N_2S) as a source of S^{2-} ions, $C_2H_5NO_2$ and sodium citrate ($Na_3C_6H_5O_7$) as agents complexing and KOH as pH regulator. The growth of films was performed on soda lime glass, fluorine tin oxide doped (FTO) and CdS/FTO.

The films grown on glass substrates were subjected to heat treatments of 200 and 300 ° C in argon flow, with the intention to study its effects on optical and electrical properties. PbS films obtained through optimized process DBQ using glycine and sodium citrate as complexing agents were specular, adherent and with low porosity. The surfaces of these were constituted by dodecahedral and triakis octahedral particles when sodium citrate and glycine were used as complexing agent, respectively. In all cases the galena type crystalline structure were obtained with values bandgap energy between 1.22 and 1.58 eV, absorption coefficient of 10^4 cm^{-1} and p-type conductivity. The range of electrical conductivity of these films was from 1×10^{-3} to $3 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

A study of the performance of PbS films as absorber in a solar cell assembly type C/PbS/CdS/FTO is also presented.

The resulting cells showed photovoltaic effect and conversion efficiencies improved in 83 and 98 % when the PbS and CdS conductivity under illumination (treated at 200 °C) increased from 10^{-2} to $10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ and from 0.12 to $0.16 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectively. Finally a performance review of films PbS/FTO as counter electrode is present in a sensitized quantum dots solar cell and sulfurized electrolyte. The performance of these was 0.012% higher when PbS was substituted in place of Pt.

1. INTRODUCCIÓN

Una alternativa actual para el aprovechamiento de la energía solar son los dispositivos fotovoltaicos cuya gama de tecnologías es amplia y difiere principalmente en los materiales con que se fabrican. Las celdas fotovoltaicas que dominan el 94 % del mercado actual son conocidas como celdas de primera generación y consisten en obleas de 200 μm de espesor a base de silicio mono o poli cristalino [1]. Estas celdas presentan una eficiencia del 20 % en áreas pequeñas y debido a la cantidad de material y energía demandados durante su fabricación, sus costos van desde 150 a 500 dólares por metro cuadrado [2]. A fin de reducir la cantidad de material utilizado y los costos en la fabricación respecto a las anteriores, surgió una tecnología basada en películas delgadas con espesores de 1 a 10 μm depositadas en sustratos de bajo costo como el vidrio [2]. Su precio va de 50 a 150 dólares por metro cuadrado y pueden alcanzar eficiencias de 19 ó 20 % [2]. Estas celdas consisten en ensambles de películas delgadas semiconductoras, que forman una unión del tipo p-n, entre las cuales se encuentra el absorbedor que es una película de material tipo p con nula transmisión a la radiación en el rango del visible. Algunos materiales empleados como absorbedor en celdas de película delgada son el telurio de cadmio (CdTe), seleniuro de cobre e indio (CuInSe_2 , o CIS en el área fotovoltaica), diseleniuro de cobre, indio y galio (CuInGaSe_2 , o CIGS en el área fotovoltaica) [3].

Materiales como el indio (In), telurio (Te) y galio (Ga), utilizados como componentes de absorbedores solares son escasos. Esto ocasiona altos costos y comprometen el desarrollo de la tecnología fotovoltaica, lo que ha llevado al uso de materiales abundantes y de bajo costo, como son el sulfuro de estaño (SnS), sulfuro de zinc (ZnS), sulfuro de cobre (Cu_xS) y sulfuro de plomo (PbS). El uso de este último como absorbedor en celdas de película delgada en una unión del tipo PbS/CdS no es algo nuevo, debido a que este material fue estudiado hasta 1970 y retomado en el 2011 debido a su capacidad de absorber radiación solar cerca de la región del infrarrojo ampliando el margen de aprovechamiento del espectro solar desde el visible hasta el infrarrojo, lo cual no es común en las celdas solares, y puede ser depositado mediante el uso de procesos simples, baratos y eficientes, contribuyendo en una reducción en el costo y consumo de energía demandados en el proceso de fabricación de la tecnología [4],[5],[6],[7].

Otra alternativa a las celdas solares de primera generación es la tecnología de celdas sensibilizadas, con un costo estimado entre los 50 a 150 dólares por metro cuadrado [2], las

cuales presentan una estructura similar a una celda galvánica que consiste de un arreglo con un fotoánodo, material sensible a la luz, electrolito y contra electrodo (ver figura 5) [8]. El contra electrodo que trabaja como catalizador, tiene la función de regenerar por reducción el electrolito oxidado por el material sensible a la luz. Debido al buen antecedente del desempeño como catalizador en la reducción de electrolitos de yodo (I/I^{-3}) en celdas sensibilizadas por tinte, el platino (Pt) se emplea como contra electrodo en celdas sensibilizadas por puntos cuánticos para la reducción de electrolitos sulfurados (S^{2-}/S_n^{2-}). Desafortunadamente, el Pt es costoso y frente a electrolitos sulfurados presenta degradación y disminución en la capacidad catalítica a causa de la adsorción de compuestos de azufre sobre el Pt [9]. Recientemente se han propuesto contraelectrodos de PbS [10], [11], que consisten en láminas de plomo previamente tratadas en un ambiente rico en azufre y PbS depositado sobre carbón, estos han revelado mayor actividad catalítica y estabilidad frente a electrolitos sulfurados.

Por su bajo costo, sencillez y alta calidad en el depósito de calcogenuros metálicos la técnica DBQ ha sido utilizada en el depósito de películas de PbS a bajas temperaturas. Para la obtención de películas por DBQ es común utilizar hidróxido de amonio como regulador del pH en la solución de reacción y sales de amonio como agente acomplejante de iones metálicos, los cuales son tóxicos para el ser humano. Otro inconveniente de estos compuestos a base de amonio es que al ser volátiles se dificulta la reproducibilidad en los depósitos de películas. Recientemente en el grupo de investigación y desarrollo de materiales fotovoltaicos Cinvestav Saltillo se desarrolló la formulación 1 en la cual se utiliza $C_2H_5NO_2$ como acomplejante alternativo para el depósito de PbS sobre vidrio sódico-cálcico a partir de los siguientes parámetros, relación molar glicina/plomo = 2, pH: 10, temperatura del baño: 40 °C y tiempo para el depósito: 3 horas. Las películas obtenidas con esta formulación se caracterizan por presentar poros y estar débilmente adheridas al sustrato.

En ésta tesis se trabajó en la reproducción de la formulación 1 para el depósito de PbS y en la optimización de la misma a fin de reducir el tiempo de depósito a 45 minutos, mejorar la adherencia y eliminar la porosidad. Esta optimización derivó en la propuesta de la formulación 2, a partir de la cual se obtuvieron películas homogéneas, con porosidad reducida y buena adherencia al sustrato de vidrio sódico-cálcico. Los parámetros utilizados para el depósito de estas películas son, relación molar glicina/plomo = 5, pH: 9.5, temperatura del baño: 60 °C y

tiempo de depósito: 45 minutos. Adicionalmente, se utilizó $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ como agente acomplejante para el depósito de películas de PbS mediante DBQ, resultando en la propuesta de la formulación 3, la cual consiste en lo siguiente, relación molar citrato/plomo = 2, pH: 12.5, temperatura del baño: 60 °C. Con esta formulación se obtuvieron películas después de 30 y 45 minutos, ambas se caracterizaron por ser especulares y fuertemente adheridas al sustrato, la presencia de poros solo se observó con las obtenidas después de 30 minutos. Para los depósitos de películas de PbS, se utilizaron tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) y acetato de plomo ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) como las fuentes precursoras de iones azufre y plomo, respectivamente.

La caracterización de las películas obtenidas de las formulaciones 1, 2 y 3, reveló películas fotosensibles compuestas por PbS de estructura cristalina tipo galena, coeficiente de absorción de 10^4 cm^{-1} , energía de banda prohibida comprendida entre 1.23 y 1.58 eV, conductividad tipo p y conductividad eléctrica comprendida entre 3.5×10^{-3} y $2.9 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Adicionalmente, las películas obtenidas a partir de la formulación 2 y 3 (correspondiente a la obtenida a 45 minutos) fueron sometidas a tratamientos térmicos de 200 y 300 °C en flujo de argón, con la intención de observar los efectos de los tratamientos en sus propiedades ópticas y eléctricas. La caracterización reveló películas fotosensibles y estructura tipo galena, con valores de energía de banda prohibida comprendidos entre 1.23 y 1.49 eV, conductividad tipo p y conductividad eléctrica comprendida entre 1.2×10^{-3} y $1.1 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Con la intención de evaluar a las películas de PbS obtenidas a partir de la formulación 2 y 3 (corresponde a la película obtenida después de 45 minutos) como absorbedores en un ensamble de celda solar de película delgada del tipo CdS/PbS se obtuvieron películas de sulfuro de cadmio (CdS) de 100 y 180 nm de espesor, depositadas sobre óxido de estaño dopado con flúor (FTO en área de la fotovoltaica) utilizando el método DBQ. Para lo cual, los precursores utilizados fueron $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, nitrato de cadmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) e hidróxido de amonio como regulador del pH y agente acomplejante. A partir de este proceso se pudieron obtener películas de CdS con buena adherencia al sustrato después de 1 y 2 horas. Las celdas de películas delgadas mostraron efecto fotovoltaico y factor de llenado (FF) inferior al 40 %, lo cual indica que cuentan con un margen del 60 % para incrementar la potencia máxima (P_{max}) entregada mediante la reducción de pérdidas causadas por resistencia parásita. Con la finalidad de reducir las pérdidas en las celdas, estas fueron sometidas a un tratamiento térmico de 200 °C en flujo de argón, lo que permitió un

aumento en la eficiencia de conversión de un 83 a un 98 %, el cual se atribuye a una mejora en la conductividad del PbS y CdS de 10^{-2} a $10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ y de 0.12 a $0.16 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectivamente.

Otra aplicación de las películas de PbS fue su uso como contra electrodo en una celda sensibilizada por puntos cuánticos y electrolito sulfurado. Para ello, las películas de PbS se depositaron sobre FTO utilizando las formulaciones 1 y 3 (corresponde a la película obtenida después de 30 minutos). A fin de comparar el desempeño de los contraelectrodos de PbS respecto a electrodos de Pt, estos fueron evaluados en una celda electroquímica, la cual consistió en un foto ánodo de TiO_2/CdS , electrolito mono sulfurado, contraelectrodo (PbS o Pt) y Ag/AgCl como electrodo de referencia. Las evaluaciones revelaron que la densidad de corriente generada por la celda fue 0.01 mAcm^{-2} inferior cuando se utilizó PbS/FTO que cuando se utilizó Pt como contra electrodo, mientras que el voltaje a circuito abierto en la celda fue de 0.03 a 0.12 V mayor con PbS/FTO que al obtenido cuando se utilizó Pt. Esto que contribuye en un desempeño de celda 0.012 % superior al logrado cuando se utilizó platino como contraelectrodo. Esto reveló potencial del PbS para sustituir al platino en celdas sensibilizadas de electrolito sulfurado.

2. ANTECEDENTES

2.1 Semiconductores extrínsecos

Los semiconductores son aquellos materiales que se comportan como conductores y aislantes bajo condiciones específicas de iluminación, temperatura y campo eléctrico o magnético, su conductividad está comprendida en el rango de 10^{-10} y $10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [12]. A partir de la impurificación de un material con otro elemento se forman los semiconductores extrínsecos, los cuales se clasifican en semiconductores tipo p y semiconductores tipo n. Los semiconductores tipo p son aquellos materiales que después de ser impurificados adquieren un exceso de cargas positivas o también llamadas huecos y su nivel de Fermi se encuentra cargado a la banda de valencia, mientras que los semiconductores tipo n son aquellos materiales que después de ser impurificados adquieren un exceso de cargas negativas (electrones) y su nivel de Fermi se encuentra cargado a la banda de conducción (ver figura 1).

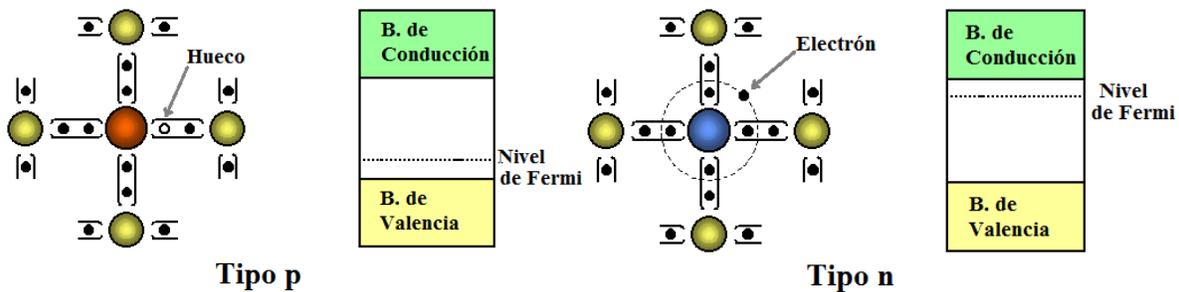


Figura 1 Diagramas representativos de enlaces y bandas de los semiconductores tipo p y n.

El nivel de Fermi representa la frontera de estados de energía ocupados y no ocupados por electrones presentes entre la banda de valencia y conducción. Por lo que indica la probabilidad de que un electrón tiene para ocupar un estado de energía [13]. Es por ello que en un semiconductor tipo p donde existe un déficit de electrones (exceso de huecos) la probabilidad de estados ocupados es menor a la que existe en un semiconductor tipo n donde se tiene un exceso de electrones, esto explica el hecho de que los niveles de Fermi en los semiconductores estén cargados a la banda valencia o conducción. Adicionalmente la diferencia de energía que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción se conoce como energía de banda prohibida (E_g) y representa la energía del fotón requerida para extraer un electrón desde la banda de valencia.

2.2 Unión de semiconductores p-n

Una celda solar de película delgada convierte la radiación solar en electricidad por medio de la unión de dos semiconductores tipo p (absorbedor) y tipo n (buffer). Cuando los semiconductores son unidos, los niveles de Fermi quedan alineados lo que genera una flexión en la banda de valencia y conducción (ver figura 2 (a)). Adicionalmente a la flexión de bandas existe un intercambio de cargas en una región muy próxima a la unión, este intercambio de cargas genera un campo eléctrico (E), ver figura 2 (b). La zona de empobrecimiento es llamada así debido a que no existen portadores de carga debido a que el campo los arrastra a cada parte de la unión.

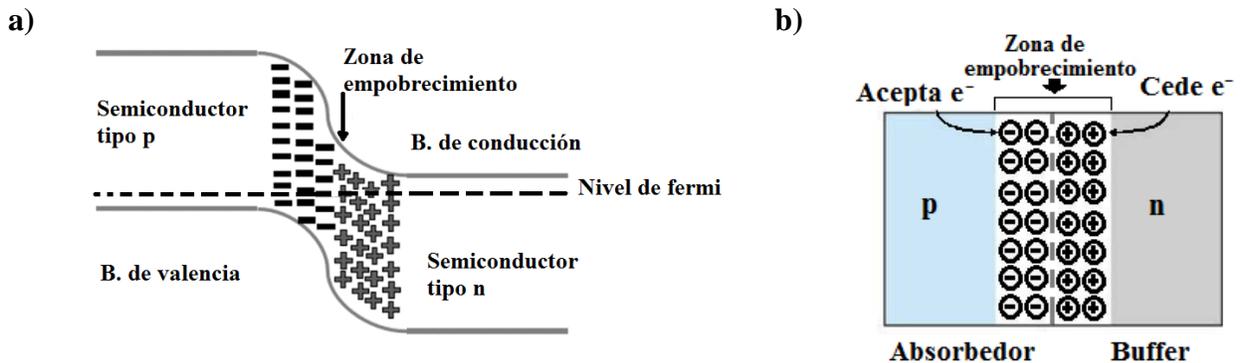


Figura 2 a) Flexión de las bandas de valencia y conducción a causa de la alineación de los niveles de Fermi. **b)** Zona de empobrecimiento en la unión p-n.

Cuando la unión p-n no se encuentra polarizada, las cargas en E se encuentran en equilibrio debido que las cargas generadas térmicamente se recombinan, esto es cargas generadas = cargas recombinadas. La generación de electricidad se da cuando un fotón con suficiente energía que incide directamente sobre el campo E alterando el equilibrio del mismo, generando un flujo de electrones que es colectado por un circuito externo. Para ello es necesario de un material absorbedor tipo p y una capa buffer tipo n transparente a la radiación visible.

Las uniones p-n que consisten en la unión de dos semiconductores fabricados a partir del mismo material se conoce como homounión, mientras que la unión de dos semiconductores fabricados a partir de diferentes materiales es conocida como heterounión. En las homouniones existe la ventaja de tener un perfecto alineamiento de los parámetros de red y de las bandas, como se muestra en la figura 2 (a) [14]. Mientras que en las heterouniones es posible tener una capa buffer (semiconductor tipo n) con una banda de energía lo suficientemente grande para permitir que los fotones penetren lo suficiente y sean absorbidos cerca de la heterounión [15].

Un ejemplo de homounión son las celdas de primera generación fabricadas a base de obleas de silicio, las cuales, mediante el dopaje con boro las caras de las obleas adquieren un déficit de electrones por un lado (conductividad tipo p) y exceso por otro (conductividad tipo n), transformándolas en una unión tipo p-n lo que le proporciona a las obleas de silicio propiedades fotovoltaicas [16]. Los dispositivos solares fotovoltaicos con estructura del tipo C/PbS/CdS/FTO son un ejemplo de heterounión (ver figura 3), en estos dispositivos se utiliza al CdS como capa buffer o también conocida como capa ventana (semiconductor tipo n) y al PbS como material absorbedor (semiconductor tipo p). Los conductores que se utilizan para la colección de carga generadas son el FTO como contacto transparente frontal y grafito (C) como contacto trasero, los cuales deben tener una conductividad superior a $10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

2.3 Absorbedores para celdas solares fotovoltaicas

Un material absorbedor para celdas solares es aquel que presenta una energía de banda prohibida directa del orden de 1.5 eV, baja recombinación de portadores, coeficiente de absorción del orden de $\sim 10^5 \text{cm}^{-1}$, alta eficiencia cuántica de portadores excitados, baja velocidad de recombinación y debe ser capaz de formar una unión del tipo Homo/Hetero/Schottky con la capa buffer y el contacto (ver figura 3) [3].

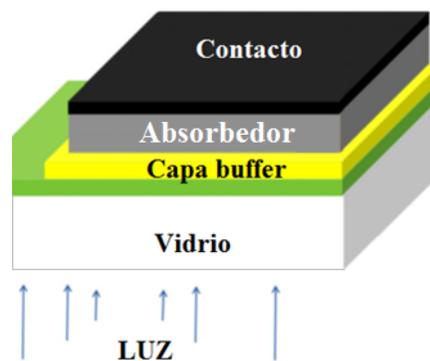


Figura 3 Diagrama representativo de la estructura de la celda de película delgada. (Imagen original de [17]).

En la tabla 1 se muestran las eficiencias de conversión más altas obtenidas hasta el momento en celdas de película delgada con distintos materiales absorbedores, en ella se observa que los valores más altos de eficiencia de conversión y factor de llenado (FF , por sus siglas en inglés, Fill Factor) se alcanzan con el arseniuro de galio como absorbedor.

Tabla 1 Datos de celdas con distintos absorbentes, medidos bajo un espectro AM1.5 (1000Wm^{-2}) a 25°C [18].

Absorbedor	Eficiencia (%)	Voc (V)	Jsc (mAcm^{-2})	FF (%)
Silicio	10.5 ± 3	0.492	29.7	72.1
GaAs	28.8	1.122	29.68	86.5
CIGS	21 ± 0.6	0.757	35.70	77.6
CdTe	21 ± 0.4	0.8759	30.25	79.4
CIGS (libre de Cd)	17.5 ± 0.5	47.6	0.408	72.8

Así mismo, los materiales absorbedores de la tabla 1 exhiben buenas eficiencias de conversión y altos valores en el factor de llenado, desafortunadamente presentan limitaciones cuando se piensa en satisfacer a futuro la demanda mundial de energía en el orden de Tera Watts. Esto es, para el año 2100 y de acuerdo a la proyección de la demanda mundial de electricidad para ese año, los elementos como Ga, In, Te y Ag (utilizada como contacto para celdas de silicio), tendrán baja disponibilidad (ver tabla 2) [19]. De manera que, los dispositivos con estos materiales serían capaces de contribuir sólo en el 3.2% del total requerido. El Galio otro material muy utilizado para el desarrollo de absorbedores, se pronosticó que dentro de 25 años ya no se tendrá disponibilidad para la fabricación de celdas de CIGS [19]. Por lo que, para garantizar la sustentabilidad de esta tecnología se busca diversificar los materiales que componen los absorbedores, es por ello que se retoma el PbS para su aplicación como capas absorbentes de celdas solares.

Tabla 2 Reservas estimadas de varios elementos para la fabricación de absorbedores y potencial estimado [19].

Absorbedor	Material limitado	Reserva (ton métricas)	Potencia máxima	% de energía cubierta para una demandada proyectada para el año 2100
CdTe	Teluro	48,000 (6)	816 GW_p	0.4
CIGS	Indio	16,000 (6)	650 GW_p	0.3
Si cristalino	Plata	400,000 (6)	5.7 TW_p	2.5

2.4 Sulfuro de plomo como absorbedor en celdas solares de película delgada

El PbS como un semiconductor tipo p es ampliamente investigado para su aplicación como absorbedor en celdas solares [6]. Por otro lado, se ha reportado que el PbS es un material que tiene un alto valor de coeficiente de extinción, un radio de excitón de Bohr comprendido entre 18 a 20 nm y una banda de energía prohibida directa del orden de 0.41 eV capaz de ser ajustada a

través de efectos de tamaño de cristal y temperatura [5],[17], [20], [21]. Por lo que esto le permite alcanzar un coeficiente de absorción que incrementa desde el infrarrojo hasta el visible [22], [23]. Así mismo, el PbS presenta una estructura cristalina del tipo galena (ver figura 3), de las cuales, las geometrías más comunes son el cubo, cubo truncado y el octaedro truncado, mientras que en raras ocasiones se pueden tener dodecaedro y triaquisoctaedro [24], [25]. Por otro lado, se reportó que las películas de PbS suelen ser conductoras del tipo p cuando son depositadas por DBQ [26], además de que es un material que presenta buenas propiedades fotoconductoras dentro del infrarrojo, en el rango de 1000-3000 nm del espectro [27].

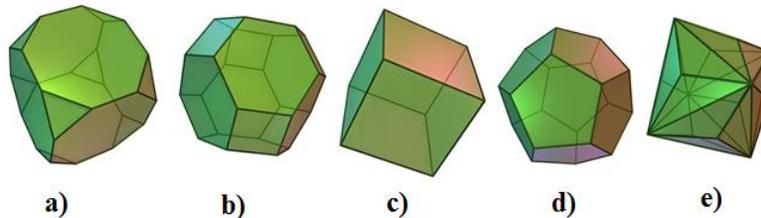


Figura 4 Cristales de galena, a) cubo octaedro o cubo truncado, b) octaedro truncado, c) cubo, d) dodecaedro y e) triaquisoctaedro.

El primer depósito de PbS utilizando una técnica química fue en 1869, consistió en la descomposición de tiosulfato $(S_2O_3)^{2-}$ para la formación de aniones libres S^{2-} que posteriormente reaccionaron con cationes Pb^{2+} [28], posteriormente en 1884 se reportó el primer depósito de PbS utilizando tiourea (CH_4N_2S) como fuente de aniones S^{2-} [28]. Actualmente la obtención de películas de PbS se puede llevar por diferentes métodos como depósito químico, electrodeposición y crecimiento epitaxial por haces moleculares [29].

La aplicación de películas de PbS en el desarrollo de celdas solares con estructura tipo CdS-PbS han sido estudiadas desde finales de 1969 y principios de 1970, posterior a ello hasta el 2011 las publicaciones sobre celdas de ese tipo han sido escasas [30]. Por el momento celdas del tipo CdS-PbS presentan baja eficiencia en comparación a las expuestas en la tabla 1, recientes cálculos teóricos revelaron que la eficiencia máxima que puede alcanzarse es de 4.13 % para un espesor teórico de 2000 nm de PbS [23]. Esto no significa que el límite sea 4.13 %, pero revela que celdas con absorbedor tipo PbS son capaz de superar la eficiencias máximas actualmente alcanzadas, las cuales van desde 1.35, 1.65 y 3.10 % [4], [5], [6], respectivamente. Las posibles causas que han llevado a no acercarse al valor teórico de eficiencia estimado pueden ser

atribuidas a que las películas de PbS presentan una alta recombinación de portadores de carga, porosidad y baja conductividad por mencionar algunas características.

Finalmente, en el grupo de investigación y desarrollo de materiales fotovoltaicos de Cinvestav Saltillo, ya se cuenta con experiencia en la obtención películas de PbS por la técnica de DBQ utilizando los aminoácidos alamina y glicina como agentes acomplejantes. Desafortunadamente estas películas aún presentan porosidad y problemas de adherencia al substrato, lo cual puede llevar a un bajo desempeño de la celda cuando estas son ensambladas en una unión tipo CdS-PbS.

2.5 Principio de funcionamiento en celdas sensibilizadas por puntos cuánticos

Las celdas sensibilizadas por puntos cuánticos (QDSSCs, por sus siglas en inglés, Quantum DotSensitized Solar Cells) tienen una estructura similar a las celdas sensibilizadas por tinte (DSSCs, por sus siglas en inglés, DyeSensitized Solar Cells) generalmente se componen de un electrodo de trabajo (ET) y un contra electrodo (CE) ensamblados entre un electrolito (Ver figura 5).

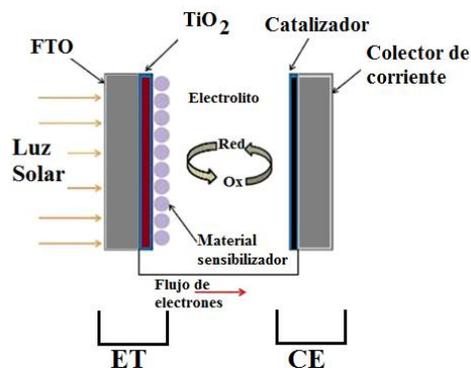


Figura 5 Esquema de la estructura y funcionamiento de celdas sensibilizadas por tinte y/o puntos cuánticos.

El electrodo de trabajo consiste de una capa mesoporosa de óxido de titanio (TiO_2) sensibilizada por puntos cuánticos (QD por sus siglas en inglés de quantum dots, que consisten en nano partículas de CdS, CdSe, CdTe, PbS, Ag_2S , InAs, Bi_2S_3 y CuInS_2 [9]) soportada en un substrato de FTO/vidrio. Mientras que el contra electrodo está formado por una capa de material catalítico (Pt, Cu_xS y recientemente PbS) soportado sobre un conductor. Finalmente el electrolito consiste en una solución rica en azufre, elaborado a partir de Na_2S y azufre disueltos en solventes como el etanol, metanol y agua o una combinación de ellos.

Si la celda es expuesta a la luz, el material sensibilizador de QD absorbe cierta cantidad de luz dentro de un rango de longitudes de onda en función de su valor de banda de energía prohibida. La luz absorbida excita los electrones en la banda de valencia de los QD enviándolos a la banda de conducción, los cuales son transferidos a la banda de conducción del TiO₂ (ver figura 6) [31]. Los electrones en la banda de conducción del TiO₂ son colectados por el FTO y enviados a un circuito externo que fluyen hacia el CE. Los huecos generados (h⁺) en la banda de valencia de los QD a raíz de la excitación de los electrones, son transferidos al electrolito por oxidación del electrolito (S²⁻/ S_n²⁻) [32]. El electrolito oxidado es reducido en el CE por los electrones que regresan del circuito externo, regresando la celda a su estado inicial.

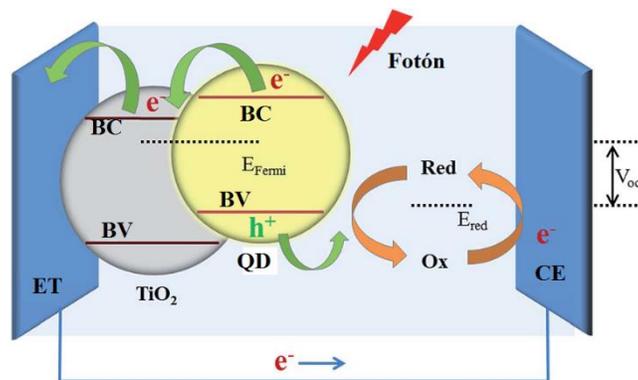


Figura 6 Esquema del mecanismo de funcionamiento de QDSSCs (Imagen original de [31]).

2.6 Contraelectrodos para celdas solares sensibilizadas

Como ya se mencionó anteriormente, el contraelectrodo es la parte de la celda sensibilizada que permite la captación de electrones del circuito externo para su transferirlo al electrolito mediante reducción (ver figura 7). Los requisitos de un contraelectrodo son, alta actividad catalítica, gran área de contacto con el electrolito, estabilidad prolongada y bajo costo [9].

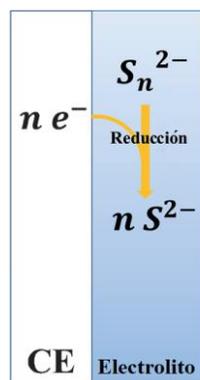


Figura 7 Reducción del electrolito en la interfaz electrodo-electrolito (imagen original de [9]).

Debido al buen antecedente del desempeño como catalizador en la reducción de electrolitos de yodo (I/I^{-3}) en DSSCs, el platino (Pt) se emplea como contra electrodo en celdas sensibilizadas por puntos cuánticos para la reducción de electrolitos sulfurados (S^{2-}/S_n^{2-}). Desafortunadamente, el Pt es costoso y frente a electrolitos sulfurados presenta degradación y disminución en la capacidad catalítica a causa de la adsorción de compuestos de azufre sobre el Pt [9]. Es por ello que recientemente se han propuesto calcogenuros metálicos como materiales alternativos para su uso como CE en QDSSCs [31].

2.7 Sulfuro de plomo como contra electrodo en celdas sensibilizadas

Debido al reciente uso del PbS como contraelectrodo en QDSSCs, reportes al respecto son escasos y prometedores, debido a que han demostrado un buen desempeño como CE. En la referencia [10] se demostró que las celdas QDSSCs sensibilizadas con CdSe pueden mejorar su desempeño si se utiliza como contra electrodo el PbS en sustitución del Pt. Por otro lado, se describió al PbS como un contra electrodo con baja resistencia a la transferencia de electrones, frente a electrolitos sulfurados, en la interfaz electrodo electrolito [11]. Así mismo, se reportó que las películas de PbS frente a electrolitos sulfurados presentan conductividad del tipo p y tienen un buen desempeño como contra electrodo en celdas QDSSCs en comparación al Pt y CuS, a pesar de que el CuS tiene mucho mayor actividad catalítica frente a electrolitos [33]. Finalmente, se reportó que el PbS soportado sobre carbón negro, el cual se caracteriza por ser un material con alta área específica, permitió un incremento en la actividad catalítica y facilitó el transporte de electrones desde el circuito externo, logrando una eficiencia de celda del 3.91% sin evidencia de degradación del contra electrodo en un periodo de 1000 h [32]. La fabricación de contraelectrodos con estructura del tipo PbS/FTO no ha sido reportado.

2.8 Depósito por baño químico (DBQ)

Depósito por Baño Químico es aquella técnica que permite el depósito de películas sobre un sustrato sólido a partir de una reacción que se produce en una solución acuosa ácida o alcalina (ver figura 8) [28]. La cual, es considerada una técnica prometedora debido a su bajo costo, alta calidad en las películas, sencillez en la deposición de calcogenuros metálicos ya que no requiere de equipos sofisticados y puede ser utilizado para el depósito de grandes áreas [25], [27],[34].

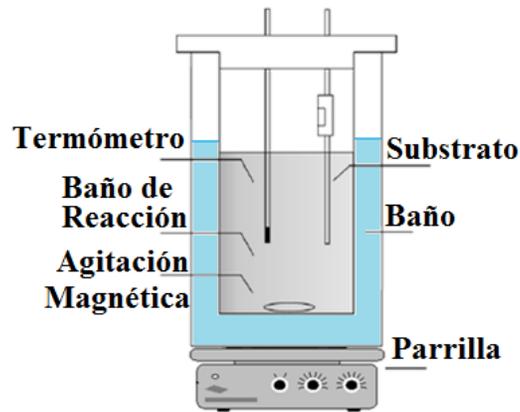


Figura 8 Esquema de la técnica DBQ.

Los elementos necesarios para que se lleve el depósito por baño químico son, fuentes de iones metálicos y no metálicos (sales y/o complejos), una solución acomplejante que regule la liberación de iones metálicos (comúnmente NH_4OH), el medio donde se prepare la solución (agua) y en ocasiones un compuesto buffer que permita mantener el pH deseado en la solución. El proceso de depósito implica tres pasos, 1) la generación de especies iónicas, atómicas o moleculares, 2) el transporte de las especies a través de un medio, 3) la precipitación controlada de las especies.

El depósito del material puede ocurrir por nucleación homogénea o heterogénea. La primera se da en la solución y la otra sobre el sustrato. La nucleación homogénea puede ocurrir a causa de fluctuaciones locales de temperatura, composición y pH en la solución, estas fluctuaciones ocasionan colisiones entre iones los cuales forman embriones (núcleos inestables ante la redisolución) que crecen a raíz del choque de iones de igual carga. Estos embriones solo son estables a bajas temperaturas, por lo que no es posible que puedan crecer en partículas estables a temperatura ambiente. Mientras tanto, en la nucleación heterogénea, los embriones formados o iones son adsorbidos sobre el sustrato y pueden crecer sobre el sustrato por difusión superficial o por la adición de partículas formadas en la solución. Generalmente, en los procesos de depósito se prefiere la homogénea, porque existe una mayor posibilidad de tener una película con superficie uniforme.

La formación y crecimiento de cristales pueden ser por tres procesos. El primero es llamado auto ensamblaje, el cual consiste en la adsorción de especies iónicas de carga opuesta desde la solución por los embriones adsorbidos en la superficie del sustrato hasta formar moléculas, la

adsorción continúa hasta la saturación por la agregación de iones con igual carga o de una especie ajena, dando lugar a la formación de un cristal. El segundo mecanismo es conocido como maduración de Ostwald, consiste en la absorción de embriones o núcleos que se encuentran cerca de un cristal más grande con alta estabilidad. Finalmente el tercer mecanismo se basa en la agregación o coalescencia de núcleos, embriones, iones o cristales. La coalescencia se da particularmente por la formación de cuellos de botella causados por fenómenos de difusión.

Se pueden dar tres mecanismos en el depósito de compuestos, los cuales son, ion por ion, clúster hidróxido y descomposición de complejos [28]. Los dos más comunes son los dos primeros.

Mecanismo ion por ion, es el más simple que consiste en reacciones secuenciales de iones que forman el compuesto. Para mantener los iones en la solución, se requiere de un complejo que evite la rápida precipitación del compuesto o del hidróxido formado por la interacción del catión metálico y el agua. La cantidad de material depositado puede ser controlada variando la concentración del acomplejante, temperatura, pH y la concentración de iones.

Por otro lado, el mecanismo de clúster hidróxido se da cuándo la concentración del complejo no es suficiente para evitar la formación de hidróxidos, los cuales, en vez de precipitar se comportan como coloides, estos coloides pueden reaccionar con los cationes metálicos para formar el compuesto deseado.

2.9 Glicina como agente acomplejante en DBQ

La glicina es un aminoácido compuesto por dos grupos funcionales, el primero es un grupo básico amino ($-NH_2$) y el segundo grupo es el carboxilo ($-COOH$) [35]. La presencia de estos grupos otorga a la glicina propiedades ácido-base. Así mismo, la glicina comúnmente se encuentra como un ion dipolar o zwitterion a pH neutro (ver figura 9), en la cual el grupo carboxilo pierde un protón transformándose en ion carboxilato ($-COO^-$), mientras que el grupo amino es protonado y transformado en un ion amonio ($-NH_3^+$) [36]. Por otro lado, el punto donde la molécula se encuentra como zwitterion es también conocido como punto isoeléctrico (pI), para el caso de glicina su valor es de 5.91.

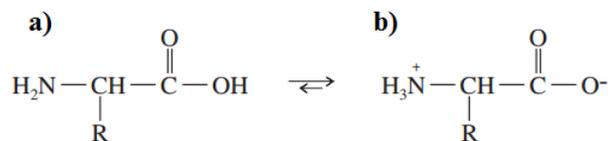


Figura 9 Amino ácido glicina; **a)** estructura sin carga, **b)** ion dipolar o zwitterion.

La forma predominante en esta molécula depende del pH de la solución, por lo que en una solución ácida, el grupo $-\text{COO}^-$ es protonado para dar $-\text{COOH}$ y la molécula adquiere una carga neta positiva. Si el pH de la solución es incrementado, a valores por encima de 2.34 el grupo carboxilo vuelve a perder un protón transformándose de nuevo en un ion carboxilato. El punto en el cual se alcanza un pH de 2.34 es conocido como pK_{a1} , el cual corresponde a la primera constante de disociación de la molécula. Así mismo, si el pH de la solución continúa incrementando a valores superiores a 9.60, el grupo $-\text{NH}_3^+$ perderá su protón y la molécula tendrá una carga neta negativa. El punto en el cual el grupo amonio pierde su protón es conocido como pK_{a2} , el cual corresponde a la segunda constante de disociación de la molécula (ver figura 10).

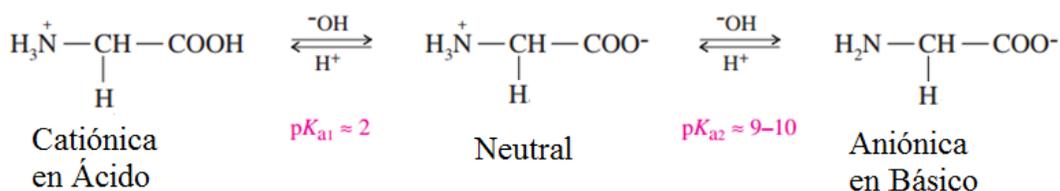


Figura 10 Molécula de glicina, el cambio de su forma y carga neta respecto al pH de la solución.

La capacidad de cambiar la forma y carga neta con la que cuenta ésta molécula en presencia de pH ácido o alcalino, puede ser aprovechada para la formación de complejos con iones metálicos como es el caso del ion plomo (Pb^{2+}). Trabajos desarrollados en [37],[38] y [39] mostraron que a una relación molar glicina/plomo de 10, 400 y 3 respectivamente, la formación del complejo de interés, plomo-glicina, comienza desde un pH 4.5 (PbA^+) y 6.5 en su forma más estable (PbA_2), tal y como se muestra en los diagramas de especiación de la figura 11. En la cual los diagramas (a) y (c) expresan la concentración de especies en porcentaje, lo que significa que el 100% corresponde al total de especies, mientras que el diagrama (b) muestra la concentración de especies en una escala de 0 a 1, en donde 1 corresponde al total de especies presentes en la prueba.

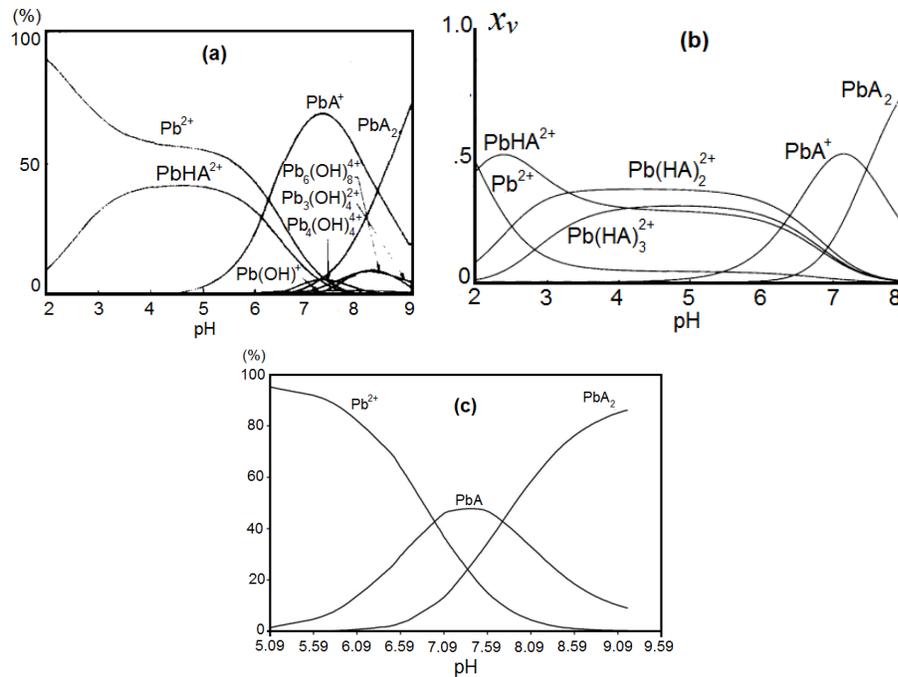


Figura 11 Distribución de la concentración de Pb^{2+} en función del pH de la solución, para **a)** 0.005 M de plomo y 0.05 M de glicina [37], **b)** 0.001 M de plomo y 0.4 M de glicina [38] y **c)** 1 M de plomo y 3 M de glicina [15].

Así mismo, las constantes de estabilidad correspondientes a los complejos PbA^+ y PbA_2 reportadas fueron, 5.18 ^{32}C , 5.46 ^{25}C y 9.75 ^{32}C , 9.32 ^{25}C , respectivamente [39], [40]. Adicionalmente, se reportó que el complejo PbA_2 es altamente estable a pH 10, precipitando a pH >10.4 [39]. La capacidad con la que cuenta la glicina para formar complejos estables con el ion Pb^{2+} a pH alcalinos puede ser entonces aprovechada para su uso como agente acomplejante en el depósito de películas por la técnica DBQ.

2.10 Citrato de sodio como agente acomplejante en DBQ

El citrato de sodio, es una molécula compuesta por un ion citrato (L^{3-}) y tres iones sodio ($3Na^+$), tal y como se muestra en la figura 12. Se sabe que es capaz de disociar uno, dos o los tres iones sodio en soluciones a pH de 3.14, 4.76 y 6.40 respectivamente [41].

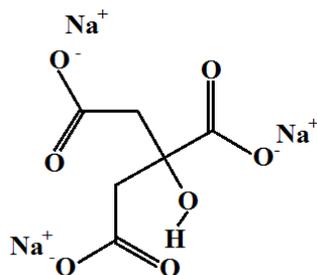


Figura 12 Molécula de citrato de sodio. Imagen original de [42].

El anión citrato presenta tres sitios con carga neta negativa, los cuales pueden ser aprovechados para la formación de complejos con cationes divalentes, por ejemplo el Pb^{2+} . Por lo que, en [43] se reportó el estudio de los complejos plomo-citrato a pH ácido y alcalino, en el cual a pH mayor que 9.5 se describió la formación de un complejo del tipo $[PbL_2]^{2-}$, donde L = anión citrato. Por otro lado, en [44] y [45] se informó acerca del uso del complejo citrato plomo a pH 12.5 como agente para el mejoramiento de la resolución en microscopía electrónica durante el análisis de material biológico. Así mismo, en [46] y [47] se reportó el uso del complejo plomo citrato en el tratamiento de envenenamiento por plomo y en la remediación de suelos contaminados, respectivamente. Finalmente, el uso del citrato trisódico como agente acomplejante en DBQ se reportó en [48], [49] y [50] para el depósito de sulfuro de estaño, zinc y cadmio, respectivamente.

3 JUSTIFICACIÓN

Actualmente el estudio de materiales para la aplicación solar fotovoltaica como absorbedores en celdas de película delgada está enfocado a elementos como el In, Ga, Te y su combinación con Se y As, entre otros. Estos elementos tienen la característica de ofrecer buenos rendimientos pero su disponibilidad en el planeta es limitada, a unos cuantos años. Es por ello que se ha elegido retomar materiales que ya han sido previamente estudiados y que resultan más abundantes en la naturaleza. Para el caso de las celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos y electrolito sulfurado donde los contra electrodos son desarrollados a base de Pt, el cual tiene la característica de ser costoso, presentar degradación y disminución en la capacidad catalítica. De manera que, a fin de contribuir en el desarrollo de estructuras de celdas solares de película delgada de bajo costo y contra electrodos estables, con buena actividad catalítica y de bajo costo se propone el uso de PbS sintetizado a bajas temperaturas. Con la intención de realizar el depósito de películas, que puedan ser escaladas a grandes áreas, a bajos consumos de energía se eligió la técnica DBQ. Esta técnica ha sido comúnmente empleada usando sales de amonio como agente acomplejante. Desafortunadamente este es un compuesto tóxico y volátil, que potencializa la peligrosidad del proceso en el depósito de grandes volúmenes. Los agentes acomplejantes juegan un papel importante en el proceso de DBQ ya que evitan la rápida liberación de los iones metálicos involucrados y por lo tanto la rápida precipitación del compuesto a depositar. De tal manera que un buen acomplejante debe favorecer el depósito gradual del compuesto sobre el sustrato y crecimiento homogéneo de las películas. Con el propósito de evitar el uso de sales de amonio, se hace conveniente su sustitución por otros agentes acomplejantes. En esta tesis se utilizó glicina, que ha sido previamente estudiada en el grupo de investigación y desarrollo de materiales fotovoltaicos Cinvestav Saltillo y se propuso el uso de citrato de sodio en sustitución de glicina, como agentes acomplejantes. El proceso DBQ con frecuencia produce películas con alta porosidad, esta característica es apropiada cuando el material va a ser usado como contraelectrodo en una celda solar sensibilizada, pero no para una celda de estado sólido. Sin embargo, para este último caso es posible modificar los mecanismos de crecimiento (mediante la variación de tiempo de depósito, concentración de agente acomplejante, temperatura del baño y pH de la solución de reacción) a fin de favorecer un depósito homogéneo y de baja porosidad, el cual será favorable para mejorar las características de una celda de PbS de estado sólido.

4 HIPÓTESIS

Las películas de PbS preparadas por el método de depósito por baño químico que emplea glicina y citrato trisódico como agentes acomplejantes, presentan efecto fotovoltaico cuando son utilizadas como absorbedores en celdas solares de película delgada y actividad catalítica similar al Pt cuando se usan como contra electrodos en la reducción de electrolitos sulfurados de celdas solares sensibilizadas.

5 OBJETIVOS

5.1 GENERAL

Obtener películas de PbS por la técnica DBQ a bajas temperaturas utilizando glicina y citrato de sodio como agentes acomplejantes y evaluar su desempeño en celdas fotovoltaicas de película delgada tipo OTC/_n-CdS/_p-PbS y como contra electrodos para celdas solares sensibilizadas.

5.2 PARTICULARES

- Optimizar el tiempo de depósito, mejorar la adherencia y reducir la porosidad en las películas de PbS semiconductoras obtenidas por la técnica DBQ en el grupo de investigación de MFCS.
- Sustituir glicina por citrato de sodio y optimizar los parámetros de depósito a fin de obtener películas de PbS con nula porosidad a tiempos reducidos.
- Estudiar los efectos de los tratamientos térmicos de películas de PbS sobre la estructura, morfología, composición elemental y propiedades ópticas y eléctricas resultantes.
- Ensamblar y evaluar el desempeño de celdas solares de película delgada construidas con los absorbedores de PbS resultantes y CdS como ventana óptica.
- Fabricar contra electrodos de PbS y evaluar su desempeño en una configuración de celda del tipo TiO₂/CdS/Electrolito/PbS.

6 METODOLOGÍA

6.1 Preparación de los sustratos para el depósito de PbS

El depósito de películas por la técnica DBQ se realizó sobre sustratos de vidrio sodo-cálcico, óxido conductor transparente (OTC) y capa buffer (CdS). Por su bajo costo, los primeros depósitos de PbS fueron realizados sobre vidrio sodo-cálcico, hasta la obtención de resultados satisfactorios y la caracterización de las películas. Después, para el ensamble de las celdas y la fabricación de contraelectrodos, las películas de PbS fueron depositadas sobre sustratos de CdS y OTC, respectivamente.

Por lo que, a fin de permitir que el depósito fuera uniforme y que las películas de PbS estuvieran libres de impurezas, la superficie de los sustratos se limpiaron llevando a cabo el siguiente proceso:

- Lavado con etanol en baño ultrasónico durante 10 minutos. Para el caso de los sustratos de vidrio sodo-cálcico y (OTC).
- Enjuague de los sustratos con agua desionizada y secado con aire.
- Lavado con ácido clorhídrico solución 1:10 en baño ultrasónico durante 10 min. Para el caso del vidrio sodo-cálcico.
- Lavado con agua desionizada en baño ultrasónico durante 10 min. Para el caso del OTC y CdS.
- Enjuague de los sustratos con agua desionizada y secado con aire.

6.2 Preparación de películas de PbS

Para la obtención de las películas de PbS en todas sus variantes (formulaciones 1, 2 y 3), la solución de reacción se preparó de acuerdo a lo siguiente: En un vaso de precipitados de 80 mL se pusieron 50 mL de agua desionizada, el $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ y el agente acomplejante. En seguida se agregó KOH hasta ajustar el pH requerido, y posteriormente se agregó la tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$). La solución de reacción fue agitada por 30 segundos. Los sustratos fueron sumergidos verticalmente en el vaso de precipitados con la solución precursora y se mantuvo dentro de las condiciones de depósito (tiempo y temperatura) requeridos en las formulaciones 1, 2 y 3 que a continuación se presentan.

Para la obtención de películas de PbS con glicina como agente acomplejante, se partió de la formulación 1 desarrollada en el grupo de investigación y desarrollo de materiales fotovoltaicos Cinvestav Saltillo (propuesta en la tabla 3), mediante la cual se obtuvo la muestra etiquetada con el nombre G3. Esta formulación requirió de tres horas, una temperatura en el baño de 40 °C y un pH inicial en la solución de reacción de 10, para el depósito de la película.

Tabla 3 Formulación 1, parámetros de partida para el depósito de PbS con glicina como agente acomplejante.

CONDICIONES DE PARTIDA	M	Vol (ml)
Fuente de iones metálicos (Acetato de Plomo, 99%)	0.5	5
Fuente de iones azufre (Tiourea, 99%)	2	6
Fuente acomplejante (Glicina, 99.8%)	1	4
Fuente de iones hidroxilo (Hidróxido de potasio, 99%)	0.5	13.5
Agua desionizada	-----	50

Por otro lado, para mejorar la adherencia, reducir la presencia de poros y el tiempo de depósito requerido en la obtención de la muestra G3, se desarrolló la formulación 2 descrita en la tabla 4, mediante la cual se obtuvo la muestra etiquetada como G045. Para la obtención de ésta muestra se utilizó una temperatura en el baño de 60 °C, un pH inicial en la solución de reacción de 9.5 y un tiempo de depósito de 45 minutos.

Tabla 4 Formulación 2 optimizada con glicina como agente acomplejante.

OPTIMIZACIÓN DE GLICINA	M	Vol (ml)
Fuente de iones metálicos (Acetato de Plomo, 99%)	0.5	5
Fuente de iones azufre (Tiourea, 99%)	2	6
Fuente acomplejante (Glicina, 99.8%)	2.5	4
Fuente de iones hidroxilo (Hidróxido de potasio, 99%)	0.5	15
Agua desionizada	-----	50

Así mismo, con la intención de utilizar citrato de sodio como agente acomplejante en sustitución de glicina para el depósito de PbS, se desarrolló la formulación 3, la cual se muestra en la tabla 5. Esta formulación permitió la obtención de las muestras C30 y C45, a tiempos de depósito de 30 y 45 minutos, respectivamente. Para la obtención de estas muestras se requirió de un pH inicial en la solución de reacción de 12.5 y una temperatura del baño de 40 °C.

Tabla 5 Formulación 3 utilizada para el depósito de PbS utilizando citrato de sodio como agente acomplejante.

CONDICIONES DE PARTIDA	M	Vol (ml)
Fuente de iones metálicos (Acetato de Plomo, 99%)	0.5	5
Fuente de iones azufre (Tiourea, 99%)	2	6
Fuente acomplejante (Citrato de Sodio, 99%)	1	4
Fuente de iones hidroxilo (Hidróxido de potasio, 99%)	0.5	20
Agua desionizada	-----	50

6.3 Preparación del CdS para el ensamble de celda de película delgada

El depósito de CdS se hizo de acuerdo a la formulación 4, descrita en la tabla 6 [50] y con el procedimiento descrito en la sección anterior, la única diferencia que las películas fueron preparadas directamente sobre óxido de estaño dopado con flúor (FTO por sus siglas en inglés Fluoride doped Tin Oxide) de dimensiones 25 mm x 55 mm x 2.2mm. Se produjeron películas de CdS con espesores de 100 a 180 nm durante tiempos de depósito de 1 a 2 h a una temperatura de 80 °C.

Tabla 6 Formulación 4 para el depósito de CdS utilizado en el ensamble de celda[50].

Formulación para CdS	M	Vol (ml)
Fuente de iones metálicos (Nitrato de Cadmio, 98%)	0.1	17.5
Fuente de iones azufre (Tiourea, 99%)	1	3.5
Fuente acomplejante (Citrato de sodio, 99%)	1	10.5
Fuente de iones hidroxilo (Hidróxido de amonio, 30%)	Concentrado	1.4
Agua desionizada	-----	37.1

6.4 Ensamble de las celdas de película delgada

El ensamblaje de las celdas se realizó de acuerdo al orden que se muestra en el diagrama de la figura 13, cuya descripción se presenta a continuación:

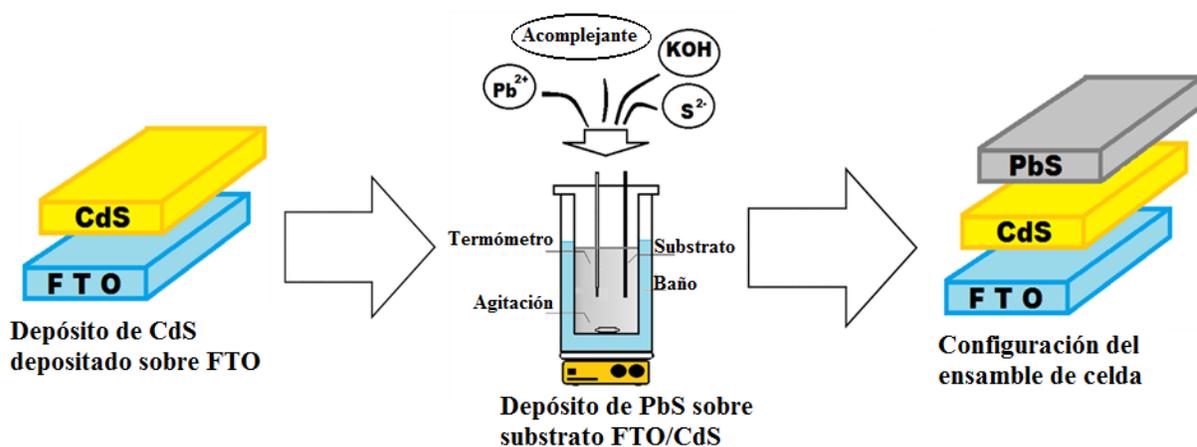


Figura 13 Diagrama que describe la fabricación de la celda de película delgada. Configuración: C/PbS/CdS/FTO.

1. Por la técnica DBQ y siguiendo lo descrito en la sección 6.3, se depositó una capa buffer de CdS sobre un sustrato de óxido transparente conductor.
2. Después mediante la técnica DBQ se depositó sobre la capa buffer la película absorbidora (PbS). Las muestras utilizadas para el ensamblaje fueron las etiquetadas con los nombres C45 y G045.

Finalmente sobre el absorbedor se depositó pintura de grafito como contacto trasero. El ensamblaje final fue como se representa en la figura 14.



Figura 14 Diagrama que representa la configuración de celda solar PbS/CdS.

6.5 Fabricación de contraelectrodos

Para la fabricación de los contraelectrodos se utilizó la técnica DBQ, en la cual se depositó PbS sobre FTO limpio. Por su porosidad y sinuosa morfología superficial, las formulaciones

utilizadas para la fabricación de contraelectrodos fueron las correspondientes a las muestras etiquetadas con los nombres C30, G3; y etiquetados como C30Ce y G3Ce respectivamente.

6.6 Técnicas de caracterización de las películas de PbS

6.6.1 Difracción de rayos X (DRX)

Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance, que utiliza una radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.54056 \AA), operado a 30 kV, 20 mA y una velocidad de barrido de $0.02^\circ/\text{s}$. Así mismo el tamaño promedio de cristalito D se estimó empleando la ecuación de Scherrer:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos(\theta) \quad (1),$$

donde, λ es la longitud de onda (radiación $\text{Cu} = 1.54056 \text{ \AA}$), β es el ancho medio de la reflexión principal (FWHM, por sus siglas en inglés, full width at half maximum) en radianes y θ es el ángulo de difracción.

Así mismo, para determinar los valores de los parámetros de red y distancia interplanar, se utilizó la ley de Bragg en su forma general (2) y la correspondiente para una celda cúbica (3) [13].

$$d = \lambda / 2 \sin(\theta) \quad (2),$$

$$a = d^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3),$$

donde:

a : corresponde al parámetro de red de la celda unitaria en la red cristalina, el cual para una red cúbica es: $a = b = c$.

d : es la distancia interplanar en una red cristalina.

θ : corresponde al ángulo que existe entre el rayo incidente y el plano atómico.

$(h k l)$: son los índices de Miller.

6.6.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectrómetro de energía dispersiva (EDS) acoplado a MEB

Por otro lado, para la obtención de micrografías correspondientes a la morfología superficial de las películas, se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) Philips modelo XL30SEM, el cual utiliza un haz de electrones para el estudio de superficies. Así mismo, el

análisis de la composición atómica porcentual fue utilizando el detector EDS acoplado a MEB, que permitió realizar análisis semicuantitativos de la distribución de elementos en la superficie de las películas.

6.6.3 Perfilometría

Este tipo de dispositivos, cuentan con una punta móvil, la cual se pone en contacto con la superficie de la muestra. Para la medición, la punta se conecta a un dispositivo de medición el cual registra los cambios verticales que sufre cuando esta se mueve a través de la superficie de la muestra; mediante el registro de los cambios verticales durante su recorrido fue posible determinar el espesor de las muestras. El perfilómetro utilizado fue de la marca Abrox Technology modelo XP-200.

6.6.4 Espectroscopía UV-VIS-NIR

A fin de identificar las propiedades ópticas de las películas tales como porcentaje de transmitancia y reflectancia especular en función de la longitud de onda, se utilizó la fuente de luz DH-2000BAL acoplado al espectrómetro USB4000 que trabaja en el rango de longitud de onda de 220 a 1100 nm y una referencia estándar de aluminio utilizada para la calibración del equipo durante la medición de la reflectancia, todos ellos de la marca Ocean Optics. La configuración para las mediciones de transmisión y reflexión óptica, se muestran en la figura 15(a) y 15(b) respectivamente.

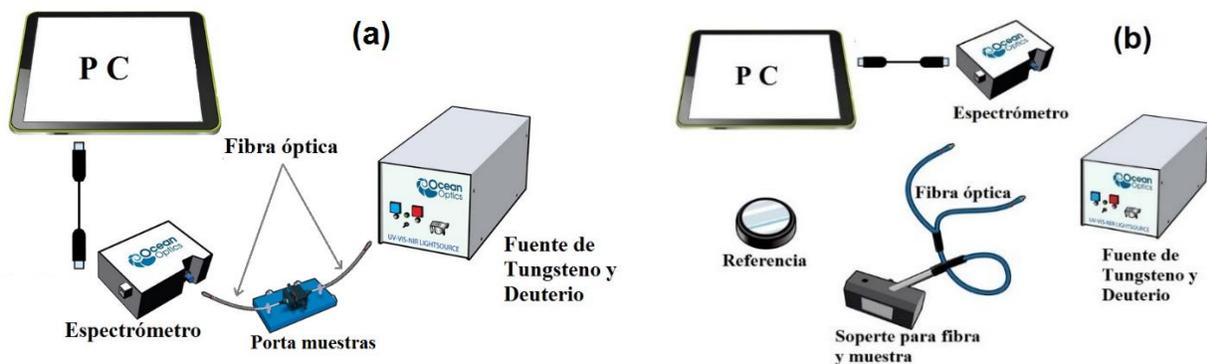


Figura 15 Configuraciones del equipo a emplear para la medición del porcentaje de **a)** transmitancia y **b)** reflectancia óptica.

Por otro lado, para el cálculo del coeficiente de absorción de las películas de PbS se usó un modelo Lambert-Beer (ver Anexo I) que considera la naturaleza reflectiva del PbS que da como resultado la expresión:

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

donde:

T : Porcentaje de transmisión,

R : Porcentaje de reflexión y

d : Espesor de la película.

Por otro lado, para el cálculo de la energía de banda prohibida (E_g), se utilizó el método gráfico de Tauc [51]. El cual considera las curvas del coeficiente de absorción α en función de la energía del fotón $h\nu$, para después obtener el valor de E_g mediante la extrapolación de esta curva a un valor de $h\nu$ igual a E_g , ver la figura 17. Adicionalmente, también fue posible encontrar el coeficiente de absorción de la película. Para ello, fue necesario identificar el valor máximo de α correspondiente al valor de E_g calculado, tal y como se muestra en la figura 17.

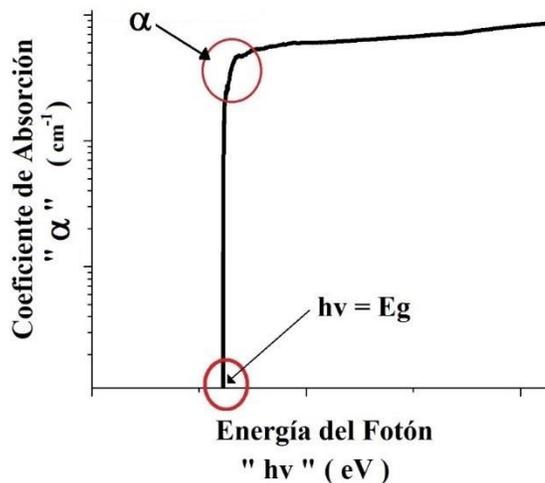


Figura 16 Esquema del método gráfico Tauc para la identificación de la energía de banda prohibida E_g y el coeficiente de absorción α de las películas de PbS.

6.6.5 Determinación de la fotorespuesta, conductividad, recombinación de cargas y portadores

Para la determinación de la fotorespuesta, conductividad e identificación cualitativa de la recombinación de cargas y portadores, se utilizó el método de dos puntas conectado a la fuente de voltaje Keithley 2400 controlada por computadora y unida a una fuente de luz de halógeno-

tungsteno de 1000 Wcm^{-2} . Para esta prueba la preparación de las muestras consistió en colocar dos contactos, compuestos de pintura de plata y alambre de cobre, sobre la película de tal manera que entre los contactos se formara un rectángulo de dimensiones $0.5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, tal y como se muestra en la figura 18 (c).

Un esquema que representa la forma en la que se llevó a cabo esta prueba, se muestra en la figura 18 (b). La prueba se realizó bajo iluminación pulsada, a cada pulso se le dio una duración de 30 segundos. Como resultado se obtuvo un gráfico que describió el cambio de la conductividad del semiconductor en función del tiempo e iluminación, tal y como se muestra en la figura 18 (a).

Con base en la figura 18 (a), la conductividad medida bajo oscuridad en el tiempo t_0 se etiquetó como $\sigma_{\text{oscuridad}}$. La máxima conductividad medida bajo iluminación en el tiempo t_1 , fue etiquetada como σ_{luz} . La diferencia que existe entre σ_{luz} y $\sigma_{\text{oscuridad}}$, corresponde a la fotorespuesta en el material y difiere según las propiedades del mismo. Es por ello que para la comparación de la fotorespuesta entre materiales se utilizó la ecuación (5), la cual normaliza los valores y permite su comparación.

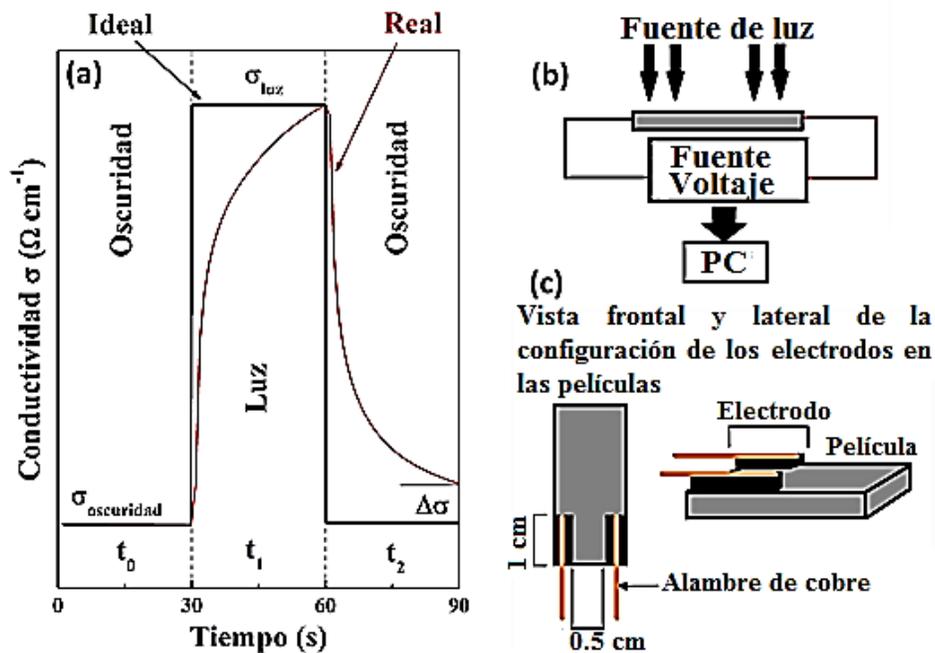


Figura 17 a) Gráfico que se obtiene durante la caracterización eléctrica y su comparación con el caso ideal y cuando existe recombinación de portadores de carga. Diagrama representativos **b)** de la prueba del método de dos puntas con fuente de voltaje y luz para la caracterización eléctrica y **c)** configuración deseada para la instalación de contactos sobre las películas a caracterizar.

$$PHR = \frac{(\sigma_{luz} - \sigma_{oscuridad})}{\sigma_{oscuridad}} \quad (5),$$

donde PHR corresponde a la fotorespuesta normalizada.

Si el material es sometido una vez más bajo oscuridad durante un periodo de tiempo t_2 , tal y como se muestra en la figura 18 (a), la conductividad medida (en el caso ideal) deberá ser similar a los valores obtenidos en oscuridad durante t_0 . Pero si la corriente medida es mayor a la inicial, es decir existe un $\Delta\sigma$ mayor que cero, significa que el material presenta recombinación de carga y portadores. Esto puede ser debido al secuestro de las mismas por enlaces incompletos o ciertos estados de oxidación e impurezas presentes en el material.

Por otro lado, para identificar el tipo de conductividad que presentó el material, es decir si es un semiconductor tipo p o n, se utilizó el método de la punta caliente. Este método consiste en calentar la punta positiva de un multímetro previamente configurado en la opción de medida en voltaje en corriente continua (VCC) o corriente directa (VCD) y colocarlas muy cerca sobre la película. Si la lectura del multímetro resulta positiva, el material es un semiconductor tipo n, pero si la lectura resulta negativa, el material es un semiconductor tipo p, ver figura 19.

El método de punta caliente se basa en el efecto termoeléctrico, el cual a partir de una diferencia de potencial (Voltaje) generada por un gradiente de temperatura excita las cargas o portadores de cargas del material. Ocasionando que se trasladen desde la región donde se tiene la punta caliente al lado frío, ver figura 19. Como consecuencia se tendrá una polarización directa cuando sea un material semiconductor tipo n y una inversa cuando sea tipo p.

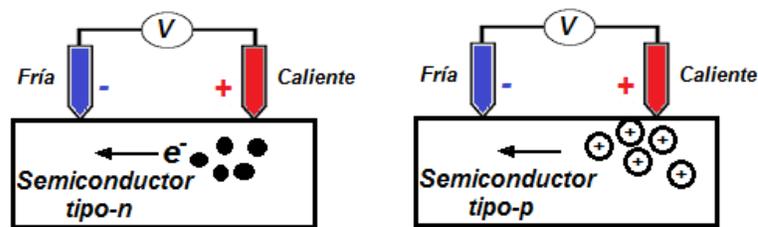


Figura 18 Diagramas que describen el principio del método de punta caliente para la identificación del tipo de conductividad en semiconductores.

6.6.6 Determinación de las curvas I-V

La curva de corriente (I) en función del voltaje (V) para cualquier dispositivo fotovoltaico bajo oscuridad, es el equivalente a la curva I-V de un diodo. Por otro lado la curva I-V bajo

iluminación corresponde a la curva del diodo a la cual se le superpone la corriente generada por el dispositivo fotovoltaico, tal y como se muestra en la figura 16. La curva I-V fue obtenida con la fuente de voltaje Keithley 2400 controlada por computadora y unida a una fuente de luz de halógeno-tungsteno de 1000 Wcm^{-2} , tal y como se muestra en el esquema de la figura 21.

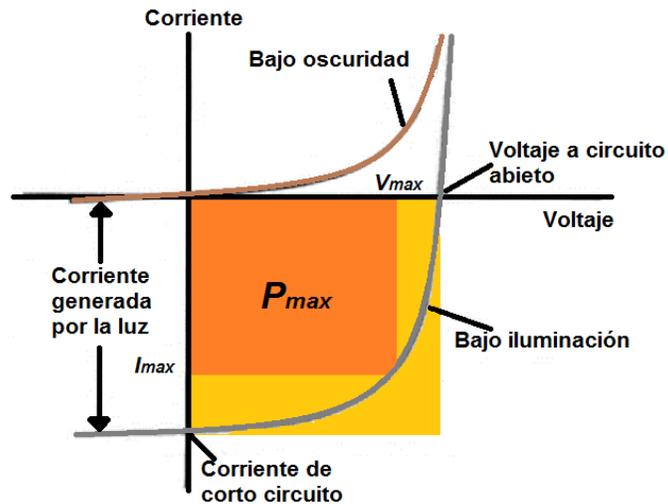


Figura 19 Curva I-V para una celda fotovoltaica bajo oscuridad e iluminación.

Por otro lado, la curva I-V bajo oscuridad permite identificar si la unión de los semiconductores (tipo-p y tipo-n) fue buena, es decir si existe difusión de un material hacia el otro. Esto se identifica cuando la curva no se asemeja a la forma tal y como se expone en la figura 20. Así mismo, la curva I-V bajo iluminación permite obtener información sobre las características eléctricas de la celda como voltaje a circuito abierto (V_{oc}), corriente de corto circuito (I_{sc}), potencia máxima a entregar (P_{max}), y sus valores de corriente (I_{max}) y voltaje (V_{max}) asociados, factor de llenado (FF , por sus siglas en inglés, Fill Factor), y eficiencia de conversión (η), las cuales se describe a continuación.

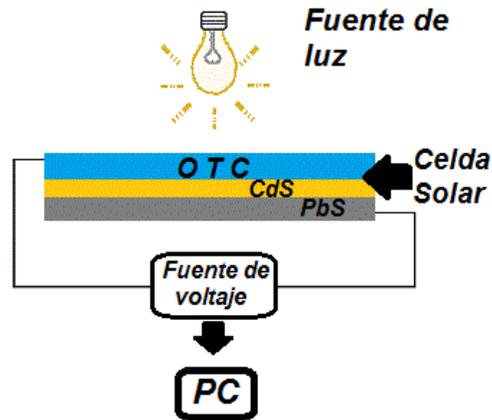


Figura 20 Diagrama que describe la configuración del equipo, celda y fuente de luz, para la obtención de las curvas I-V de las celdas solares.

El V_{oc} es la medida del voltaje máximo a ser entregado por la celda fotovoltaica a corriente cero y es un indicador de la recombinación de portadores de carga, ya que a mayor valor de V_{oc} menor recombinación. Adicionalmente, I_{sc} es la medida de la corriente que pasa a través de la celda a un voltaje cero entre las terminales de la celda. Por lo que I_{sc} es entonces la máxima corriente que puede ser generada por el dispositivo fotovoltaico y su medida es un indicador de la cantidad de fotones que fueron absorbidos y generaron una corriente eléctrica. Así mismo, los valores de I_{sc} dependerán del área de la celda y la cantidad de fotones incidentes, esto es, a mayor área mayor posibilidad de absorber fotones y la lectura de I_{sc} será mayor. Una forma práctica y convencional para expresar los valores de I_{sc} , es en términos de la densidad de corriente (J_{sc}). Por otro lado, cuanto mayor sea la cantidad de fotones incidentes en el dispositivo fotovoltaico, mayor será la cantidad de portadores y cargas generadas, por lo que la magnitud de J_{sc} será mayor. Para evitar ello se utilizará una fuente estándar de iluminación de 1000 Wm^2 . Otros factores que influyen en la lectura de corriente son, propiedades ópticas y eléctricas del material, es decir, para el caso de las ópticas, a mayor capacidad para absorber fotones mejor desempeño tendrá en la generación de cargas. Así mismo, las propiedades eléctricas consisten en pérdidas de portadores y cargas por recombinación, esto es, a menor recombinación de portadores y cargas, mayor corriente se tendrá en el dispositivo.

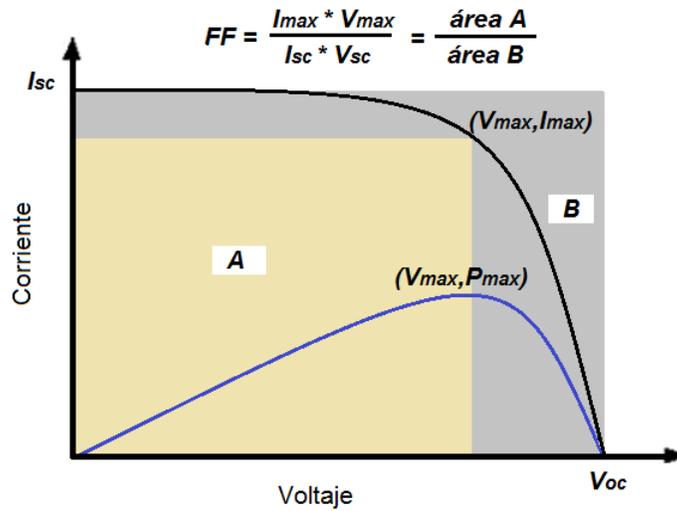


Figura 21 Gráfica que muestra la corriente I_{sc} (línea negra) y potencia máxima P_{max} (línea azul) entregadas por una celda en función del voltaje.

Adicionalmente, P_{max} se define como el producto de la corriente máxima y voltaje máximo ($I_{max} * V_{max}$). Se interpreta como el punto en la curva I-V al cual están asociados el máximo valor de corriente y voltaje, ver figura 18. Por otro lado, el FF es un parámetro que determina el porcentaje de potencia máxima obtenida de una celda solar a una radiación dada. Este resulta de la relación de P_{max} y el producto de I_{sc} por V_{oc} , tal y como se describe a continuación,

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} * V_{oc}} \quad (6).$$

En la figura 22, se aprecia que el valor de FF se representa como la relación de áreas de los rectángulos formados por P_{max} y $I_{sc} * V_{oc}$. Así mismo, el máximo valor teórico de FF capaz de ser alcanzado por la celda, sin considerar las pérdidas por resistencia parásita, corresponde a la derivada de la potencia máxima entregada respecto al voltaje e igual a cero ($FF = \frac{\partial(IV)}{\partial V} = 0$), línea azul de la figura 22, y su aproximación más exacta puede obtenerse con la expresión [52]:

$$FF_0 = \frac{V_{oc} - \ln(V_{oc} + 0.72)}{V_{oc} + 1} \quad (7).$$

Finalmente, η es un parámetro que determina el porcentaje de fotones incidentes transformados en corriente eléctrica, resulta de la relación de P_{max} y la potencia de la radiación solar que incide en ella (P_{luz}), tal y como se describe a continuación,

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{luz}} * 100\% \quad (8).$$

Considerando la formula (6), la expresión (8) se puede reescribir como:

$$\eta = \frac{I_{sc} * V_{oc} * FF}{P_{luz}} * 100\% \quad (9).$$

Por otro lado, las celdas experimentan una reducción de η a causa de la resistencia parásita, la cual se discute a continuación.

6.6.6.1 Resistencia en serie y paralelo

Generalmente, las celdas solares presentan efectos de resistencias parásitas, dichos efectos reducen la eficiencia de conversión por medio de la disipación de la potencia generada en estas resistencias. La resistencia parásita más común en una celda solar son resistencia en serie (R_s) y paralelo (R_{sh}), las cuales, en el circuito equivalente de una celda solar se representan tal y como se muestra en la figura 23.

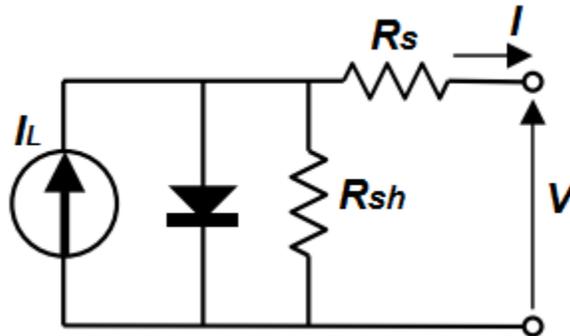


Figura 22 Circuito equivalente de una celda solar y resistencias parásitas. I_L corresponde a la corriente generada por la incidencia de fotones.

La mayor contribución a la resistencia R_s se da por lo siguiente, la resistencia del material semiconductor, por la resistencia de los contactos de celda y la resistencia en interfaz entre contacto-semiconductor. Los efectos del incremento en la magnitud de R_s en la curva I-V se muestran en la figura 24. En la cual se observa que a medida que incrementa la magnitud de R_s , el desempeño de la celda comienza a ser menos eficiente a consecuencia de una disminución en el valor de I_{max} y V_{max} , siendo más notables para V_{max} , por lo que P_{max} y FF se ven disminuidos. Así mismo, se observa que para valores muy grandes de R_s también se ve disminuida la magnitud de I_{sc} .

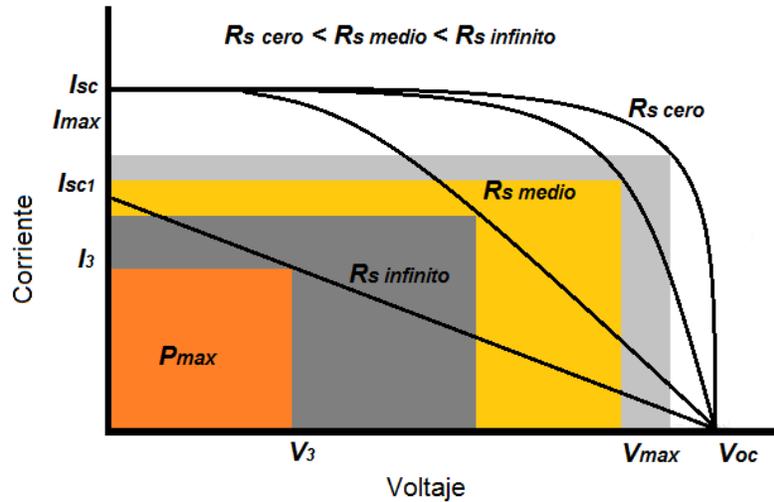


Figura 23 Efecto de R_s en FF , y I_{sc} para valores de R_s muy grandes.

Por otra parte, la resistencia R_{sh} es debida principalmente por la unión p-n de los semiconductores y se ve disminuida por impurezas presentes en la unión y/o por la difusión de un material semiconductor a través del otro. Una unión p-n ideal permite alcanzar valores de R_{sh} muy grandes, por otro lado, si en la unión de los semiconductores hay impurezas y difusión de material a través de las capas, la magnitud de la resistencia R_{sh} será demasiado pequeña o cero. Así mismo, efectos de la magnitud de R_{sh} en la curva I-V se muestran en la figura 25. En la cual se observa que a medida que disminuye la magnitud de R_{sh} , el desempeño de la celda comienza a ser menos eficiente a causa de una disminución en el valor de I_{max} y V_{max} , siendo más notables para I_{max} , por lo que P_{max} y FF se ven disminuidos. Así mismo, se observa que a medida que disminuye R_{sh} también se ve disminuida la magnitud del V_{oc} .

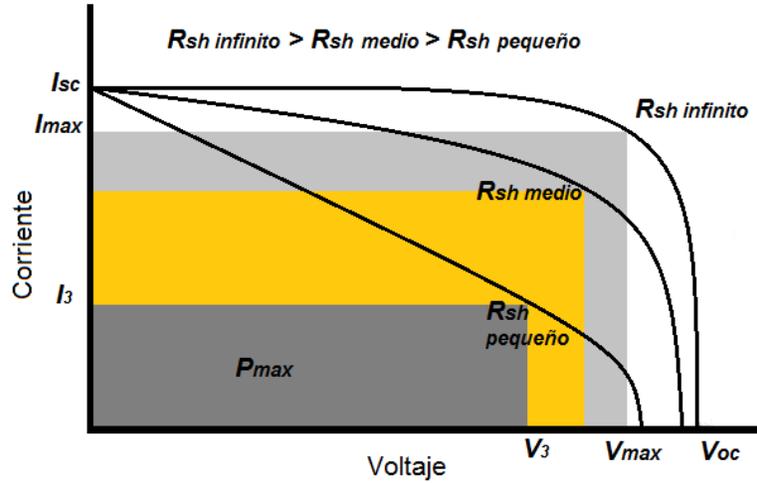


Figura 24 Efecto de R_{sh} en FF y el V_{oc} .

Por lo que, una aproximación teórica a los valores máximos que puede alcanzar el FF considerando los efectos de R_s y R_{sh} puede determinarse con las siguientes expresiones [52], respectivamente:

$$FF_{RS} = FF_0(1 - r_s) \quad (10),$$

$$FF = FF_{RS} \left(1 - \frac{V_{oc} + 0.7 FF_{RS}}{V_{oc}} r_{sh} \right) \quad (11),$$

donde: $r_s = \frac{R_s}{(I_{sc}/V_{oc})}$ y $r_{sh} = \frac{R_{sh}}{(I_{sc}/V_{oc})}$.

Finalmente, retomando la expresión (9) que define a η , se aprecia que los cambios en la magnitudes del FF a consecuencia de las pérdidas por resistencias parásitas, impactan directamente en los valores que pueda alcanzar η .

6.6.7 Técnica de voltamperometría

Los contraelectrodos fueron evaluados en una celda electroquímica, la cual consistió en un fotoánodo de TiO_2/CdS , electrolito mono sulfurado, contraelectrodo (PbS o Pt) y Ag/AgCl como electrodo de referencia. Por sus características, formulaciones de PbS correspondientes a las muestras G3 y C30, fueron utilizadas para la fabricación de contraelectrodos, las cuales se etiquetaron como G3Ce y C30Ce, respectivamente. Así mismo, para comparar el desempeño de los contraelectrodos de PbS, en la configuración de la celda, el contraelectrodo fue sustituido por uno de Pt.

Tabla 7 Condiciones en las que se realizaron las voltamperometrías cíclicas.

Fotoánodo	Iluminación	Electrolito	Área de trabajo	Contraelectrodo/ Configuración
TiO ₂ /CdS	Tungsteno- Halógeno 1000 Wm ⁻²	1 M monosulfuro	1cm ²	Pt
				G3Ce
				C30Ce

Para la caracterización, se utilizó la celda electroquímica de tres electrodos conectada al potencióstato Wave Driver 20 Bipotenciostat/Galvanostat y una fuente de luz halógeno-tungsteno de 1000Wm⁻². Como resultado de la caracterización se obtuvieron voltamperometrías cíclicas (VC) bajo iluminación pulsada y constante, con una velocidad de barrido de 10mVs⁻¹, dentro de una ventana de potencial de -1.5 a 0.5 V. Con la finalidad de ver la capacidad de fotorespuesta por parte de la celda a causa de los pulsos de luz dentro de la ventana de potencial elegida, cada pulso fue de 5s en iluminación y 5s en oscuridad. Las condiciones específicas de las pruebas realizadas se detallan en la tabla 7.

Por otro lado, la VC bajo iluminación, permitió identificar el V_{oc} y J_{sc} , característicos de la celda. En este caso, para el cálculo del valor del V_{oc} fue necesario considerar el voltaje de la celda a corriente cero (V_{oc}') y la diferencia de potencial generada bajo oscuridad entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo (V_{REST}). Por lo que el V_{oc} se define como:

$$V_{oc} = V_{oc}' - V_{REST} \quad (12).$$

Mientras que para el cálculo del valor de I_{sc} y/o J_{sc} se consideró el valor de la densidad de corriente a un V_{REST} medido. A partir de los valores de J_{sc} y V_{oc} se generó una curva I-V, en la cual fue posible identificar I_{max} y V_{max} entregados por la celda. Por lo que a partir de estos datos y las ecuaciones (6), (9), se calculó el factor de llenado FF y la eficiencia de conversión η .

7 RESULTADOS Y DISCUSIONES

7.1 Películas de PbS usando glicina como agente acomplejante

A partir de las formulaciones 1 y 2 (mostradas en la sección 6.2) se obtuvieron las muestras G3 y G045 respectivamente, las cuales se muestran en la foto de la figura 26. El espesor de las películas producidas por estos procesos, fue de 300 y 408 nm, para G3 y G045 respectivamente.



Figura 25 Imágenes de las películas de PbS obtenidas con glicina como agente acomplejante; muestras G3 y G45 respectivamente.

Por su sinuosa morfología superficial, porosidad y mayor tamaño de grano, la muestra G3 se utilizó como contra electrodo en celdas sensibilizadas por puntos cuánticos y electrolito sulfurado. Por otro lado, con la intención de observar las propiedades de las películas para su posterior aplicación en celdas de película delgada, en la muestra G045 se estudió el efecto del tratamiento térmico a 200 y 300 °C con flujo de argón. Las muestras tratadas fueron etiquetadas como G045T200C y G045T300C, respectivamente. A continuación se muestran los resultados de la caracterización de todas las muestras.

7.1.1 Morfología y contenido elemental.

En la figura 27 (a) y (b) se muestran micrografías superficiales de las películas G3 y G045, respectivamente. En ellas, se observó que la superficie de la película G3 está formada por partículas cúbicas, mientras que la película G045 está formada por triaquisoctaedros, esta morfología son consistentes con las micrografías reportadas en las referencias[4],[6],[17] y [53]. De acuerdo a estos resultados, en ambos casos se apreció la ligera presencia de poros. El tamaño promedio estimado de las partículas reveló que fue mayor para la muestra G3 (526nm), respecto a la muestra G045 (389 nm). La diferencia de tamaño se atribuyó a el tiempo de depósito empleado y a una menor concentración de plomo en la solución de reacción (glicina/plomo = 2) respecto a la utilizada en G045 (glicina/plomo = 5). Esta dependencia del tiempo de depósito y la reducción de la concentración de plomo con el crecimiento de la película se reportaron en las referencias [17] y [53].

Por otro lado, en la figura 27(c) y (d) se muestran los espectros obtenidos por medio de EDS para las muestras G3 y G045, respectivamente, que confirmaron la presencia de los elementos plomo y azufre. También se apreciaron señales de elementos ajenos a la película, los cuales se atribuyen a la composición del sustrato, entre los cuales se encuentra el Si.

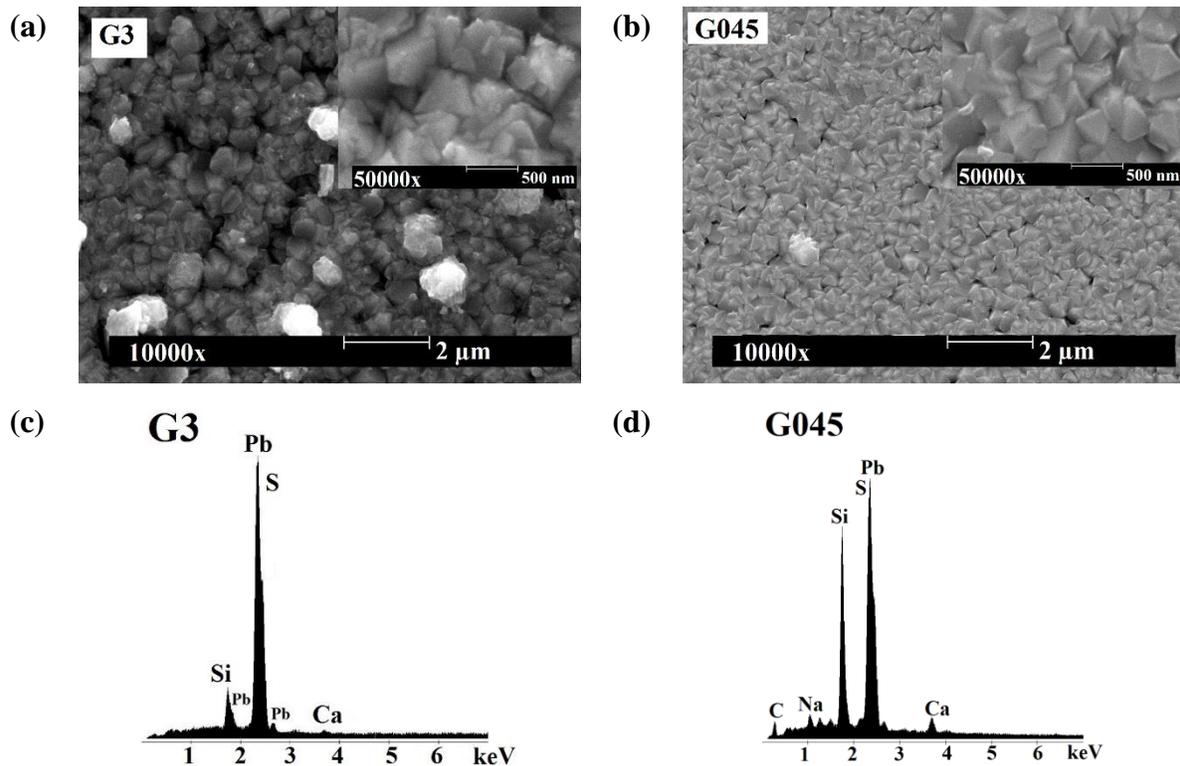


Figura 26 a), b) Micrográficas obtenidas por MEB a 50000x y 10000x; c), d) espectros obtenidos por medio de EDS acoplado a MEB; de las muestras G3 y G045, respectivamente.

Por otro lado, en la figura 28(a) y (b), se muestran las micrográficas correspondientes a las superficies de las muestras G045T200C y G045T300C. En ellas, se observó una superficie con poros compuesta por partículas parecidas a triaquisoctaedros densamente compactas. El tamaño promedio estimado de las partículas fue de 394 y 311 nm para G045T200C y G045T300C, respectivamente. Se aprecia un ligero incremento en el tamaño de partícula en la muestra G045T200C, caso contrario en la muestra G045T300C, respecto a la muestra G045. Esto es evidencia que a tratamientos de 200 °C los granos se fusionaron, mientras que a tratamientos de 300 °C hubo una separación o desprendimiento de granos debido a la energía adicional proporcionada por el calor y la posible eliminación de impurezas (óxidos).

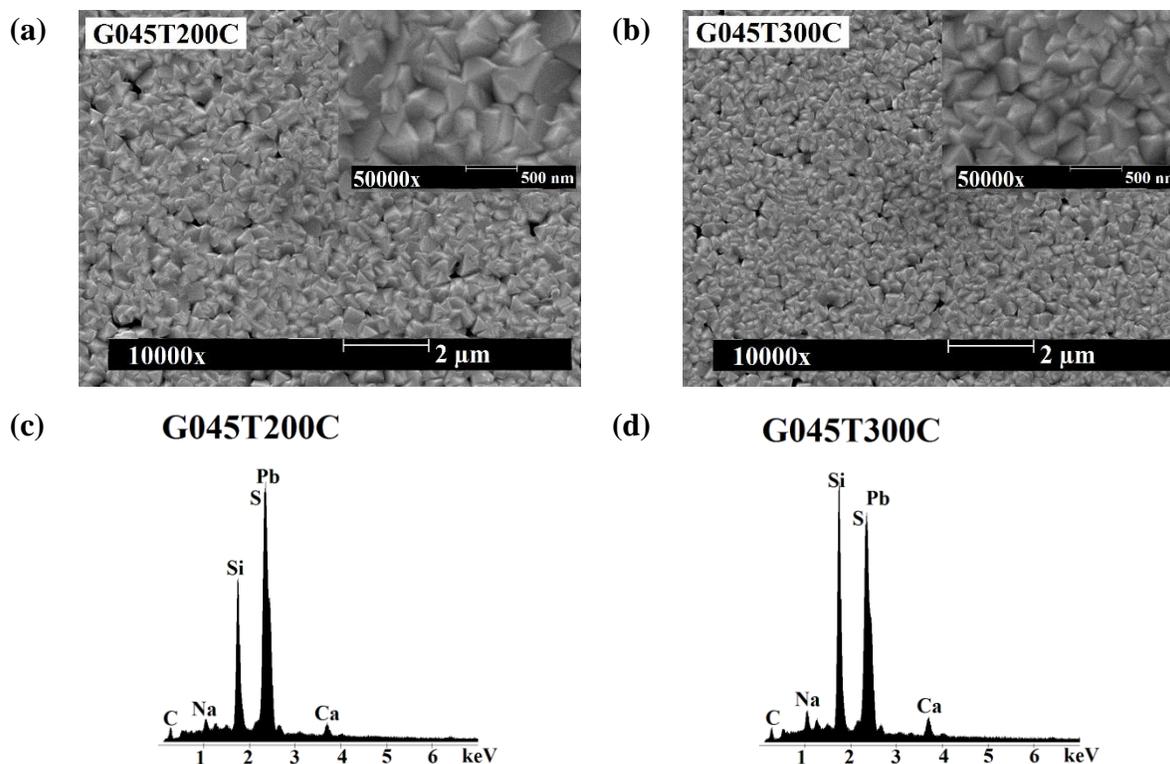


Figura 27 a), b) Micrografías obtenidas por MEB a 50000x y 10000x; c), d) espectros obtenidos por medio de EDS acoplado a MEB; de las muestras G045T200C y G045T300C, respectivamente.

Así mismo, en la figura 28(c) y (d) se muestran los espectros obtenidos por EDS para las muestras G045T200C y G045T300C, los cuales confirmaron la presencia de Pb y S. Debido a la pérdida de material en las muestras tratadas térmicamente se aprecia un cambio en el contenido elemental, como se ilustra en los datos de la tabla 8, donde la proporción Pb/S se va reduciendo con el aumento de temperatura de 1.22 a 1.13. En todos los casos se presenta una mayor concentración de plomo que de azufre. De acuerdo a este resultado aparentemente la película se vuelve más resistiva con el tratamiento térmico.

Tabla 8 Composición atómica porcentual estimada por EDS.

	At (%)		Total
	Pb	S	
G3	54.81	45.19	100
G045	55.01	44.99	100
G045T200C	54.06	45.94	100
G045T300C	53.10	46.90	100

7.1.2 Análisis estructural

La figura 25 muestra los patrones de difracción de G3, G045, G045T200C y G045T300C, los cuales revelaron buena aproximación con los datos estándar de la carta #05-0592 y la posición de sus picos de intensidad son consistentes con la estructura galena. Adicionalmente, en la figura 29 no se detectaron picos correspondientes a impurezas como PbO, aunque no necesariamente se descarten debido al proceso acuoso. En todos los casos se presentaron picos de intensidad en reflexiones correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) y (222), ubicados aproximadamente en 26, 30, 43, 51 y 53 grados (2θ), respectivamente. De los cuales, las reflexiones de los planos (111) y (200) son los más intensos. Realizando una comparación entre la muestra G3 y la G045 observamos un cambio en la orientación preferencial; específicamente, del plano (111) para la muestra G3 y al plano (200) de la muestra G045. Por otro lado, se puede observar que el tratamiento térmico de la muestra G045 produjo un cambio en la orientación preferencial al plano (111). En la tabla 9 se muestra la distancia interplanar y parámetros de red obtenidos de los patrones de difracción.

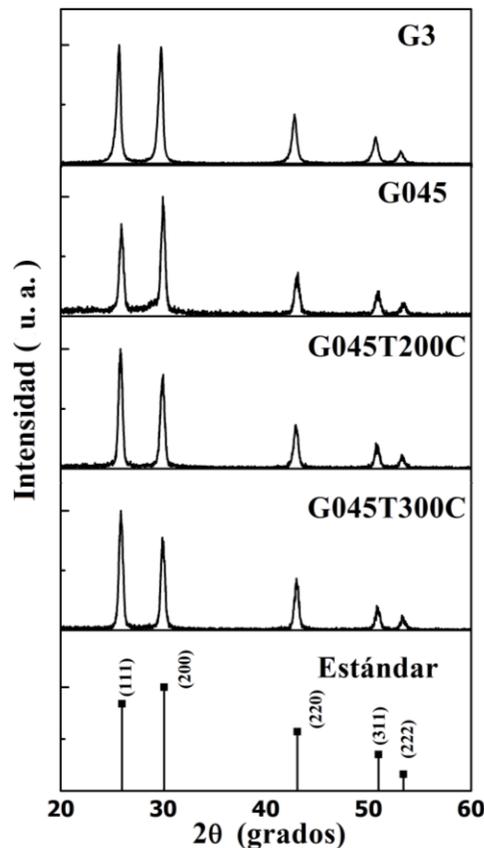


Figura28 Patrones de DRX correspondientes a las muestras de PbS G3, G045, G045T200C y G045T300C.

Un análisis de la distancia interplanar, reveló un ligero relajamiento de la red cristalina correspondiente a la muestra G045T200C, caso contrario en la muestra G045T300C, respecto a la muestra G045. El tamaño promedio de cristal calculado para cada una de las muestras se realizó considerando la reflexión correspondiente al pico más intenso, el cual fue (200) para la muestra G045 y (111) para las muestras G3, G045T200C y G045T300C. El tamaño de cristalito calculado para todas las muestras fue de aproximadamente 20 nm.

Tabla 9 Planos (*hkl*) y sus correspondientes valores 2θ , parámetros de red *a*, distancia interplanar *d* estándar y calculados; para las muestras G3, G045, G045T200C y G045T300C.

2 θ (grados)				distancia interplanar " <i>d</i> " (Å)				<i>(hkl)</i> Planos	Parámetros de red <i>a = b = c</i> (Å)					
<i>(a)</i>	<i>(b)</i>	<i>(c)</i>	<i>(d)</i>	Estándar		Calculados			Estándar (5.936 Å)					
				(Card No:05-0592)		<i>(a)</i>	<i>(b)</i>		<i>(c)</i>	<i>(d)</i>	<i>(a)</i>	<i>(b)</i>	<i>(c)</i>	<i>(d)</i>
25.750	25.890	25.820	25.860	25.963	3.429	3.457	3.439	3.448	3.442	(111)	5.987	5.956	5.972	5.962
29.780	29.950	30	29.890	30.074	2.969	2.998	2.981	2.976	2.987	(200)	5.995	5.962	5.952	5.974
42.770	43.140	42.920	42.980	43.058	2.099	2.112	2.095	2.105	2.103	(220)	5.975	5.926	5.955	5.947
50.660	51.020	50.730	50.810	50.976	1.79	1.800	1.789	1.798	1.795	(311)	5.971	5.932	5.964	5.955
53.110	53.470	53.230	53.260	53.411	1.714	1.723	1.712	1.719	1.718	(222)	5.969	5.931	5.956	5.953

*(a)*G3, *(b)* G045, *(c)* G045T200C, *(d)* G045T300C.

7.1.3 Propiedades ópticas

Los resultados de las mediciones ópticas realizadas a las películas de PbS se muestran en la figura 30 (a), en la cual se observó que la transmisión es nula en todas las muestras dentro del espectro visible y los bordes de absorción fuerte correspondieron a 750 nm, lo que indicó que los valores de las bandas de energía prohibida correspondiente a cada una de las muestras son muy aproximados. Adicionalmente, las curvas correspondientes a la reflexión óptica en la figura 30 (a), revelaron que en las muestras G3 y G045 las pérdidas por reflexión estuvieron entre el 10 y 30% en el rango del espectro visible, siendo 10% mayor para G045 debido a su naturaleza especular.

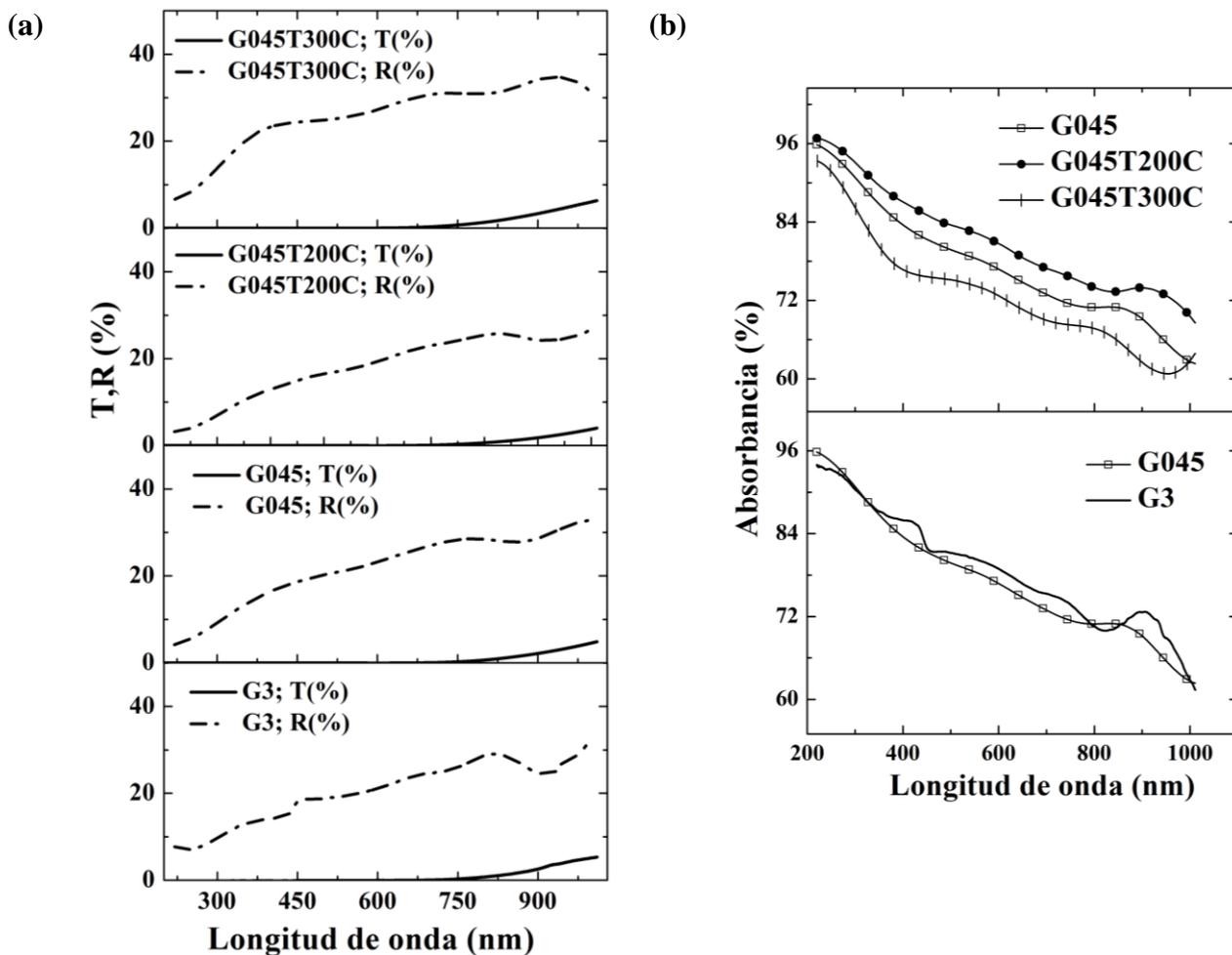


Figura 29 Gráficas que muestran a) la transmisión, reflexión y b) la suma absorbancia óptica medida para cada una de las películas.

Así mismo, se encontró que la reflexión óptica en el intervalo de 400 y 500 nm fue 10 % mayor para la muestra G045T300C, mientras que un 5 % menor para G045T200C, respecto a G045. El

aumento en la reflexión se atribuyó a que la rugosidad superficial de la película disminuyó después del tratamiento térmico a 300 °C transformándola en una superficie más especular, caso contrario cuando se dio el tratamiento a 200 °C. Por otro lado, la figura 30 (b) muestra las curvas correspondientes a la absorbancia óptica, en la cual se encontró que la absorbancia en todas las muestras va del 70 al 90 % en el espectro visible, lo que significa que las pérdidas máximas fueron del 30 %. Esto reveló el potencial de las películas para su aplicación como absorbedor en celdas solares ya que las pérdidas ópticas estuvieron por debajo del 40 %. Para el caso de la muestra G045 se observó que la absorbancia fue ligeramente menor respecto a la muestra G3, esto se atribuyó a que esta última no fue especular. Adicionalmente, el comparativo de la muestras G045T200C y G045T300C respecto a la muestra G045, reveló que la absorbancia incrementó en G045T200C a causa de una disminución en las pérdidas por reflexión, mientras que decreció en G045T300C aumento en las pérdidas por reflexión de una disminución en las pérdidas por reflexión.

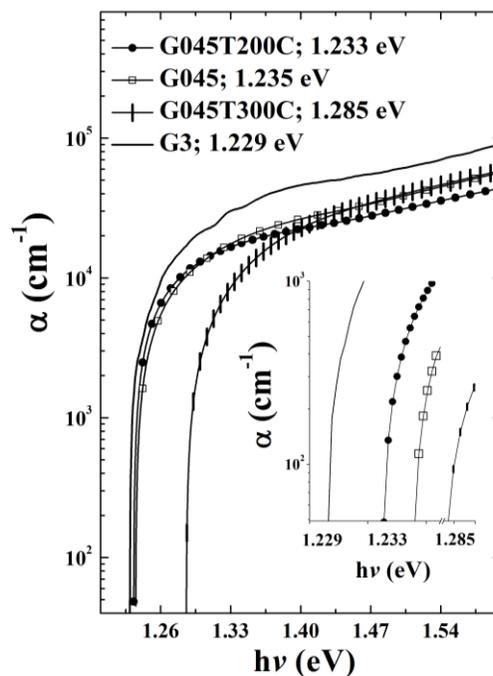


Figura 30 Energía de banda prohibida calculada para las muestras G3, G045, G045T200C y G045T300C.

Finalmente, el cálculo de la energía de banda prohibida, ver el gráfico de la figura 31, reveló valores de 1.229, 1.285, 1.235 y 1.233 eV para las muestras G3, G045, G045T200C y G045T300C, respectivamente, y un coeficiente de absorción de 10^4 cm^{-1} para todos los casos. Los cuales, tienen buena aproximación con los de un absorbedor ideal [3]. Por otro lado,

comparando la muestra G3 con la muestra G045, se observó que el valor de la energía de banda prohibida fue ligeramente mayor para G045, esto indicó que la muestra G3 presentó una capacidad mayor para absorber energía luminosa, lo que confirma el mostrado en la figura 30 (b). Comparando las muestras G045T200C y G045T300C con la muestra G045, se observó una disminución en el valor de la energía de banda prohibida en G045T200C a causa de un aumento en la absorbancia, mientras que un aumento para G045T300C ocasionado por una disminución en la absorbancia.

7.1.4 Fotorespuesta, conductividad, recombinación de cargas y portadores

El método punta caliente reveló que todas las muestras de PbS obtenidas son semiconductores del tipo p. La prueba de foto respuesta indicó que las películas son sensibles a la luz; esto significa que la resistividad en éstas disminuyó cuando incidió luz sobre ellas. En la figura 32 se muestran los resultados obtenidos después de realizar las pruebas eléctricas bajo oscuridad e iluminación para todas. Debido a que la caída de conductividad después de los 60 s no llegó a su valor inicial en el tiempo 0 s, se asume que todas presentaron recombinación de portadores de cargas, a causa de efectos en las fronteras de grano, enlaces incompletos y estados de oxidación que permitieron el atrapamiento de cargas.

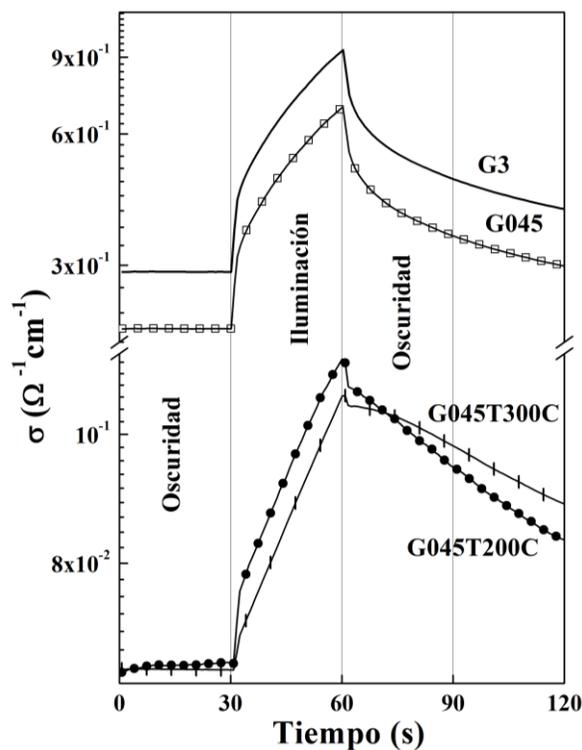


Figura 31 Curvas de foto respuesta obtenidas bajo oscuridad e iluminación para todas las muestras.

Comparando las muestras G3 y G045, se observó que la fotorespuesta fue ligeramente mayor que para G3. La conductividad medida en la muestra G045 bajo oscuridad e iluminación fue de 2×10^{-1} y $6 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, mientras que para G3 fue de 2.9×10^{-1} y $9 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, lo cual indicó que G3 presentó una mejor conductividad, esto se atribuyó a una mayor concentración de azufre (ver tabla 3), respecto a G045.

Finalmente, las muestras G045T200C y G045T300C presentaron una disminución en la foto respuesta y conductividad respecto a G045. Para el caso de la conductividad, la disminución fue de 2×10^{-1} a $6 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bajo oscuridad y de 6×10^{-1} a $1 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bajo iluminación. Esta disminución en la conductividad se atribuye a la pérdida de material durante el tratamiento térmico a causa del arrastre del gas y la alta temperatura, como se confirmó con el cambio de las relaciones Pb/S en el contenido elemental de las películas.

7.1.5 Celda solar del tipo *C/PbS/CdS/FTO*

Por la buena adherencia en el sustrato, energía de banda prohibida de 1.235 eV y buena conductividad, la muestra G045 se utilizó como absorbedor en un ensamble de celda del tipo *C/PbS/CdS/FTO*. Por otro lado, con la intención de observar los efectos en el desempeño de la celda al variar el espesor del CdS y PbS, se crearon las siguientes configuraciones de celdas, las cuales derivaron en las muestras:

Muestra uno, 1PbS/1hCdS, etiquetada como GCS1 consistió en:

- *1hCdS*: una película de CdS de 100 nm de espesor obtenida durante una hora de depósito.
- *1PbS*: una película de PbS de 405 nm de espesor obtenida durante 45 minutos de depósito.

Muestra dos, 2PbS/1hCdS, etiquetada como GCS2, consistió en:

- *1hCdS*: una película de CdS de 100 nm de espesor obtenida durante una hora de depósito.
- *2PbS*: una película de PbS de 810 nm de espesor obtenida durante un doble depósito de 45 minutos cada uno.

Muestra tres, 1PbS/2hCdS, etiquetada como GCS3, consistió en:

- *2hCdS*: una película de CdS de 180 nm de espesor obtenida durante dos horas de depósito.

- *1PbS*: una película de PbS de 405 nm de espesor obtenida durante 45 minutos de depósito.

Muestra cuatro, *2PbS/2hCdS*, etiquetada como GCS4, consistió en:

- *2hCdS*: una película de CdS de 180 nm de espesor obtenida durante dos horas de depósito.

2PbS: una película de PbS de 810 nm de espesor obtenida durante un doble depósito de 45 minutos cada uno.

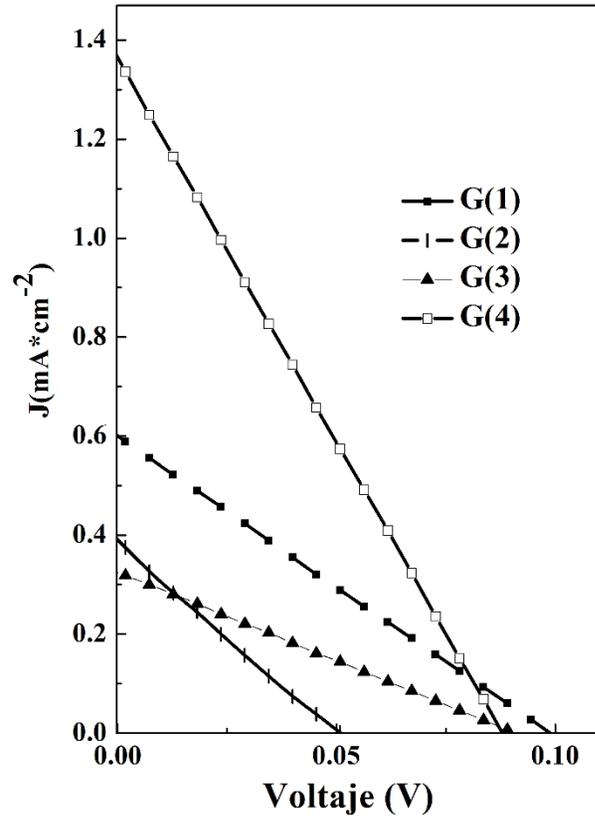
7.1.5.1 Características I-V de las celdas solares

Las curvas I-V bajo iluminación obtenidas durante la caracterización eléctrica de las muestras GCS1, GCS2, GCS3 y GCS4, se presentan en la figura 33 (a). Por otro lado, los parámetros de celda que se obtuvieron a partir de las curvas I-V bajo iluminación se muestran en la figura 33 (b), de la cual se puede decir que la muestra que presentó la eficiencia de conversión más alta alcanzó un valor de 0.03 % y corresponde a GCS4, seguida en orden descendente por las muestras GCS1, GCS3 y GCS2, respectivamente; esto revela eficiencias de conversión muy por debajo a lo reportado en [4], [6] y [17]. Así mismo, todas las muestras presentaron valores del *FF* inferiores al 30%, lo cual indica que las pérdidas por resistencia parásita en las celdas está influyendo fuertemente en los valores de P_{max} entregados por las celdas y que las celdas aun cuentan con un margen del 70 % de capacidad para incrementar el valor de P_{max} a entregar.

Por otro lado, los valores de R_{sh} y R_s de las muestras graficados en la figura 33 (b) revelaron lo siguiente, la magnitud de R_{sh} incrementó de 146 a 292 Ωcm^2 cuando el espesor de PbS o CdS lo hacía, el caso contrario ocurrió cuando ambas capas incrementaron su espesor. Este resultado indica que las muestras que presentaron una mejor heterounión fueron la GCS2 y GCS3. En las referencias [7] y [17] se reportaron valores R_{sh} mayores a los calculados (645 y $3.9 \times 10^3 \Omega\text{cm}^2$, respectivamente) en los ensambles, esto significó una mala heterounión respecto a las reportadas. Para el caso de R_s , se observaron incrementos en su magnitud desde 70 a 400 Ωcm^2 cuando se incrementó el espesor del CdS o PbS, pero no así cuando el espesor de ambos se incrementó. Por lo tanto, las muestras GCS1 y GCS4 fueron las que presentaron los valores más bajos de R_s ; estos valores resultaron inferiores a los reportados en [17] (R_s comprendido entre 500 y 250 Ωcm^2).

Finalmente, los efectos por las pérdidas de resistencia parásita se ven reflejados en las curvas correspondientes a V_{oc} y J_{sc} de la figura 33 (b). En la cual, se observó que los valores más altos de V_{oc} y J_{sc} corresponden a la muestra GCS4 (0.090 V y 1.36 mAcm⁻², respectivamente) mientras que el valor más bajo fue para la muestra GCS2 (0.06 V y 0.34 mAcm⁻²). El máximo valor correspondiente a la densidad de corriente reveló estar por encima al obtenido en una celda (con estructura CdS-PbS) fabricada por spin-coating [7].

(a)



(b)

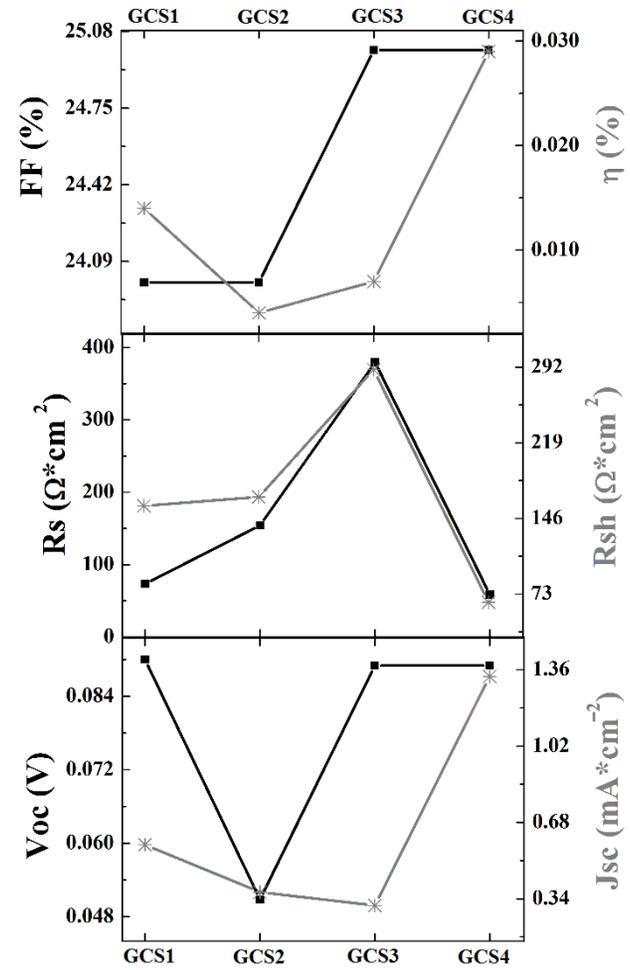


Figura 32 a) Curvas I-V obtenidas bajo iluminación, b) parámetros de las celdas extraídos de las curvas I-V obtenidas bajo iluminación, correspondientes a las muestras GCS1, GCS2, GCS3 y GCS4 respectivamente.

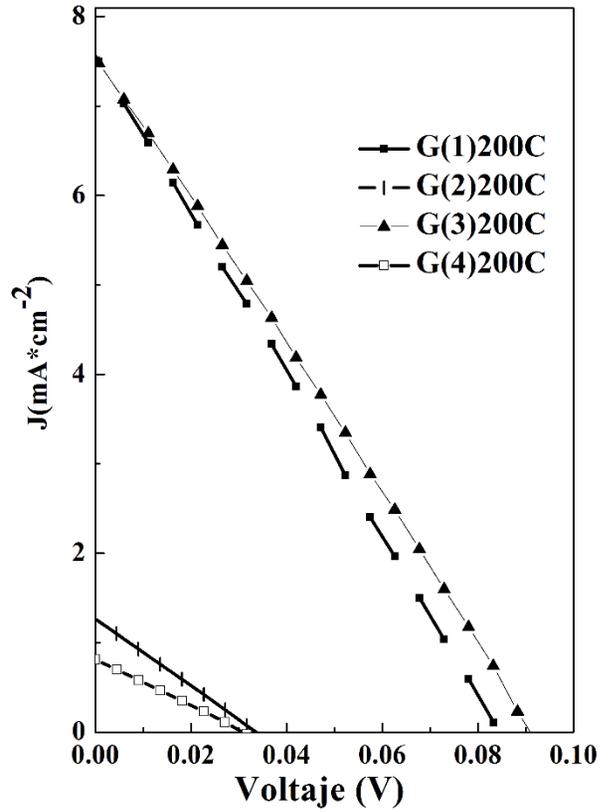
Por otro lado, con la intención mejorar la heterounión y de reducir las pérdidas causadas por las resistencias parásitas que se atribuyeron a magnitudes de R_s grandes y valores de R_{sh} bajos. Las celdas solares fueron sometidas a tratamientos térmicos, de 200 °C durante 30 minutos en atmósfera de argón. A fin de distinguir los resultados de las celdas tratadas y no tratadas, a las etiquetas de las tratadas se les agregó el término 200C. Por ejemplo: una celda correspondiente a la configuración GCS1 tratada a 200 °C en flujo de argón, fue etiquetada como GCS1200C.

Las curvas I-V bajo iluminación resultantes de la caracterización eléctrica de las muestras tratadas a 200 °C, GCS1200C, GCS2200C, GCS3200C y GCS4200C, se muestran en la figura 34 (a). Por lo que, los parámetros de celda que se obtuvieron a partir de las curvas I-V bajo iluminación se presentan en la figura 34 (b), de la cual se puede decir que las muestras presentaron un notable incremento en la eficiencia de conversión respecto a las no tratadas (de 0.030 a 0.182%). Siendo los valores más altos para las muestras GCS1200C (0.168%) y GCS3200C (0.182%), seguidos en orden descendente por las muestras GCS2200C y GCS4200C. Así mismo, todas las muestras presentaron valores de FF inferiores al 30% lo cual indica que bajo estas condiciones, el valor de P_{max} entregado por la celda está 70% por debajo del máximo potencial de celda.

Los valores máximos de R_{sh} y R_s de las muestras graficados en la figura 30 (b), revelaron que después del tratamiento térmico se dio una disminución de 400 a 315 Ωcm^2 para R_{sh} y de 292 a 133 Ωcm^2 para R_s . Esto se atribuye a difusión de material a través de las capas semiconductoras y a un ligero incremento en la conductividad del CdS. Para el caso de R_{sh} se observó que las celdas que contaban con una película de PbS de mayor espesor fueron las menos afectadas por la difusión de material, ya que presentaron los valores más grandes de R_{sh} . Por lo que la muestra GCS4200C fue la que presentó el valor más alto (315 Ωcm^2), seguido en orden descendente de las muestras GCS2200C, GCS3200C y GCS1200C. Para el caso de R_s , la disminución en su magnitud se atribuye principalmente a que la conductividad del CdS fue ligeramente mejorada cuando se sometió a tratamiento térmico, tal y como se muestra en la figura IIA 2. Así que las muestras que presentaron los valores más bajos de R_s fueron las muestras GCS1200C y GCS3200C, 22.85 y 63.31 Ωcm^2 , respectivamente. Esto resulta razonable ya que los efectos en la disminución de la conductividad del PbS, ver figura 32, son menos notables en el valor de R_s cuando no se tiene un doble espesor.

Finalmente, en la gráfica de la figura 30 (b) correspondiente a los valores de J_{sc} y V_{oc} , mostraron los efectos de la reducción en las pérdidas por resistencia parásita; se observó un notable incremento en el valor del J_{sc} de 1.36 a 8 mAcm^{-2} mientras que el máximo valor del V_{oc} se mantuvo en 0.09 V. Esto reveló que ligeras variaciones en R_s impactaron en gran medida sobre los valores de J_{sc} , al igual que variaciones en los valores de R_{sh} fueron notables en la magnitud del V_{oc} . Lo que confirma lo expuesto en las figuras 24 y 25.

(a)



(b)

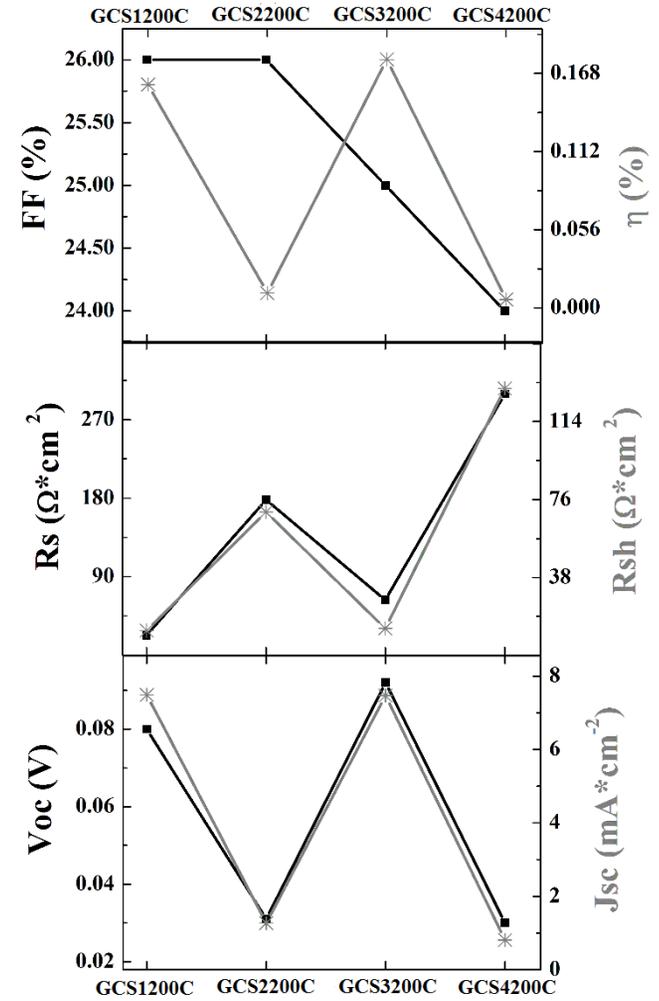


Figura 33 a) Curvas I-V obtenidas bajo iluminación, b) parámetros de las celdas extraídos de las curvas I-V obtenidas bajo iluminación, correspondientes a las muestras GCS1200C, GCS2200C, GCS3200C y GCS4200C respectivamente.

7.1.6 Desempeño del PbS como contraelectrodo en aplicaciones de celdas sensibilizadas

En la figura 35 se presenta un comparativo de las VC obtenidas bajo iluminación pulsada a partir de la caracterización de las celdas sensibilizadas correspondientes a la configuración Pt y G3Ce. De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que la celda respondió a los estímulos de luz dentro de una ventana de potencial de -1.2 a 0.3 V. Se identificó un marcado dominio del mecanismo de reducción en potenciales inferiores a -1.1 V, mientras que superiores a -0.8 V el mecanismo predominante fue de oxidación del electrolito, por lo que la ventana de potencial óptima para su estudio fue en el intervalo de -1.1 a -0.8 V, debido a que dentro de ese rango de potencial los mecanismos de oxidación y reducción del electrolito se encontraron equilibrados.

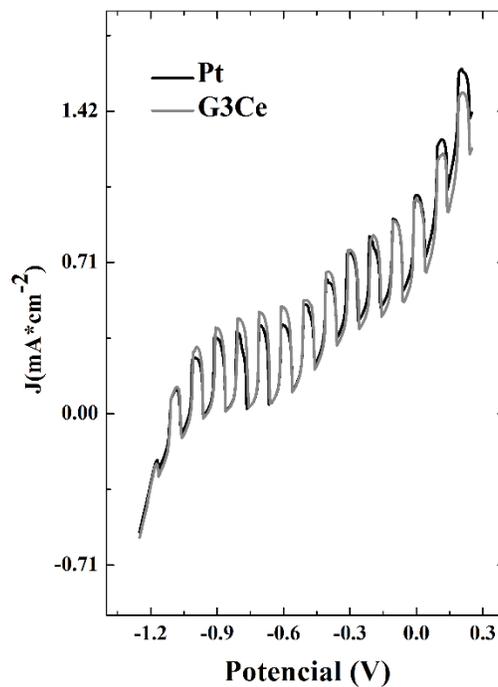


Figura 34 VC pulsadas, correspondientes a la configuración Pt y G3Ce, obtenidas dentro de una ventana de potencial de -1.2 a 0.3 V.

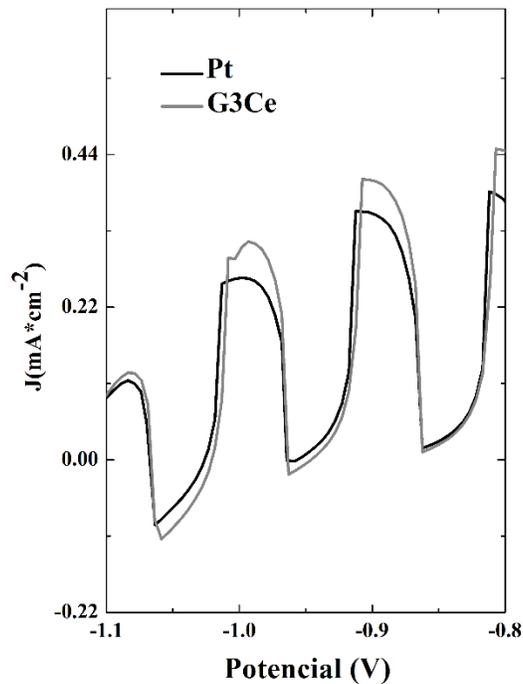


Figura 35 VC pulsadas, correspondientes a la configuración Pt y G3Ce, obtenidas dentro de una ventana de potencial de -1.1 a -0.8 V.

Una medición de las VC bajo iluminación pulsada dentro de la ventana de potencial óptimo produjo las curvas que se muestran en la figura 36. De la cual se puede decir que el fotoánodo presentó mayor conductividad bajo iluminación y fotorespuesta cuando se tuvo el contraelectrodo de PbS etiquetado como G3Ce. Por otro lado, en la figura 37 (a) se muestran las VC obtenidas bajo iluminación constante, a partir de las cuales se pudo obtener los parámetros de celda mostrados en la tabla 10. A partir de las curvas de la figura 37 (a) se pudieron calcular las curvas $J-V$ de la figura 37 (b).

Tabla 10 Parámetros representativos del desempeño de celda obtenidos de las VC bajo iluminación constante.

Configuración	J_{sc}	V_{REST}	$V_{OC'}$	V_{oc}
	(mAcm ⁻²)	(V vs Ag/AgCl)	(V)	(V)
Pt	0.256	-0.770	-1.060	0.290
G3Ce	0.246	-0.690	-1.100	0.410

La densidad de corriente calculada para las configuraciones Pt y G3Ce, fue de 0.256 y 0.246 mAcm^{-2} , respectivamente; estos valores fueron de 4 a 9 unidades inferiores a los reportados en las referencias [10] y [11], esta diferencia se atribuye a que en las referencias se utilizaron electrolitos polisulfurados. El V_{oc} calculado fue de 290 mV para la configuración Pt y 410 mV para G3Ce, estos tienen buena aproximación con lo reportado en las referencias [10] y [11]. Por otro lado, a partir de las curvas de la figura 37 (b) se obtuvieron los parámetros de celda mostrados en la tabla 11. Estos parámetros, revelaron que la eficiencia de conversión de celda se dio con el contraelectrodo G3Ce. El cálculo del factor de llenado reveló que en ambas configuraciones fue cercano al 40%. Esto significa que en ambos casos, las celdas pueden mejorar significativamente la eficiencia de conversión mediante la reducción de pérdidas por resistencia parásita.

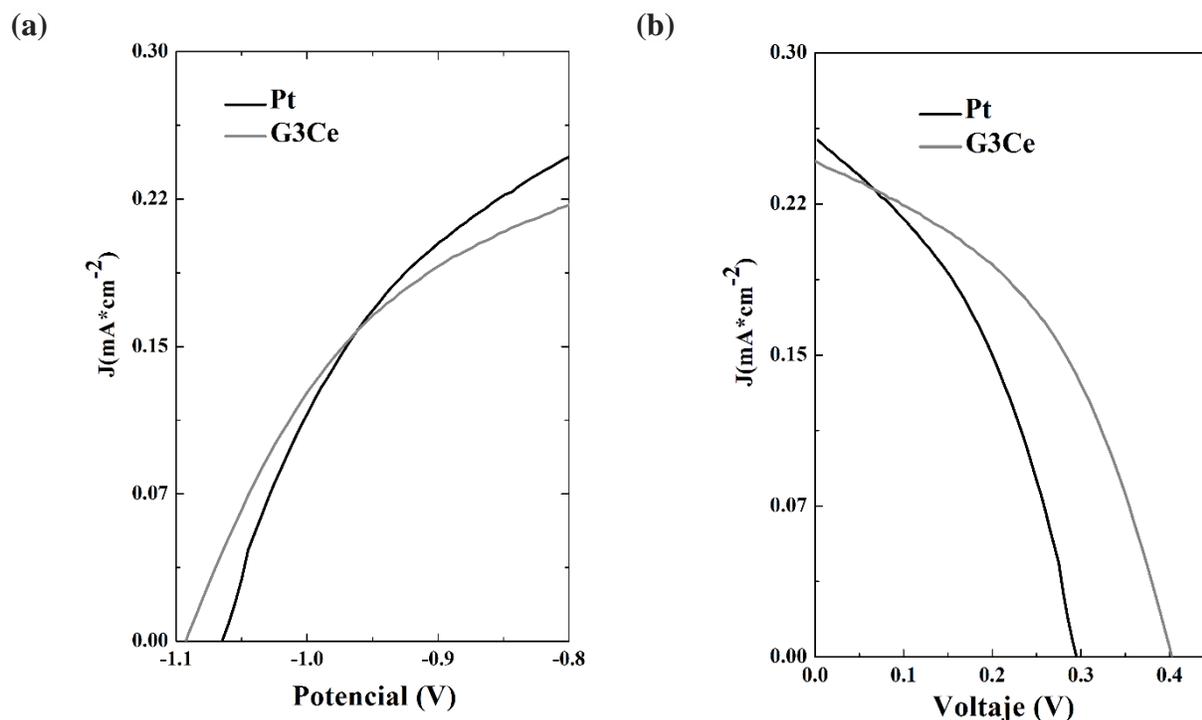


Figura 36 a) VC obtenidas bajo iluminación constante dentro del rango óptimo de potencial, y b) a la J- V de la celda, utilizando a G3Ce y Pt como contraelectrodos de TiO_2/CdS , respectivamente obtenidas en una ventana de potencial de -1.1 a -0.8 V.

Tabla 11 Parámetros de celda obtenidos a partir de un análisis de las curvas J-V.

Configuración	P_{max} (mW)	FF (%)	η (%)
Pt	0.030	40.96	0.031
G3Ce	0.043	42.76	0.043

7.2 Películas de PbS usando citrato de sodio como agente acomplejante

A partir de la formulación 3 (expuesta en el apartado 6.2) se obtuvieron las muestras C30 y C45, respectivamente, las cuales se muestran en la foto de la figura 38. El espesor de las películas producidas por este proceso, fue de 150 y 223 nm, para C30 y C45 respectivamente.



Figura 37 Imágenes de las películas de PbS obtenidas con citrato de sodio como agente acomplejante; muestras C30 y C45 respectivamente.

Así mismo, por la porosidad identificada en su morfología superficial, la muestra C30 se utilizó como contra electrodo en celdas sensibilizadas por puntos cuánticos y electrolito sulfurado. Por otro lado, debido al potencial para su aplicación como absorbedor en celdas de película delgada y a la ausencia de poros en la morfología superficial, en la muestra C45 se estudió el efecto del tratamiento térmico, a 200 y 300 °C con flujo de argón, en las propiedades de las películas. Las cuales fueron etiquetadas como C45T200C y C45T300C, respectivamente. A continuación se muestran los resultados de la caracterización de todas las muestras.

7.2.1 Morfología y contenido elemental.

En la figura 39 (a) y (b) se muestran micrografías superficiales obtenidas de las películas C30 y C45, respectivamente. En las cuales se observa que las películas están constituidas por partículas con formas de dodecaedros, estas geometrías son consistentes a las reportadas en la referencia [4]. No se apreció la presencia de poros en la película C45, caso contrario a la película C30. El tamaño promedio estimado de las partículas fue 230 y 150 nm para C30 y C45, respectivamente. Esta diferencia de tamaño confirma que durante el depósito de la muestra C30, el mecanismo de depósito que predominó fue clúster por clúster, lo que ocasionó el crecimiento de partículas de mayor tamaño que en la muestra C45.

Por otro lado, en la figura 39 (c) y (d) se muestran los espectros obtenidos por EDS para las muestras C30 y C45, respectivamente, que confirmaron la presencia de los elementos Pb y S. También se aprecian señales de elementos ajenos a la película, éstas se atribuyeron a la composición del sustrato, entre los cuales se encuentra el Si.

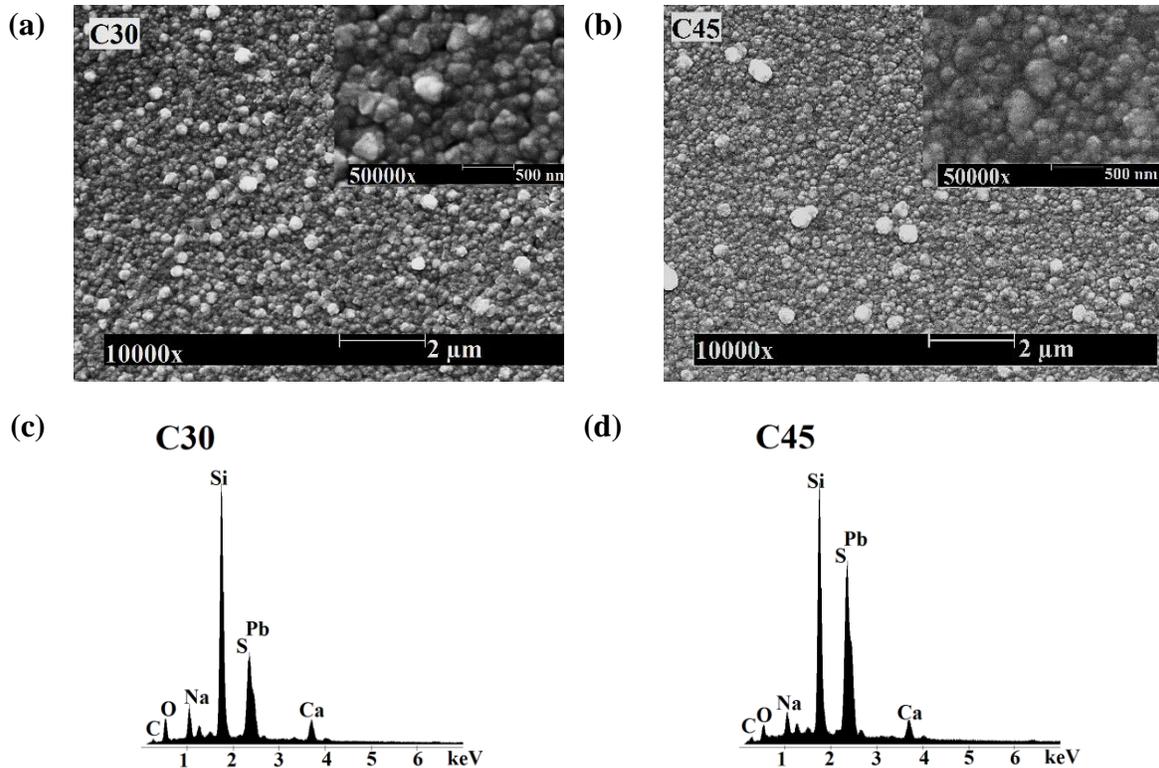


Figura 38 a), b) Micrografías obtenidas por MEB a 50000x y 10000x; c), d) espectros obtenidos por medio de EDS acoplado a MEB; de las muestras C30 y C45, respectivamente.

Adicionalmente, en la figura 39 (a) y (b), se muestran las micrografías obtenidas por MEB, correspondientes a las superficies de las películas C45T200C y C45T300C. En ellas, se observó que la morfología en la superficie de las películas permaneció con partículas parecidas a dodecaedros densamente compactas, sin la presencia de poros. El tamaño promedio estimado de las partículas fue 150 y 250 nm para las muestras C45T200C y C45T300C, respectivamente. De esta manera, se aprecia un ligero incremento en el tamaño de partícula en la muestra C45T300C, con respecto a las muestras C45 y C45T200C. Esto reveló que a tratamientos de 300 °C los granos se fusionaron y por lo tanto las partículas crecieron.

En la figura 39 (c) y (d) se muestran los espectros obtenidos por EDS para las muestras C45T200C y C45T300C, los cuales también confirmaron la presencia de los elementos Pb y S. Debido a la pérdida de material en las muestras tratadas térmicamente se aprecia un cambio en el contenido elemental como se ilustra en los datos de la tabla 12, donde la proporción Pb/S se va incrementando con el aumento de la temperatura de 1.02 a 1.08. En todos los casos se presenta una mayor concentración de plomo que de azufre.

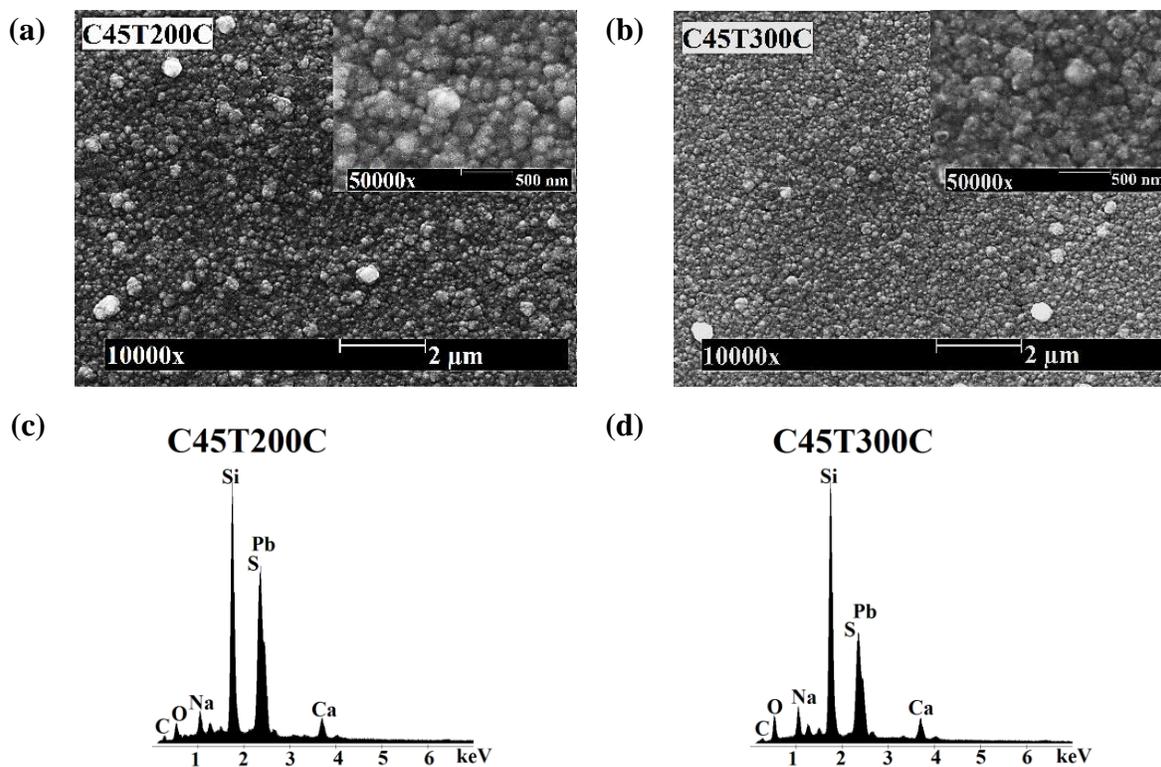


Figura 39 a), b) Micrografías obtenidas por MEB a 50000x y 10000x; c), d) espectros obtenidos por medio de EDS acoplado a MEB; de las muestras C45T200C y C45T300C, respectivamente.

Tabla 12 Composición atómica porcentual estimada por EDS.

	At (%)		
	Pb	S	Total
C30	50.06	49.94	100
C45	50.53	49.47	100
C45T200C	52.94	47.06	100
C45T300C	52.03	47.97	100

7.2.2 Análisis estructural

La figura 41 muestra los patrones de difracción de C30, C45, C45T200C y C45T300C, los cuales revelaron buena aproximación con los datos estándar de la carta #05-0592 y la posición de sus picos de intensidad son consistentes con la estructura galena. Adicionalmente, en la figura 41 no se detectaron picos correspondientes a impurezas como PbO, aunque no se descarten debido al proceso acuoso. En todos los casos se presentaron picos de intensidad en reflexiones correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) y (222), ubicados aproximadamente en

26, 30, 43, 51 y 53 grados (2θ), respectivamente. De los cuales, las reflexiones de los planos (111) y (200) son los más intensos. En la tabla 13 se muestra la distancia interplanar y parámetros de red obtenidos de los patrones de difracción.

Un análisis de la distancia interplanar, reveló una ligera contracción de la red cristalina correspondiente a la muestras C45T200C y G045T300C, con respecto a la muestra C45. El tamaño promedio de cristal calculado para cada una de las muestras se realizó considerando la reflexión correspondiente al pico más intenso, el cual fue (200). El tamaño de cristalito calculado para las muestras C30 y C45 fue de aproximadamente 16.80 nm, mientras que para las muestras C45T200C y C45T300C fue de aproximadamente 12.80 y 16.10 nm, respectivamente. Por otro lado se puede deducir que las muestras presentarán efectos de confinamiento cuántico, debido a que el tamaño de cristal fue inferior al radio de excitón de Bohr, por lo que se prevé que la energía de banda prohibida será mayor para C45T200C y menor para las muestras C30 y C45.

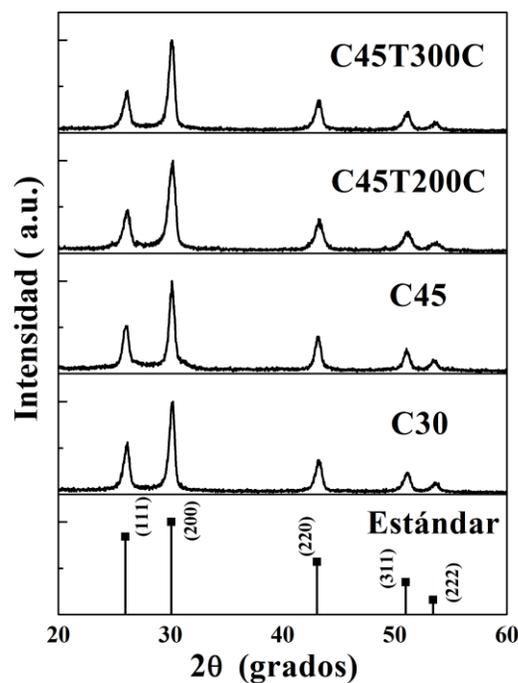


Figura 40 Patrones de DRX correspondientes a las muestras de PbS C30, C45, C45T200C y C45T300C.

Tabla 13 Planos (*hkl*) y sus correspondientes valores 2θ , parámetros de red *a*, distancia interplanar *d* estándar y calculados; para las muestras C30, C45, C45T200C y C45T300C.

2 θ (grados)				distancia interplanar "d" (Å)				Planos (<i>hkl</i>)	Parámetros de red $a = b = c$ (Å)					
(a)	(b)	(c)	(d)	Estándar		Calculados			Estándar (5.936 Å)					
				(Card No:05-0592)		(a)	(b)		(c)	(d)	(a)	(b)	(c)	(d)
26.000	25.954	26.109	26.079	25.963	3.429	3.424	3.430	3.410	3.414	(111)	5.931	5.941	5.907	5.913
30.115	30.105	30.184	30.139	30.074	2.969	2.965	2.966	2.958	2.963	(200)	5.930	5.932	5.917	5.925
43.149	43.119	43.249	43.213	43.058	2.099	2.095	2.096	2.090	2.092	(220)	5.925	5.929	5.912	5.917
51.018	51.043	51.005	51.107	50.976	1.79	1.789	1.788	1.789	1.786	(311)	5.932	5.930	5.934	5.923
53.473	53.397	53.731	53.642	53.411	1.714	1.712	1.714	1.705	1.707	(222)	5.931	5.939	5.905	5.914

(a) C30, (b) C45, (c) C45T200C, (d) C45T300C.

7.2.3 Propiedades ópticas

Los resultados de las mediciones ópticas realizadas a las películas de PbS, se muestran en la figura 42 (a), en la cual se observó que la transmisión es nula en todas las muestras dentro del espectro visible. Comparando las muestras C30 y C45 se apreció que la absorción fuerte incrementó de 500 a 625 nm, respectivamente. Lo que significa que la energía de banda prohibida es mayor para la muestra C30. Adicionalmente, las curvas correspondientes a la reflexión óptica en la figura 42 (a), revelaron que para estas muestras, las pérdidas por reflexión fueron desde el 10 al 30% en el rango del espectro visible, siendo un 5 % mayor para C45 en el intervalo de 500 a 625 nm. Así mismo, en la figura 42 (a) se observó que el comportamiento en el rango del visible para la muestra C45T200C fue similar al presentado por C45. Por otro lado, la muestra C45T300C reveló una reducción del 15 % en la reflexión óptica, respecto a las muestras C45 y C45T200C, la cual indica que la morfología superficial de la película se volvió más rugosa después del tratamiento térmico a 300 °C.

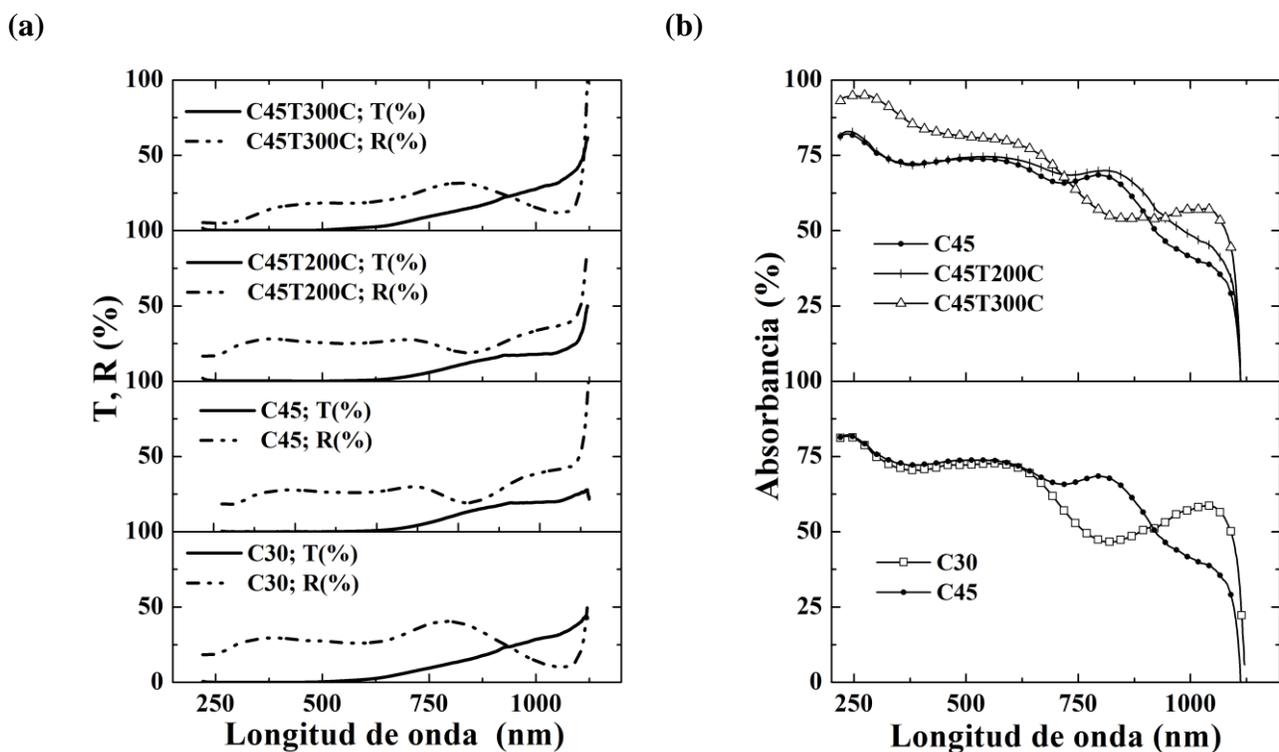


Figura 41 Gráficas que muestran a) la transmisión, reflexión y b) la suma absorbancia óptica medida para cada una de las películas.

Por otro lado, la figura 42 (b) muestra las curvas correspondientes a la absorbancia óptica, en la cual se encontró que la absorbancia en todas las muestras va del 70 al 90 % en el espectro visible;

estos porcentajes revelaron que las películas son buenos candidatos para su aplicación como absorbedores solares, ya que las pérdidas máximas en el rango del visible están por debajo del 30 %. Para el caso de la muestra C45 se observó que la absorbancia fue mayor respecto a la muestra C30, esto se atribuyó a que el espesor en la película C45 es mayor al de C30, lo que permitió una mayor capacidad en la absorción de luz. Ahora, comparando las muestras C45T200C y C45T300C con C45, se observó que la absorbancia fue similar en C45T200C, lo cual reveló que a tratamiento de 200 °C la película conserva sus propiedades ópticas, mientras que la absorbancia en C45T300C incrementó debido a una reducción en las pérdidas por reflexión.

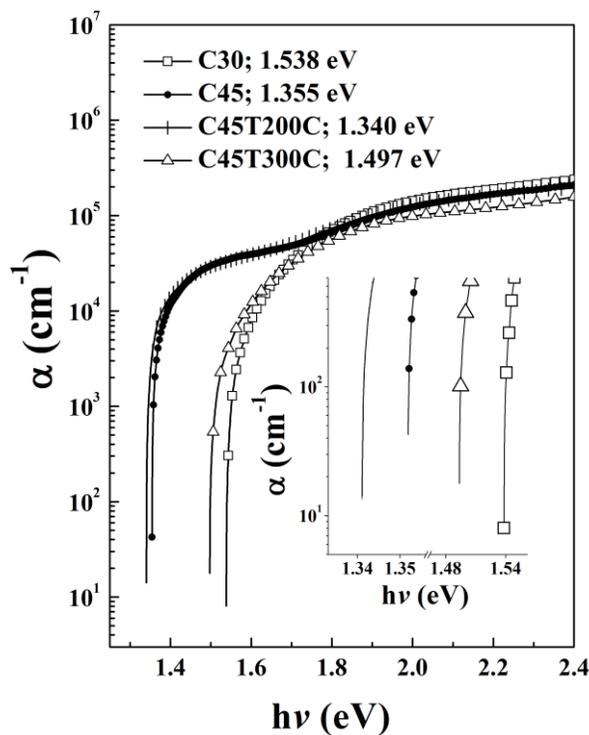


Figura 42 Energía de banda prohibida calculada para las muestras C30, C45, C45T200C y C45T300C.

Finalmente, el cálculo de la energía de banda prohibida, ver el gráfico de la figura 43, reveló valores de 1.538, 1.355, 1.340 y 1.497 eV para C30, C45, C45T200C y C45T300C, respectivamente. También se observó que el coeficiente de absorción fue de alrededor de 10^4 cm^{-1} para todos los casos. Los cuales, tienen buena aproximación con los valores de un absorbedor ideal [3]. Por otro lado, comparando la muestra C30 con la muestra C45, se observó que el valor de la energía de banda prohibida fue mayor para C30, lo que reveló que a medida que el espesor de la película aumenta, la magnitud de la energía de banda prohibida disminuye. Un comportamiento similar ha sido reportado en películas de CdS [54].

Comparando las muestras C45T200C y C45T300C con C45, se observó que G045T200C presentó un valor de la energía de banda prohibida muy cercano al calculado para C45 ya que las propiedades ópticas de las películas no variaron después del tratamiento térmico a 200 °C. Mientras que para C45T300C se observó un aumento a causa de un incremento del 5 % en la transmisión en el intervalo de 625 a 700 nm.

7.2.4 Fotorespuesta, conductividad, recombinación de cargas y portadores

El método punta caliente reveló que todas las muestras de PbS obtenidas son semiconductores del tipo p. Así mismo, la prueba de foto respuesta indicó que las muestras son sensibles a la luz; esto significa que la resistividad en las películas disminuyó cuando incidió luz sobre ellas. En la figura 44 se muestran los resultados obtenidos después de realizar las pruebas eléctricas bajo oscuridad e iluminación para todas las muestras. Debido a que la caída de conductividad después de los 60 s no llegó a su valor inicial en el tiempo 0 s, se asume que todas las muestras presentaron recombinación de portadores de cargas a causa del atrapamiento de cargas en las fronteras de grano y ciertos estados de oxidación presentes en las películas.

En una comparación de las muestras C3 y C45, se observó que la fotorespuesta fue ligeramente mayor que para C45. La conductividad medida bajo oscuridad e iluminación fue de 3.8×10^{-3} y $3.8 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para C45, mientras que para C30 fue de 3.5×10^{-3} y $2.6 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, esto reveló una mayor conductividad por parte de C45 debido a que la porosidad en la película C30 limitó su capacidad para conducir corriente y responder a estímulos de iluminación.

Por otro lado, la muestra C45T200C mostró un incremento en la conductividad bajo oscuridad e iluminación de 1.1×10^{-1} y $1.7 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, acompañado de una disminución en la fotorespuesta, respecto a C45. El aumento en la conductividad, se atribuyó a una película más compacta después del tratamiento. Finalmente, la muestra C45T300C presentó una menor fotorespuesta, respecto a la muestra C45, y los valores de la conductividad bajo oscuridad e iluminación registrados fueron de 1.2×10^{-3} y $2.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, lo cual indicó una disminución en la conductividad respecto a las muestras C45T200C y C45, debida a la pérdida de material durante el tratamiento térmico a causa del arrastre del gas y la alta temperatura.

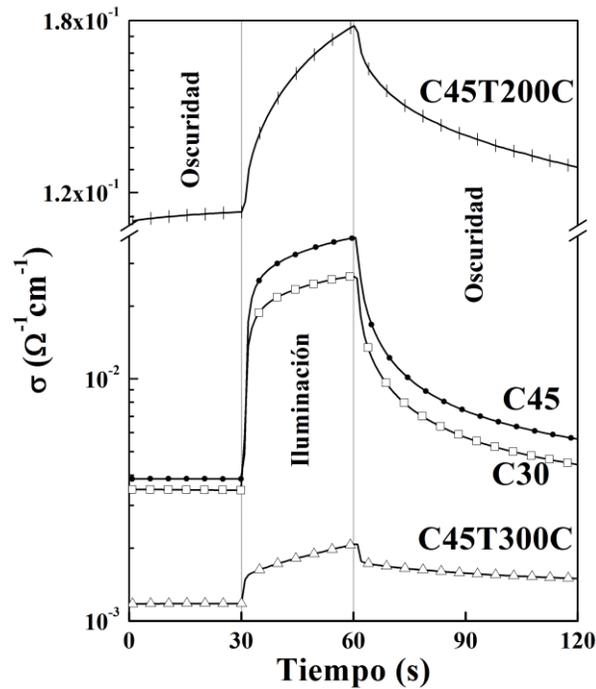


Figura 43 Curvas de foto respuesta obtenidas bajo oscuridad e iluminación para todas las muestras.

7.2.5 Celda solar del tipo *C/PbS/CdS/FTO*

Por la nula porosidad, energía de banda prohibida de 1.355 eV y mayor conductividad respecto a la muestra C30, la muestra C45 se utilizó como absorbedor en un ensamble de celda del tipo *C/PbS/CdS/FTO*. Por otro lado, con la intención de observar los efectos en el desempeño de la celda al variar el espesor del CdS y PbS, se crearon las siguientes configuraciones de celdas, las cuales derivaron en las muestras:

Muestra uno, 1PbS/1hCdS, etiquetada como MSC1, consistió en:

- *1hCdS*: Una película de CdS de 100 nm de espesor obtenida durante una hora de depósito.
- *1PbS*: Una película de PbS de 220 nm de espesor obtenida durante 45 minutos de depósito.

Muestra dos, 2PbS/1hCdS, etiquetada como MSC2, consistió en:

- *1hCdS*: Una película de CdS de 100 nm de espesor obtenida durante una hora de depósito.
- *2PbS*: Una película de PbS de 440 nm de espesor obtenida durante un doble depósito de 45 minutos cada uno.

Muestra tres, 1PbS/2hCdS, etiquetada como MSC3, consistió en:

- *2hCdS*: Una película de CdS de 180 nm de espesor obtenida durante dos horas de depósito.
- *1PbS*: Una película de PbS de 220 nm de espesor obtenida durante 45 minutos de depósito.

Muestra cuatro, 2PbS/2hCdS, etiquetada como MSC4, consistió en:

- *2hCdS*: Una película de CdS de 180 nm de espesor obtenida durante dos horas de depósito.
- *2PbS*: Una película de PbS de 440 nm de espesor obtenida durante un doble depósito de 45 minutos cada uno.

7.2.5.1 Características I-V de las celdas solares

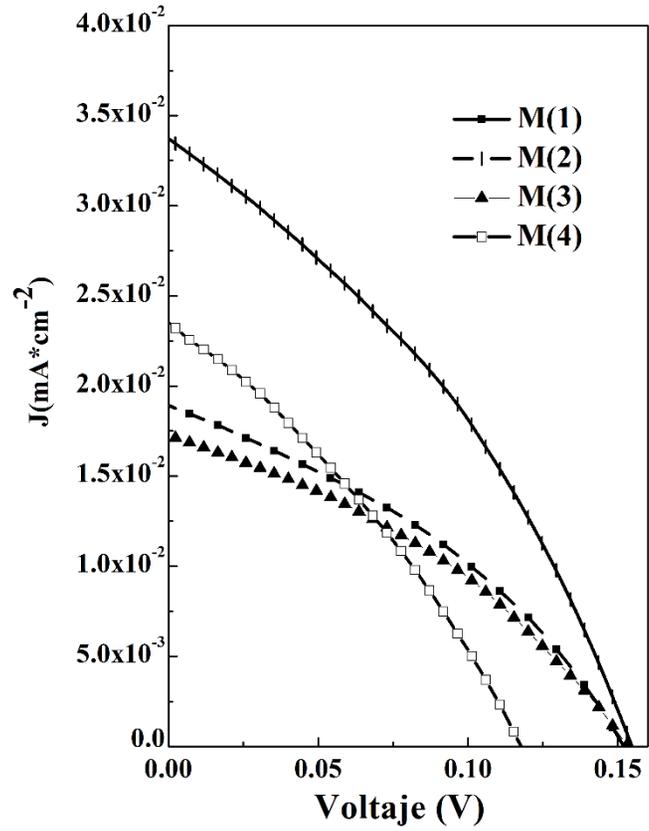
Las curvas I-V bajo iluminación obtenidas durante la caracterización eléctrica de las muestras MSC1, MSC2, MSC3 y MSC4, se presentan en la figura 45 (a). Por otro lado, los parámetros de celda que se obtuvieron a partir de las curvas I-V bajo iluminación se muestran en la figura 45 (b), de la cual se puede decir que las muestras que presentaron la eficiencia de conversión más alta corresponde a MSC1 y MSC2 (1×10^{-3} %, para ambas muestras), seguidas en orden descendente por las muestras MSC3 y MSC4, respectivamente; esto revela eficiencias de conversión muy por debajo a lo reportado en [4], [6] y [17]. Así mismo, todas las muestras tuvieron valores del *FF* inferiores al 40 %, lo cual indica que las pérdidas por resistencias parasitas en las celdas están restringiendo los valores de P_{max} .

Por otro lado los valores de R_{sh} y R_s de las muestras graficados en la figura 45 (b) revelaron lo siguiente, la magnitud de R_{sh} se ve fuertemente afectada cuándo se incrementa el espesor del PbS. Esto no fue benéfico en la formación de la heterounión ya que los valores más bajos de R_{sh} se obtuvieron en las muestras MSC2 y MSC4, los cuales fueron de 7.525×10^3 y $6.554 \times 10^3 \Omega \text{cm}^2$, respectivamente, aun así están por encima de los reportados en la referencia [17]; efectos en R_{sh} al incrementar el espesor del CdS no fueron observados. Para el caso de las pérdidas causadas por R_s , se observó que el incrementar el espesor del PbS los valores de R_s disminuyen, esto lo muestra en comparativo de la muestra MSC1 con MSC2 (R_s disminuye de 1.657×10^3 a 5.95×10^2

Ωcm^2) y MSC3 con MSC4 (R_s disminuye de 2.535×10^3 a $7.72 \times 10^2 \Omega\text{cm}^2$), esta disminución en la magnitud de la resistencia se atribuyó a una película de PbS rica en azufre a causa del doble depósito. Efectos en R_s al incrementar el espesor del CdS se observaron al comparar la muestra MSC1 con MSC3 (R_s incrementó de 1.657×10^3 a $2.535 \times 10^3 \Omega\text{cm}^2$) y MSC2 con MSC4 (R_s incrementó de 5.94×10^2 a $7.72 \times 10^2 \Omega\text{cm}^2$), en las cuales se observó una relación directa en el aumento en la magnitud de R_s con el espesor del CdS, esto se atribuyó un aumento en la concentración de azufre en la película debido a las condiciones del depósito. Los valores de R_s son aproximados a los reportados en la referencia [17].

Finalmente los efectos de las pérdidas por bajos valores de R_{sh} y altos para R_s , se ven reflejados en las curvas correspondientes al V_{oc} y J_{sc} de la figura 45 (b). De todas las muestras, la que presentó valores más altos, corresponde a MSC2 (0.153 V y 0.034 mAcm^{-2}), los cuales están muy por debajo a los reportados en [4], [6] y [17]. Así mismo, se puede decir que las pérdidas causadas por ligeros incrementos de R_s resultaron más significativos en la reducción de la magnitud de J_{sc} , que una ligera disminución en la magnitud de R_{sh} en la pérdida del V_{oc} .

(a)



(b)

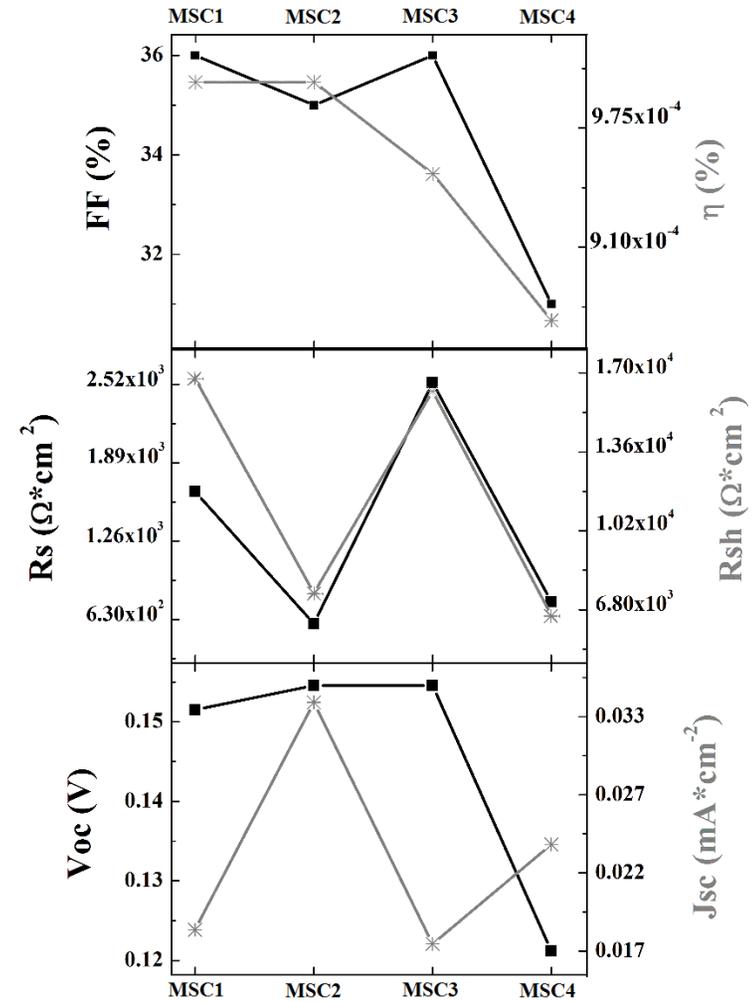


Figura 44 a) Curvas I-V obtenidas bajo iluminación, b) parámetros de las celdas extraídos de las curvas I-V obtenidas bajo iluminación, correspondientes a las muestras MSC1, MSC2, MSC3 y MSC4 respectivamente.

Por otro lado, con la intención mejorar la heterounión y de reducir las pérdidas causadas por las resistencias parásitas que se atribuyeron a magnitudes de R_s grandes y valores de R_{sh} bajos. Las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos, de 200 y 250 °C durante 30 minutos en atmósfera de argón, respectivamente.

A fin de distinguir los resultados de las celdas tratadas y no tratadas, a las etiquetas de las muestras de celda se les agregó el término 200C y 250C a fin de hacer referencia a la temperatura de tratamiento a la que fueron sometidas. Por ejemplo: una celda correspondiente a la configuración MSC1 tratada a 200 °C en flujo de argón, fue etiquetada como MSC1200C.

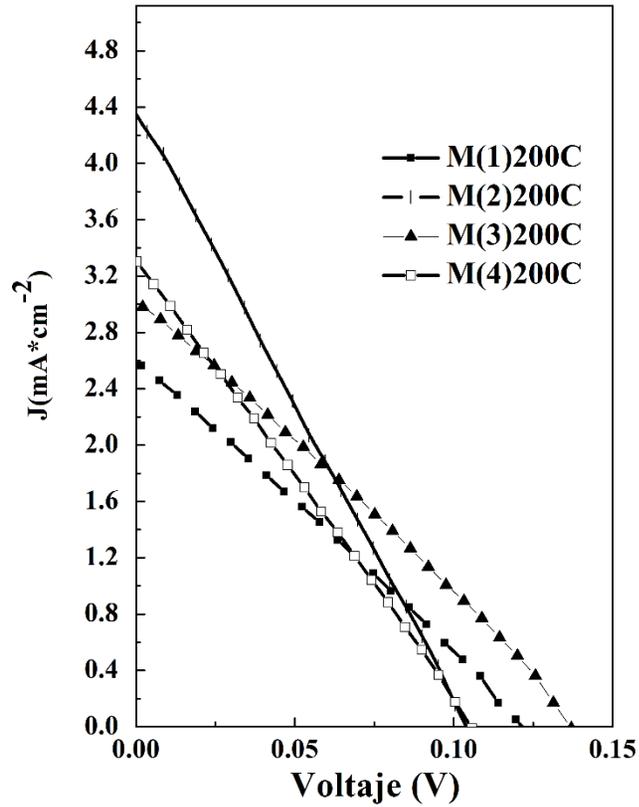
Las curvas I-V bajo iluminación resultantes de la caracterización eléctrica de las celdas tratadas a 200 °C, MSC1200C, MSC2200C, MSC3200C y MSC4200C, se muestran en la figura 46 (a). Los parámetros de celda que se obtuvieron a partir de las curvas I-V bajo iluminación se presentan en la figura 46 (b), en la cual se observa que las celdas presentaron un incremento del 98 % en la eficiencia de conversión respecto a las no tratadas. De las cuales, los valores más altos corresponden a las muestras MSC2200C (0.114 %) y MSC3200C (0.113 %), seguidos en orden descendente por las muestras MSC4200C y MSC1200C, respectivamente. Así mismo, todas las muestras presentaron valores de FF inferiores al 30% lo cual indicó que bajo estas condiciones las celdas cuentan con un 70 % de capacidad para mejorar el valor de P_{max} entregado por las celdas. Se aprecia una ligera reducción en la escala del FF respecto a las no tratadas, se atribuye a una ligera disminución del V_{oc} después del tratamiento térmico.

Por otro lado los valores de R_{sh} y R_s de las muestras graficados en la figura 46 (b), indicaron que después del tratamiento térmico los valores máximos para R_{sh} y R_s fueron de 56.347 y 163.740 Ωcm^2 , respectivamente; esto indica una notable disminución en la escala respecto a las no tratadas. Para el caso de R_s , la disminución en su magnitud se atribuyó principalmente a que la conductividad de la película de PbS mejoró cuando se sometió al tratamiento, lo cual confirma lo mostrado en la figura 44. No se descarta una contribución por parte del CdS, ya que bajo esta temperatura de tratamiento, el material mostró una ligera mejora en su resistividad, tal y como se muestra en la figura AII 1 del **Anexo 2**.

De todas las muestras, las que mostraron los valores más bajos de R_s fueron MSC2200C (5.27 Ωcm^2) y MSC4200C (34.165 Ωcm^2), seguidas en orden ascendente por MSC1200C y MSC3200C. Así mismo, la disminución en los valores de R_{sh} se atribuyen a que durante el

tratamiento térmico se favoreció la formación de micro cortos a través de la heterounión a causa de la difusión de PbS a través de la capa de CdS, ya que la disminución fue más notable en las muestras MSC2200C ($25.611 \Omega\text{cm}^2$) y MSC4200C ($34.040 \Omega\text{cm}^2$). Finalmente, la figura 46 (b) correspondiente a las gráficas de J_{sc} y V_{oc} , muestra que los valores más altos correspondientes al V_{oc} y J_{sc} fueron para las muestras MSC3200C (0.1367 V) y MSC2200C (4.404 mAcm^{-2}), respectivamente, este último valor reveló estar por encima al obtenido en una celda fabricada por spin-coating [7]. Así mismo se confirman los efectos causados por la reducción de las magnitudes de R_s y R_{sh} sobre los valores alcanzados en J_{sc} y V_{oc} .

(a)



(b)

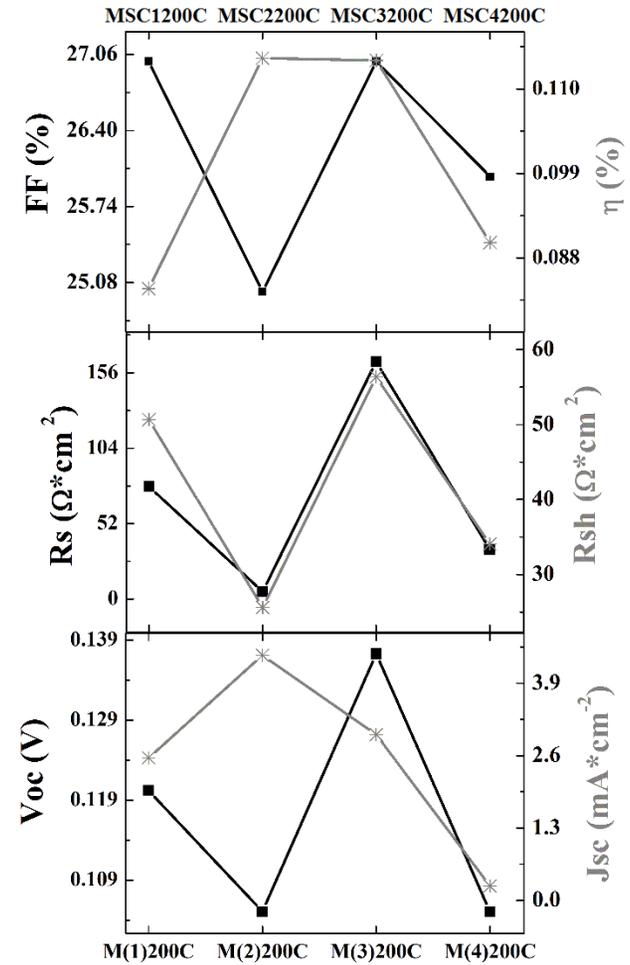


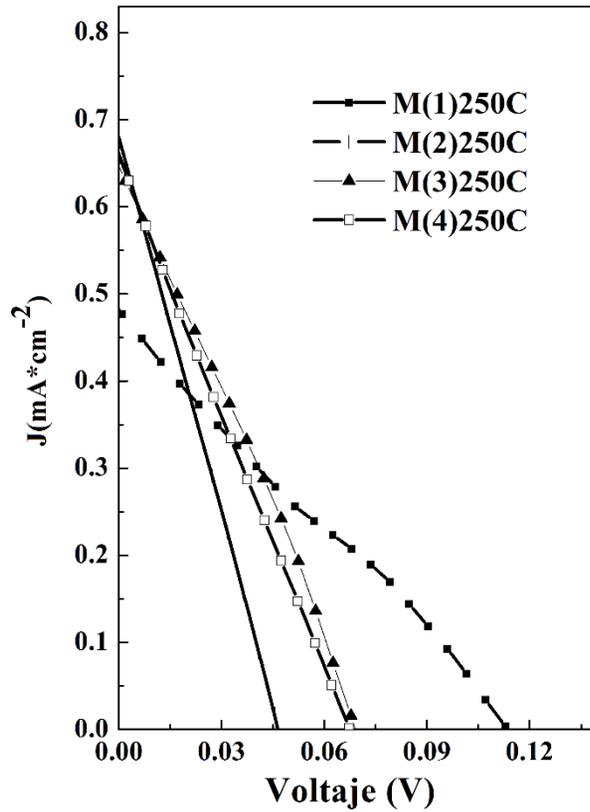
Figura 45 a) Curvas I-V obtenidas bajo iluminación, b) parámetros de las celdas extraídos de las curvas I-V obtenidas bajo iluminación, correspondientes a las muestras MSC1200C, MSC2200C, MSC3200C y MSC4200C respectivamente.

Por último, las curvas I-V bajo iluminación resultantes de la caracterización eléctrica de las muestras tratadas a 250 °C, MSC1250C, MSC2250C, MSC3250C y MSC4250C se muestran en la figura 47 (a). Adicionalmente, los parámetros de celda obtenidos a partir de las curvas I-V bajo iluminación se presentan en la figura 47 (b). En la cual, la eficiencia de conversión correspondiente a estas muestras, presentó una disminución respecto a las tratadas a 200 °C. De las cuales, el valor más alto corresponde a la muestra MSC1250C (0.014 %), seguida en orden descendente por las muestras MSC3250C, MSC2250 y MSC4250. Así mismo, se observa que los valores correspondientes al FF se encuentran por debajo al 30 %, esto se atribuyó a una disminución del J_{sc} y V_{oc} a causa del tratamiento térmico.

Por otro lado, los valores de R_{sh} y R_s de las muestras graficados en la figura 43 (b), revelaron que después del tratamiento térmico las magnitudes correspondientes a R_{sh} y R_s presentaron un ligero aumento. Para el caso de R_s , los valores más altos fueron para las muestras MSC4250C (329.568 Ωcm^2) y MSC3250C (283.540 Ωcm^2), seguido por MSC1250C y MSC2250C. Este aumento se atribuyó a que después del tratamiento térmico a una temperatura superior a 200 °C tanto las películas de PbS como de CdS disminuyeron su conductividad, esto lo confirman las gráficas de la figura AII 1 en el **Anexo 2**.

Así mismo, la heterounión se vio principalmente afectada en aquellas muestras en las cuales se contaba con capas más gruesas de CdS y/o PbS. Esto lo revelaron los valores de R_{sh} correspondientes a las muestras MSC2250C (116.054 Ωcm^2), MSC3250C (126.240 Ωcm^2) y MSC4250C (105.407 Ωcm^2), siendo más notable en aquellas que tenían el doble espesor de PbS, como es el caso de MSC2250C y MSC4250C. Finalmente, los valores máximos correspondientes al V_{oc} y J_{sc} se alcanzaron en las muestras MSC1250C (0.12 V) y MSC2250C (0.68 mAcm^2), respectivamente, los cuales son menores respecto a los obtenidos en las muestras tratadas a 200 °C. Esto confirmó los efectos de las pérdidas por el incremento de R_s y los bajos valores de R_{sh} .

(a)



(b)

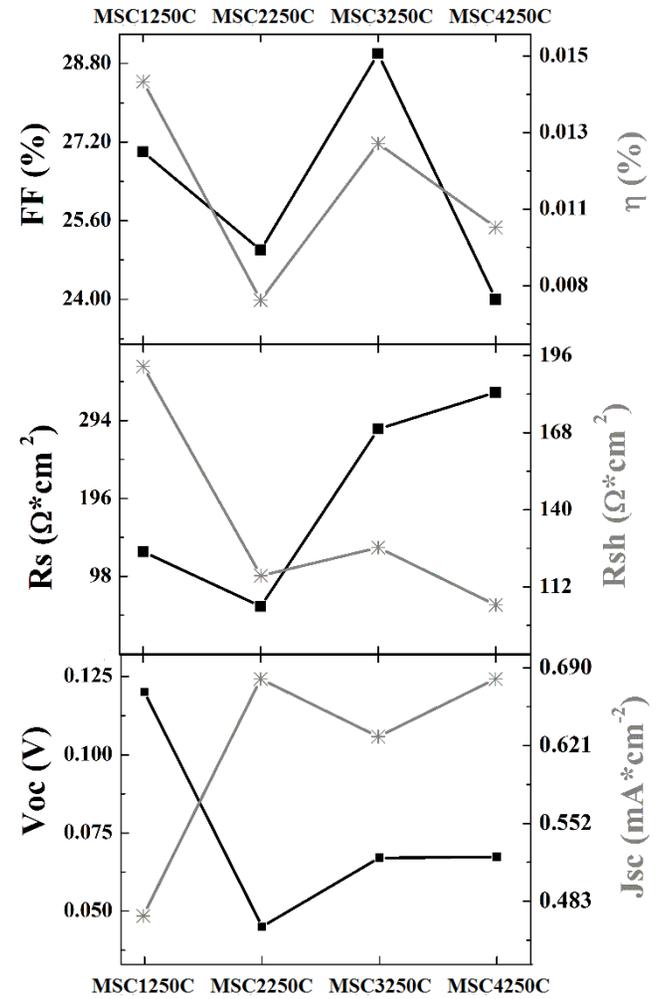


Figura 46 a) Curvas I-V obtenidas bajo iluminación, **b)** parámetros de las celdas extraídos de las curvas I-V obtenidas bajo iluminación, correspondientes a las muestras MSC1250C, MSC2250C, MSC3250C y MSC4250C respectivamente.

7.2.6 Desempeño del PbS como contraelectrodo en aplicaciones de celdas sensibilizadas

El análisis de VC correspondiente a la configuración C30Ce, reveló que la celda es fotosensible en la ventana de potencial comprendida entre -1.2 a 0.3 V, tal y como se muestra en la figura 48. Así mismo, se identificó que los mecanismos de oxidación y reducción del electrolito predominaron a valores de potencial superior a -0.8 V e inferiores a -1.1 V, respectivamente. Por lo que la ventana de potencial óptima para el estudio de la celda fue intervalo comprendido entre -1.1 y -0.8 V, ya que en ese intervalo se tiene un equilibrio en los mecanismos de oxidación y reducción. Una medición dentro de la venta de potencial óptima, reveló que la configuración de celda que contaba con el contraelectrodo C30Ce, presentó una densidad de corriente y fotorespuesta similar a la obtenida con Pt como contra electrodo, tal y como se muestra en la figura 49.

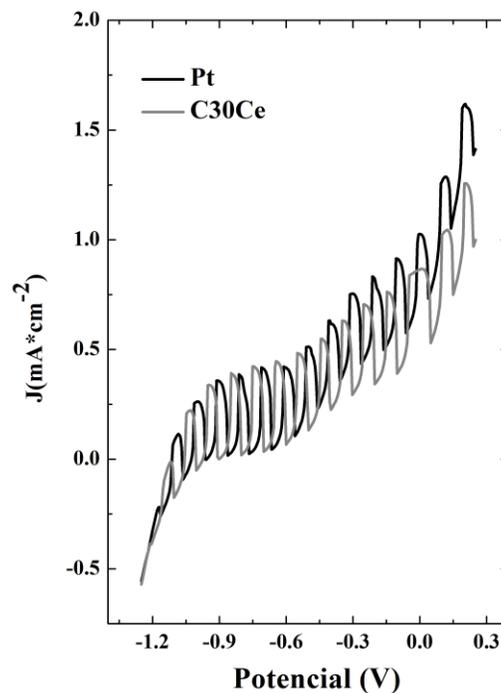


Figura 47 VC pulsadas, correspondientes a las configuraciones Pt y C30Ce, obtenidas dentro de una ventana de potencial de -1.2 a 0.3 V.

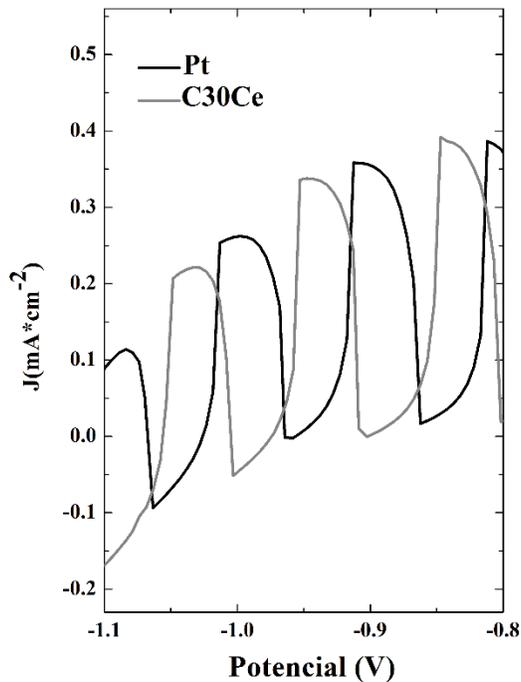


Figura 48 VC pulsadas, correspondientes a las configuraciones de celda Pt y C30Ce, obtenidas dentro de una ventana de potencial de -1.1 a -0.8 V.

Por otro lado, en la figura 49 (a) se muestran las VC obtenidas bajo iluminación constante, a partir de las cuales se pudieron obtener los parámetros de celda mostrados en la tabla 14. En la cual, se observó que los valores de J_{sc} correspondientes a las configuraciones de celda Pt y C30Ce fueron prácticamente similares, los cuales están muy por debajo a los reportados en las referencias [10] y [11], esto se atribuye a que en las referencias el electrolito empleado es polisulfurados. Mientras que el V_{oc} para la configuración C30Ce fue ligeramente mayor a la configuración Pt. Estos valores presentaron buena aproximación con lo reportado en [10] y [11].

Tabla 14 Parámetros representativos del desempeño de celda obtenidos de las VC bajo iluminación constante.

Configuración	J_{sc}	V_{REST}	$V_{OC'}$	V_{oc}
	(mAcm ⁻²)	(V vs Ag/AgCl)	(V)	(V)
Pt	0.256	-0.770	-1.060	0.290
C30Ce	0.246	-0.750	-1.070	0.320

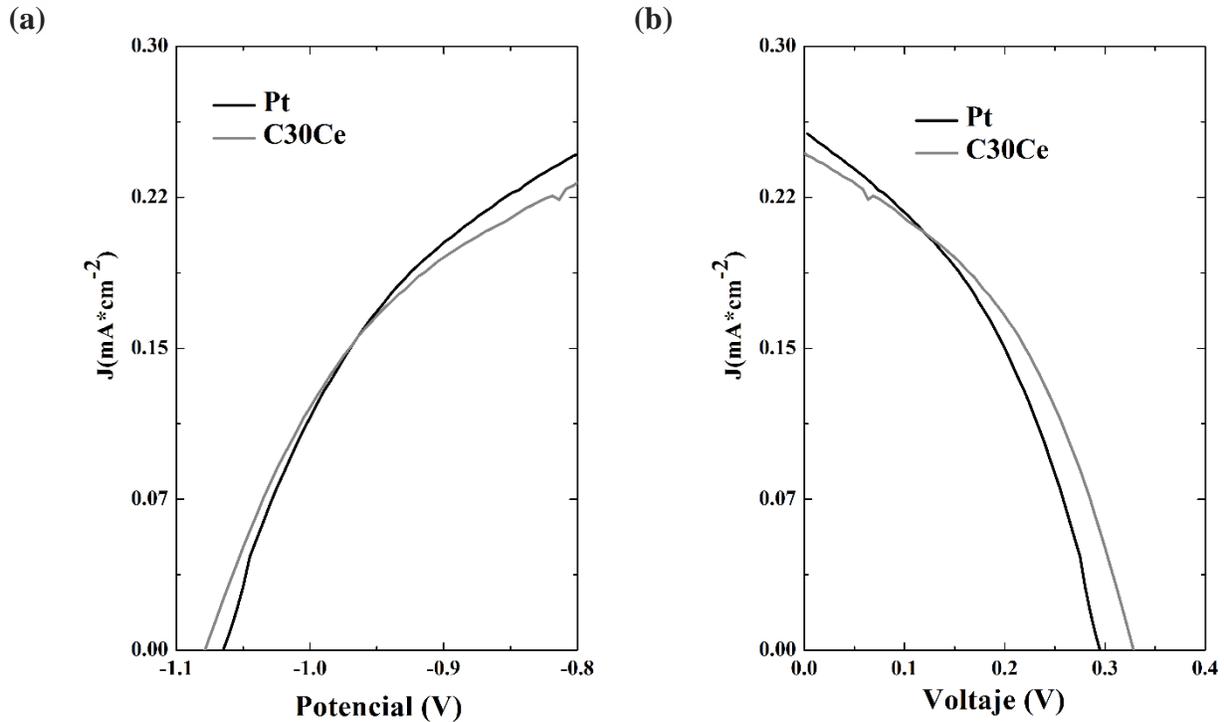


Figura 49 a) VC obtenidas bajo iluminación constante dentro del rango óptimo de potencial, y b) a la J- V de la celda, utilizando la configuración Pt y C30Ce, respectivamente. Obtenidas en una ventana de potencial de -1.1 a -0.8 V.

A partir de las curvas de la figura 50 (a) se pudieron calcular las curvas J - V de la figura 50 (b). De las cuales se obtuvieron los parámetros de celda mostrados en la tabla 15. Éstos revelaron que la configuración C30Ce tuvo un mejor desempeño que la configuración Pt. Así mismo, los valores correspondientes al factor de llenado revelaron que en ambas configuraciones fue cercano al 40 %. Esto significa que en las dos configuraciones de celda pueden mejorar significativamente la eficiencia de conversión, mediante la reducción de pérdidas por resistencias parásitas.

Tabla 15 Parámetros de celda obtenidos a partir de un análisis de las curvas J-V.

Configuración	P_{max} (mW)	FF (%)	η (%)
Pt	0.030	40.96	0.031
C30Ce	0.033	42.43	0.033

8. CONCLUSIONES

8.1 Películas de PbS

1. Se logró obtener películas nanocristalinas de sulfuro de plomo a 40 y 60 °C, respectivamente, por la técnica DBQ libre de amonio, utilizando glicina y citrato trisódico como agentes acomplejantes.
2. Fue posible optimizar la formulación 1 (descrita en el apartado 6.2), logrando reducir el tiempo de depósito a 45 minutos, así mismo se mejoró la adherencia de la película al sustrato.
3. El utilizar citrato trisódico a pH 12.5 en la solución de reacción, permitió la obtención de películas homogéneas y fuertemente adheridas al sustrato.
4. Las películas obtenidas presentaron una absorción fuerte en el rango del visible, lo que resulta bueno debido a que las celdas solares trabajan dentro de ese rango en el espectro electromagnético.
5. Todas las películas de PbS obtenidas con glicina como agente acomplejante presentaron una energía de banda prohibida comprendida entre 1.22 y 1.28 eV, mientras que en las obtenidas con citrato de sodio como agente acomplejante los valores obtenidos estuvieron entre 1.34 y 1.53 eV. Estos resultados revelaron valores muy cercanos a los de un absorbedor ideal.
6. Las muestras G45 y C45 por su capacidad a responder a estímulos de luz, energía de banda prohibida cercana a 1.5 eV, aceptable coeficiente de absorción de 10^{-4} cm^{-1} y nula porosidad, para el caso de la muestra C45, fueron candidatos para su aplicación en celdas solares de película delgada.
7. La muestra C30 por su porosidad y alta adherencia al sustrato, fue un candidato para la aplicación como contra electrodo frente a un fotoánodo de TiO_2 sensibilizado con CdS.
8. La muestra G3 por su sinuosa morfología superficial y porosidad, fue un candidato para la aplicación como contra electrodo frente a un fotoánodo de TiO_2 sensibilizado con CdS.

8.2 Celdas solares del tipo *C/PbS/CdS/FTO* y sensibilizadas por puntos cuánticos

1. Los ensambles de celda de película delgada, presentaron efecto fotovoltaico. Así mismo, se observó un incremento del 98 % en la eficiencia de conversión cuando la conductividad del CdS y/o PbS incrementó. Por lo que se propone el uso de una ventana de CdS más conductivo.

2. La máxima eficiencia de conversión fueron 0.114 y 0.178 %, las cuales correspondieron a las muestras MSC2200C y GSC3200C, respectivamente. Así mismo, en todas las muestras se calcularon valores de FF inferiores al 40 %, lo cual indicó que aún se cuenta con un margen del 60 % para incrementar la potencia generada, mediante la reducción de pérdidas por resistencia parásita.
3. Se observó que pequeñas variaciones en los valores de R_s impactaron significativamente en la eficiencia de conversión de celda.
4. La mejor heterounión en celda del tipo CdS-PbS, se dio con la película de PbS etiquetada como C45. Mientras que la máxima densidad de corriente en celda fue con la película de PbS etiquetada como G045.
5. Las eficiencias de conversión alcanzadas en las celdas sensibilizadas fueron de 0.033, 0.043 y 0.031 %, cuando se utilizó los contraelectrodos C30Ce, G3Ce y Pt, respectivamente. En las cuales, los valores más altos se obtuvieron cuando se utilizó PbS como contraelectrodo. Así mismo, se obtuvieron valores de FF del 40 %, esto reveló significativas pérdidas por resistencia parásita y un gran potencial de celda.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] U. Gangopadhyay, S. Jana, S. Das. State of Art of Solar Photovoltaic Technology. Conf. Pap. Energy. 2013 (2013) 1-9.
- [2] M. A. Green. Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost. Prog. Photovolt. Res. Appl. 9 (2001) 123-135.
- [3] K. L. Chopra, P. D. Paulason, V. Dutta. Thin-film solar cells: An overview. Prog. Photovolt. Res. Appl. 12 (2004) 69-92.
- [4] A. S. Obaid, M. a. Mahdi, Z. Hassan, M. Bououdina, Preparation of chemically deposited thin films of CdS/PbS solar cell. Superlattices Microstruct. 52 (2012) 816–823.
- [5] J. Hernández-Borja, Y. V. Vorobiev, R. Ramírez-Bon. Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process. Sol. Energ. Mat. Sol. C. 95 (2011) 1882-1888.
- [6] D. H. Yeon, S. M. Lee, Y. H. Jo, J. Moon, Y. S. Cho. Origin of the enhanced photovoltaic characteristics of PbS thin film solar cells processed at near room temperature. J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 20112-20117.
- [7] J. Patel, F. Mighri, A. Ajji, D. Tiwari, T. K. Chaudhuri. Spin-coating deposition of PbS and CdS thin films for solar cell application. Appl. Phys. A. 117 (2014) 1791–1799.
- [8] S. Thomas, T. G. Deepak, G. S. Ajusree, T. A. Arun, S. V. Nair, A. S. Nair. A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells. J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 4474-4490.
- [9] I. Hwang, K. Yong. Counter Electrodes for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. Chem. Electro. Chem. 2 (2015) 634–653.
- [10] Z. Tachan, M. Shalom, I. Hod, S. Rühle, S. Tirosh, A. Zaban. PbS as a highly catalytic counter electrode for polysulfide-based quantum dot solar cells. J. Phys. Chem. C. 115 no. 13 (2011) 6162-6166.
- [11] J. B. Zhang, F. Y. Zhao, G. S. Tang, Y. Lin. Influence of highly efficient PbS counter electrode on photovoltaic performance of CdSe quantum dots-sensitized solar cells. J. Solid State Electrochem. 17 (2013) 2909-2915.
- [12] K. V. Shalimova, Física de los semiconductores, Mir. Moscú, 1975.

- [13] H. Fredriksson, U. Åkerlind. Methods of X-ray examination of solid materials, Classical Model of the Electron Gas, in *Physics of Functional Materials*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2008, pp. 3-18,116-118.
- [14] G. V. Ruíz. Estudio comparativo en capas buffer de CdS-DBQ, sus dopajes con Zn y Zn-Cu y su aplicación en celdas de CdTe. Cinvestav Unidad Saltillo. 2016.
- [15] K. W. Böer, Reflectance and transmittance in semiconductors, The Heterojunction with Light, in: *Handbook of the Physics of Thin-Film Solar Cells*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2013, pp. 353-357, 625-627.
- [16] A. G. Aberle. Surface passivation of crystalline silicon solar cells: A review. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 8 (2000) 362-376.
- [17] A. S. Obiad, Z. Hassan, M. A. Mahdi, M. Bououdina. Fabrication and characterisations of n-CdS/p-PbS heterojunction solar cells using microwave-assisted chemical bath deposition. *Sol. Energy.* 89 (2013)143–151.
- [18] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 46). *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 23 (2015) 805-812.
- [19] C. S. Tao, J. Jiang, M. Tao. Natural resource limitations to terawatt-scale solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 95 (2011) 3176-3180.
- [20] F. W. Wise. Lead salt quantum dots: The limit of strong quantum confinement. *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 773-780.
- [21] D. K. Smith, J. M. Luther, O. E. Semonin, A. J. Nozik, M. C. Beard. Tuning the synthesis of ternary lead chalcogenide quantum dots by balancing precursor reactivity. *ACS Nano.* 5 (2011) 190-2011.
- [22] Y. J. Yang, S. Hu. The deposition of highly uniform and adhesive nanocrystalline PbS film from solution. *Thin Solid Films.* 516 (2008) 6048-6051.
- [23] H. A. Mohamed. Theoretical study of the efficiency of CdS/PbS thin film solar cells. *Sol. Energy.* 108 (2014) 360-369.
- [24] C. Klein, C. S. Hurlbut, *Manual de mineralogía*, 2^a, ed., Reverté, México DF, 1997.

- [25] Y. González-Alafaro, F. A. Fenández-Lima, E. M. Larramendi, H. D. F. da Fonseca, M. E. H. M. da Costa, F. L. Freire, R. Prioli, R. R. de Avillez, E. F. da Silvera, O. Calzadilla, O. de Melo, E. Pedrero, E. Hernández. Influence of a polymeric solution buffer layer on the chemical bath deposition of polycrystalline PbS films. *Phys. Stat. Sol. 2(c)* (2005) 3690-3693.
- [26] E. Pentia, L. Pintilite, T. Botila, I. Pintilie, A. Chaparro, C. Maffiotte. Bi influence on growth and physical properties of chemical deposited PbS films. *Thin Solid Films*. 434 (2003) 162-170.
- [27] E. Pentia, L. Pintilie, I. Matei, T. Botila, I. Pintilie. Combined chemical – physical methods for enhancing IR photoconductive properties of PbS thin films. *Infrared. Phys. Techn.* 44, (2003) 207–211.
- [28] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [29] A. A. Rempel, N. S. Kozhevnikova, A. J. G. Leenaers, S. Van den Berghe. Towards particle size regulation of chemically deposited lead sulfide (PbS). *J. Cryst. Growth*. 280 (2005) 300-308.
- [30] H. Moreno Garcia, O. Gomez-Daza, J. Campos, M. T. S. Nair, P. K. Nair. Revisiting CdS-PbS Solar Cell Structure. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1012 (2007) 1012-Y12-31.
- [31] K. Meng, K. R. Thampi. Metal chalcogenides as counter electrode materials in quantum dot sensitized solar cells : a perspective. *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 23074–23089.
- [32] Y. Yang, L. Zhu, h. Sun, X. Huang, Y. Luo, D. Li, Q. Meng. Composite counter electrode based on nanoparticulate PbS and carbon black: towards quantum dot-sensitized solar cells with both high efficiency and stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4 (2012) 6162–6168.
- [33] C. Lin, C. Teng, T. Li, Y. Lee, H. Teng. Photoactive p-type PbS as a counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 1155-1162.
- [34] S. Anwar, M. Pattanaik, B. K. Mishra, S. Anwar. Effect of deposition time on lead selenide thermoelectric thin films prepared by chemical bath deposition technique. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 34 (2015) 45-51.

- [35] I. Carreón-Moncada, L. A. González, J. L. Rodríguez-Galicia, J. C. Rendón-Angeles. Chemical deposition of CdS films by an ammonia-free process with amino acids as complexing agents. *Thin Solid Films*. 599 (2016)166–173.
- [36] L. G. J. Wade, Acid-Base properties of amino acids, in: *Organic Chemistry*, 8^a, ed., Pearson, Glenview, 2013, pp. 1160-1162.
- [37] M. Maeda, Y. Tanaka, G. Nakagawa. Potentiometric investigation of complex formation of lead (II) with glycine and DL-alanine. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41 (1979) 705-709.
- [38] J. Berggren, O. Bortin, S. Gobom. A potentiometric study on the complex formation of the lead (II)-glycine system. *Acta Chem. Scand. Ser. A.* 42 (1988) 685-690.
- [39] R. Thanavelan, G. Ramalingam, G. Manikandan, V. Thanikachalam. Stability constants of mixed ligand complexes of lead (II) with 1- (aminomethyl) cyclohexane acetic acid and α -amino acids. *J. Saudi Chem. Soc.* 18 (2014) 227-233.
- [40] Y. Khayat, M. Cromer-Morin, J. P. Scharff. Stability constants for lead (II) complexes of glycine, serine, aspartic acid and glycyl-L-leucine. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41 (1979) 1496-1498.
- [41] V. S. Murthy, R. K. Rana, M. S. Wong. Nanoparticle-Assembled capsule synthesis: Formation of colloidal polyamine- salt intermediates. *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 25619-25627.
- [42] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=71474, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/71474> (accessed Nov 30, 2015).
- [43] B. Graus, M. Bobtelsky. Lead Citrates, complexes and salts, their composition, structure and behavior. *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 4172-4175.
- [44] E. S. Reynolds. The use of lead citrate at high pH as an electron-opaque stain in electron microscopy. *J. Cell. Biol.* 17 (1963) 208-212.
- [45] J. H. Venable, R. Coggeshall. A simplified lead citrate stain for use in electron microscopy. *J. Cell. Biol.* 25(2) (1965)407-408.
- [46] S. S. Kety. The lead citrate complex ion and its role in the physiology and therapy of lead poisoning. *J. Biol. Chem.* 142 (1941) 181-192.

- [47] M. Niinae, K. Nishigaki, K. Aoki. Removal of lead from contaminated soils with chelating agents. *Mater. Trans.* 49 (2008) 2377-2382.
- [48] F. Gode, E. Guneri, O. Baglayan. Effect of tri-sodium citrate concentration on structural, optical and electrical properties of chemically deposited thin sélfide films. *Appl. Surf. Sci.* 318 (2014) 227-233.
- [49] G. L. Agawane, S. W. Shin, A. V. Moholkar, K. V. Gurav, J. H. Yun, J. Y. Lee, J. H. Kim. Non-toxic complexing agent Tri-sodium citrate's effect on chemical bath deposited ZnS thin films and its growth mechanism. *J. Alloy. Compd.* 535 (2012) 53-61.
- [50] P. K. Nair, M. T. S. Nair, V. M. García, O. L. Arenas, Y. Peña, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, M. E. Rincón. Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 52 (1998) 313-344.
- [51] H. Moreno-García, M. T. S. Nair, P. K. Nair. All-chemically deposited Bi₂S₃/PbS solar cells. *Thin Solid Films.* 519 (2011)7364–7368.
- [52] M. A. Green. Accuracy of analytical expressions for solar cell fill factors. *Sol. Cells.* 7 (1983) 337–340.
- [53] S. Seghaier, N. Kamoun, R. Brini, A. B. Amara. Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition. *Mater. Chem. Phys.* 97(2006) 71–80.
- [54] N. S. Das, P. K. Ghosh, M. K. Mitra, K. K. Chattopadhyay, Effect of film thickness on the energy band gap of nanocrystalline CdS thin films analyzed by spectroscopic ellipsometry. *Phys. E.* 42 (2010) 2097–2102.
- [55] D. K. Schroder, Optical characterization, in: *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3^{er}, ed., Jhon Wiley, New Jersey, 2006, pp. 585-587.

ANEXO 1

1. Deducción de la expresión para el cálculo del coeficiente de absorción de las películas de PbS

Este modelo consiste en utilizar la ley de y el análisis de reflexiones múltiples en una película con coeficiente de absorción α , superficies reflectivas A y B separadas por un espesor d , a la cual le incide un haz de luz con intensidad I , que es reflejado y transmitido desde y a través de las caras de las superficies A, B en múltiples ocasiones hasta que éste se debilita [55], ver figura AI 1.

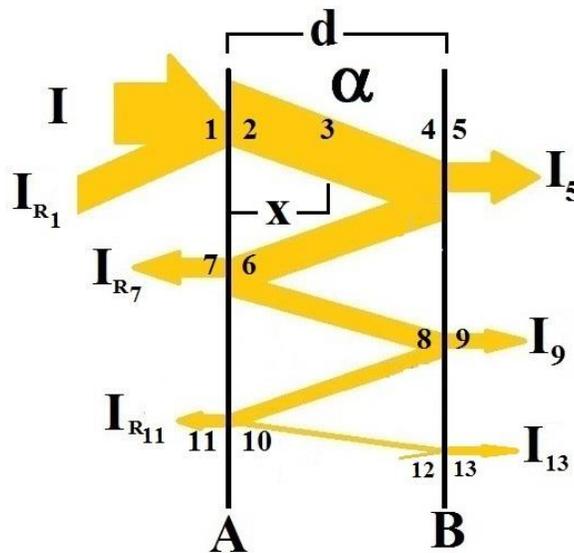


Figura AI 1 Esquematización de la ley de Lamber-Beer y el modelo de reflexiones múltiples para la deducción de la expresión que permita calcular el coeficiente de absorción α para las películas de PbS.

Donde la intensidad en 1 y 2 es:

$$I_1 = I \text{ y } I_2 = I_1 - I_{R1} \text{ respectivamente, (I-7) y (I-8),}$$

de (I-8) se define a I_{R1} como $I_{R1} = R_A I_1$, de la cual R_A corresponde a la reflexión causada por la superficie A y tiene su mismo valor en la cara interna y externa. Por otro lado, aplicando la ley de Lamber-Beer, la intensidad en 3 es

$$I_3 = I_1(1 - R_A)e^{-\alpha x} \text{ (I-9),}$$

por lo que en 4 se tiene que

$$I_4 = I_1(1 - R_A)e^{-\alpha d} \text{ (I-10).}$$

Considerando el porcentaje reflejado en 4, por efectos de la superficie B, en 5 la primera intensidad transmitida por la película es

$$I_5 = I_1(1 - R_B)(1 - R_A)e^{-\alpha d} \text{ (I-11),}$$

donde, R_B corresponde a la reflexión causada por la superficie B. Ahora la intensidad incidente en 6 es

$$I_6 = R_B I_1(1 - R_A)e^{-2\alpha d} \text{ (I-12).}$$

Considerando el porcentaje reflejado en 6 por efectos de la superficie interna de A, una segunda reflexión óptica es causada por la película, seguida de I_{R_1} , con intensidad I_{R_7} , la cual se define como

$$I_{R_7} = R_B I_1(1 - R_A)^2 e^{-2\alpha d} \text{ (I-13).}$$

Posteriormente, el haz reflejado en 6 intercepta en 8 con una intensidad definida como

$$I_8 = R_A R_B I_1(1 - R_A)e^{-3\alpha d} \text{ (I-14),}$$

del cual cierto porcentaje es reflejado por efectos de la superficie B y otro es transmitido a través de la misma con intensidad I_9 , el cual corresponde a la segunda transmisión óptica causada por la película y es descrita como

$$I_9 = R_A R_B I_1(1 - R_B)(1 - R_A)e^{-3\alpha d} \text{ (I-15).}$$

Continuando con el análisis, el haz reflejado en 8 es interceptado en 10, del cual un porcentaje es reflejado por efectos de la superficie A y el resto resulta como una tercera reflexión causada por la película con intensidad $I_{R_{11}}$ y definida como

$$I_{R_{11}} = R_B^2 R_A I_1(1 - R_A)^2 e^{-4\alpha d} \text{ (I-16).}$$

Finalmente, el haz reflejado en 10, casi debilitado, intercepta en 12, el cual por su baja intensidad presenta una débil reflexión óptica por efectos de la superficie B y solo es transmitido con una intensidad I_{13} , correspondiente a la tercera transmisión óptica causada por la película, la cual es

$$I_{13} = R_A^2 R_B^2 I_1 (1 - R_A)(1 - R_B) e^{-5\alpha d} \quad (\text{I-17}).$$

De lo anterior, se puede decir que la intensidad total transmitida I_T es la suma de las intensidades I_5 , I_9 e I_{13} , por lo que

$$I_T = I_1 (1 - R_B)(1 - R_A) e^{-\alpha d} + R_A R_B I_1 (1 - R_B)(1 - R_A) e^{-3\alpha d} + R_A^2 R_B^2 I_1 (1 - R_A)(1 - R_B) e^{-5\alpha d} \quad (\text{I-18}).$$

Considerando que las superficies A y B son capaces de reflejar con la misma intensidad la radiación por ser del mismo material se puede decir que $R = R_A = R_B$ y considerando que la transmisión óptica se define como $T = I_T/I$, entonces (I-18) se reduce a

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} [1 + R^2 e^{-2\alpha d} + R^4 e^{-4\alpha d}] \quad (\text{I-19}).$$

Para el caso de una película que presente un número n de intensidades ópticas transmitidas, la expresión que describe la transmisión óptica se escribe de la forma

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} [1 + R^2 e^{-2\alpha d} + R^4 e^{-4\alpha d} + \dots + R^{1+n} e^{-(1+n)\alpha d}] \quad (\text{I-20}).$$

La parte que se encuentra entre corchetes [], de la expresión (I-20), tiene la forma de una serie de potencias, la cual es

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots + x^n \quad (\text{I-21}).$$

De (I-21) se puede decir que $x = R^2 e^{-2\alpha d}$, por lo que (I-20) se puede reescribir como

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \left[\frac{1}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \right]$$

$$T = \left[\frac{(1-R)^2 e^{\alpha d}}{e^{2\alpha d} - R^2} \right] \quad (\text{I-22}).$$

Reordenando e igualándola a cero a a (I-22) se tiene que

$$Te^{2\alpha d} - (1 - R)^2 e^{\alpha d} - R^2 T = 0 \quad (\text{I-23}),$$

si se considera a $e^{\alpha d} = x$, la expresión (I-23) se puede reescribir como

$$Tx^2 - (1 - R)^2 x - R^2 T = 0 \quad (\text{I-24}),$$

resolviendo para x

$$x = \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^2 + 4R^2 T^2}}{2T} \quad (\text{I-25}).$$

Finalmente sustituyendo en (I-25) a x por $e^{\alpha d}$ y resolviendo para α , se tiene

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2}}{2T} \right] \quad (\text{I-26}).$$

La cual es la expresión que permite el cálculo del coeficiente de absorción para una película que presenta reflexiones múltiples.

ANEXO 2

1. Fotorespuesta del CdS y PbS

1.1 Fotorespuesta del CdS y PbS obtenido con citrato como agente acomplejante

Con la intención de tener una idea de los efectos de los tratamientos en las propiedades eléctricas de las celdas, la capa buffer de CdS se sometió a tratamientos térmicos bajo las mismas condiciones que las muestras C45T200C y C45T300C. Las cuales fueron etiquetadas como CdS para la no tratada, CdST200C para la tratada a 200°C y CdST300C para la tratada a 300°C. La caracterización se llevó a cabo según lo descrito en el apartado 6.6.5. Los resultados de su caracterización se muestran en la figura II 1.

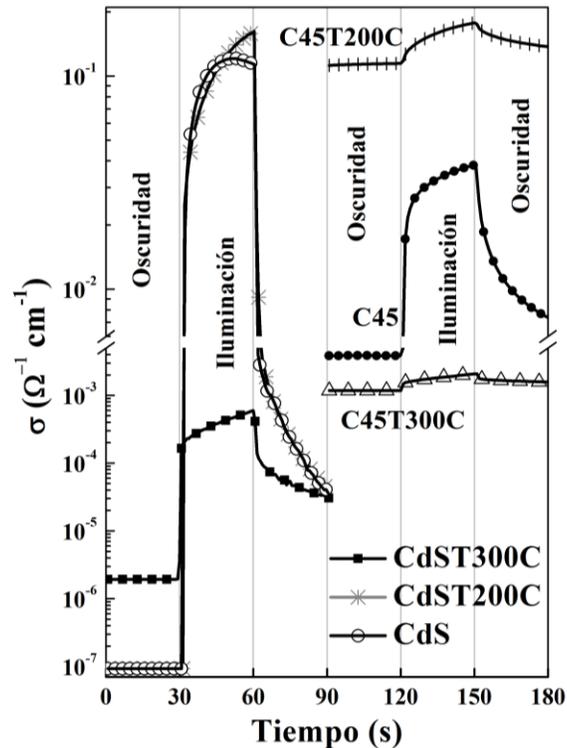


Figura AII 1 Efectos del tratamiento térmico, en las propiedades eléctricas y en la foto respuesta de las películas de CdS y PbS utilizadas en el ensamble de celda.

En la figura AII 1, se aprecia que la conductividad de las muestras CdS y CdST200C bajo oscuridad es $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y bajo iluminación incrementa hasta $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Por otro lado, la conductividad bajo oscuridad de la muestra CdST300C incrementó $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, mientras que bajo iluminación disminuyó a $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Adicionalmente en la figura AII 1, se muestra un

comparativo de la conductividad de las muestras, con y sin tratamiento térmico, de CdS respecto a PbS obtenido con citrato como agente acomplejante.

1.2 Fotorespuesta del CdS y PbS obtenido con glicina como agente acomplejante

En la figura AII 2, se muestra un comparativo de la conductividad de las muestras, con y sin tratamiento térmico, de CdS respecto a PbS obtenido con glicina como agente acomplejante. Las etiquetas utilizadas para el CdS corresponden a las utilizadas en el apartado 1.1 del presente anexo. Así mismo las etiquetas para el PbS corresponden a las muestras descritas en el apartado 7.2 de la sección de resultados.

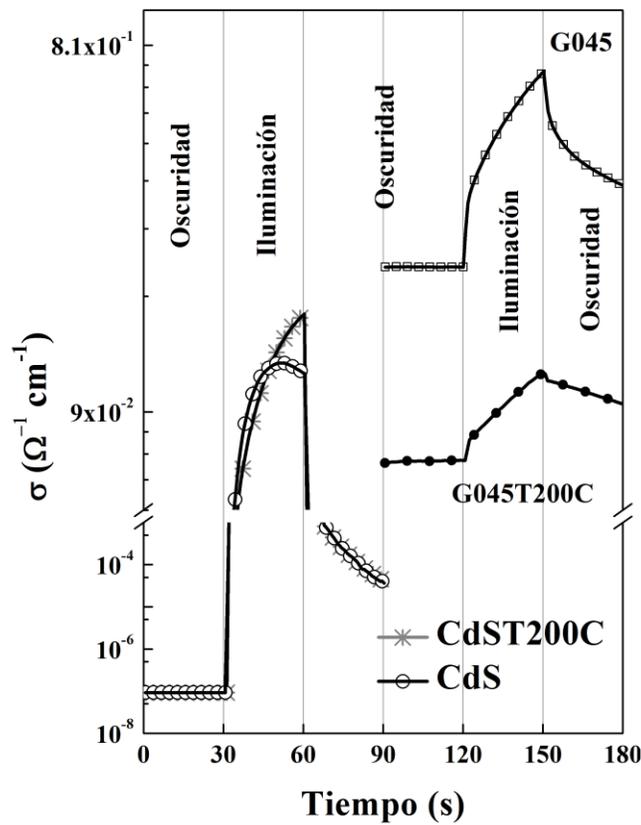


Figura AII 2 Gráfico que muestra efectos en el tratamiento térmico, en las propiedades eléctricas y en la foto respuesta de las películas de CdS y PbS utilizadas en el ensamble de celda.