



Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE INGENIERÍA ARQUITECTURA Y DISEÑO
Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES HÍBRIDAS BASADAS EN
ABSORBEDORES DE CALCOGENUROS Ag_2S , Bi_2S_3 y AgBiS_2

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA
PRESENTA

Omar Pérez Valdovinos

DIRECTOR

Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez

Ensenada, Baja California, México, Enero 2019

Universidad Autónoma de Baja California

FACULTAD DE INGENIERÍA ARQUITECTURA Y DISEÑO

FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES HÍBRIDAS BASADAS EN
ABSORBEDORES DE CALCOGENUROS Ag_2S , Bi_2S_3 y AgBiS_2

TESIS

Que para obtener el grado de MAESTRO EN INGENIERÍA presenta:

Omar Pérez Valdovinos

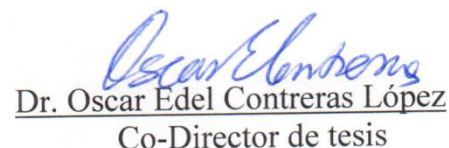
Aprobada por:



Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez
Director de tesis



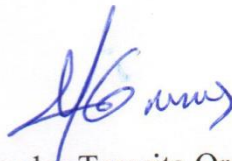
Dr. Ulises Tamayo Pérez
Miembro del comité



Dr. Oscar Edel Contreras López
Co-Director de tesis



M.I. Guillermo Amaya Parra
Miembro del comité




Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán
Miembro del comité


Ensenada, Baja California, México, Enero 2019

Resumen de la tesis presentada por **Omar Pérez Valdovinos** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ingeniería.

Resumen aprobado por:



Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez
Director de tesis



Dr. Oscar Edel Contreras López
Co-Director de tesis

Se sintetizaron nanopartículas de TiO_2 de tamaño controlado por la metodología peptización – solvotermico, a partir de las nanopartículas sintetizadas se prepararon pastas con 18% en peso de TiO_2 . Se fabricaron películas de matrices mesoporosas de TiO_2 con la técnica de serigrafía de un espesor aproximado de 1.3 micrómetros y se trataron térmicamente a 450°C ; sobre las matrices mesoporosas se depositaron capas absorbedoras de calcogenuros semiconductores ternarios de AgBiS_2 mediante la técnica de depósito por adsorción-reacción de capas de iones (SILAR), para poder analizar y comparar el efecto del número de ciclos de SILAR en correlación con el desempeño del dispositivo fotovoltaico a través de la formación de calcogenuro ternario, se depositaron calcogenuros binarios de Ag_2S y Bi_2S_3 y se evaluó el desempeño de los dispositivos basados en los materiales absorbedores.

Los foto-ánodos TiO_2 /absorbedor se caracterizaron con la técnica de espectroscopía de fotovoltaje superficial, con la finalidad de conocer y determinar mediante su respuesta eléctrica los mecanismos internos de generación y recombinación de portadores de carga, así como los tiempos de vida media de los procesos característicos. Los foto-ánodos sensibilizados con calcogenuros ternarios mostraron tiempos de vida de recombinación vía atrapamiento/liberación más cortos, lo que indica que la recombinación en estos materiales por el mecanismo banda a banda en el bulk. A partir de los fotoánodos caracterizados se ensamblaron celdas solares híbridas empleando como capa transportadora de huecos el polímero conjugado polí-3-hexiltiofeno (P3HT) dopado con cobalto (II) y contactos selectivos de Ag.

Los dispositivos fotovoltaicos basados en el calcogenuro ternario AgBiS_2 de 3 y 4 ciclos de SILAR mostraron resultados similares con eficiencias próximas a 2.8%, las mediciones en la arquitectura del dispositivo sensibilizado con 4 ciclos, generaron una respuesta con un ligero incremento en el tiempo de vida de recombinación por trampas y estados superficiales, indicando que el exceso de calcogenuro en la superficie del foto-ánodo no promueve una adecuada inyección de electrones fotogenerados. Para determinar la efectividad de la metodología de los depósitos de calcogenuros se evaluó un lote de 6 dispositivos de cada material elaborado, obteniendo valores estables en los parámetros fotovoltaicos caracterizados, lo que es un claro indicativo de que el proceso es altamente reproducible en la celda solar híbrida, por lo tanto es tentativo que esta novedosa propuesta de investigación, que se basa en una fuente de materiales poco explorada, es factible la continuidad en su investigación y desarrollo así como para evaluarse en una escala de mayor área.

Palabras claves: SILAR, calcogenuro ternario.

Dedicatorias:

Ami familia por brindarme siempre su incondicional apoyo y en especial a mis queridos sobrinos.

“No da marcha atrás quien está atado a una estrella”

Leonardo Da Vinci.

Agradecimientos

A Anahí Pérez Valdovinos, Margarita Martínez y Karla Mosqueda, con quienes hace algunos años inicié la investigación, con las celdas solares tipo Grätzel.

A la Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán, del Centro de graduados del Instituto Tecnológico de Tijuana. Quien en su periodo como directora de CIDETEQ campus Tijuana me otorgó todas las facilidades pertinentes y acceso a equipos para continuar con la investigación, que me motivó hasta llegar a este trabajo.

Al comité de tesis.

Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez, por su decidido apoyo en el posgrado.

M.I. Guillermo Amaya Parra, por las facilidades y compartir su visión del desarrollo de la propiedad intelectual.

Al Dr. Javier Camacho Gonzales, a quien tengo el gusto de conocer y haber tomado clases en la universidad bajo su guía y en esta etapa contar con su apoyo, sus certeras y desinteresadas orientaciones, así como su amistad.

Al personal del CICESE: Dr. Eduardo Fabián Humberto Alonso Cordero, por la ayuda proporcionada con las micrografías de microscopía electrónica de barrido y Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X.

Al taller de mecánica fina del CICESE.

A los técnicos, Dr. Francisco Javier Dávalos, Dr. Luis Ríos Ozuna, por su apoyo y permitirme el uso de los equipos y sus explicaciones.

Al Dr. Rubén Darío Cadena, por el apoyo con los estudios de microscopía de transmisión electrónica y por su amistad.

Al Dr. Miguel Martínez Rosas por las facilidades y pertinente asesoría, como coordinador del posgrado.

A los camaradas: Rubén Olaeta, Nelson La parra, Amalia Monzón, Iván Zavala, Raneé Gonzales, Mario Wilson, Juan Carlos Cerda, por las amenas charlas en esta etapa.

Al Dr. Julio Cesar Calva Yañez, del Centro de Graduados del Instituto Tecnológico de Tijuana, por todo el apoyo brindado en las estancias que realice en la institución, por toda la ayuda posible en los laboratorios al facilitarme los materiales, reactivos, insumos, equipo y tiempo dedicado a las explicaciones, a las observaciones y recomendaciones en el desarrollo del trabajo experimental, como los comentarios acertados para enriquecer el trabajo, así como la guía pertinente y determinante al plasmar el escrito de tesis.

¡Gracias!

SE AGRADECE A UABC (UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA), FIAD (FACULTAD DE INGENIERÍA ARQUITECTURA Y DISEÑO, UNIDAD RECEPTORA), CICESE (CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y SUPERIOR DE ENSENADA), A CIDETEQ (CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, CAMPUS TIJUANA), CeMIE-Geo (CENTRO MEXICANO DE INNOVACIÓN EN ENERGÍA GEOTÉRMICA), AL CENTRO DE GRADUADOS DEL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA Y AL (PROYECTO DEL TecNM 6177.17-P. POR LA FINANCIACIÓN DEL PROYECTO). CNYN (CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA) Y AL CONACYT POR LA BECA OTORGADA EN SU MOMENTO.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	III
Dedicatorias.....	IV
Agradecimientos.....	VI
Indicé.....	VII
Palabras y abreviados clave.....	X
Lista de figuras.....	XII
Lista de tablas	XV
Referencias bibliográficas.....	LXVI

Capítulo 1.

1.1.	Introducción y motivación.....	1
1.1.1.	Generación y Consumo de energía en México.....	3
1.1.2.	El sol en México una oportunidad de energía eléctrica y térmica mediante el uso estratégico de celdas solares y dispositivos de concentración solar.....	4
1.1.3.	Dispositivos solar-fotovoltaicos para generación de energía eléctrica...	5
1.2.	Justificación.....	6
1.2.1.	Hipótesis y Objetivos de trabajo	7
1.2.1.1	Hipótesis.....	7
1.2.2	Objetivo general.....	7
1.2.2.1	Objetivo específicos.....	7

Capítulo 2.

Marco teórico

2.	Radiación electromagnética.....	9
2.1.	Efecto fotovoltaico.....	10
2.1.2.	Estado del arte de las celdas solares	13
2.2.	Clasificación de las celdas solares.....	14
	i) Celdas de silicio en bulto.....	14
	ii) Celdas de película delgada o capa fina.....	14
	iii) Celdas solares emergentes.....	15
2.2.1	Celdas solares híbridas.....	20
2.2.2.	Absorbedores de calcogenuros semiconductores.....	21
2.2.3.	Absorbedores del grupo I-V-VI ₂	21
2.3.	Polímeros conjugados como material transportador de electrones.....	24
2.3.1.	Diagrama de energía propuesto para la Celda Solar Híbrida de AgBiS ₂	26

Capítulo 3.

Técnicas de caracterización de materiales.

3.1.	Microscopia electrónica de barrido (MEB)/ Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDERX).....	28
3.1.1.	Microscopia electrónica de transmisión (MET).....	29
3.1.2.	Difracción de rayos X (DRX).....	30
3.1.3.	Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-vis).....	30
3.1.4.	Espectroscopia de Fotovoltaje Superficial (EFS).....	31
3.1.5.	Técnica: 'Silar' por sus siglas en inglés (Successive Ionic Layer	32

	Adsorption and Reaction). Capas sucesivas de iones por adsorción y reacción.....	
3.1.6.	Caracterización eléctrica de la Celda Solar Híbrida.....	34

Capítulo 4.

Metodología experimental

4.	Preparación del foto-electrodo.....	39
4.1.1.	Depósito de capa bloqueadora.....	39
4.1.2.	Síntesis de las Nanopartículas de TiO_2	40
4.1.3.	Preparación de la pasta de n- TiO_2 para el recubrimiento por serigrafía.....	40
4.1.4.	Fabricación de electrodos mesoporosos de TiO_2	40
4.2.	Depósitos de calcogenuro ternario $AgBiS_2$ por SILAR.....	41
4.3.	Ensamble de la celda solar híbrida.....	42
4.4.	Caracterización de materiales y bosquejo de la estructura del dispositivo propuesto.....	42

Capítulo 5.

Resultados y discusiones

5.1.	Caracterización morfológica del fotoánodo TiO_2 /calcogenuro mediante: microscopia electrónica de barrido (MEB).	45
5.2.	Caracterización morfológica del fotoánodo TiO_2 /calcogenuro mediante microscopia electrónica de transmisión (MET).....	46
5.3.	Caracterización estructural de fotoánodos mediante; Espectroscopía de dispersión de energía (EDERX).....	47
5.4.	Difracción de rayos X (DRX).....	48
5.5.	Caracterización optoelectrónica de fotoánodos: mediante espectroscopia UV-vis.....	49
5.6.	Determinación de la brecha energética de los calcogenuros Ag_2S , Bi_2S_3 , $AgBiS_2$	51
5.7.	Espesor estimado de las películas de calcogenuros Ag_2S , Bi_2S_3 y $AgBiS_2$	52
5.8.	Caracterización de recombinación de portadores minoritarios mediante: espectroscopía de fotovoltaje de superficie (EFS)	53
5.9	Caracterización optoelectrónica de la celda solar híbrida.....	57
5.10.	Caracterización eléctrica de celda solar híbrida.....	60
5.11	Estadística de los parámetros fotovoltaicos de la Celda Solar Híbrida.	61

Capítulo 6.

6.1	Conclusiones.....	64
6.2	Contribuciones y trabajos futuros.....	65
	Referencias bibliográficas.....	66

Palabras y abreviados clave

V_{oc}	Voltaje de circuito abierto
J_{sc}	Densidad de corriente de corto circuito
CSH	Celda Solar Híbrida
DPC	Diferencia del potencial de contacto
E_g	Energía de gap o energía de brecha prohibida
n	Portador de electrones o representa el material con mayor o menor densidad electrónica tipo n o número de electrones.....	
p	Portador de huecos o representa al material con mayor o menor densidad de portadores tipo h^+ o número de espacios con déficit de electrones.....	
PTH	Película transportadora de huecos
E_F	Energía de Fermi o nivel de Fermi
BV	Banda de Valencia
BC	Banda de conducción
OFV	Orgánica Fotovoltaica
TiO_2	Oxido de titanio
η	eficiencia
<i>etching</i>	Erosión, grabado o desbaste químico
α	coeficiente de absorción óptica
eV	electronvolts
h^+	huecos
FF	Fill factor o factor de llenado
e-	Electrón
$h\nu$	Energía de los fotones
ECE	Eficiencia cuántica externa
TCO	Oxido transparente conductor

FTO	Oxido de estaño dopado con flúor
ITO	Oxido de estaño dopado con indio
DOS	Densidad de estados
EFS	Espectroscopia de voltaje superficial
RFS	Respuesta de voltaje superficial
EDERX	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X
DRX	Difracción de rayos X
MET	Microscopia electrónica de transmisión
MEB	Microscopia electrónica de barrido
AgBiS ₂	Disulfuro de bismuto plata
Ag ₂ S	Sulfuro de diplata
Bi ₂ S ₃	Trisulfuro de dibismuto
P3HT	Polí-(3-Hexiltiofeno)
SILAR	<i>Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction.</i> (depósito por adsorción-reacción de iones en monocapas)
R _{SOPT} (Ω)	Resistencia óptica (Ω)
MTEM	material de transporte de electrones mesoporoso
FFT	Transformada rápida de Fourier

Lista de figuras

Figura		Página
1	Comparación de la energía proveniente de la luz solar con otras fuentes energéticas del planeta.....	2
2	Diferentes fuentes de energía en México y sus porcentajes de aprovechamiento.....	3
3	Distribución de zonas con alta radiación solar en el planeta.....	4
4	Espectro de radiación solar que llega a la tierra y su porcentaje general en aplicaciones para dispositivos fotovoltaicos y térmicos.....	9
5	Espectro de radiación solar que llega a la tierra y la clasificación en la intensidad de la luz solar, en sus diferentes intervalos.....	10
6	fenómeno de separación de carga al interior de una celda solar de silicio tipo <i>p</i> y tipo <i>n</i> Se realiza mediante la unión de silicio	11
7	Diagrama de energía de una homounión de silicio.....	12
8	Estado del arte y evolución de las celdas solares desde 1975-2020.....	13
9	Estructuras de polímeros que funcionan como aceptores y donadores de electrones en celdas de polímeros OFV.....	17
10	Tres estructuras típicas de las celdas OFV.....	18
11	Tendencia del límite de Shockley-Queisser y las brechas energéticas (E_g) de algunos semiconductores con respecto a la eficiencia obtenida mediante su aplicación en celdas solares.....	19
12	Estructura cristalina de los materiales $AgBiS_2$	23
13	Estructura química de P3HT	25
14	Posicionamiento de los niveles de energía reportados para los semiconductores que constituyen la celda solar híbrida propuesta en este estudio.....	26
15	Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	28
16	Microscopia electrónica de transmisión (MET).....	29
17	Bosquejo de la ley de Bragg.....	30
18	Representación gráfica del estudio de UV-vis.....	31

19	Bosquejo de la curva corriente–voltaje (I–V) típicas de una celda solar.....	35
20	Bosquejo de las curva corriente–voltaje (I–V) con efecto de (a) resistencias en serie (b) resistencias derivación.....	36
21	Método artesanal para generar un <i>etchingo</i> desbaste químico en el sustrato para la celda solar.....	39
22	Estructura y componentes de la celda solar híbrida de calcogenuro de este estudio.....	43
23	Micrografías a) se aprecia la morfología de la película de TiO ₂ y b)del electrodo sensibilizado con Ag ₂ S así como en c) y d).....	46
24	Microscopía electrónica de transmisión de AgBiS ₂	47
25	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X característica para el calcogenuro ternario AgBiS ₂ depositado por cuatro ciclos de SILAR	48
26	Patrones de difracción de rayos X de nTiO ₂ en los foto-electrodos con Ag ₂ S, AgbiS ₂ , Y Bi ₂ S ₃	49
27	Caracterizaciones de la a) transmitancia y b) reflectancia de fotoelectrodos de TiO ₂ , Ag ₂ S, Bi ₂ S ₃ y AgBiS ₂ prístinos sensibilizados por 4 ciclos de SILAR	50
28	Evolución de espectros de c) transmitancia y d) reflectancia de fotoelectrodos sensibilizados a medida que aumenta el depósito de SILAR...	51
29	Determinación de brecha de energía E_g para los fotoelectrodos, Ag ₂ S, Bi ₂ S ₃ y AgBiS ₂ sensibilizados por 4 ciclos de SILAR, f) evolución de la energía E_g de los fotoelectrodos sensibilizados de acuerdo al aumento de depósitos de SILAR.....	52
30	Espesor aparente de los depósitos de calcogenuro.....	53
31	RFS frente a la dependencia de la intensidad de la luz.....	54
32	Caracterización del DPC (diferencia del potencial de contacto).....	55
33	Curvas de decaimiento de la respuesta fotovoltaica de superficie.....	56
34	Tiempos de relajación de portadores minoritarios de recombinación de banda a banda.....	57
35	Curvas de respuesta espectral de cada celda.....	58
36	Eficiencia cuántica externa (ECE).....	59
37	Determinación directa de la energía de brecha prohibida de energía de los calcogenuros Ag₂S, Bi₂S₃ y AgBiS₂	60
38	Caracterización eléctrica de la celda solar híbrida, curvas J-V a 100 Mwcm ⁻²	60

39	Distribución estadística de los principales parámetros fotovoltaicos obtenidos a) V_{OC} , b) J_{SC} , de 6 dispositivos para cada CSH, evaluada a 100mWcm^{-2}	62
40	Parámetros fotovoltaicos c) FF, d) eficiencia, que incluyen desviación estándar relativa en 6 celdas solares híbrida.....	62

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Algunas de las ventajas y desventajas de las celdas solares de primera generación.....	14
2	Comparación entre los avances y desventajas de las celdas de películas delgadas.....	15
3	Comparación entre los avances y desventajas de las celdas solares de tercera generación o (emergentes).....	18
4	Proporciones atómicas de Ag / Bi, Ag / S y Bi / S.....	48
5	Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares híbridas evaluadas, con el mejor rendimiento obtenido en este trabajo.....	61

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción y motivación

“El país que aproveche el poder de la energía limpia y renovable liderará el siglo XXI”

Barack Obama

Debido a la creciente demanda energética es necesaria la búsqueda de nuevas fuentes de energía limpias, que puedan reducir la dependencia de los combustibles fósiles, mitigar la contaminación y el calentamiento global en el planeta. El Sol representa el presente y futuro energético ya que es la única fuente de energía que recibe la tierra de forma externa, prácticamente inagotable, comparado con el tiempo de vida de la civilización, limpia e intermitente debido al movimiento de rotación de la tierra. Sin embargo, solamente se requieren unas horas de radiación solar para satisfacer el consumo mundial de energía eléctrica, esto se debe a que supera por mucho las necesidades del planeta. (Smalley, R. 2005). En la (Figura 1), se observa una comparativa de la energía que provista por la radiación solar durante un año frente a las otras fuentes de energía renovables y no renovables disponibles en el planeta. Resulta evidente, que la cantidad de energía provista por el sol es mayor a la sumatoria de todas las demás fuentes de energía disponibles, por lo que el uso del recurso solar será de gran importancia, para satisfacer la demanda de energía en el futuro.

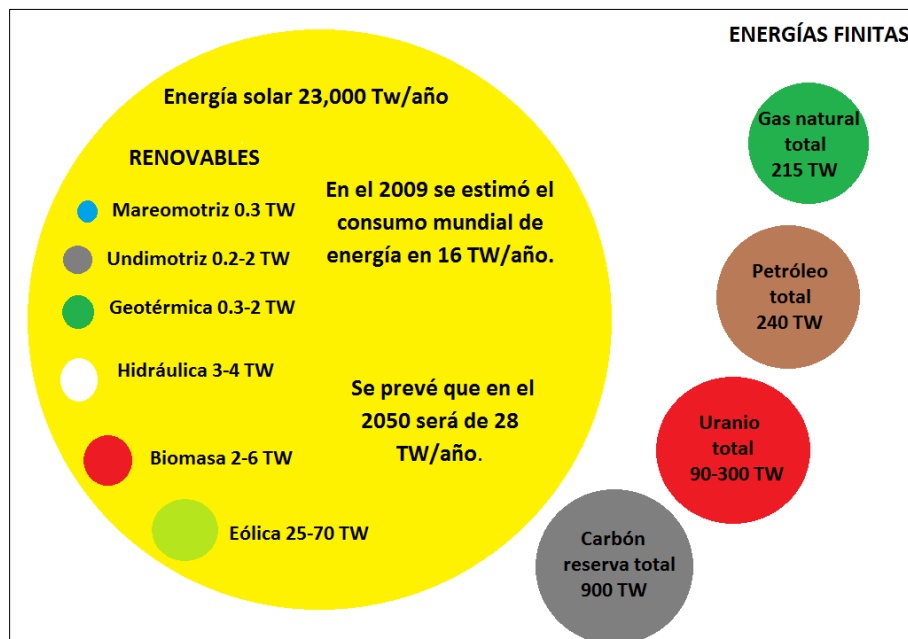


Figura 1. Comparación de la energía proveniente de la luz solar con otras fuentes energéticas del planeta. (Pérez, R. 2009).

1.1.1. Generación y Consumo de energía en México

En la actualidad el consumo de energía eléctrica per cápita en México, se estima en el orden de 2055 kWh/habitante por año, siendo la fuente primaria, la generación termoeléctrica basada en combustibles fósiles como carbón y combustóleo, además de gas natural en plantas de ciclo combinado (Figura 2). La quema de hidrocarburos y carbón emite una importante cantidad de contaminantes hacia la atmosfera; ocasionando el incremento de la temperatura en la superficie terrestre debido al efecto invernadero, la energía térmica producida, que se considera la forma de energía de “peor” calidad refleja la baja eficiencia del uso combustible/energía del proceso.

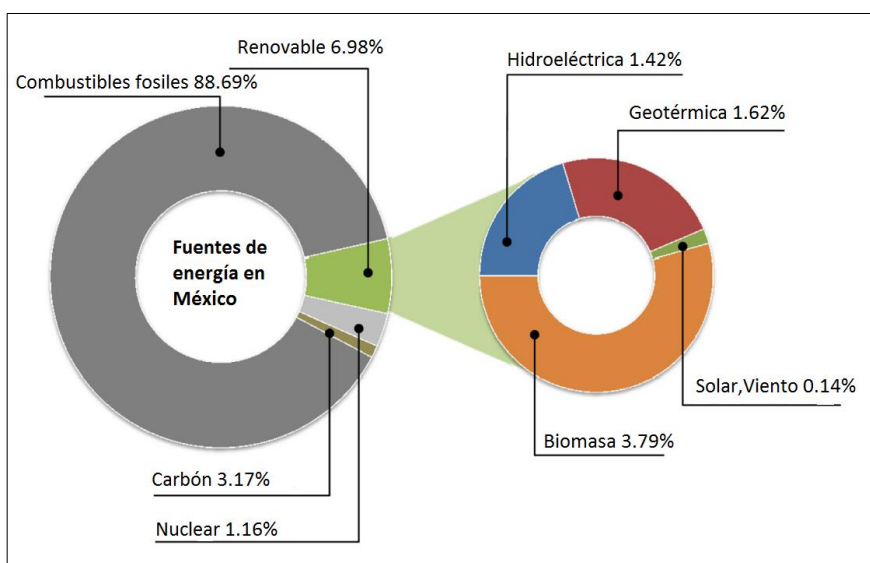


Figura 2. Diferentes fuentes de energía en México y sus porcentajes de aprovechamiento (Aleman-Nava, S. 2014).

El acceso a nuevas tecnologías que conlleva el incremento en la calidad de vida de los ciudadanos; hace una prioridad la búsqueda de fuentes de energía eléctrica y térmica alternas a los hidrocarburos derivados del petróleo. Estas, al mismo tiempo que complementan la demanda presente ayudan a reducir el impacto ambiental en la generación de energía. La opción más lógica para enfrentar este desafío, son las energías renovables, en particular aquellas que transforman la energía proveniente del sol en energía eléctrica y térmica, sin la generación de residuos que puedan contribuir a la contaminación del entorno.

1.1.2. El sol en México una oportunidad de energía eléctrica y térmica mediante el uso estratégico de celdas solares y dispositivos de concentración solar.

En la (Figura 3), se aprecia que la ubicación geográfica de México a nivel global es de las más favorables para la generación de energía por medio de fuentes limpias y renovables, es el tercer país con mayor incidencia solar con un promedio de 5.3 kWh/m^2 (Red CONACyT., 2017), lo que representa un potencial importante para la producción de energías térmica y eléctrica usando directamente la radiación solar. La irradiación promedio es de 4.5 kWh/m^2 sobre más del 75% del territorio nacional. De manera particular en la región noreste del país la radiación alcanza un máximo de 5.5 kWh/m^2 , con lo que es posible generar una cantidad considerable de energía mediante el uso de dispositivos de concentración solar y/o solar-fotovoltaico, satisfaciendo la creciente demanda de los sectores industrial, comercial, pública y residencial. (Ulloa-Godínez H. et al., 2017) (Estrada, C. 2008) (Richard E. S., 2005).

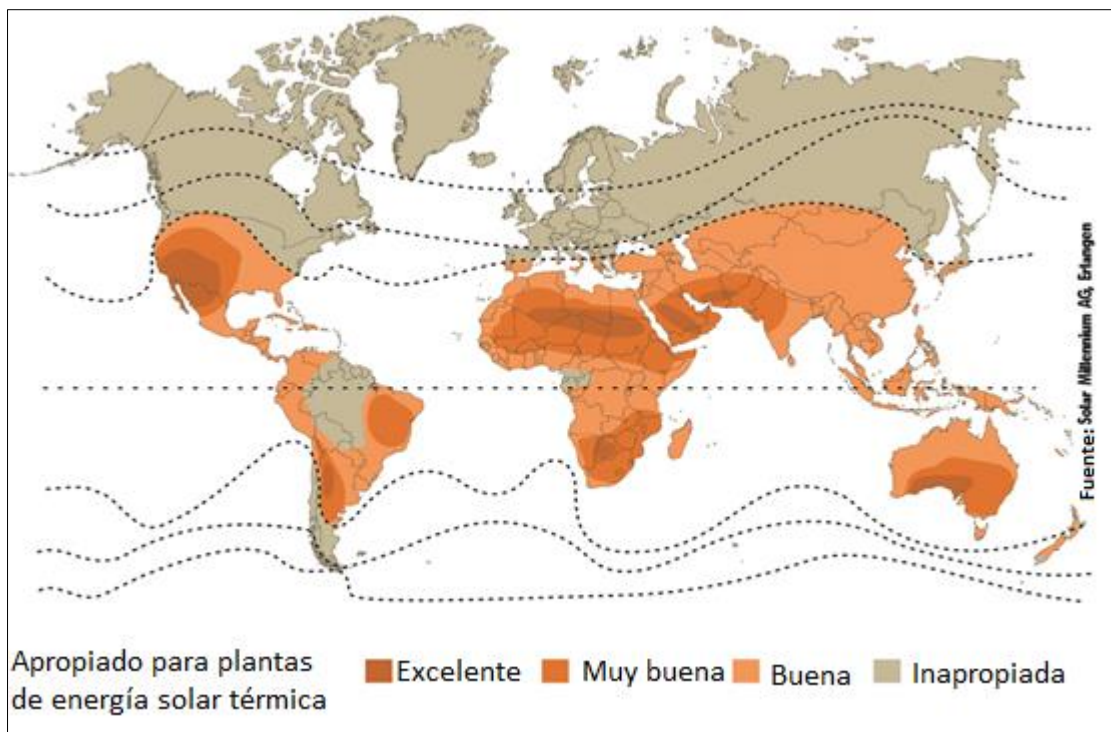


Figura 3. Distribución de zonas con alta radiación solar en el planeta. (Ulloa-Godínez H. et al., 2017).

1.1.3. Dispositivos solar-fotovoltaicos para la generación de energía eléctrica

Las celdas solares son dispositivos que aprovechan una fracción de la radiación electromagnética que proviene del sol, para transformarla en energía eléctrica por medio del efecto fotovoltaico presente en materiales semiconductores como el Silicio (Si), Germanio (Ge) y Arsenuro de Galio (GaAs). Las celdas solares basadas en silicio mono y policristalino alcanzan eficiencias globales mayores a 18% y dominan el mercado debido a sus excelentes propiedades de transporte de carga y estabilidad al medio ambiente, lo que ha redundado en el crecimiento de la industria fotovoltaica en los últimos años. Sin embargo, la relativa novedad de la tecnología y la intermitencia en la generación de energía, comparado con las tecnologías actuales, han limitado su aplicación extensiva. Dentro las nuevas tecnologías para conversión de energía solar-fotovoltaica las celdas solares híbridas son una opción prometedora. Estas combinan una parte orgánica (polímeros conjugados) con nanopartículas inorgánicas, con la intención de incorporar las ventajas asociadas a ambos materiales. En los últimos años las celdas solares híbridas basadas en películas delgadas de TiO_2 y otros semiconductores con brecha de energía amplia, perovskitas de yoduro de metilamonio-plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) como absorbedor y polímeros conjugados como materiales transportadores de huecos han mostrado un incremento importante en la eficiencia del dispositivo, pasando de 6 a 22% en los últimos 10 años. [(J-H et al. 2011) (Gyu et, al 2016)]. Aunque el plomo es un elemento abundante y relativamente económico, está ampliamente reportado que presenta elevada toxicidad hacia el ser humano. Se ha reportado el uso de otros elementos para sustituir al plomo en estos nuevos absorbedores, sin embargo, la estabilidad y eficiencia de los dispositivos es aún limitada (Hao, F. et al. 2015) (Chung, I. et al. 2012). Por otra parte, los calcogenuros son también materiales semiconductores empleados como absorbedores en celdas solares híbridas, que aplicados en forma de películas delgadas (Chang, Y. et al. 2014) y puntos cuánticos (Christians, J. et al. 2014) en conjunto con polímeros conjugados han logrado buenas eficiencias.

1.2. Justificación

En la actualidad gran parte de la investigación en celdas solares emergentes o de tercera generación, se sustenta principalmente en el desarrollo de celdas solares híbridas basadas en perovskitas de haluros organometálicos de plomo, los resultados de este tipo de dispositivos a nivel laboratorio han alcanzado eficiencias similares a las reportadas para el silicio. Sin embargo, a pesar de sus excelentes resultados, presentan una contraparte negativa, la cual se hace presente mediante la evidente toxicidad del plomo hacia el medio ambiente, un factor que impacta de forma negativa y limitará la aplicación de estos materiales en celdas solares. Por esta razón en este trabajo la fabricación de las celdas solares híbridas se lleva a cabo considerando tres puntos de primordial interés:

- 1.- Mediante la exploración en materiales ambientalmente amigables.
- 2.- Abundantes en México.
- 3.- Novedosa propuesta de investigación, se basa en una fuente de materiales poco explorada.

Para poder cumplir con estas condiciones, los calcogenuros ternario del grupo I-V-VI₂ (AgBiS₂) representan una alternativa viable para aplicarse como absorbedor en celdas solares híbridas debido a sus excelentes propiedades optoelectrónicas.

1.2.1. Hipótesis y Objetivos de trabajo

En esta sección, se describen y enumeran las ideas principales de la investigación, así como la secuencia en la selección de materiales, su elaboración, caracterización y fabricación de las celdas solares híbridas.

1.2.1.1. Hipótesis

El depósito de calcogenuros ternarios AgBiS_2 por medio de la metodología **de depósito por adsorción-reacción de iones en monocapas** (SILAR) a baja temperatura, generará películas delgadas de puntos cuánticos con estructura cristalina cúbica, que al ser empleados como absorbedor en una celda solar híbrida mostrarán una alta eficiencia de conversión.

1.2.2. Objetivo general

Fabricación de un dispositivo fotovoltaico basado en el calcogenuro ternario **AgBiS_2** con nanopartículas de TiO_2 como matriz transportadora de electrones y P3HT como capa transportadora de huecos, empleando metodologías sencillas para su elaboración y construcción del dispositivo a baja temperatura.

1.2.2.1. Objetivos específicos

- Síntesis de nanopartículas de TiO_2 por metodología peptización-solvotérmica y preparación de pasta serigráfica de TiO_2
- Fabricación de foto-ánodo por medio de las etapas de: *etching* o desbaste químico, depósito de capa bloqueadora de TiO_2 , depósito de capa mesoporosa de n- TiO_2 .
- Depósito de calcogenuros de Ag_2S , Bi_2S_3 y AgBiS_2 por SILAR sobre los fotoelectrodos de n- TiO_2 fabricados
- Caracterización, morfológica, estructural y optoelectrónica de fotoánodos sensibilizados con calcogenuros
- Ensamble de celda solar híbrida
- Caracterización eléctrica de la celda solar híbrida

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta una breve descripción de la teoría necesaria, base que sostiene el fundamento para llevar a cabo el proyecto de investigación propuesto.

2.1. Radiación electromagnética

En la relación establecida con la ley de Planck, el sol se comporta como un cuerpo negro que emite energía a una temperatura cercana a $6000\text{ }^{\circ}\text{K}$, un cuerpo negro genera la emisión de la radiación electromagnética que implica una combinación de campos eléctricos y magnéticos que se propagan a través del espacio transportando energía de un lugar a otro, se compone de un grupo de ondas y se extiende desde la radiación de menor longitud de onda, como rayos X, radiación ultravioleta, visible, infrarroja y ondas de mayor longitud, en la (Figura 4), se aprecia el porcentaje de radiación neto que tentativamente puede ser aprovechado por el efecto fotovoltaico y termoeléctrico en la generación de energía eléctrica. Cabe mencionar que no toda la radiación alcanza la superficie de la tierra. Una fracción del espectro en ultravioleta es absorbida por los gases de la atmosfera principalmente el ozono (O_3), existen también zonas del espectro características para las bandas de absorción de oxígeno (O_2), agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2).

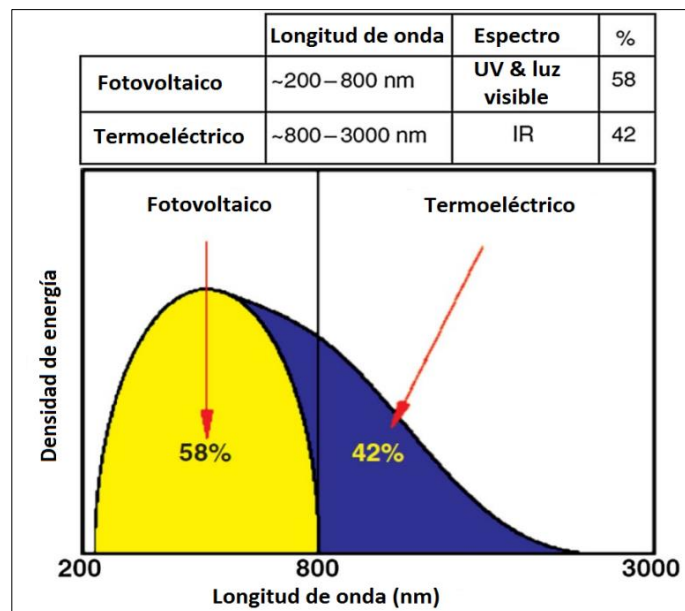


Figura 4. Espectro de radiación solar que llega a la tierra y su porcentaje general en aplicaciones para dispositivos fotovoltaicos y térmicos. (Elsarrag, E. et al. 2015).

En las celdas solares, es importantísimo conocer los parámetros del sol como fuente de energía que será aprovechada, por lo tanto en el espectro de radiación, de la (Figura 5) se aprecian las diferentes longitudes de onda con que se emite la radiación desde el sol y que fracción de esta radiación, es la que penetra la atmosfera terrestre, así se puede conocer el intervalo y porcentaje que puede aprovecharse en celdas solares, esto permite aprovechar la arquitectura de los materiales utilizados en su fabricación para extender o disminuir el intervalo de aprovechamiento de luz solar. La magnitud de medida para la radiación solar es la irradiancia, que mide la energía por unidad de tiempo y área ($\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}$). Su unidad es el Wm^{-2} . La mayor irradiancia que toca la superficie de la tierra se encuentra en la región comprendida por longitudes de onda entre 300 y 1350 nm , donde el 43% del total corresponde a la luz visible (400-700 nm). (Elsarrag, E. et al. 2015) (KiranRanabhat., 2016).

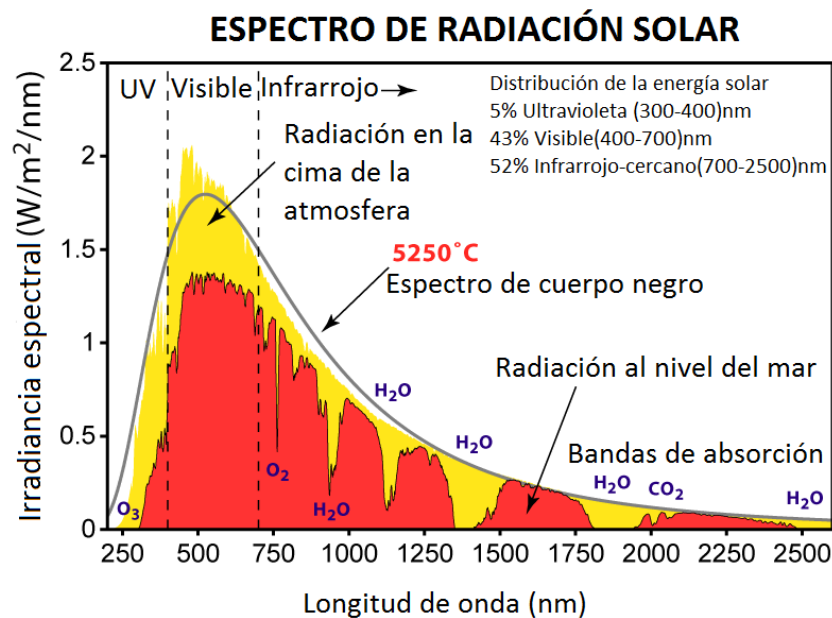


Figura 5. Espectro de radiación solar que llega a la tierra y la clasificación en la intensidad de la luz solar, en sus diferentes intervalos. (Ranabhat., K. 2016).

2.1. Efecto fotovoltaico

El principal aprovechamiento de la energía solar se aprecia en el efecto fotovoltaico: al incidir fotones sobre materiales semiconductores, se genera un movimiento caótico de electrones en el material, el cual está compuesto por la unión de dos regiones del mismo material una llamada tipo **P** y la otra tipo **N**, se diferencian en que cada región

contiene una cantidad diferente de concentración de electrones, lo que se logra artificialmente mediante dopantes. La unión del semiconductor se denomina **PN**, la parte bajo iluminación es tipo **N** y la no iluminada tipo **P**. De acuerdo a la (Figura 6), al incidir la radiación electromagnética con una energía mayor a la brecha de energía prohibida de un semiconductor, por sus siglas en inglés *Energy band gap* (E_g), los electrones de la banda de valencia (*BV*) son excitados generando el par electrón-hueco ($e^- - h^+$), los electrones excitados son entonces inyectados hacia la banda de conducción (*BC*). Existen tres tipos de semiconductores, los intrínsecos, donde el nivel de fermi (E_F) se encuentra justo al medio de la E_g , los materiales tipo *n*, que presentan una mayor densidad de e^- (portador mayoritario) y por lo tanto su E_F se encuentra próximo a la *BC* y los materiales tipo *p*, que tienen un déficit de electrones, es decir una mayor densidad de h^+ , provocando que el E_F se encuentre más próximo a la *BV*. En un semiconductor tipo *n*, la generación de portadores minoritarios (h^+) genera un exceso de e^- que son inyectados hacia la *BC* del semiconductor, promoviendo que el E_F se desplace hacia un nivel de energía más próximo a la *BC* generando un incremento en la fuerza electromotriz que se manifiesta como la formación del llamado fotovoltaje. Este efecto es aprovechado en las celdas solares, donde se genera un flujo de electrones y con ello se obtiene una corriente eléctrica.

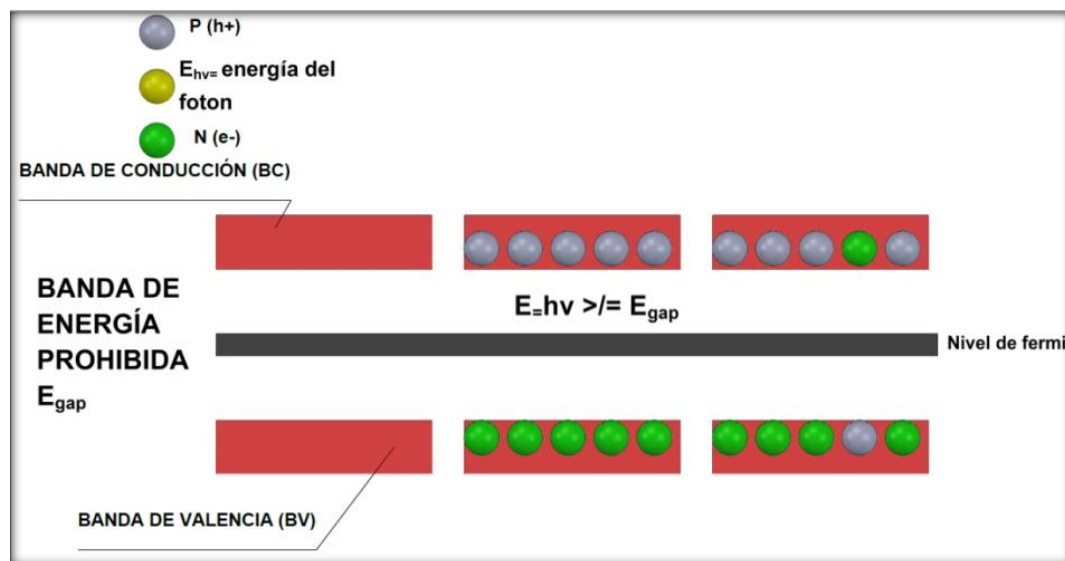


Figura 6. Se aprecia el fenómeno de separación de carga al interior de una celda solar de silicio tipo *p* y tipo *n*. Se realiza mediante la unión de silicio. (Basic Photovoltaic Principles and Methods).

En la (Figura 7), se presenta el diagrama de una celda solar convencional de silicio (Si), donde un semiconductor tipo n se encuentra en contacto eléctrico con un material tipo p , ambos materiales tienen la misma E_g , por lo tanto, serán excitados a la misma longitud de onda. En obscuridad, los E_g de ambos materiales se encuentran en equilibrio, cuando se ilumina la celda, los semiconductores absorben los fotones con energía mayor al E_g , los portadores minoritarios generados en la BV de los semiconductores desplazaran el respectivo E_g hacia la BC para el tipo n y BV para el tipo p rompiendo el equilibrio, esto genera una zona de deflexión que se manifiesta como un fotovoltaje y la formación de un campo eléctrico interno (E_{int}) responsable de la transferencia electrónica. (Zwibel, 1982).

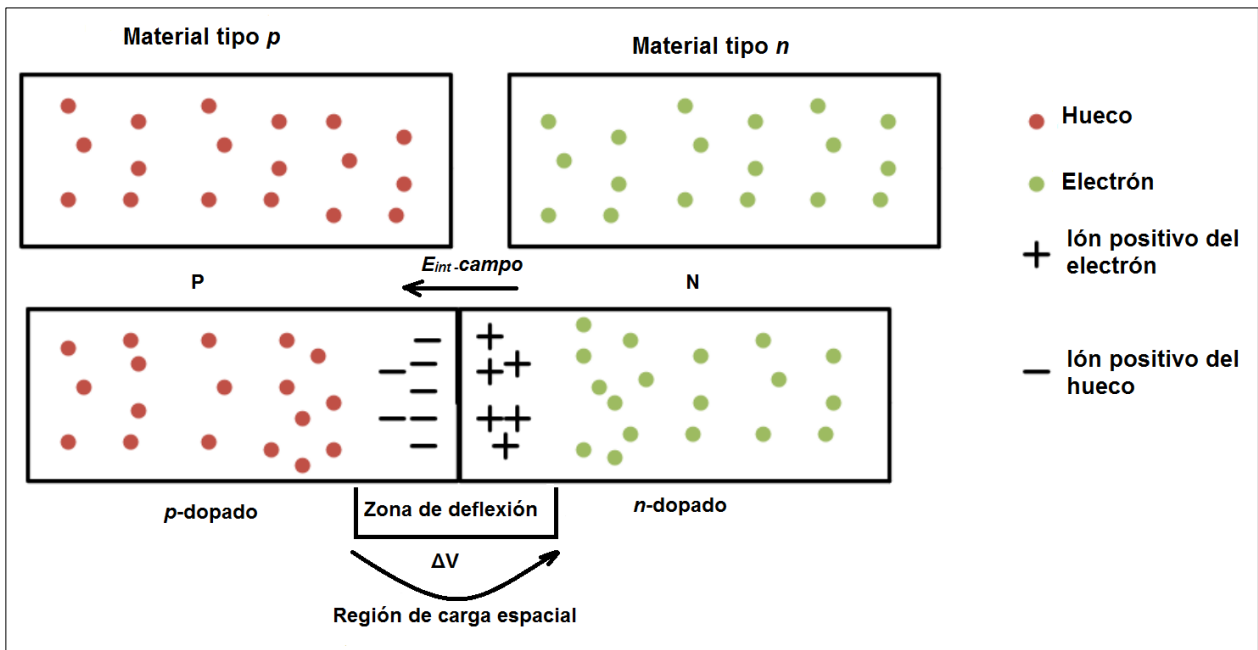


Figura 7. Diagrama de energía de una homounión P-N de silicio. [(Zwibel, 1982) (Mulenga E. 2015)].

2.1.2. El estado del arte de las celdas solares

A partir de la primera observación del efecto fotovoltaico en por Alexandre Edmond Becquerel en 1839 (Becquerel, E. 1839), la investigación sobre el aprovechamiento del efecto fotovoltaico en la generación de energía ha evolucionado continuamente hasta la actualidad. La primera celda solar de silicio comercial fue elaborada en 1954 en los laboratorios Bell por Pearson, Fuller y Chapin con una eficiencia cercana a 5%, desde entonces se ha investigado con uniones de diferentes semiconductores para fabricar celdas solares estables,eficientes y económicas. (Chapin, D. et al. 1954). En la gráfica de la (Figura 8), se observa la evolución de la eficiencia obtenida de los diferentes tipos de dispositivos fotovoltaicos bajo investigación y desarrollo de 1975 hasta 2019.

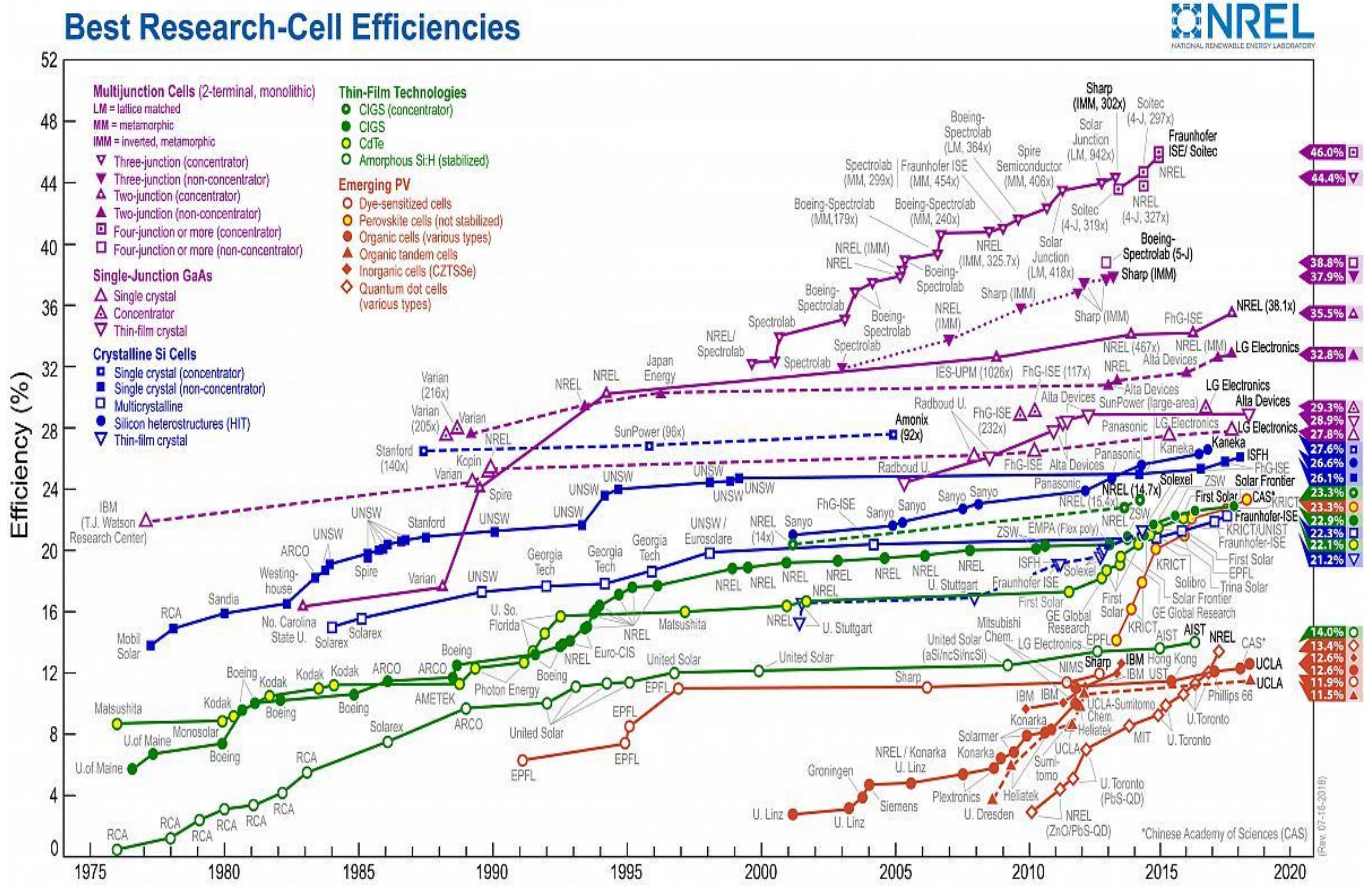


Figura 8. Evolución de las celdas solares desde 1975-2020. Tomado de; Laboratorio Nacional de Energías Renovables: <https://www.nrel.gov/>

2.2. Clasificación de las celdas solares

i) Celdas de silicio en bulto: La primera generación de las celdas solares, la forman las celdas de Si-c (silicio monocristalino) el cual se obtiene al crecer un cristal mediante la técnica de Czochralski, y para la formación de las uniones tipo **p-n** se forman al impurificar vía difusión térmica con impurezas tipo-**n**, de este proceso se obtienen lingotes de los cuales se extraen las obleas delgadas con un espesor de 200µm. El material presenta una banda de energía prohibida del orden (Eg: 1.1 eV) en este tipo de celdas se obtuvo una eficiencia inicial del 5%, actualmente se alcanzan eficiencias de hasta 25% además se desarrollaron celdas de silicio policristalino que actualmente ofrecen una eficiencia de 21.3%, celdas de Arsenuro de Galio (GaAs) con una eficiencia de 27.5%y Eg:1.42 eV, cercano al límite teórico, con un coeficiente de absorción 10 veces más en el espectro visible que el silicio y el coeficiente de absorción es en el orden de 100 veces menor que de silicio, estas propiedades la convierten en la primera elección para su aplicación en celdas solares espaciales, con una eficiencia teórica cercana al 31% (Clean, Electricity.,2001)(Matsumoto, Y. 2010). Por otra parte las celdas solares de basadas en silicio están cerca de alcanzar su máximo límite teórico. [(Shockley et al.) (NREL). (Badawy, W.A., 2013)]. En la tabla 1 se describen algunas ventajas y desventajas de los dispositivos fotovoltaicos de primera generación.

Tabla 1 Algunas de las ventajas y desventajas de las celdas de primera generación.

Ventajas	Desventajas
Son celdas de elevada eficiencia.	Tecnología de alto costo.
Alta duración y estabilidad prolongada.	Recursos humanos altamente calificados.
Funcionan bajo condiciones climáticas extremas.	Obleas gruesas de silicio.
Bajo o nulo mantenimiento es requerido.	Alto costo de energía en su producción.
Material abundantemente disponible.	Alta temperatura para fabricar el silicio cristalino.
Buen acoplamiento de sus propiedades físicas, químicas y electrónicas.	Difícilmente escalable a Teravatios, escala de consumo, por el costo de producción.
Arquitectura sencilla.	Lento proceso de fabricación.
Es una tecnología madura: fiable.	Tienden a perder un estimado del 25% de la energía que recibendel infrarrojo.

ii) Celdas de película delgada o capa fina: Las celdas solares de segunda generación son ensambladas a partir de películas delgadas de espesor menor a 300nm, los

principales materiales absorbedores son a-Si (silicio amorfo) con (E_g : 1.7eV). cobre-indio selenio (CuInSe_2) cobre-indio-galio-selenio (CIGS-celdas) con un intervalo de espesor (1 y 2.5) μm su E_g varía entre 1eV y 1.7eV, con una eficiencia de 22.3% (NREL), telurio de cadmio (CdTe) con eficiencia del orden de 22.1%(NREL) y E_g 1.45 eV, y cobre-zinc-estaño-azufre CZTS con eficiencia del orden de 12.6% (NERL) y E_g 1.5 eV. Este tipo de celdas tienen un menor costo de fabricación que las celdas solares de 1ra. Generación [(Vishnuvardhanan, V. 2013)(Badawy, W.A., 2013)]. En la tabla 2 se presentan algunas ventajas y desventajas de los dispositivos fotovoltaicos de segunda generación.

Tabla 2 Comparación entre los avances y desventajas de las celdas de películas delgadas.

Ventajas	Desventajas
Bajo costo de energía en su producción.	Pobre estabilidad.
Baja temperatura en su producción Comparado con las celdas de Si-c.	Fallas en los contactos.
Películas con un espesor de hasta en algunos casos 1 μm , la mayoría son menor a 300nm.	Sensibilidad al contacto del oxígeno y agua.
Mejor aprovechamiento de los materiales, se utiliza menor cantidad.	Lento desarrollo tecnológico.
Potencial de fabricación más rápida comparado con las celdas de Si-c.	Baja eficiencia.
Rápida escala de fabricación.	Se emplean algunos materiales potencialmente tóxicos.
Tienen potencial para depositarse en un sustrato flexible.	Materiales empleados de limitada disponibilidad.
	Menor eficiencia que las Si-c.
	La uniformidad durante el deposito sigue siendo un desafío.

iii) Celdas solares emergentes: Las celdas solares de tercera generación están basadas en su mayoría en el uso de materiales abundantes, económicos y amigables con el medio ambiente, un tipo son las celdas solares de unión líquida sensibilizadas con tinte (DSSCs) ó puntos cuánticos (QD-SSC) y las celdas solares basadas en heterouniones de polímeros conjugados (OFV). En el caso de las celdas solares sensibilizadas de unión líquida se opta por el uso de una película mesoporosa de un

óxido de brecha de energía prohibida amplia (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3) la cual además de brindar un alta área superficial para la adsorción del material absorbedor, funge como capa transportadora de electrones, que es químicamente estable en el medio del electrolito, por lo que debe tener también una alta resistencia a la recombinación y una baja resistencia a la transferencia de carga. (Bogdan-Catalin S. et, al). Entre los materiales absorbedores para las celdas de unión líquida de alta eficiencia, se cuentan los colorantes organometálicos basados en Ru (N3, N719) o puntos cuánticos de semiconductores de calcogenuro como PbS , CdS , CdSe , CdTe y Sb_2S_3 ; estos materiales son excitados por la radiación solar con longitud de onda igual o mayor a su brecha de energía prohibida generando el par electrón-hueco, debido a que los electrones fotogenerados son inyectados hacia la banda de conducción del óxido semiconductor, el material absorbedor queda parcialmente reducido, por lo que es necesaria la regeneración del material por medio de un electrón que dona el par redox presente en el electrolito. En celdas solares sensibilizadas con tintes de mayor eficiencia, los par redox más comunes son el yoduro/triyoduro ($\text{I}_3^-/\text{3I}^-$) y el cobalto (II/III) tris(2,2bipiridil), mientras que en las sensibilizadas con puntos cuánticos el par sulfuro/polisulfuro ($\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$) ha mostrado las mejores eficiencias. Finalmente, para que el ciclo de regeneración del material absorbedor sea continuo, el electrolito debe regenerarse mediante la reducción en el contra electrodo, las celdas sensibilizadas con tinte, se emplea una película delgada de Pt o carbono, mientras que en celdas sensibilizadas con puntos cuánticos se usa una película delgada de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{ZnS}$. Las celdas fotovoltaicas poliméricas (OFV), se componen de heterouniones de polímeros conjugados. Una celda típica, contiene en su estructura una capa de mezcla fotoactiva, compuesta por un polímero conjugado donador y un aceptor de electrones que se encuentra entre el ánodo de óxido de estaño dopado con indio (ITO) y el cátodo de Al. En la (Figura 9), se presentan los polímeros más utilizados en las celdas solares OFV, en color rojo se observan los materiales que funcionan como donadores de electrones, mientras que de azul se colorean los que funcionan como aceptor de electrones. El polímero donador es el principal absorbedor de radiación solar y material transportador de huecos, por otra parte, el polímero aceptor de electrones tiene la función de transportar los electrones fotogenerados a través de su estructura molecular, al mismo tiempo que contribuye con una pequeña parte con sus portadores minoritarios

(electrones). La celda OFV con mayor éxito está compuesta por una mezcla de P3HT (donador) y PCBM (aceptor). (Blacklan D., 2011) (QiWu., 2014).

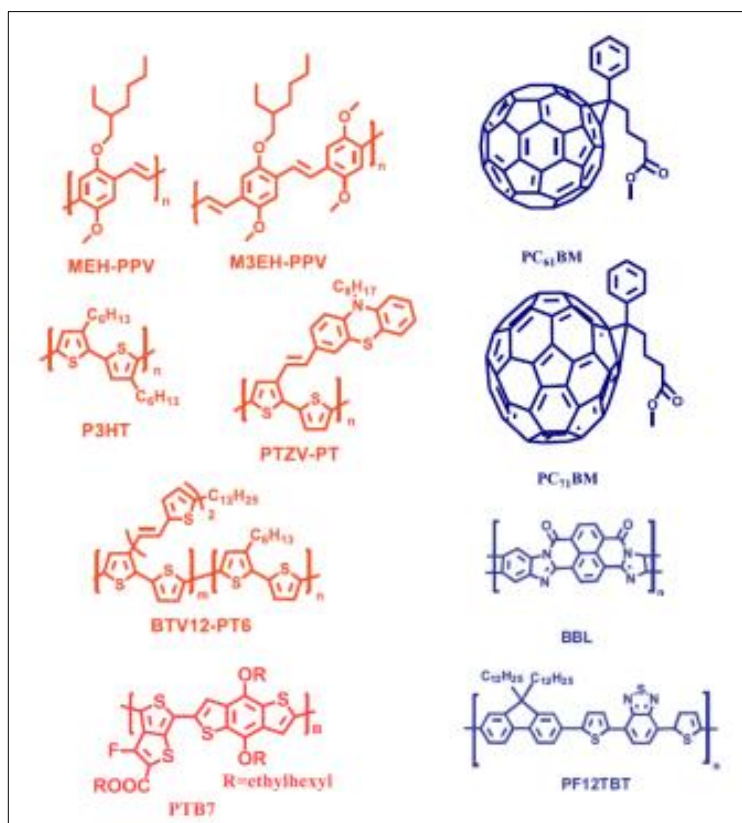


Figura 9. Estructuras de polímeros que funcionan como aceptores y donadores de electrones en celdas de polímeros OFV. (QiWu., 2014).

En la (Figura 10), se presentan algunas de las arquitecturas de las celdas OFV, puede ser de tres tipos: i) **Celda de una sola capa:** está formada por un ánodo basado en un sustrato conductor transparente (ITO), el componente orgánico que provee los electrones en la parte central de la celda y un cátodo de aluminio, magnesio o calcio. Estos materiales deben presentar una configuración que provea una alta función trabajo en el ánodo y una menor función trabajo en el cátodo. ii) **Celda de doble capa:** tiene el mismo tipo de cátodo que en la celda de una sola capa, aquí son las diferencias entre los dos materiales orgánicos de las que se aprovechan sus afinidades electrónicas y energías de ionización. La capa con mayor afinidad electrónica y potencial de ionización es el aceptor de electrones, por lo tanto, la otra capa será la donadora de electrones. Al emplear dos capas se generan fuerzas electrostáticas en su frontera, los materiales con

brechas de energía prohibida diferentes generan un fuerte campo eléctrico que divide los excitones más eficientemente que en la celda OFV de una sola capa. iii) **Celda de heterouniones en bulto (BHJ)**: en estas celdas el espesor del polímero y la pequeña longitud de difusión de los excitones debe optimizarse para mejorar la eficiencia de la bicapa, esto se logra formando una combinación de polímeros tanto donador como aceptor, esta unión permite la difusión del excitón, con esto se logra que los excitones generados en cualquiera de los materiales alcancen la interfaz donde pueden separarse eficientemente, es así como se logra una mayor eficiencia que la celda OFV de dos capas. También presentan pequeñas desventajas debido a que los electrones pueden quedar atrapados en la capa activa, sin llegar a los electrodos, lo que genera ausencias de electrones o huecos en el material que necesita recuperar el siguiente excitón, como resultado retarda el proceso de separación de carga en el dispositivo.(Woods Wade, K. 2013)(Fachetti, A. 2013). En la tabla 3 se presenta una comparativa entre las ventajas y desventajas de las celdas solares OFV en referencia a la implementación de una producción a gran escala.

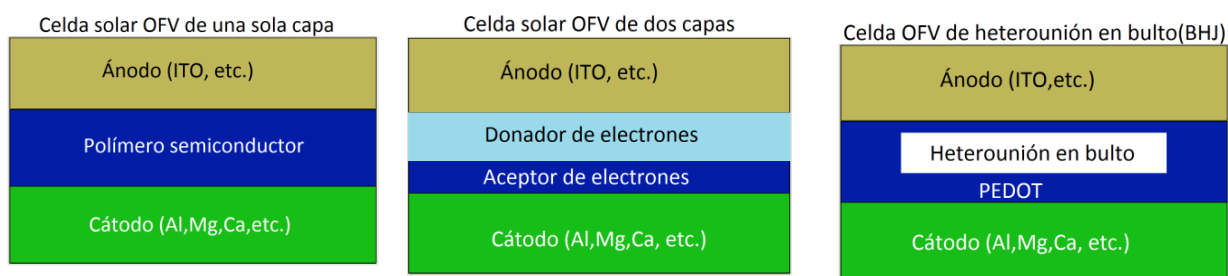


Figura 10. Tresestructuras típicas de las celdas OFV. (Woods Wade, K. 2013) (Fachetti, A. 2013).

Tabla 3 Comparación entre los avances y desventajas de las celdas solares de tercera generación.

Ventajas	Desventajas
Potencial de escalamiento de producción.	Reducidos periodos de estabilidad.
Mejor uso de materiales.	Bajas eficiencias.
Desarrollo de diferentes tipos de tecnología.	Altas brechas de energía prohibida.
Reciclaje de materiales.	Límite de absorción del espectro solar.
Toxicidad de algunos materiales.	Tiempo de vida más corto.
Reducción en peso.	Baja difusión y movilidad de portadores de carga.

Si se analiza la eficiencia de las celdas solares como función de la banda de energía prohibida del semiconductor utilizado, como el principal absorbente, se deben considerar las curvas que se describen en la gráfica de la (Figura 11), comprenden diferentes semiconductores de las celdas solares, incluye desde la convencional de Si-c, hasta las celdas de tercera generación. Se representan bajo la curva con las eficiencias alcanzadas actualmente y su relación directa con la brecha energética, en líneas punteadas se aprecia el límite teórico de eficiencia propuesto por Shockley-Queisser. En la parte superior derecha se aprecia fuente de iluminación (AM1.5D) para la caracterización eléctrica de la celda solar bajo las condiciones de iluminación estándar.

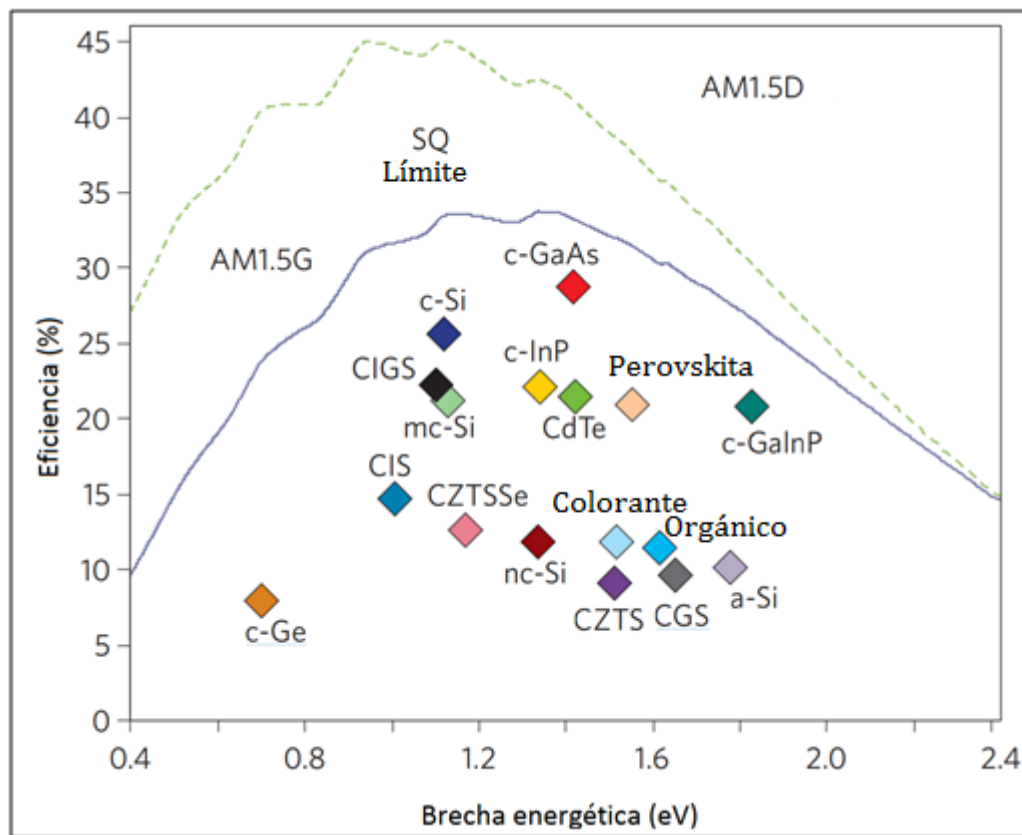


Figura 11. Tendencia del límite de Shockley-Queisser con las bandas de energías prohibidas (E_g) de algunos semiconductores con respecto a la eficiencia obtenida mediante su aplicación en celdas solares. (Green., M 2017).

Si bien, las celdas solares emergentes tienen múltiples ventajas con respecto a las generaciones anteriores, también presentan ciertas deficiencias que limitan su vida útil; por ejemplo, las celdas solares sensibilizadas de unión líquida, tienen como desventaja el bajo punto de ebullición del solvente en el que se encuentra el par redox, por lo que al exponerse a las altas temperaturas puede evaporarse, incrementando la presión dentro de la celda, ocasionando problemas de sellado y deficiente transporte de carga, además, los colorantes orgánicos y organometálicos son susceptibles a la radiación UV, esa misma susceptibilidad a la radiación UV es la principal falencia de las celdas solares orgánicas, donde la energía de enlace de los polímeros conjugados donadores o aceptores de electrones se encuentra en el rango de la energía de los fotones de radiación ultravioleta, lo que genera el rompimiento de los mismos y la consecuente degradación del material. Una alternativa entonces es tomar los materiales con las mejores características de cada tipo de celda y conjuntarlos para formar una celda solar híbrida.

2.2.1. Celdas solares híbridas

Durante los últimos diez años, la investigación relacionada al desarrollo de materiales semiconductores aplicados en dispositivos fotovoltaicos híbridos de películas delgadas, ha estado fuertemente impulsada por la constante mejora en la eficiencia y estabilidad de las celdas solares de tercera generación. Estas celdas están basadas en películas delgadas de óxidos semiconductores de brecha de energía amplia (TiO_2 , ZnO , SnO_2) [(Itzhaik, Y. et al. 2009) (Beek, W. et al. 2006) (Snaith J. Henry & Ducati C. 2010)] que actúan como aceptores de electrones, semiconductores inorgánicos como absorbedores (CdSe , CdS , CuInS_2 y PbS) y mezclas de polímeros conjugados tipo $p+$ que actúan como material transportador de huecos [(U. Wendy. Et al. 2002) (Greenham, N.C. et al. 1996) (Arici, E. et al. 2003) (Mastria, R. et al. 2015)].

El principio de funcionamiento de esta heterounión es similar al de las celdas orgánicas y sensibilizadas de unión líquida. Los excitones generados debido a la foto excitación del material absorbedor, son separados en portadores de carga libres en las interfaces entre los semiconductores. Los electrones se mueven hacia el mínimo de la banda de conducción del material con mayor afinidad electrónica (aceptor/transportador de electrones, óxido), y el hueco se mueve hacia el mínimo de la banda de valencia del

material con el menor potencial de ionización (polímero conjugado), que actúa en parte como donador de electrones y transportador de huecos.

2.2.2. Absorbedores de calcogenuros semiconductores

Para la película absorbidora de fotones se debe elegir un material que tenga buena foto-estabilidad, con una banda de energía prohibida cercana a la óptima de 1.39 eV, coeficiente de absorción óptica (α) en el rango de $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en la región visible, espectro de emisión estrecho y alto coeficiente de extinción. Las dispersiones coloidales de puntos cuánticos de semiconductores de calcogenuros metálicos (PbS, PbSe, CdS, CdSe, CdTe etc.) se han consolidado como los nanomateriales absorbedores más prometedores en celdas solares debido a que pueden ser procesados en solución [(Yuan, M. et al. 2016), y exhiben importantes características optoelectrónicas. Sin embargo, la toxicidad inherente al Plomo y Cadmio continúa siendo su principal inconveniente (Babayigit, A. et al 2016). Materiales semiconductores de elementos más amigables con el ambiente basados en los sistemas binarios de calcogenuros como el Sb_2S_3 y SnS han sido empleados también como absorbedores y en conjunto con materiales transportadores de huecos orgánicos e inorgánicos se han ensamblado celdas solares sensibilizadas de estado sólido con eficiencias mayores al 5% en áreas de 0.2 cm^2 . [(Chung, I. et al. 2012) (Chang, Y. et al. 2014) (Christians, J. et al. 2014) (Dematage, N. et al. 2014)]. Además de los sistemas binarios, los compuestos ternarios son importantes para la aplicación en celdas solares de películas delgada. Sin embargo, esta opción de calcogenuros ha sido poco explorada en celdas solares híbridas debido a que son materiales más difíciles de sintetizar, pues la estequiometría de los átomos debe ser la correcta (G. Shen. et al. 2003).

2.2.3. Absorbedores del grupo I-V-VI₂

Los calcogenuros ternarios del grupo I-V-VI₂ tienen aplicaciones importantes en dispositivos termoelectrónicos, optoelectrónicos y de grabación óptica, cumplen con la restricción, estar libre de preocupaciones ambientales y los elementos que lo conforman son abundantes y de bajo costo [(Babayigit, A. et al 2016) (Capistrán, J. & Nair, P. 2015) (Daniel, T. et al. 2016)]. Los calcogenuros ternarios Ag-Sb-S presentan dos fases: AgSbS_2 y Ag_3SbS_3 , han demostrado propiedades óptimas como materiales

absorbedores aplicados como puntos cuánticos en celdas de unión líquida y de película delgada [(Capistrán, J. & Nair, P. 2015) (Daniel, T. et al. 2016) (Chou, L. et al. 2016)].

El calcogenuro AgSbS_2 ha sido reportado con sistema cristalino monoclinico que coincide con el del mineral Miargirita. Su celda unitaria tiene un volumen de 0.737nm^3 y contiene ocho unidades de fórmula, con una densidad aproximada de 5.29gcm^{-3} . La fase cubica del AgSbS_2 puede producirse calentando el mineral Miargirita en un tubo cerrado a 600°C . El material producido tiene dos unidades de formula por celda, volumen de 0.1805nm^3 y densidad de 5.4gcm^{-3} . En bulto tiene una brecha de energía prohibida indirecta de 1.74eV y un coeficiente de absorción entre 10^4 y 10^5cm^{-1} en el rango de longitud de onda de 800 y 400nm , (Sinsermsuksakul, P. et al. 2014). Por otra parte, la fase Ag_3SbS_3 es un semiconductor tipo **p** con brecha de energía directa en bulto en el rango de 1.8 a 2.0eV , y una absorción óptica alta cercana a 10^4 - 10^5cm^{-1} [(Daniel, T. et al. 2016) (Chou, L. et al. 2016)]. A pesar de que ambos materiales tienen propiedades optoelectrónicas interesantes, los dispositivos elaborados a partir de ellos muestran eficiencias de conversión de 0.6% y 1.5% para celdas solares de película delgada y sensibilizada de unión líquida respectivamente, lo que hace necesario profundizar en cuanto a las metodologías de síntesis y depósito para conseguir una mejora substancial en su rendimiento.

El calcogenuro ternario **AgBiS₂**, presenta dos estructuras cristalográficas, hexagonal (Matildita) y cubica metaestable (Schapbachita), que generan interés debido a sus propiedades optoelectrónicas: En bulto tiene una brecha de energía prohibida entre ($0.9 - 1.2$) eV que es cercana a la óptima de 1.39eV , lo que lo hace una opción muy viable para funcionar como material absorbedor de la radiación solar, su coeficiente es de absorción $\alpha \sim 10^5\text{cm}^{-1}$ (a 600nm), presenta una conductividad térmica ultra baja, lo que permite su uso en la generación de energía termoeléctrica, estas características que le confieren al material el potencial para ser empleado como absorbedor en celdas solares [(Huang, P-C. et al.2017) (Chen, Ch. et al. 2013)], En la (Figura 12), se aprecia una celda con estructura cristalográfica de Matildita contenida dentro de una celda unitaria cubica más grande, lo que se puede interpretar como un arreglo, cubico centrado en las caras para los átomos de S, en el cual los átomos de Ag y Bi se insertan en una celda de estructura tipo (NaCl), en comparación con una celda unidad de la Schapbachita la

cual es contenida dentro de una súper-celda en bulto, de dimensiones similares que la Matildita, lo que se aprecia como una visualización en capas dispuestas en planos cuadrados de AgS y BiS en una dirección de la celda. (Viñes, F., et al, 2016). El **AgBiS₂** se ha empleado como sensibilizador en celdas solares de unión líquida, donde matrices mesoporosas de TiO₂ son sensibilizadas con **AgBiS₂** en forma de nanopartículas empleando la técnica de **depósito por adsorción-reacción de iones en monocapas** (SILAR), depositando puntos cuánticos de Ag₂S y Bi₂S₃ y logrando la formación del calcogenuro ternario mediante un tratamiento térmico de la estructura bicapa baja temperatura (150°C). El AgBiS₂ obtenido por esta metodología muestra un tamaño de partícula de 16 nm, con estructura cristalina cubica, constante de red de 5.659 Å, brecha de energía 1.32 eV y coeficiente de absorción en el rango de 10⁵ cm⁻¹ a 575 nm. La celda solar sensibilizada con puntos cuánticos de **AgBiS₂** mostró una eficiencia de 0.53% (Huang, P-C. et al.2017), lo que indica que el material tiene altas posibilidades de aplicación como absorbedor en celdas solares híbridas.

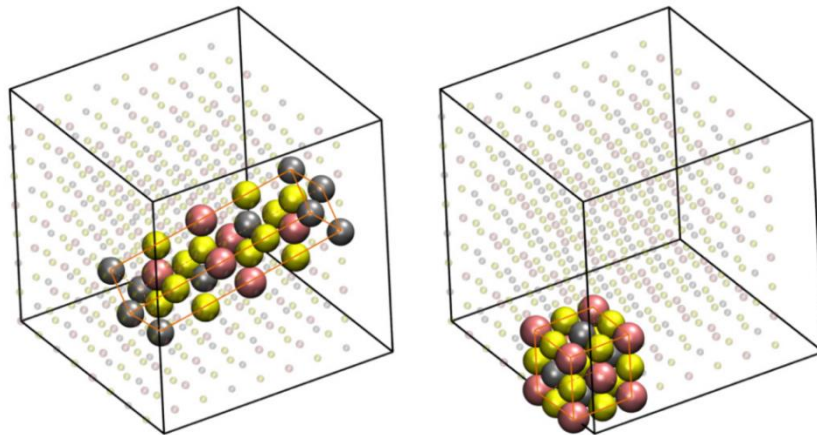


Figura 12. Estructura cristalina de los materiales, AgBiS₂. A la izquierda de la figura, se aprecia la celda unidad rómbica, las líneas naranjas contienen las esferas, o en la súper-celda cubica (las líneas negras, sobre el cristal, están sobre las pequeñas esferas), en la estructura cristalográfica la schapbachite (derecha) en la celda cubica unidad (las líneas naranjas, trazan las esferas) o en la súper-celda cubica (las líneas negras, trazan las pequeñas esferas). Las esferas grises, rosas y amarillas indican los átomos Ag, Bi y S. (Viñes, F. et al. 2017).

2.3. Polímeros conjugados como material transportador de electrones

Los semiconductores orgánicos tipo **p** (transportadores de huecos) tienen la ventaja de un bajo coste de procesamiento y altas movilidades de portadores de carga al ser dopados con sales de litio (Ogomi, Y. et al. 2014). El 2,2',7,7'-tetranis(N,N-di-p-metoxifenil.amina)9,9'-spirobifluoreno (OMETAD) fue uno de los primeros semiconductores orgánicos tipo **p** investigados, siendo empleado de forma amorfa en una heterounión con TiO₂ sensibilizada con tinte (Bach,U. et al.1995). Los polímeros conjugados también tienen aplicación en celdas solares sensibilizadas con tinte de estado sólido, ya que son bien conocidos como semiconductores transportadores de huecos debido a su alta conductividad y sus propiedades optoelectrónicas ajustables (Handbook., 1986). Existe el inconveniente que, los polímeros de alto peso molecular depositados en solución no penetran fácilmente en los poros de las Nanopartículas (Nogueira, A.F. et al 2004). Durante los últimos años se han empleado poli (3-alquiltiofenos) como material transportador de huecos en celdas híbridas con altas eficiencias (Sal, R. et al 2013). En la (Figura 13),se aprecia El Polí-(3-Hexiltiofeno) (P3HT) es un representante sobresaliente de esta familia. Posee una movilidad de huecos por arriba de $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ que es varios ordenes de magnitud mayor que la del Spiro-OMETAD, además el P3HT tiene una buena solubilidad en varios solventes orgánicos lo que permite su procesamiento en solución. Los primeros reportes con P3HT como transportador de huecos en celdas solares híbridas mostraron una pobre eficiencia de 1.7%(U. Wendy. Et al. 2002). Sin embargo, estudios posteriores empleando ingeniería interfacial y dopando el P3HT con sales de litio y 4-tert-butilpiridina, mejoraron significativamente la eficiencia de las celdas solares híbridas (W. Zhang, et al. 2011). El P3HT se ha estudiado como material transportador de huecos en celdas solares sensibilizadas de estado sólido usando un electrodo de TiO₂ mesoporoso sensibilizado con tinte D131 tratado con soluciones de Li(CF₃SO₄)₂N y 4-tert-butilpiridina. El material transportador de huecos se depositó mediante 2 ciclos de spin coating empleando una solución de P3HT en clorobenceno (15 mg mL^{-1}). Los resultados de esta investigación refieren a un adecuado posicionamiento del nivel HOMO del P3HT (-5.1 eV) con respecto al del tinte D131 (-5.24 eV), lo que permite un adecuado transporte de los portadores fotogenerados, la celda obtenida mostró una eficiencia de 3.85% (W. Zhang, et al. 2011). Aplicado como material transportador de

huecos en celdas híbridas de perovskita con estructura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ se obtuvo una eficiencia de conversión de 9.3%, se hizo una comparación de la misma estructura de celda empleando Spiro-OMETAD, y se demostró la mejora en la eficiencia de la celda debido a un mejor transporte de los huecos fotogenerados en la perovskita, como efecto de la mejor movilidad del material, además el P3HT presenta un mejor alineamiento de los niveles HOMO con la perovskita, lo que favorece a un incremento en el voltaje de circuito abierto. (Di Giacomo, F. et al. 2014). (Murto, P. 2018).

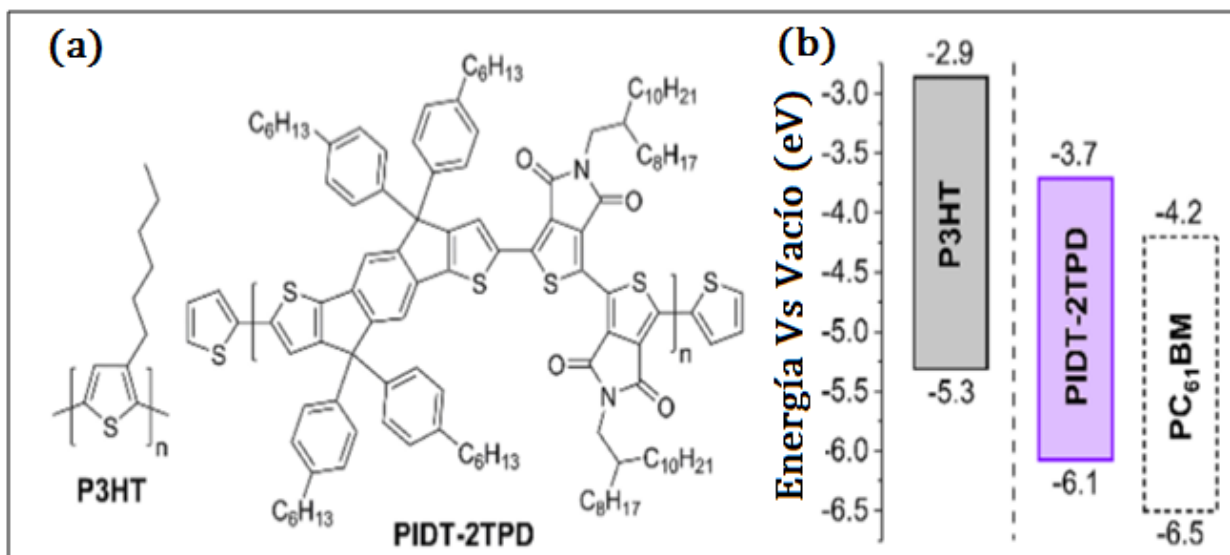


Figura 13. Estructuras químicas de a) P3HT y PIDT-2TPD y b) HOMO/LUMO niveles de energía (BC) de P3HT donador y PIDT-2TPD aceptor en comparación a PC₆₁BM. (Murto, P. 2018).

2.3.1. Diagrama de energía propuesto para la Celda Solar Híbrida de AgBiS₂

Los niveles energéticos del dispositivo propuestos se determinaron por medio de valores reportados en la literatura. En la (Figura 14), se representa el posicionamiento de los niveles de energía reportados para los semiconductores que constituyen la celda solar híbrida propuesta en este estudio ($\text{TiO}_2/\text{AgBiS}_2/\text{P3HT}$). En el bosquejo se posicionan los valores reportados para la afinidad electrónica y función de trabajo para los materiales colectores de corriente: óxido de estaño dopado con flúor (FTO) $\chi = -4.4$ eV y $E_g = 3.8$ eV (Yasuhiro, Shirahata. et al. 2017), Plata (contraelectrodo) $\Phi = -4.75$ eV (Bernechea, M., Konstantatos. G 2015), TiO_2 anatasa (material transportador de electrones) $\chi = -4.2$ eV y $E_g = 3.2$ eV (Shen, H. et al. 2013), AgBiS_2 (material

absorbedor) $\chi = -3.7$ eV y $E_g = 1.3$ eV (Huang, Pen-chi. et al. 2018), P3HT (material transportador de huecos) $\chi = -2.9$ eV y $E_g = 2.4$ eV [(Bernechea, M., Konstantatos. G 2015),(Murto, P. 2018)]. Las flechas indican la dirección que deben tomar los portadores de carga fotogenerados bajo iluminación. Derivado de la observación del diagrama energético propuesto se concluye que el posicionamiento de los niveles energéticos de cada uno de los materiales propuesto es adecuado para la generación de fotocorriente, con un voltaje de circuito abierto teórico de 0.55 V

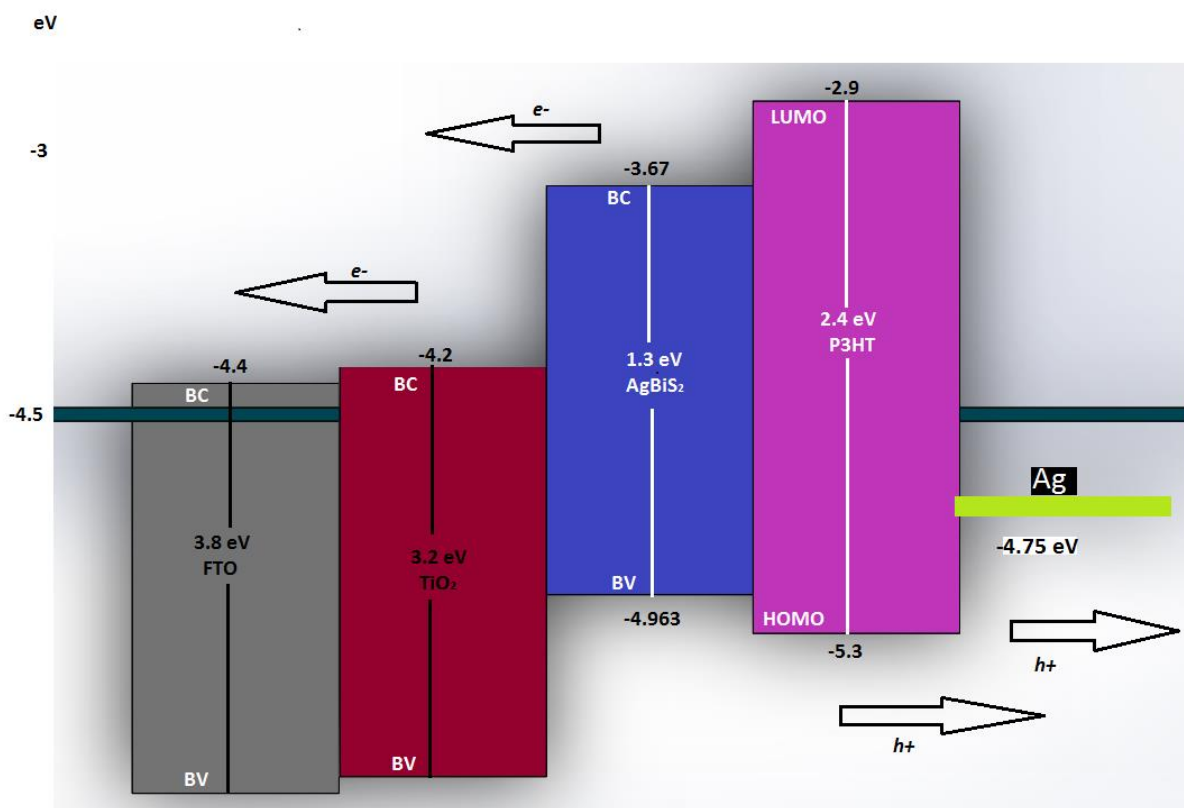


Figura 14. Posicionamiento de los niveles de energía reportados para los semiconductores que constituyen la celda solar híbrida propuesta en este estudio (TiO₂/AgBiS₂/P3HT).

CAPÍTULO III

TÉCNICAS DE

CARACTERIZACIÓN DE

MATERIALES

CAPITULO III. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

3.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)/ Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDERX).

En la (Figura 15), se observa un bosquejo del fundamento de la técnica de caracterización MEB y EDERX. Su funcionamiento se basa en acelerar electrones con una energía controlada, los cuales son dirigidos mediante lentes electromagnéticas hacia la muestra. A través del choque entre el haz de electrones incidentes y la muestra se generan varias señales y mediante detectores se obtiene su respuesta: Detectores de electrones secundarios, provienen de la parte superficial del material y son utilizados para construir una imagen de la morfología y topología superficial de la muestra en forma tridimensional. Detectores de electrones retrodispersados por los átomos de los núcleos del material y su energía depende del número del núcleo del material con el que interaccionan, se obtienen mapas de densidad que diferencian la respuesta en función de la composición química de la muestra. Detectores de rayos X, el electrón secundario que es expulsado deja una vacancia que tiende a ser ocupada por otro electrón de otra capa más externa, cuando sucede esta transición se genera energía de rayos X, y se obtienen mapas de composiciones químicas elementales de la muestra.

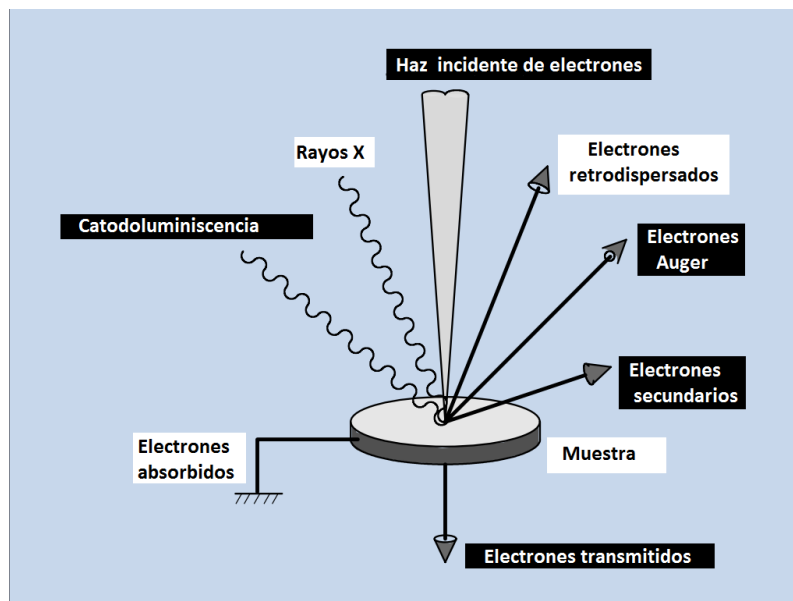


Figura 15. Microscopía electrónica de barrido de A a la Z <https://www.jeol.co.jp/en/>

3.1.1. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En la (Figura 16), se aprecian los elementos del arreglo para el fundamento de la técnica MET, mediante esta técnica de caracterización que tiene como característica principal el tipo de estudios donde la muestra puede amplificarse hasta el orden de nanómetros, esto se debe a que la imagen se obtiene de los electrones que atraviesan la muestra analizada. Como resultado, se obtiene una capacidad de resolución para llegar a observar en el orden nanométrico y representativo los planos cristalinos del material sintetizado etc.

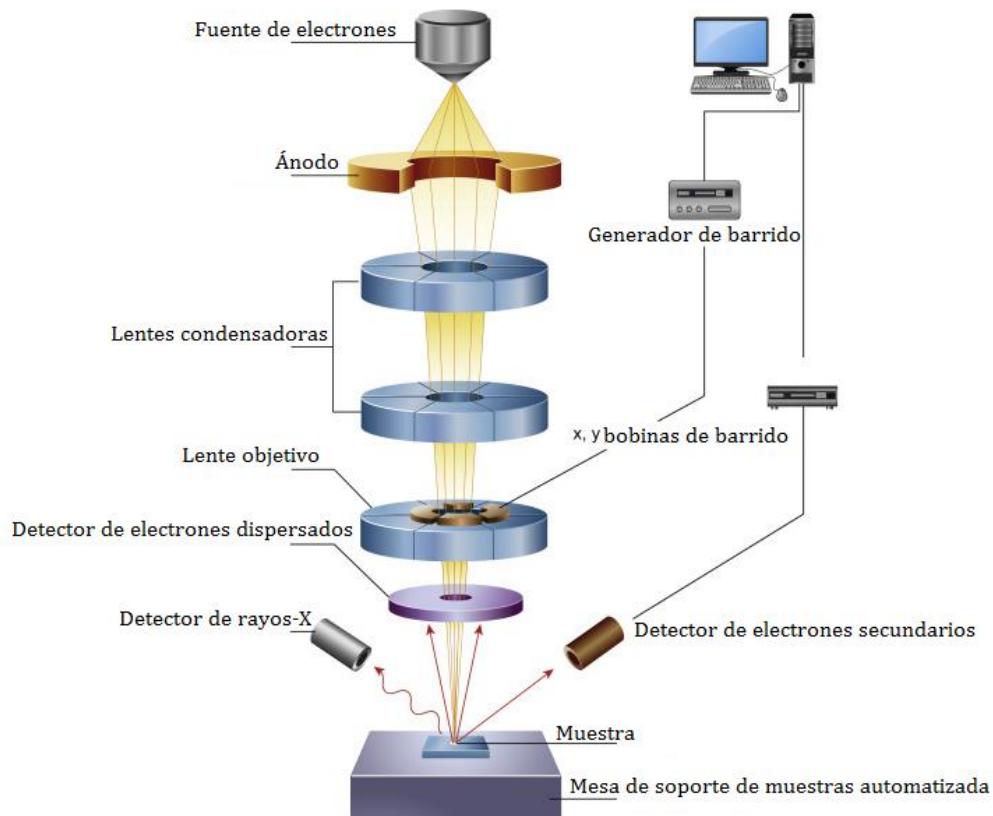


Figura 16. Microscopía electrónica de transmisión. (B.J.Inkson., 2016).

3.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X, es una técnica que permite determinar la estructura cristalina de los materiales (povos o películas delgadas) con la cual puede extraerse información sobre el espaciamiento entre los átomos. Esto es posible, si cuando inciden los rayos X en la muestra se obedece la ley de Bragg (1) y se obtiene una interferencia constructiva como se ilustra en el bosquejo de la (Figura 17). De acuerdo a la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \text{ Sen } \theta \quad (1)$$

d =distancia atómica entre los planos del material, n =corresponde al número de planos. Bragg relaciona la longitud de onda de los rayos X incidentes con el ángulo θ de difracción y el espaciamiento de los planos atómicos del material. (KingsleyKodom., 2011).

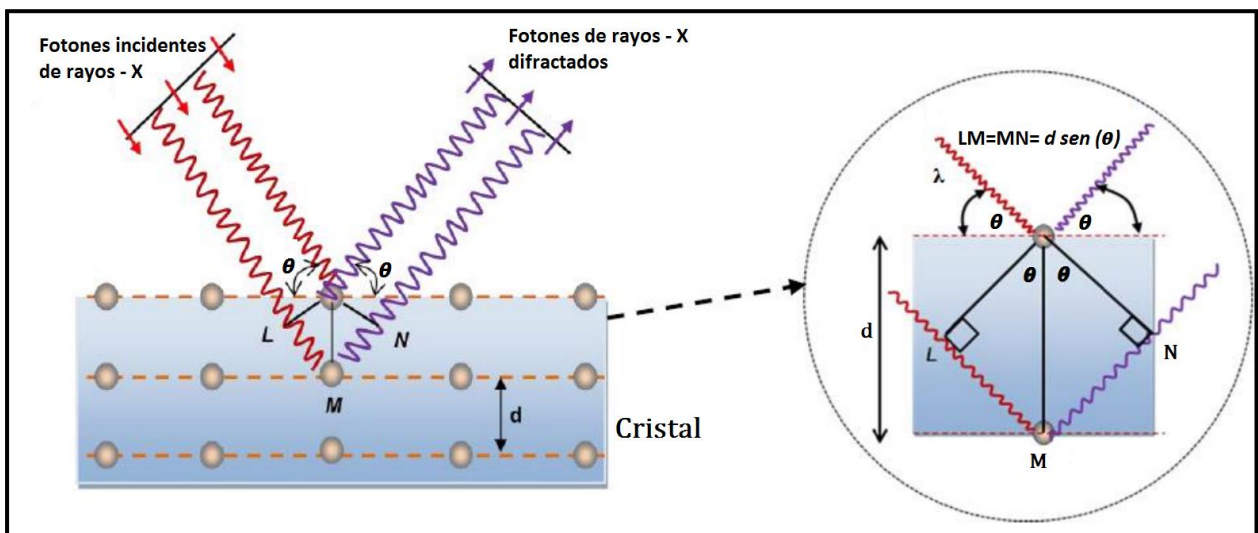


Figura 17. Bosquejo de la ley de Bragg. (Kingsley, Kodom. 2011).

3.1.3. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-vis)

El siguiente diagrama de la (Figura 18), ilustra un ejemplo de absorción Ultravioleta-visible (UV-vis) simple. Es un espectro para buta-1,3-dieno incoloro. Se mide la absorbancia (en el eje vertical) es una medida de la cantidad de luz absorbida. Se puede apreciar que en longitudes de onda donde se presenta el (pico) es absorción y qué en otras longitudes de onda donde la luz es transmitida son (canales). Cuanto más sean el o los (picos) mayor es la absorción y más de una longitud de onda está siendo

absorbida. El pico de absorción en esta gráfica se ubica en un valor de 217 nm, se encuentra en la región del ultravioleta y por lo tanto para este caso representativo no se presenta otro pico de absorción. La longitud de onda correspondiente a la absorción más alta se le conoce como "lambdamax", (λ_{max}).

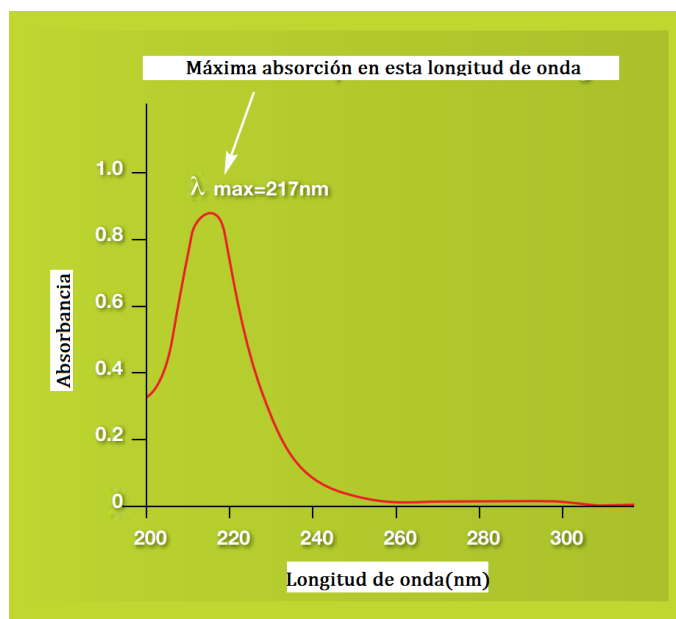


Figura 18. Representación gráfica del estudio de UV-vis. Tomado de: Ultraviolet - Visible Spectroscopy - Royal Society of Chemistry (UV) www.rsc.org

3.1.4. Espectroscopia de Fotovoltaje Superficial (EFS)

La Espectroscopía de Fotovoltaje Superficial (EFS) fue descubierta por el premio nobel de física W.H.Brattain, al trabajar con muestras de silicio y germanio, principalmente se estudia el sensible cambio del potencial de la superficie de un semiconductor que se produce bajo iluminación. Este fenómeno se puede detectar y medir con equipo de extrema sensibilidad y es debido a la aparición de fotovoltaje generado como consecuencia de una redistribución de cargas sobre la superficie del material, como repuesta a una fuente de iluminación incidente. Es una técnica de caracterización no destructiva y no requiere la deposición de contactos de elevada calidad, Por lo tanto es un método ideal para compuestos semiconductores, que presenten dificultad en implementar contactos óhmicos. Mediante el uso de dicha técnica, se pueden caracterizar películas finas o capas, nanoestructuras y dispositivos semiconductores

que permiten determinar el ancho de banda de energía prohibida y la ubicación energética de los estados superficiales etc. Es una técnica sencilla y practica que además permite el estudio en polvos semiconductores, ya que se mide principalmente la señal que involucra la respuesta eléctrica del material. [(Mesa., F. 2014) (Brattain, W. 1942)(C. Calvo &H. Fernández. 2017)].

3.1.5. Técnica: ‘Silar’ por sus siglas en inglés (*Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction*). Depósito por adsorción-reacción de iones en monocapas.

El método SILAR, es aplicado por Nicolau Y. F. a mediados de 1980, comprende la formación de una película delgada del ión precursor que es adsorbida por el sustrato y la película sólida, se genera principalmente por la reacción química entre el ión adsorbido y el ión precursor con carga opuesta. Las características del método SILAR incluyen al crecimiento capa por capa y la separación del precursor aniónica y catiónica, lo que permite tener control sobre el proceso de deposición de sensibilizadores de calcogenuro en forma sencilla. (Vargas,H. C. et al 2007) (Calva-Yáñez, J. 2014).

Entre las ventajas que el método SILAR ofrece se encuentran:

- 1.- Facilita el control en la fabricación artesanal para la deposición de películas delgadas, mediante el proceso de deposición se puede controlar el espesor y calidad de la película mediante el número de ciclos aplicado.
- 2.- No tiene limitaciones para realizar los depósitos sobre la forma geométrica del sustrato deseado, así como las dimensiones de la superficie de trabajo, implica que se puede aplicar tanto en pequeñas áreas como en elevadas dimensiones sin variar la calidad de los depósitos.
- 3.- No es requerido un vacío para aplicar el método SILAR.
- 4.- No es un método costoso.
- 5.- No es un método sofisticado, es más un método artesanal.
- 6.- Es un método que se desempeña en bajas temperaturas de operación, como puede ser la temperatura propia del medio ambiente del lugar donde se aplique.

7.- Puede evitar algunos efectos no deseados derivados de las altas temperaturas de aplicación, como pueden ser contaminación con dopantes indeseables, agregados externos y fundiciones parciales, etc.

8.- Método práctico de rápida aplicación y reproducible.

9.- Además por sus características de aplicación, es un método que si se desea se puede escalar tentativamente a dimensiones de nivel industrial. [(Vargas, H. C. et, al 2007) (Y. F. Nicolau. 1985) (Calva-Yáñez, J. 2014)].

Aplicaciones en calcogenuros y desventajas de la técnica SILAR

1.- Con la técnica SILAR se sintetizan algunos calcogenuros de metales: PbS, CdS, AgS, ZnS, CdSe y CdTe.

2.- Entre las principales desventajas que la técnica SILAR presenta, es el poco control en cuanto a la distribución del tamaño de la partícula y pasivación de la superficie de puntos cuánticos relativos a la síntesis coloidal y el posterior depósito. (Calva-Yáñez, J. 2014).

3.1.6. Caracterización eléctrica de la Celda Solar Híbrida.

La caracterización eléctrica de la celda solar híbrida, consiste en un método estándar para conocer la respuesta eléctrica mediante barrido en potencial el cual permite coleccionar mediciones de corriente generada en oscuridad y bajo iluminación. En la (Figura 19), se reportan sus mediciones por la gráfica de la curva corriente–voltaje (I–V), dicha curva puede generarse tanto bajo iluminación natural o artificial. El principal resultado que representa la curva (I-V), hace referencia a lo que sucede al interior de la celda, si el dispositivo trabaja adecuadamente y de las pérdidas de eficiencia. Normalmente se utiliza una fuente de emisión de luz similar a la del sol, que como convención es de 100mW/cm². [(Krüger, J. 2003)(Calva, Yáñez. J. 2014)].

Otra forma de caracterización eléctrica de la celda solar es obtener la curva (I–V) bajo iluminación monocromática, a diferentes longitudes de onda lo cual se denomina (*IPCE, Incident photon to current conversión efficiency*), así se conoce la respuesta eléctrica en cada uno de todas las longitudes del espectro de iluminación llamado eficiencia cuántica espectral. De esta forma se puede medir de forma indirecta lo que sucede en el interior de la celda, bajo la energía de los fotones y en que intervalo de longitud de onda presentan una mejor respuesta los materiales utilizados en la fabricación de la celda solar. De la curva (I-V) se pueden obtener mediciones importantes como son (I_{sc} y V_{oc}) la corriente de corto circuito y el voltaje a circuito abierto, representan los máximos valores de corriente y voltaje que genera la celda solar.

El factor de llenado por sus siglas en inglés *Fill Factor (FF)* se calcula para estimar la potencia teórica de la celda solar y comparar con el resultado de lo medido, se representa mediante el cociente entre el rectángulo de máxima potencia (área A) y el rectángulo inscrito (área B) en la (Figura 19), para ello se toman los valores de (I_{sc} y V_{oc}) y se aplica la ecuación (2). En el factor teórico de llenado ideal, dicho cociente tiende al valor de 1, valor que aún en las celdas actuales no sucede así, debido a que es el límite teórico, además cabe mencionar que este valor nos da una idea de la calidad de la celda. El FF se obtiene mediante el producto de V_{Max} Voltaje máxima potencia, I_{Max} Corriente de máxima potencia y la potencia teórica está dada por el producto ($I_{sc} V_{oc}$) los cuales se representan por la siguiente ecuación:

$$FF = \frac{\text{Máxima potencia obtenida de la celda}}{\text{Potencia teórica de la celda}} = \frac{I_{Max} \cdot V_{Max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} * 100\% \quad (2)$$

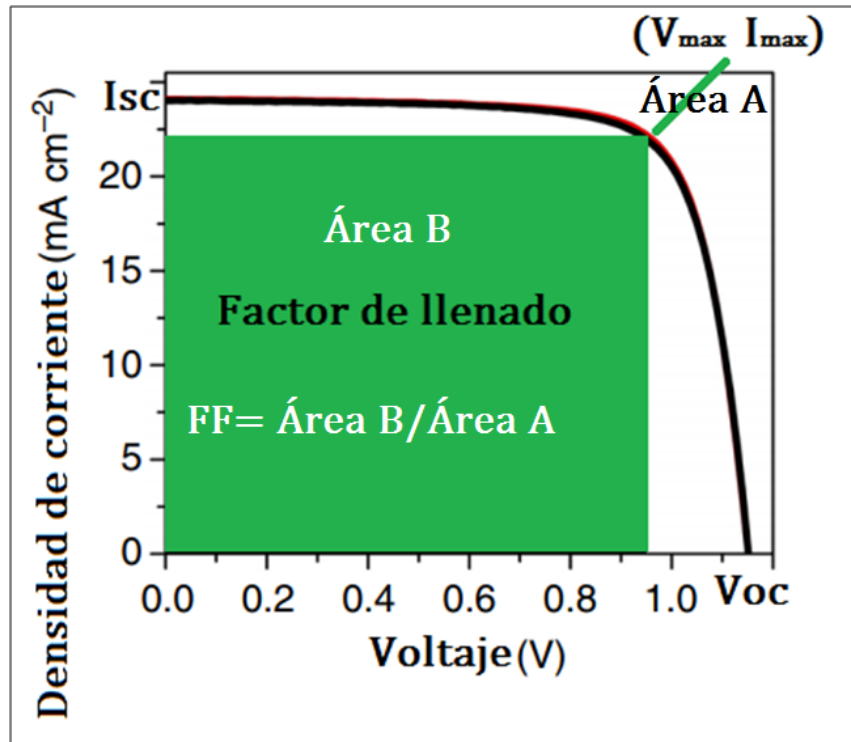


Figura 19. Bosquejo de la curva corriente–voltaje (**I–V**) típicas de una celda solar utilizada para calcular la eficiencia y la eficiencia cuántica espectral (*IPCE*). Donde **Voc**: Voltaje de circuito abierto, **Isc**: corriente de corto circuito, factor de llenado. V_{Max} : voltaje de potencia máxima, I_{Max} : corriente de potencia máxima. Modificado de : (Dongqin., B. et al. 2018).

En la (Figura 20), a) se observa mediante las curvas, el valor del factor de llenado el cual se reduce por las resistencias en serie y b) de derivación. Las resistencias en serie aumentan de acuerdo a las resistencias individuales de los materiales utilizados en la fabricación de la celda solar. Las resistencias de derivación son resultado de fugas de corrientes al interior de la celda solar, principalmente debido a un pobre transporte de la carga de electrones, lo que favorece la recombinación y a contactos de diferente polaridad, por lo tanto se deben emplear materiales con propiedades que mejoren el factor de llenado, reduciendo al mínimo las resistencias en serie y que a su vez generen elevadas resistencias de derivación.

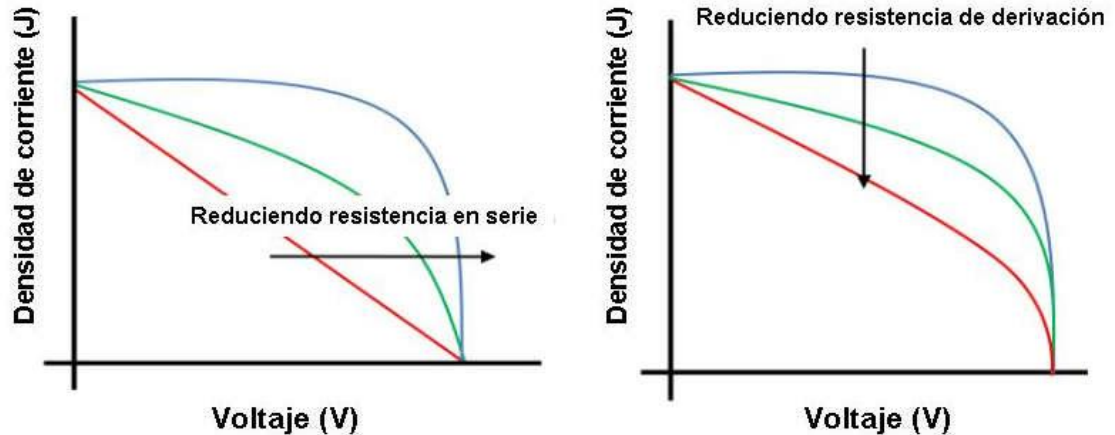


Figura 20. Curvas J-V de la caracterización eléctrica de la celda solar, se aprecia un bosquejo del efecto de (a) resistencias en serie (b) resistencias de derivación.

Para el estimado de la eficiencia estándar de una celda solar (η) se calcula aplicando la ecuación 3:

$$\eta = \frac{V_{OC} \cdot J_{sc}}{\Phi} * 100\% = \frac{V_{OC} \cdot J_{sc}}{\Phi} * FF = \frac{V_{OC} \cdot J_{sc}}{\Phi} * \frac{I_{Max} \cdot V_{Max}}{I_{sc} \cdot V_{OC}} * 100\% \quad (3)$$

Φ : Densidad de potencia incidente o irradianciade la fuente de iluminación a la cual se expone la celda solar. Las unidades son $(\mu \frac{A}{cm^2})$; A: Ampere.

Para calcular la eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente, por sus siglas en ingles *IPCE*. La eficiente separación de cargas en el absorbedor y la posterior colección en el fotoánodo y contra-electrodo, es clave para obtener una óptima eficiencia de conversión de luz solar a energía eléctrica. El *IPCE* o eficiencia cuántica externa (ECE) mide y permite analizar la respuesta eléctrica de la celda, la cual indica la correlación que existe entre los portadores de carga generados en los electrodos con respecto el número de fotones incidentes. En celdas solares ideales, la densidad de corriente de corto circuito J_{sc} se puede calcular a partir de los datos de *IPCE* en conjunto con un espectro estándar AM 1.5G, medido bajo condiciones de iluminación de un espectro solar (100 mWcm^2). El *IPCE* a diferentes longitudes de onda se

determina de las fotocorrientes de corto circuito (I_{sc}) a partir de la siguiente expresión: la representación general de la eficiencia por fotón incidente, es mediante la ecuación (4):

$$IPCE\% = 1240(eV * nm) * \frac{J_{sc}\left(\mu\frac{A}{cm^2}\right)}{\lambda(nm)*\Phi\left(\mu\frac{A}{cm^2}\right)} * 100\% \quad (4)$$

J_{sc} : Densidad de corriente de corto circuito de la celda solar, λ : Longitud de onda de la iluminación incidente sobre la celda. (Calva-Yáñez, J. 2014).

CAPÍTULO IV

METODOLOGÍA

EXPERIMENTAL

CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se describe la metodología necesaria para la síntesis de los materiales que conforman la Celda Solar Híbrida.

4.1. Preparación del fotoelectrodo

En la (Figura 21), se presenta un bosquejo a la izquierda y una imagen a la derecha del proceso artesanal, en el cual se prepara el patrón para depositar la capa bloqueadora sobre los sustratos de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), con un área de (2 x 2.5) cm² (Sigma-Aldrich 13Ω cm²). Se enmascaran con cinta adhesiva cubriendo dos electrodos de (1 x 1) cm². Se realiza un etching o desbaste químico sobre el FTO con polvo de Zn y HCl concentrado. Los sustratos con el patrón deseado se lavaron luego con jabón, se enjuagaron con agua desionizada, se sonicaron en isopropanol durante 30 minutos y se secaron a temperatura ambiente. Finalmente, los sustratos limpios se trataron con peróxido de hidrógeno al 5%V/V bajo luz UV durante 20 minutos, se enjuagaron con etanol y se secaron al aire antes de su uso.

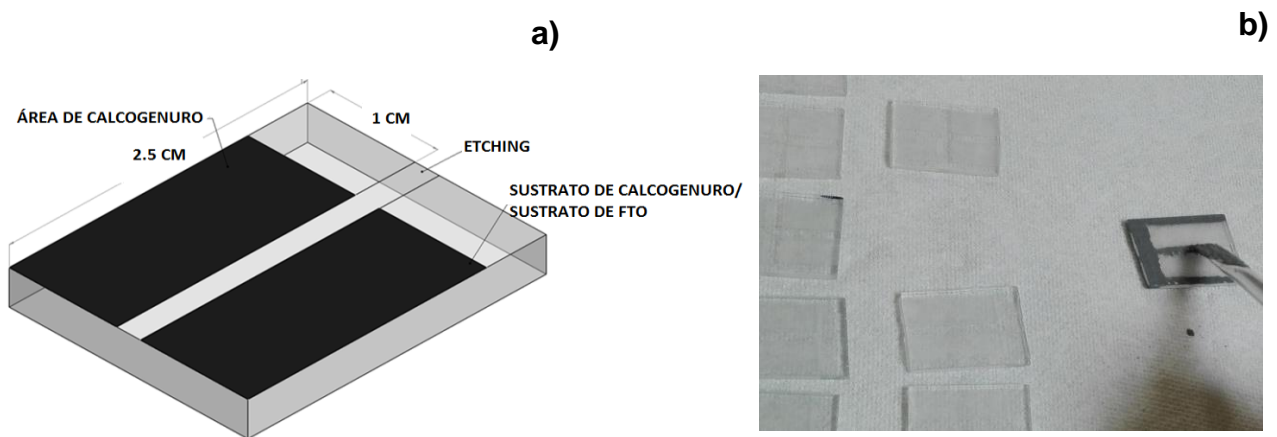


Figura 21. a) Bosquejo de las dimensiones, b) Método artesanal para generar un desbaste químico en el sustrato de la celda solar híbrida.

4.1.1. Depósito de capa bloqueadora de TiO₂

La capa bloqueadora de TiO₂ se depositó sobre los sustratos de FTO por pirolisis a 450°C de una solución de isopropóxido de titanio (Sigma-Aldrich 97%), acetilacetona (Sigma-Aldrich 99%) en etanol (Fermont 99,99%) con relación molar (1: 2: 85),

asperjando una concentración de $0.125\text{mL}/\text{cm}^2$ con una distancia de 30 centímetros de la superficie y calcinando durante 30 minutos a la misma temperatura.

4.1.2. Síntesis de las Nanopartículas de TiO_2

Las nanopartículas de TiO_2 se sintetizaron por hidrólisis-peptización de isopropóxido de titanio con ácido acético (Fermont 99.7%), se disolvieron brevemente 0.04 moles de ácido acético en 0.04 moles de isopropóxido de titanio y se agitaron durante 15 minutos, luego la solución se añadió rápidamente a 58mL de agua desionizada manteniendo una agitación intensa (700 rpm) y constante durante 1 hora para completar la reacción de hidrólisis. Se añadieron 0.8mL de HNO_3 concentrado (Sigma-Aldrich al 70%) a 2.4mL de agua desionizada y se vertió en la dispersión de TiO_2 hidrolizado aumentando la temperatura de la mezcla de reacción a 80°C y manteniéndose durante 75 minutos para completar la peptización. La solución cristalina se colocó en autoclave de 90mL y se calentó a 240°C durante 12 horas. Posteriormente del autoclave se colocaron en un matraz de fondo redondo y se añadieron 0.5mL de HNO_3 concentrado y se sonicaron durante 1 hora. La dispersión coloidal resultante se colocó en un rotovapor hasta que la concentración final fue 13% en peso de TiO_2 , luego la solución concentrada se centrifugó 3 veces y se lavó con etanol tres veces, se secó a 60°C durante 12 horas y se calcinó a 550°C durante 1 hora.

4.1.3. Preparación de la pasta de n- TiO_2 para fabricarla película por serigrafía

La pasta de n- TiO_2 para el recubrimiento por serigrafía se preparó usando una solución al 9:1% en peso de etanol: etilcelulosa (Sigma-Aldrich 5-15 mPas). Se colocaron 1 gramo de polvo de TiO_2 , 5mL de solución de etilcelulosa y 8.5mL de etanol en un matraz de fondo redondo y se agitó durante 30 minutos, después se añadieron 4mL de Terpineol (Sigma-Aldrich 99%) a la solución y se agitó durante 30 minutos, luego la mezcla se somete al ultrasonido durante 30 minutos y el proceso de agitación y sonicación se repite 3 veces. Finalmente, el etanol se elimina por evaporación al vacío y la pasta final se conserva en una botella ámbar.

4.1.4. Fabricación de electrodos mesoporosos de n- TiO_2

En la fabricación de las películas mesoporosas de TiO_2 se utilizó la técnica de serigrafía, mediante una sola pasada de la pasta preparada, a través de una malla de

nylon 380, secando las películas a 80°C durante 15 minutos y calcinando a 450°C durante 30 minutos con una rampa de calentamiento de 5°C minuto. Para mejorar el contacto entre las nanopartículas de TiO₂ en la película mesoporosa, se realizó un tratamiento con TiCl₄ (Sigma-Aldrich 98%) colocando las películas de TiO₂ en 100mL de agua desionizada a 75°C y agregando rápidamente 0.5mL de TiCl₄ y manteniendo la reacción durante 30 minutos, después de lo cual las películas se enjuagan con agua desionizada y etanol para eliminar el exceso de TiO₂ y se secan a temperatura ambiente. Finalmente, las películas se re-calcinaron a 450°C durante 30 minutos con una rampa de calentamiento de 5°C minuto.

4.2. Depósito de calcogenuros Ag₂S, Bi₂S₃ y AgBiS₂ por SILAR

Se usó el método de depósito de reacción de adsorción de iones en monocapas (SILAR) para obtener el depósito de la capa delgada de AgBiS₂ sobre el electrodo de n-TiO₂ mesoporoso, previo a efectuar el depósito sobre los electrodos, estos se irradiaron con luz UV durante 15 minutos al aire para asegurar la completa eliminación de contaminación orgánica. Posteriormente para el depósito de calcogenuro ternario, se usaron 0.0166 M de AgNO₃ (Sigma-Aldrich 99%) y 0.025 M de soluciones de Bi (NO₃)₃ (Sigma-Aldrich 98%) en etanol como fuentes catiónicas Ag⁺ y Bi³⁺ y 0.025 M de Na₂S (Sigma-Aldrich 99%) en metanol (Sigma-Aldrich 99,99%) como fuente aniónica S²⁻, se implementó la siguiente metodología, donde un ciclo de SILAR consiste en:

- i) Inmersión de las películas mesoporosas de TiO₂ en la solución de Ag⁺ durante 20 segundos y luego enjuagar el electrodo en etanol durante 30 segundos.
- ii) El electrodo impregnado con Ag⁺ se sumerge en la fuente S²⁻ durante 30 segundos y luego enjuague con metanol durante 30 segundos.
- iii) El electrodo de impregnación Ag⁺/S²⁻ se sumerge 30 segundos en la fuente Bi³⁺ y después un enjuague con etanol durante 30 segundos.
- iv) El electrodo de impregnación Ag⁺/S²⁻/Bi³⁺ se sumerge en la fuente S²⁻ por 30 segundos y se procede a un enjuagado con metanol por 30 segundos.

Para obtener una película de buena calidad, después de cada inmersión en la solución de precursor catiónico/aniónico y el disolvente de enjuague, el electrodo debe secarse a temperatura ambiente. Finalmente, después del número seleccionado de ciclos de

SILAR (1-4), los electrodos de $\text{TiO}_2 / \text{AgBiS}_2$ se templan térmicamente a 150°C al aire durante 1 hora.

4.3. Ensamble de la Celda Solar Híbrida.

Se preparó el precursor de la película de transportadora de huecos (PTH) de Poly(3-hexiltiofeno) dopado con cobalto. En 1 mL de acetonitrilo (Sigma-Aldrich 99.8%) se dispersaron 100 mg de $\text{Co}(\text{bpy})^{2+} [\text{TFSI}]^{2-}$. Por otra parte se preparó una solución de 12 mg cm^{-3} de P3HT (Sigma-Aldrich Mw20000-45000) en clorobenceno (Sigma-Aldrich 99.9%), a la que se agregaron $18 \mu\text{L}$ de la solución del precursor de cobalto y $6 \mu\text{L}$ de 4-tert-butilpiridina (Sigma-Aldrich 96%), manteniendo en agitación durante toda la noche. El depósito de la película de transportadora de huecos (PTH) se realizó por spin coating, goteando $110 \mu\text{L}$ de solución de P3HT sobre los ánodos de $\text{TiO}_2/\text{AgBiS}_2$ (2×2.5) cm^2 y girando a 3000 RPM durante 30 segundos, inmediatamente después se depositó una película delgada de carbón por spin coating goteando $140 \mu\text{L}$ de una solución de 1:4%v/v de tinta comercial de carbón (SPI) en isopropanol (Sigma-Aldrich 99.9%) y girando a 2000 RPM durante 20 segundos, posteriormente las celdas se secaron al vacío (1 Torr) a 50°C durante 20 minutos.

Finalmente se depositó un contacto selectivo de Ag de 140 nm evaporado térmicamente y las celdas solares híbridas ensambladas se almacenaron en un desecador hasta el momento de la caracterización para evitar la interacción con el medio ambiente.

4.4. Caracterización de materiales y bosquejo de la estructura del dispositivo propuesto.

En la (Figura 22), se representa el orden de la arquitectura de las CSH y de los materiales a caracterizar. La caracterización morfológica se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (Hitachi SU3500) acoplada con espectroscopía de dispersión de energía de rayos X por sus siglas en inglés (EDS) (EDS Bruker-Quantax). El espesor de la película mesoporosa se midió utilizando un Perfilometro Ambios XP-200. La estructura del material se determinó mediante difracción de rayos X (Rigaku Ultima IV), las propiedades ópticas se determinaron por medio de espectroscopia UV-

vis (AgilentCary 100). La caracterización de fotovoltaje superficial se determinó empleando una sonda Kelvin (SP Technology SPS040). La respuesta espectral y la caracterización de eficiencia cuántica externa se llevó a cabo utilizando un monocromador CS130 de 1/8 m de alta resolución acoplado con una lámpara QHT de 100 W (Newport) a una distancia focal de 0.5 m, la curvas corriente voltaje del dispositivo ensamblado se registraron con un simulador solar LSC 100 (Newport) a 100 mW cm^{-2} , acoplado a un pico amperímetro a temperatura ambiente.

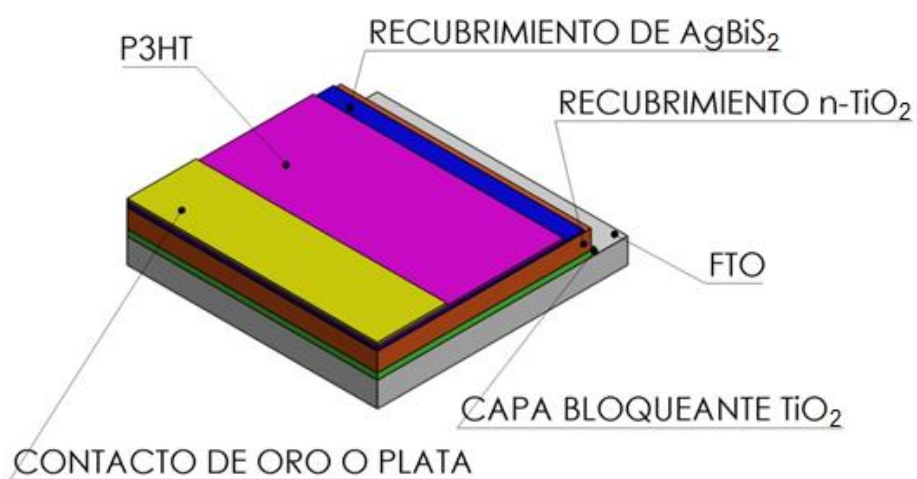


Figura 22. Estructura y componentes de la celda solar híbrida de calcogenuro de este estudio.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y

DISCUSIONES

CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Caracterización morfológica del fotoánodo TiO₂/calcogenuro mediante: microscopia electrónica de barrido (MEB).

La caracterización morfológica de los fotoánodos mesoporosos de TiO₂ y los fotoelectrodos sensibilizados de calcogenuros, se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y se confirman los resultados obtenidos, al comparar el análisis con los resultados obtenidos mediante la caracterización realizada por microscopia electrónica de transmisión (MET). En la (Figura 23), a) la micrografía representa la morfología de la película de n-TiO₂ depositada por serigrafía y comprende el sustrato para los calcogenuros, es posible observar una superficie heterogénea compuesta de aglomerados o cúmulos de nanopartículas en una rango de 200 a 400 nm y una serie de nanopartículas de menor tamaño. La micrografía de la (Figura 23), b) del electrodo sensibilizado con Ag₂S por cuatro ciclos de SILAR (Ag₂S_4C), se aprecia la formación de una película delgada de calcogenuro compuesta por nanopartículas de 40 ± 15 nm aproximadamente, la formación de aglomeración de las nanopartículas y el calcogenuro en la superficie con esta técnica no es apreciable de forma evidente. Para el fotoelectrodo sensibilizado con el calcogenuro ternario AgBiS₂ por cuatro ciclos de SILAR (AgBiS₂_4C), se observa en la micrografía (Figura 23), c) la formación de una película tentativamente con una textura suave y homogénea que recubre la superficie de las nanopartículas del óxido de titanio, como resultado visual se observa la apariencia de la película del tipo no granular, además presenta un estado final parcial donde parece que el calcogenuro se ha derretido finamente en la superficie de la película semiconductora de óxido de titanio analizada. En el caso del fotoánodo sensibilizado con Bi₂S₃ (Bi₂S₃_4C), se puede observar de la misma forma que la sensibilización con Ag₂S, la formación de una película delgada compuesta por nanopartículas en un orden de 60 ± 10 nm, con una distribución homogénea y una presencia mínima de elementos aglomerados en la superficie. Como efecto del recalcinado térmico, se observa la presencia de algunas fracturas en la película absorbente principalmente en el caso de calcogenuros binarios micrografía (Figura 23), d).

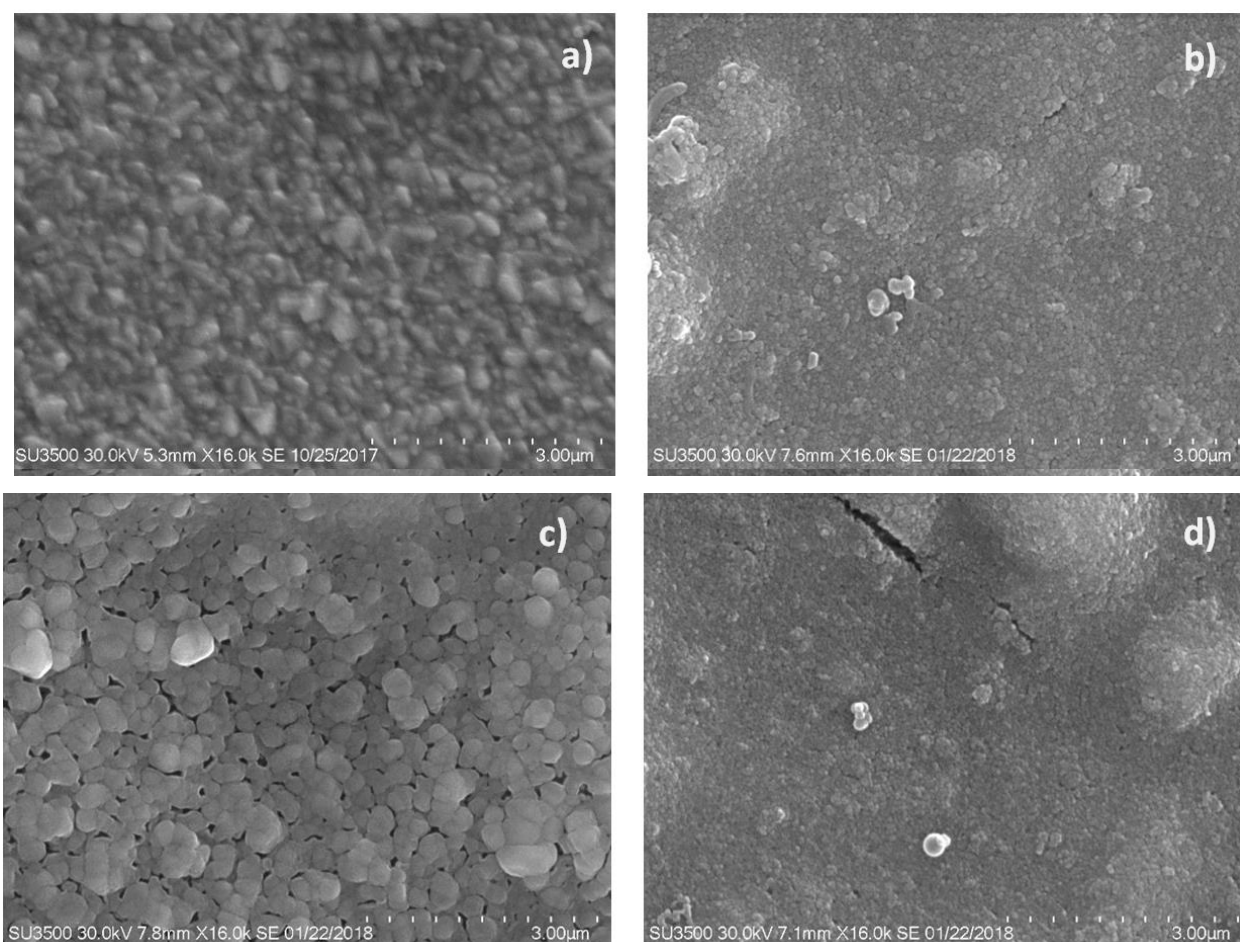


Figura 23. Micrografías a) se aprecia la morfología de la película de TiO_2 y b) del electrodo sensibilizado con Ag_2S así como en c) y d).

5.2. Caracterización morfológica del fotoánodo TiO_2 /calcogenuro mediante microscopia electrónica de transmisión (MET).

En la micrografía 24 a) se observó un cúmulo de partículas del orden de 100 nm, en la micrografía 24 b) se aprecia con alta magnificación un conjunto de aglomerados de calcogenuro ternario se estima en promedio del orden de 10 nm. En la micrografía de alta magnificación de las partículas de AgBiS_2 en 24 c) se identifican dos patrones de franjas diferentes:

- i) Un patrón lineal con una distancia interplanar de 0.352 nm correspondiente al plano (101) de anatasa de TiO_2 .
- ii) Un patrón marcado al interior de la micrografía dentro de la cuadrícula que se obtuvo para FFT en los planos (200), (220) y (400) de AgBiS_2 cúbico, como se indica en la micrografía 24 d).

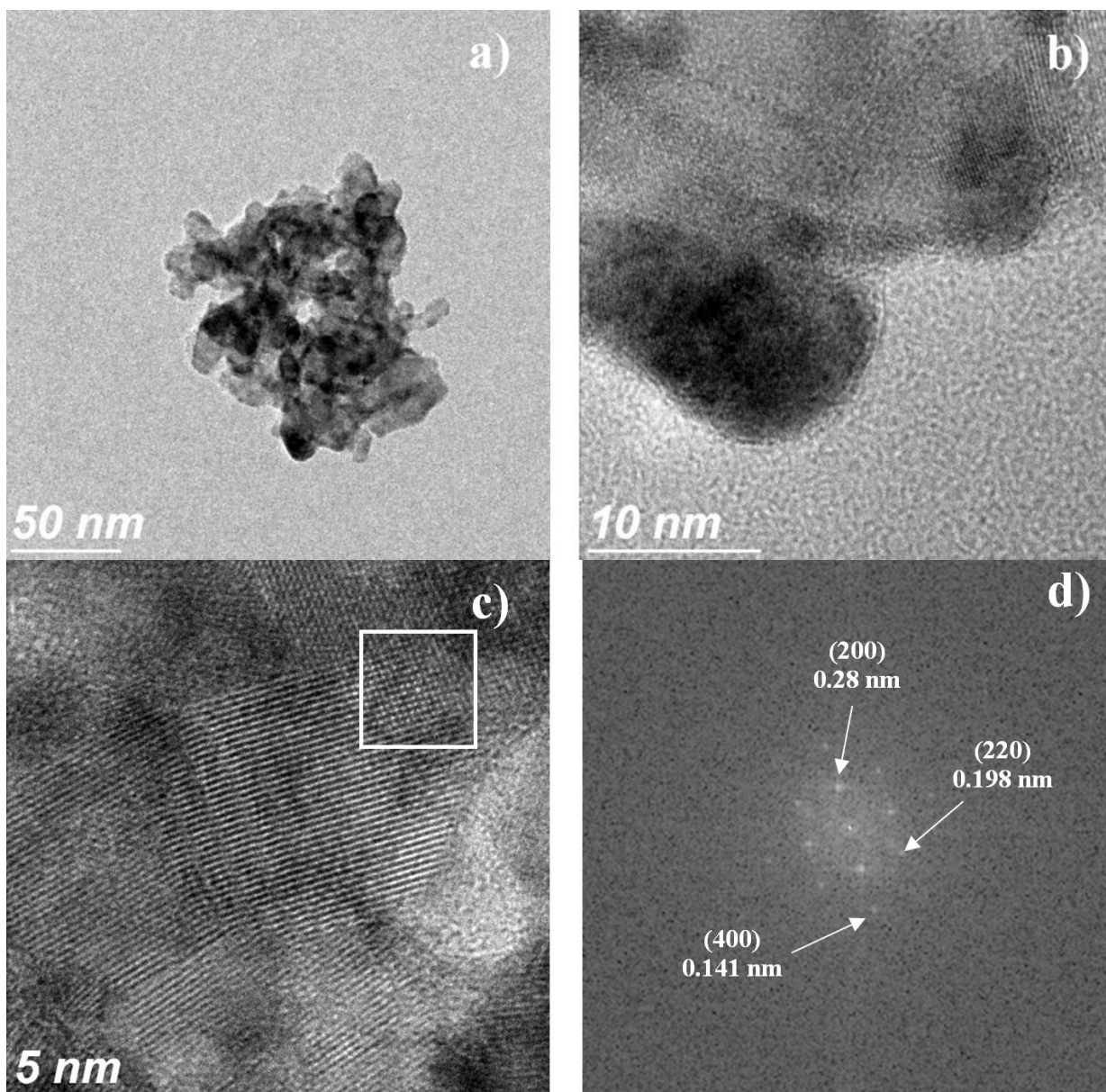


Figura 24. Microscopía electrónica de transmisión de AgBiS_2 depositada por el método SILAR, a) cúmulo de un grupo de nanopartículas de TiO_2 sensibilizadas con AgBiS_2 (zonas oscuras), b) Partícula AgBiS_2 de tamaño promedio 10 nm. c) Imagen HRTEM del grupo AgBiS_2 , d) FFT del área seleccionada en c) que indica los planos cristalinos y las distancias interplanares correspondientes a AgBiS_2 cúbico.

5.3. Caracterización estructural de fotoánodos mediante: Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDERX).

El análisis semi-cuantitativo de la composición de las tres muestras se llevó a cabo por espectroscopía de dispersión de energía (EDERX). La (Figura 25), comprende la imagen representativa de los espectros EDERX para el calcogenuro ternario AgBiS_2 -4C, los picos de presencia correspondientes a Ti a 0.452 y 4.09 eV, O a 0.523

eV, S a 2.307 eV, Bi a 2.419 eV y Ag a 2.964 eV, las señales más intensas con una ubicación cercana de 1.74 eV y 3.45 eV que corresponden respectivamente a Si y Sn del sustrato de óxido conductor transparente. Las proporciones atómicas de Ag / Bi, Ag / S y Bi / S se encuentran en la tabla 4 encontrando valores muy cercanos a los estequiométricos para cada película delgada depositada en calcogenuro.

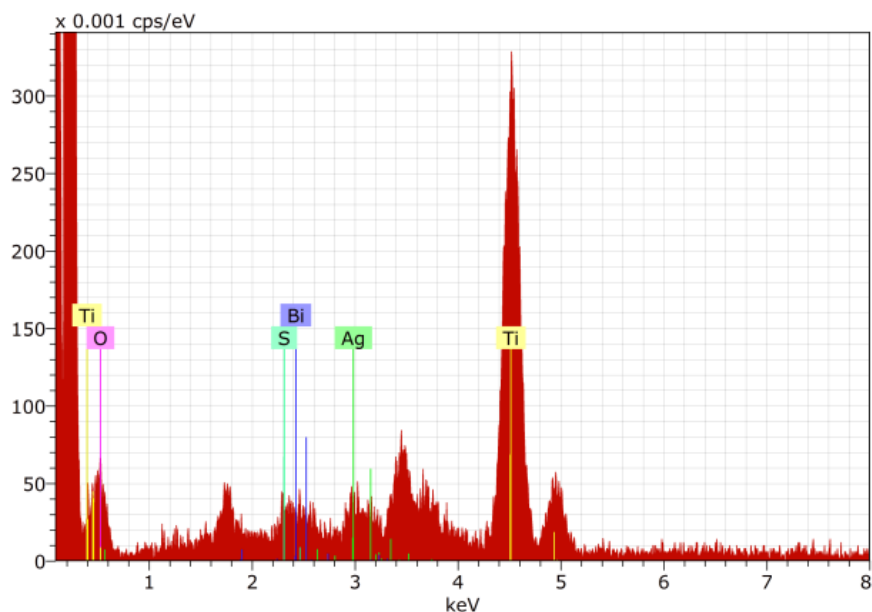


Figura 25. a) Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X característica para el calcogenuro ternario AgBiS_2 depositado por cuatro ciclos de SILAR, b) Relación atómica de los elementos en los fotoelectrodos analizados y sensibilizados por cuatro ciclos de SILAR

Tabla 4. Proporciones atómicas de Ag / Bi, Ag / S y Bi / S

Muestra	Ag/Bi	Ag/S	Bi/S
$\text{Ag}_2\text{S}_{4\text{C}}$	-----	0.519	-----
$\text{AgBiS}_{24\text{C}}$	1.09	0.502	0.461
$\text{Bi}_2\text{S}_{34\text{C}}$	-----	-----	0.651

5.4. Difracción de rayos X (DRX).

La (Figura 26), contiene los patrones de DRX difracción de rayos X incidente con radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.5406 Å) y ángulo de incidencia $\delta = 0.5$. Para todos los patrones es evidente la presencia de picos de difracción asignados a la anatasa de TiO_2 (PDF # 21-1272). Para Ag_2S , 1C, 2C y Bi_2S_3 . En las muestras, el espesor de la película no es lo

suficientemente grueso y las características dominantes corresponden al TiO_2 . Para los electrodos 3C y 4C, los picos adicionales a $2\theta = 27.5^\circ$, 31.7° y 45.78° corresponden a los planos cristalinos (111), (200) y (220) de la fase de schapbachita cúbica (PDF # 21-1178). Un pico incipiente a $2\theta = 28.96^\circ$ corresponde al plano (111) de $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (PDF # 14-0072). También hay un pico intenso ubicado en $2\theta = 36.56$ que corresponde a la integración de los picos de Ag_2S (112) y TiO_2 (103).

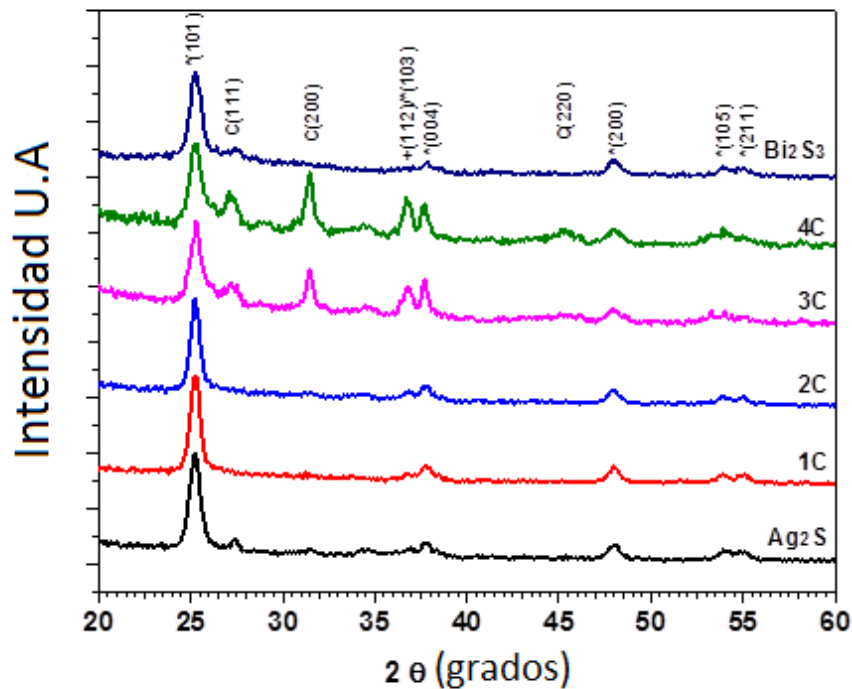


Figura 26. Patrones de difracción de rayos X de $n\text{TiO}_2$ en los fotoelectrodos con Ag_2S , AgBiS_2 , Y Bi_2S_3

5.5. Caracterización optoelectrónica de fotoánodos: mediante espectroscopia UV-Vis.

En la (Figura 27), a) se observan las curvas de transmitancia generadas por la película mesoporosa de $n\text{-TiO}_2$ y las películas de $n\text{-TiO}_2$ sensibilizadas con Ag_2S , Bi_2S_3 y AgBiS_2 depositadas por cuatro ciclos de SILAR. La película de TiO_2 tiene una transmitancia máxima del 45% respecto al vidrio TCO, en la transmitancia máxima los valores decaen al cambiar el color de la película depositada pasando de amarillo/naranja para Ag_2S , a marrón oscuro para Bi_2S_3 , mientras que para el calcogenuro ternario después de cuatro

ciclos de SILAR se observa un foto-electrodo completamente negro. La película de TiO_2 demuestra ser más reflectante que el sustrato TCO, mostrando valores de reflectancia mayores al 100% en el rango de longitudes de onda analizadas, para la Ag_2S y Bi_2S_3 la reflectancia cae a valores cercanos al 60% y 50% respectivamente para longitudes de onda entre 400 y 500 nm. Para el caso de AgBiS_2 depositado después de cuatro ciclos de SILAR el valor de reflectancia es más bajo, aproximándose al 40% a 515 nm, también se puede observar que este material puede absorber fotones en un amplio rango de longitudes de onda (Figura 27), b).

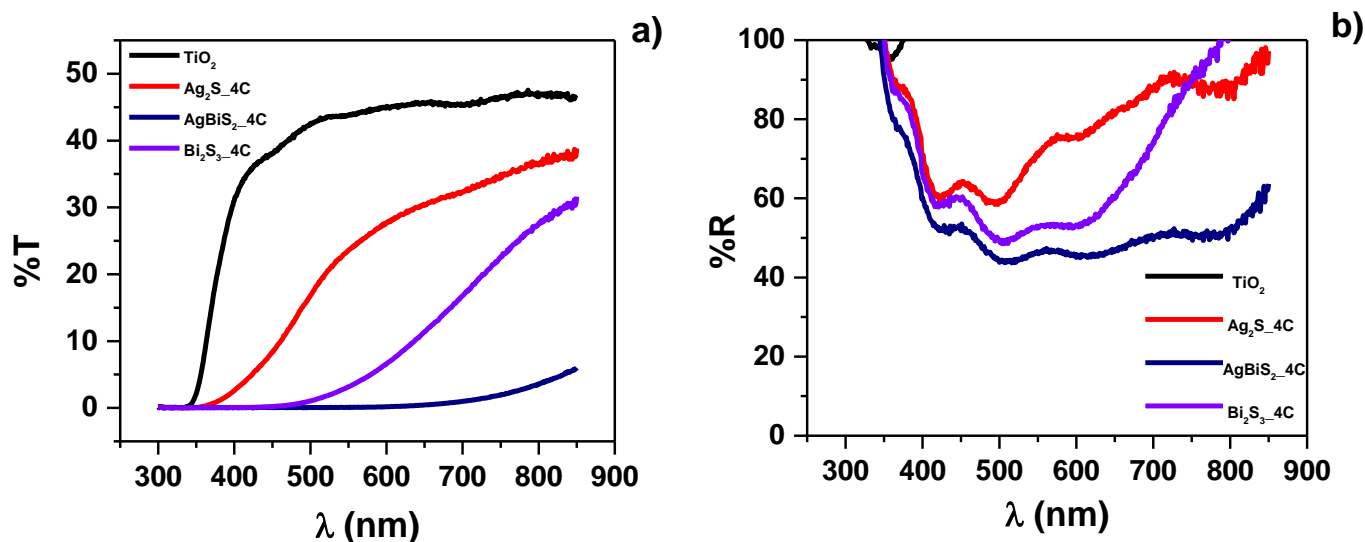


Figura 27. Caracterizaciones de la a) transmitancia y b) reflectancia de fotoelectrodos de TiO_2 , Ag_2S , Bi_2S_3 y AgBiS_2 prístinos sensibilizados por 4 ciclos de SILAR.

Además se analizó el cambio en la reflectancia y la transmitancia de los foto-electrodos a medida que aumentaba el número de ciclos de SILAR (Figuras 28c-d). Se puede observar una disminución en la transmitancia a medida que aumentan los ciclos SILAR y consecuentemente la cantidad de material depositado, los foto-electrodos sensibilizados por 3 y 4 ciclos presentan una curva de transmitancia idéntica, mientras que para la reflectancia, una tendencia de absorción hacia longitudes de onda mayores y se observa una de disminución de la transmitancia, de la misma manera que en las curvas de transmitancia para foto-electrodos de 3 y 4 ciclos presentan un comportamiento similar.

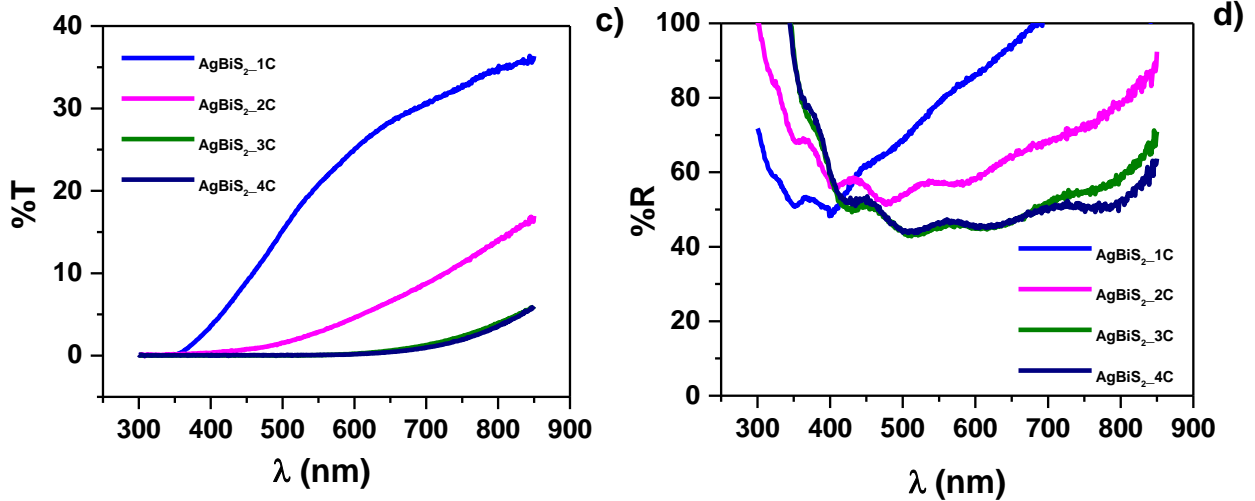


Figura 28. Evolución de espectros de c) transmitancia y d) reflectancia de fotoelectrodos sensibilizados a medida que aumenta el depósito de SILAR.

5.6. Determinación de la brecha energética de los calcogenuros Ag_2S , Bi_2S_3 , AgBiS_2 .

La energía de banda de energía prohibida (E_g) se calculó a partir de los datos de reflectancia y transmitancia considerando una transición directa entre banda de valencia y banda de conducción para todos los semiconductores, el producto entre el coeficiente de absorción (α) y el espesor de la película sensibilizada (d) para energías de fotones $h\nu$ al considerar reflexiones múltiples en película delgada se calcula mediante la ecuación 5.

$$\alpha d = \ln \left[\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 2RT^2}}{2T} \right] \quad (5)$$

Las (Figuras 29. e, f) contienen las líneas de extrapolación de las curvas generadas por la ecuación 5 para todos los materiales absorbentes. Para los calcogenuros binarios Ag_2S y Bi_2S_3 la curva se extrapola hasta valores de 2.25eV y 1.75eV respectivamente, mientras que para el calcogenuro ternario AgBiS_2 la banda cambia de 2.37 eV a 1.3 eV de 1 a 4 ciclos de SILAR respectivamente, estos valores coinciden con la literatura para la estructura cúbica (Huang, P-C. et al.2013), como es evidente para las curvas de reflectancia y transmitancia, el valor de la banda prohibida para los foto-electrodos sensibilizados por 3 y 4 ciclos de SILAR es prácticamente el mismo.

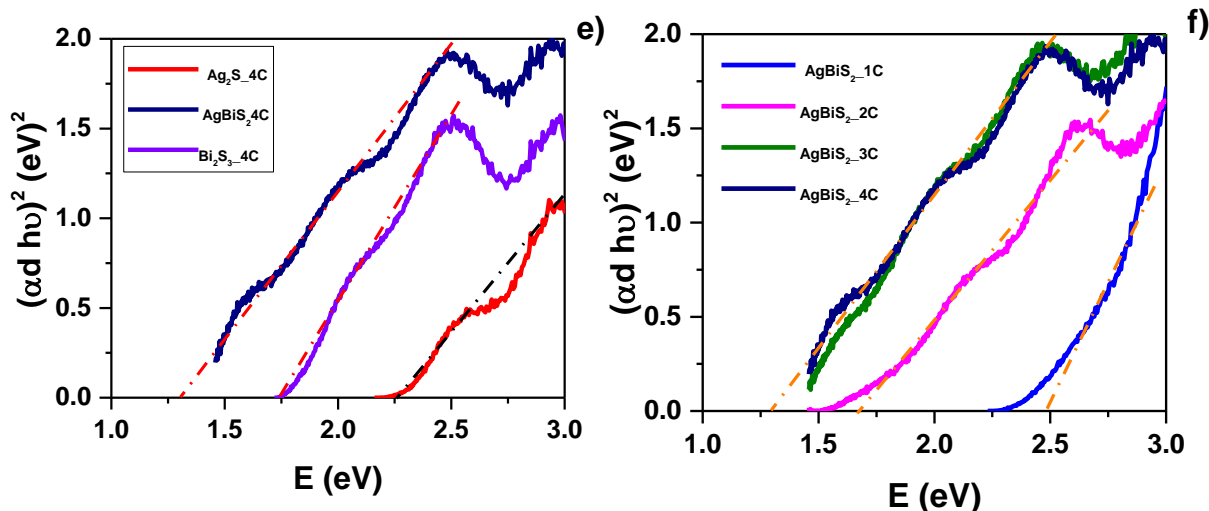


Figura 29. Determinación de la energía de brecha prohibida E_g para los fotoelectrodos, e) Ag_2S , Bi_2S_3 y AgBiS_2 sensibilizados por 4 ciclos de SILAR, f) evolución de la energía E_g de los fotoelectrodos sensibilizados de acuerdo al aumento de depósitos de SILAR.

5.7. Espesor aparente estimado de las películas de calcogenuros Ag_2S , Bi_2S_3 y AgBiS_2 .

El espesor aparente estimado después de cada ciclo SILAR se representa en la (Figura 30), a) donde se observa un aumento en el espesor de la película del primer al tercer ciclo. La disminución del espesor a partir del cuarto ciclo puede explicarse por el rápido crecimiento y la ligera disolución después de alcanzar la saturación.

Determinar el espesor de una película absorbente depositada en una matriz mesoporosa puede ser complejo, ya que el material solo puede ser adsorbido en los poros de la matriz. Existen estrategias para inferir el grosor de la película basándose en mínimos consecutivos en los espectros de reflexión de las películas compactas depositadas en superficies altamente reflectantes (Figura 30), b) (N. J. Harrick, 1971). Sin embargo, en el caso del material de transporte de electrones mesoporoso (MTEM), una capa absorbente con diferente índice de refracción coexiste con el MTEM en el volumen analizado, lo que hace que este enfoque sea inadecuado. En cambio, el espesor aparente de las películas (d) se estimó a partir del espectro de coeficientes de absorción (αd) obtenido de la ecuación 5.

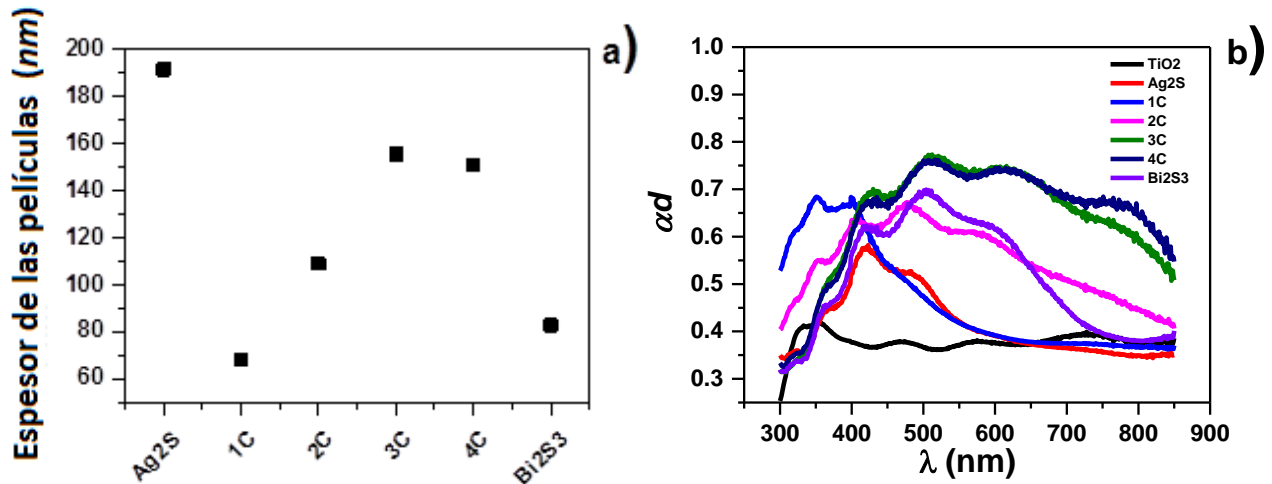


Figura 30. Espesor aparente de los depósitos de calcogenuro

5.8. Caracterización de recombinación de portadores minoritarios mediante: espectroscopía de fotovoltaje de superficie (EFS).

La tasa de recombinación de portadores minoritarios de los fotoelectrodos de TiO_2 sensibilizados con calcogenuro se caracterizó midiendo la respuesta de fotovoltaje superficial (RFS) mediante la técnica de espectroscopía de fotovoltaje de superficie (EFS). La RFS es producida por la foto-generación de portadores minoritarios, lo que aumenta la densidad de los portadores mayoritarios en comparación con el equilibrio térmico. La (Figura 31), muestra la dependencia de RFS de los fotoelectrodos basados en Ag_2S , Bi_2S_3 y AgBiS_2 en función de la intensidad de la luz en una escala logarítmica. La pendiente en el ajuste logarítmico (ecuación 6) permite distinguir la recombinación de banda a banda en el volumen de semiconductores en la recombinación de superficie.

$$V_{OC} \approx RFS = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} \right) \approx \frac{kT}{q} \ln(I^\gamma) + C \quad (6)$$

Donde q : es la carga elemental, k : es la constante de Boltzmann, T : es la temperatura absoluta, I_{ph} : es la fotocorriente generada, I_0 : es la corriente de saturación oscura, I : es la intensidad de iluminación, γ : en un parámetro empírico que indica el grado de linealidad de I_{ph} , respecto a la irradiancia (I) y tiene implícito el factor de idealidad del diodo (β), finalmente C : es una colección de términos independientes (Zhou, S. et. al

2013). En la figura 31, se puede observar que todas las muestras exhiben una dependencia lineal de RFS en la intensidad de luz en escala logarítmica. Estos resultados son consistentes con los resultados previos observados en la heterounión ditioketopirrolpirrol / FTO (Chen, Ch. et al. 2013) y las celdas solares orgánicas P3HT:PCBM. Los fotoelectrodos AgBiS_2 sensibilizados por ciclos superiores (3 y 4) muestran una menor dependencia de la intensidad de la luz en comparación con los fotoelectrodos fabricados con AgBiS_2 que utilizan ciclos inferiores y calcogenuros binarios. Dicha dependencia más baja (menor pendiente) puede estar relacionada con procesos de recombinación inferiores dentro de fotoelectrodos AgBiS_2 sensibilizados por 3 y 4 ciclos.

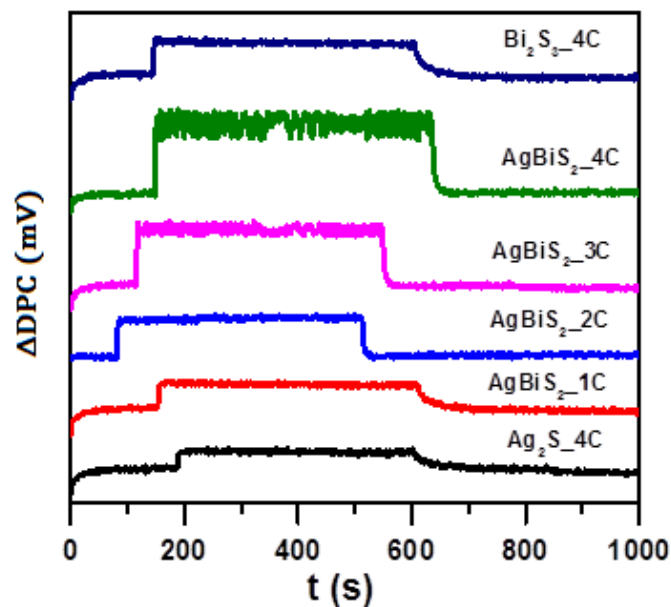


Figura 31. Respuesta de Fotovoltaje Superficial (RFS), contra la dependencia de la intensidad de la luz.

Caracterización de la respuesta fotovoltaica de superficie del TiO_2 sensibilizado con calcogenuro binario y ternario. La medición de la diferencia del potencial de contacto ($\mathbf{R_{sOPT}} (\Omega)$) es una herramienta útil para determinar el tiempo de vida de la recombinación del portador minoritario analizando la curva de disminución de la DPC foto-inducida hasta alcanzar el equilibrio (Moons, E. et al 1997) (Ju Lee, Y. et al. 2013). En la (Figura 32), se presenta la curva de foto-respuesta de película mesoporosa de TiO_2 sensibilizada con calcogenuros a cero polarización externa bajo iluminación a una energía de fotón de 2,5 eV (es decir, iluminación de brecha de súper-banda). En todos

los casos, la respuesta fotovoltaica aumenta bruscamente con la luz incidente y se satura. El elevado aumento de la respuesta fotovoltaica se debe a la generación de portadores de carga en los materiales absorbentes de calcogenuros seguidos por la transferencia de carga hacia el TiO_2 (Zhou, S. et. al 2013). Por el contrario, cuando la luz se apaga, los procesos de recombinación en el electrodo promueven que la relajación que involucra la respuesta de DPC (diferencia de potencial de contacto) (fotovoltaico) sea más lenta hasta alcanzar el equilibrio en la oscuridad.

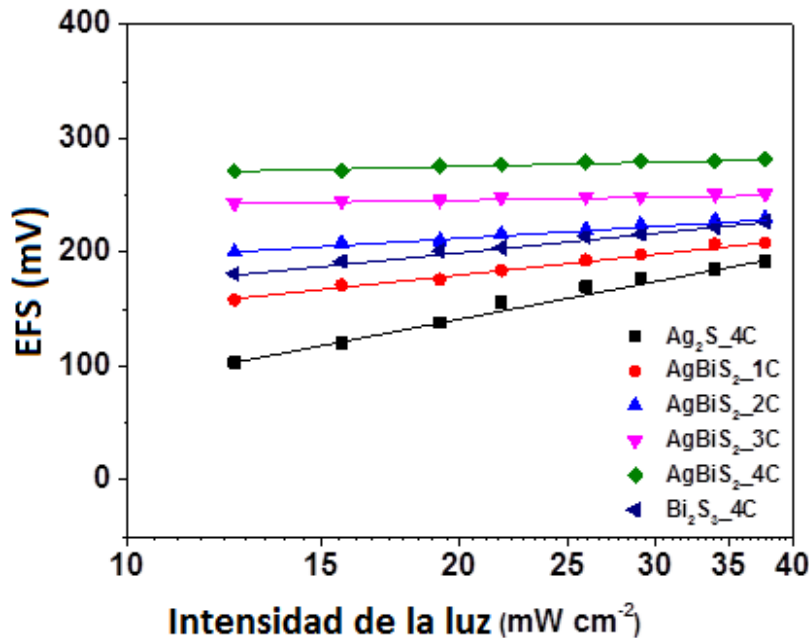


Figura 32. Caracterización del DPC (diferencia de potencial de contacto) fotovoltaico.

Es importante observar de la (Figura 33), que los foto-ánodos sensibilizados por 2, 3 y 4 ciclos de SILAR, el valor medido de ΔDPC regresan a un valor similar después de alcanzar el equilibrio en la oscuridad (~ 900 mV). Este valor muestra que el nivel de fermi en los tres foto-electrodos se coloca en el mismo nivel energético, ya que el ΔDPC en oscuridad se define como la diferencia entre la función de trabajo de la sonda (Φ) y el potencial de superficie del foto-electrodo. Cuando se ubica nuevamente bajo iluminación, el nivel de fermi se mueve hacia la banda de conducción debido a la generación de pares de electrones y huecos foto-inducidos. Por tanto la vida útil comprende una disminución que se ha calculado para cada perfil de D-t (Figura 33) de

tal manera que ajustando a una función bi-exponencial dos constantes (ecuación 7) (Jaramillo, O.A. et al 2018) (Kronik, L. & Shapira, Y. 2001).

$$\Delta DPC = DPC_0 - A_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (7)$$

Donde τ_1 y τ_2 son constantes del tiempo de relajación. Dado que existen valores menores de τ_1 para los calcogenuros binarios de la muestra AgBiS_2 -1C. Para fotoelectrodos sensibilizados por calcogenuros binarios Ag_2S y Bi_2S_3 , $\tau_1 = 0,301$ s, $\tau_2 = 27,46$ s y $\tau_1 = 0,447$ s, $\tau_2 = 9,1$ s, respectivamente. Estas constantes de tiempo muestran dos mecanismos de recombinación diferentes durante el proceso de decaimiento (Bai, Z. et al. 2013). τ_1 representa la recombinación de banda a banda en su volumen, y τ_2 se atribuye a la recombinación relacionada con defectos en las superficies. En el caso de ambos calcogenuros binarios, se observó un tiempo de recuperación lento debido a la recombinación del electrón-hueco sólo limitado por los estados trampa (Ju Lee, Y. et al. 2013) (Kronik, L. & Shapira, Y. 2001) (Majumder, T. et al. 2014)

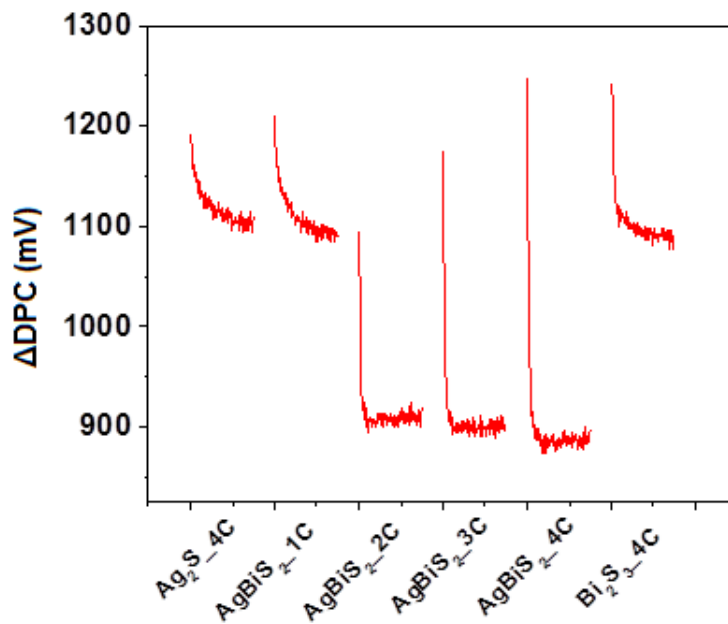


Figura 33. Curvas de decaimiento de la respuesta fotovoltaica de superficie.

(véanse las figuras 32, 33) se resumen los resultados obtenidos en la gráfica 34, ya que permite apreciar el desempeño de las celdas solares híbridas, comparando los tiempos de las respuestas eléctricas que diferencian a las celdas evaluadas. Las constantes de tiempo de relajación para calcogenuros ternarios muestran un incremento para τ_1 a medida que aumenta el número de ciclos de SILAR, mientras que la constante de tiempo τ_2 disminuye. Para los foto-ánodos AgBiS_2 sensibilizados por 2, 3 y 4 ciclos de SILAR, se encontraron valores de τ_1 de 0.632s, 0.632s y 0.593s, respectivamente. Esta constante de tiempo indica un tiempo de recombinación de banda a banda similar en AgBiS_2 en su mayoría por encima de 1 ciclo. Además, se determinaron valores más bajos de τ_2 (es decir: 4.42s, 4.35s y 4.97s para 2, 3 y 4 ciclos) en comparación con calcogenuros binarios y los foto-electrodos $\text{AgBiS}_2\text{-1C}$, lo que concuerda con las pendientes inferiores obtenidas en la figura 31.

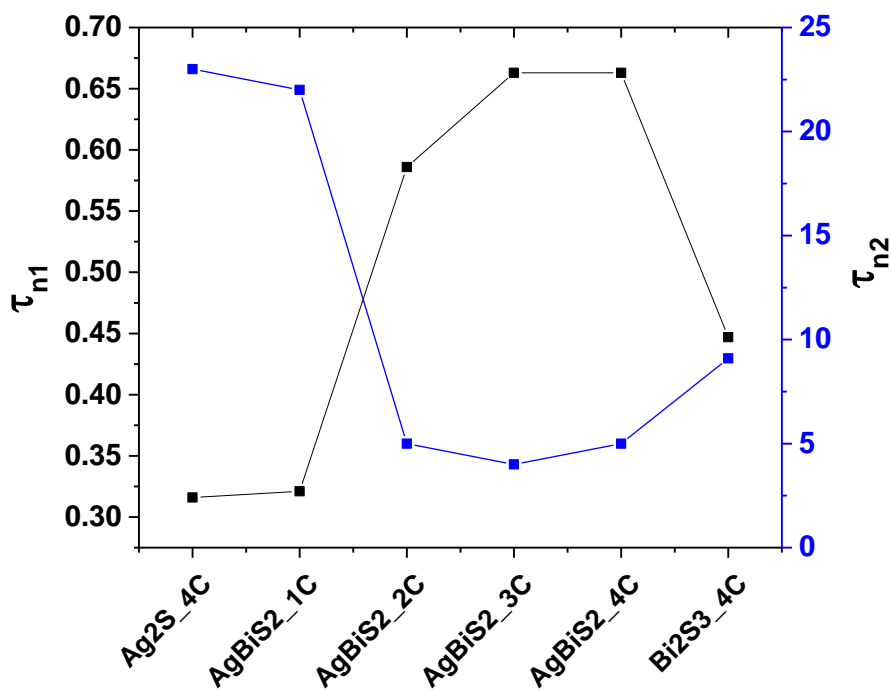


Figura 34. Tiempos de relajación de portadores minoritarios de recombinación de banda a banda.

5.9. Caracterización optoelectrónica Celda Solar Híbrida.

La CSH con 1 cm^2 de área activa se ensambló depositando la película de transporte de huecos (P3HT: Co^{2+}), una película delgada de carbón y los electrodos de plata

selectivos. Las CSH elaboradas con calcogenuros binarios y ternarios como absorbedores depositados por SILAR se caracterizaron por su respuesta espectral. En la (Figura 35), se ubican las curvas de respuesta espectral de cada celda. Se observó una tendencia similar a la caracterización óptica de la espectroscopia UV-Vis, lo que indica una contribución mínima de la PTH a la generación de fotocorriente. Se determina un máximo de fotocorriente para la celda elaborada con el foto-electrodo $\text{AgBiS}_2\text{-4C}$ ($50 \mu\text{A cm}^{-2}$) a 650 nm. También se observa que el máximo de la fotocorriente se desplaza hacia valores de mayor longitud de onda a medida que aumenta el número de ciclos de SILAR.

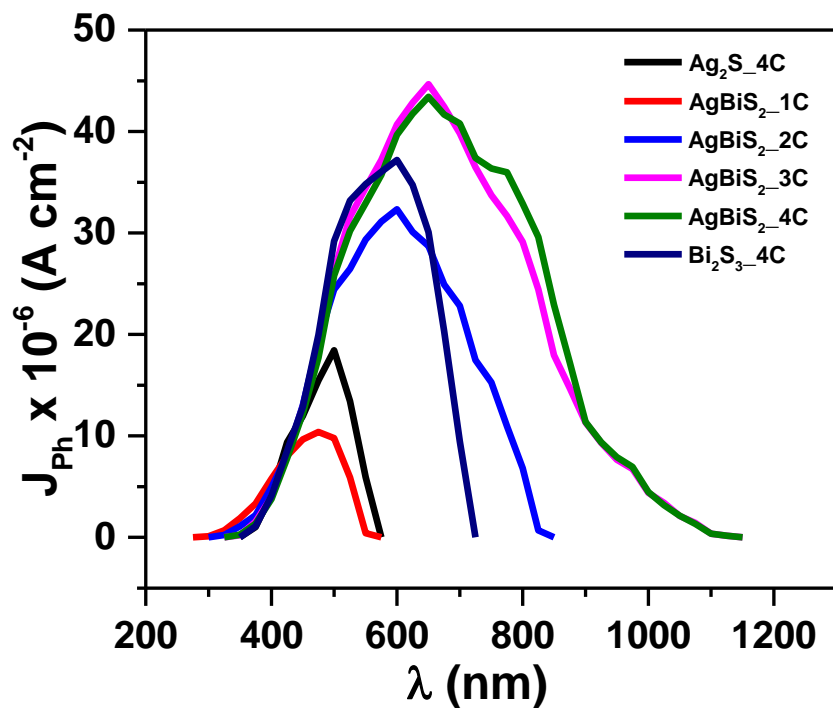


Figura 35. Presenta las curvas de respuesta espectral de cada celda.

La eficiencia cuántica externa (ECE) se determinó en función de la fotocorriente obtenida a partir de la respuesta espectral figura 36. Las CSH basadas en los foto-ánodos $\text{AgBiS}_2\text{-3C}$ y 4C muestran una ECE similar que alcanza un máximo del 56% a una longitud de onda de 575 nm. Aunque el valor de la ECE del Bi_2S_3 en la CSH es cercano al 65%, la generación de fotocorriente disminuye en una región de longitud de onda más larga. El espacio de banda de todas las celdas también se calculó a partir de

las curvas de respuesta espectral de la (Figura 36), suponiendo una transición directa en el espacio de banda de los calcogenuros.

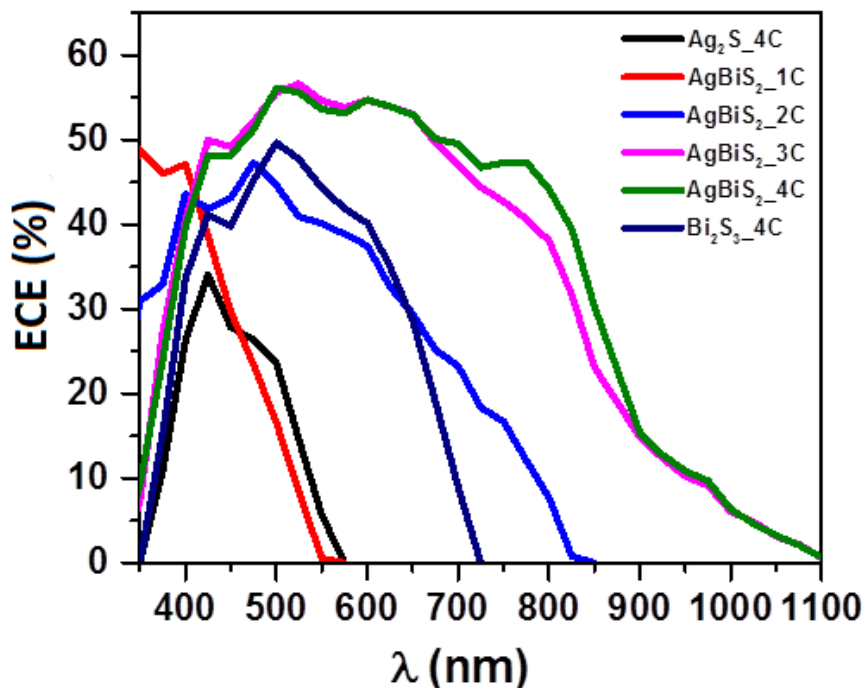


Figura 36. Análisis de la eficiencia cuántica externa

La (Figura 37), representa los gráficos de τ_c que implican una extrapolación lineal de las pendientes hacia el eje de energía. Se observaron diferencias en la banda de energía prohibida de los absorbedores de AgBiS_2 dentro de la CSH, con valores que varían de 2.3 eV y 1.3 eV para las celdas CSH sensibilizadas por 1 y 4 ciclos de SILAR, respectivamente. Esta observación apoya la formación del calcogenuro ternario, así como la ausencia de contribución de la fotocorriente del material de la PTH. Los valores de E_g para los calcogenuros de referencia binarios Ag_2S y Bi_2S_3 se determinaron en 2.24 eV y 1.7 eV, respectivamente.

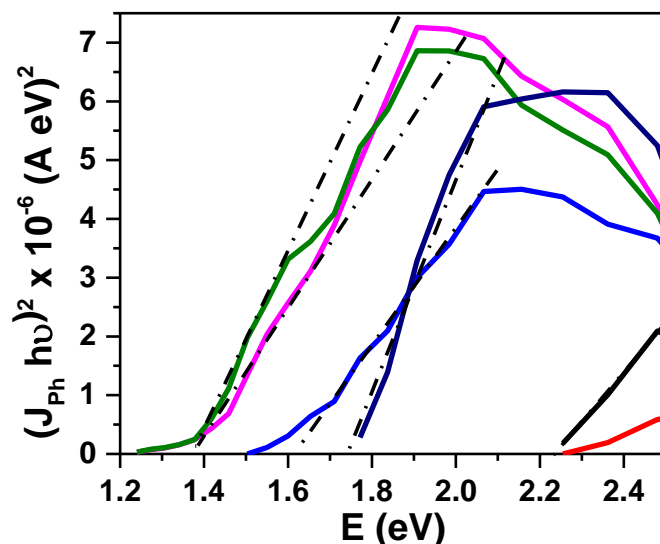


Figura 37. Determinación de la brecha de energía prohibida.

5.10. Caracterización eléctrica de Celda Solar Híbrida (CSH).

La determinación de los parámetros fotovoltaicos del CSH ensamblada se llevó a cabo mediante las curvas de densidad de corriente (J - V) (Figura 38). A partir de estas curvas, se puede observar que los dispositivos fabricados con AgBiS_2 _3C y AgBiS_2 _4C obtuvieron una mayor eficiencia (η) de 2.78% y 2.88% con un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 0.49V y 0.5 V, respectivamente. A pesar de la mayor densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) de 13.72 mA cm^{-2} exhibida por AgBiS_2 _4C CSH debido a la gran cantidad de absorbente depositado, el factor de llenado es ligeramente menor 0.429 que el 0.452 obtenido para AgBiS_2 _3C CSH.

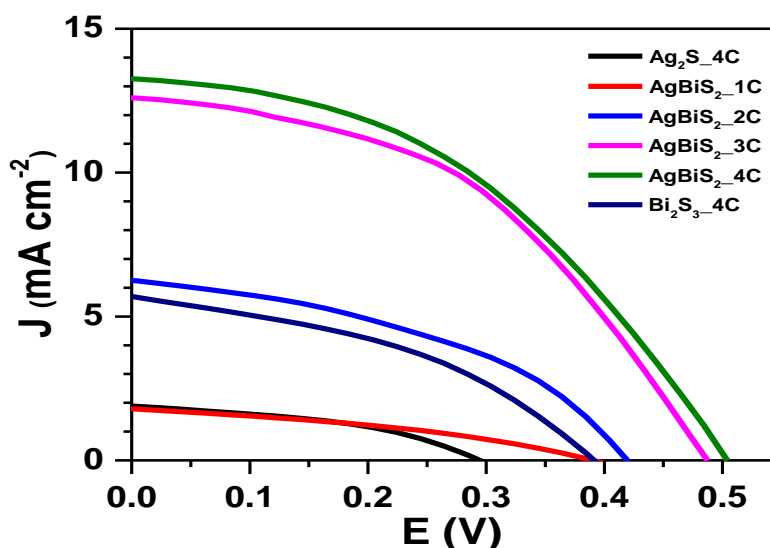


Figura 38. Caracterización eléctrica de la celda solar híbrida, curvas J - V a 100 mW cm^{-2}

Con los valores de la evaluación de los parámetros fotovoltaicos de las CSH que se encuentran en la tabla 5, esta disminución concuerda bien con la resistencia óptica (bajo iluminación) de ambas celdas, que está relacionada con las pérdidas por la resistencia en serie. Además, tanto el V_{oc} como el J_{sc} de CSH basados en $AgBiS_2$ aumentan a medida que aumenta el número de ciclos de SILAR en concordancia con estudios previos. (Huang, P-C. et al.2013) (Zhou, S. et. al 2013). Un aumento de V_{oc} se puede atribuir a una variación en la estequiometría del material absorbente y una menor tasa de recombinación de portadores como se demostró anteriormente por EFS. Por otro lado, el aumento en J_{sc} está directamente asociado con la cantidad de absorbente depositado y la generación de portadores (ECE).

Tabla 5. Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares híbridas evaluadas, con el mejor rendimiento obtenido en este trabajo.

Celda	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF	R_{sOPT} (Ω)	η (%)
Ag₂S_4C	0.2935	1.8898	0.4205	30.142	0.2341
AgBiS₂_1C	0.3904	1.7937	0.3623	30.538	0.2537
AgBiS₂_2C	0.4194	6.2511	0.4198	28.026	1.1009
AgBiS₂_3C	0.4871	12.593	0.4528	26.143	2.7780
AgBiS₂_4C	0.5039	13.273	0.4297	27.842	2.8743
Bi₂S₃_4C	0.3912	5.6772	0.4055	31.165	0.9008

5.11. Estadística de los parámetros fotovoltaicos de la Celda Solar Híbrida.

Se resumen en las (Figura 39 y 40), los parámetros fotovoltaicos de la CSH basados en calcogenuros binarios y ternarios, se aprecia al comparar entre ambos resultados que mostraron una distribución estrecha, lo que confirma un depósito homogéneo y procesos de ensamblaje adecuados. Se encontró una mejora notable en el promedio de J_{sc} de $AgBiS_2$ de la CSH 6 y 3 veces mayor que la CSH Ag_2S_4C y la CSH $Bi_2S_3_4C$, respectivamente. Esta mejora está relacionada con un aumento en la absorción de la luz debido al estrechamiento del E_g y al incremento del material absorbente depositado

sobre la película mesoporosa de n-TiO₂. El V_{oc} sigue la tendencia opuesta (es decir, $AgBiS_2 > Bi_2S_3 > Ag_2S$) como pendientes de RFS y perfiles de DPC-t, lo que está de acuerdo con la tasa de recombinación de portadores más baja (Greenham, N.C. et al. 1996) (Yuan, M. et al. 2016). El factor de llenado de la CSH analizada exhibió valores cercanos a 0.4 ± 0.06 que es función de todas las pérdidas bajo operación eléctrica, principalmente series y resistencias en derivación.

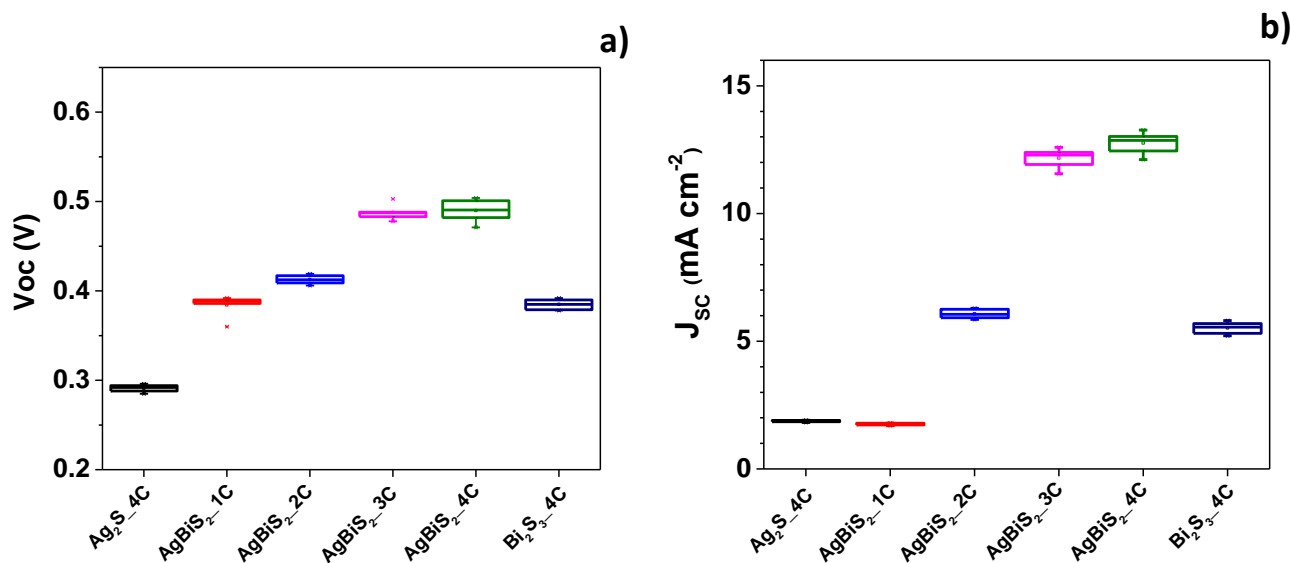


Figura 39. Distribución estadística de los principales parámetros fotovoltaicos obtenidos a) V_{oc} , b) J_{sc} , de un lote de 6 dispositivos para cada CSH, evaluada a 100mWcm^{-2} .

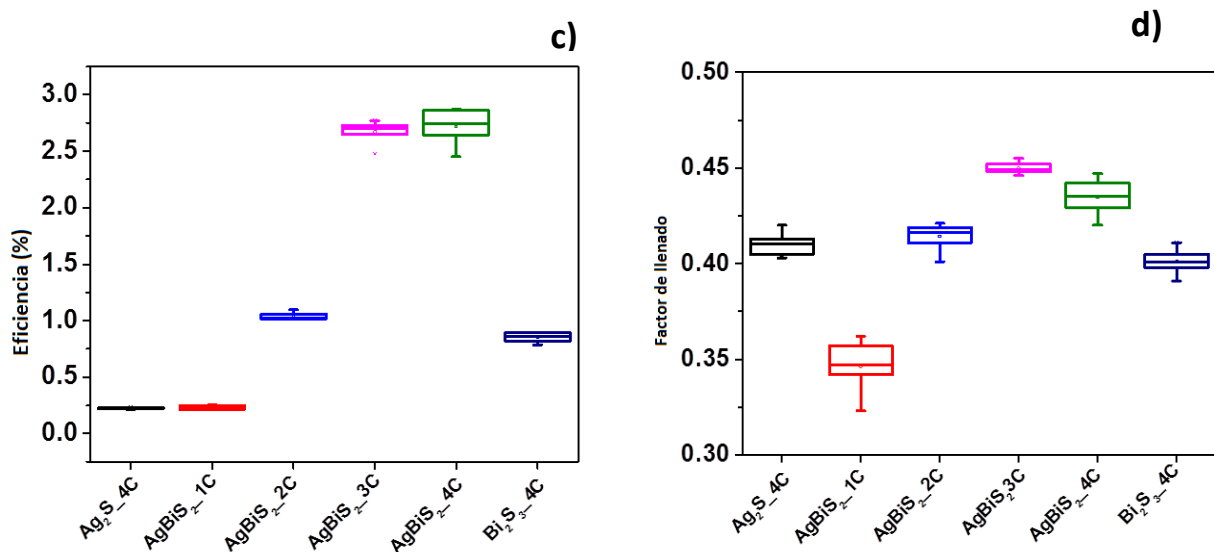


Figura 40. Parámetros fotovoltaicos c) Eficiencia del dispositivo que incluye la desviación estándar relativa a un lote de 6 celdas solares híbridas por cada calcogenuro evaluado, d) Factor de llenado.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

CAPÍTULO VI. CONCLUSIÓN

6.1. Conclusión

Hemos demostrado que el uso de calcogenuro ternario **AgBiS₂** cúbico obtenido mediante métodos SILAR como capas absorbentes en celdas solares híbridas es un método viable. Al optimizar el número de ciclos SILAR, el cual se considera, un método limpio y escalable con el que es posible generar un material absorbente que no requiere límites, intercambio de ligandos y pasos de pasivación. El análisis de RFS y las mediciones de DPC (fotovoltaico) indicaron la ausencia de barreras sustanciales para la extracción de portadores mayoritarios en la interfaz TiO₂ / AgBiS₂, así como una baja densidad de estados de atrapamiento, en comparación con los calcogenuros binarios. Los dispositivos que alcanzan una eficiencia de conversión de eficiencia del 2.85% muestran valores de J_{sc} y V_{oc} similares a los reportados para la celda basada en AgBiS₂ con una arquitectura más compleja. La optimización adecuada de la celda para aumentar el factor de llenado, pronostica el uso de películas de AgBiS₂ SILAR de crecimiento in situ como material absorbente adecuado en celdas solares híbridas.

Por otra parte al analizar el resultado del efecto de los ciclos de SILAR en los depósitos de Ag₂S, Bi₂S₃ y AgBiS₂ como materiales absorbentes y en correlación con el rendimiento de las celdas solares híbridas. En particular, se logra una mejora significativa en la eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica mediante el uso de 3 y 4 ciclos de SILAR al depositar el calcogenuro terciario AgBiS₂ cúbico, sin embargo, una mayor presencia de estados trampa de superficie en la muestra 4C limita la generación de fotocorriente, en comparación con los calcogenuros binarios Ag₂S y Bi₂S₃ se logra una mejora de 6x y 3x veces de generación de fotocorriente atribuida principalmente a una mayor cantidad de fotones absorbidos en un rango amplio de longitudes de onda, los resultados obtenidos para voltaje de circuito abierto de la caracterización de *J-V* concuerdan con el análisis RFS y se define la contribución de la PTH en la fuerza electromotriz debido a la posición de energía de su banda de valencia, y a ninguna contribución a la fotocorriente generada.

En resumen: la eficiencia alcanzada para el mejor dispositivo de este trabajo es del 2.85% y por lo tanto, es un claro indicador de que con la optimización adecuada, el

AgBiS₂ puede ser un candidato adecuado para funcionar como un material absorbedor en celdas solares híbridas con áreas más grandes.

6.1. Contribuciones y trabajos futuros

- Se contribuyó con la publicación de un artículo en la revista indizada: Journal of Physics D: Applied Physics.

Titulado:

- ✓ "Interfacial evolution of AgBiS₂ absorber layer obtained by SILAR method in hybrid solar cells." <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aafd88>

Referencias bibliográficas

- A. Babayigit, A. Ethirajan, M. Muller, B. Conings. 2016. "Toxicity of organometal halide perovskite solar cells". *Nature Materials*, 15, 247-251.
- A.F. Nogueira, C. Longo, M.A. De Paoli. 2004. Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives, *Coord. Chem. Rev.* 248, 1455-1468.
- Badawy, W.A. 2013. A Review on Solar Cells from Si-single Crystals to Porous Materials and Quantum Dots, *Journal of Advanced Research* doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jare.2013.10.001>
- Becquerel, E. 1839. "On electric effects under the influence of solar radiation," *Compt. Rend.*, 9, 561. 1839
- Bernechea, M. Konstantatos. G. 2015. Size and bandgap tunability in Bi₂S₃ colloidal nanocrystals and its effect in solution processed solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* DOI: 10.1039/C5TA04441C
- Black Ian, D. 2011. *FABRICATION OF HYBRID INORGANIC AND ORGANIC PHOTOVOLTAIC CELLS*. Thesis of Doctor. Emerging Technologies Research Centre De Montfort University.
- Bogdan-Catalin S. et, al. 2017. Chapter 7, Quantum Dots versus Dyes in Sensitized Solar Cells: Synthesis, Optimization, Performance. Honeywell Safety and Productivity solutions, Advanced Technology group, 3 George Constantinescu Street, 020339 Bucharest, Romania.
- Brattain, W. Evidence for Surface States on Semiconductors from Change in Contact Potential on Illumination. *Phys. Rev.*, vol. 72, p. 345, 1947.
- C. Calvo & H. Fernández. 2017. Influencia de los parámetros característicos en la medición del fotovoltaje superficial en semiconductores. Facultad de Física. Universidad de la Habana.
- C.-L. Chou, N. Suriyawong, B. Aragaw, J.-B. Shi, M.-W. Lee. 2016. "Ag₃SbS₃ liquid-junction semiconductor-sensitized solar cells". *J. Electrochem. Soc.* 163, H445-H449.

- Calva Yáñez, J. 2014. Nanotubos de carbono funcionalizados con TiO_2 y sensibilizados con calcogenuros semiconductores, como alternativa en la fabricación de celdas solares tipo Grätzel. Tesis de Doctorado en Ciencias e Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Ch. Chen, X. Qiu, S. Ji, Ch. Jia & Ch. Ye. 2013. "The synthesis of monodispersed AgBiS_2 quantum dots with a giant dielectric constant". *CrystEngComm*, 15, 7644-7648.
- Chapin, D. M., Fuller, C. S. y Pearson, G. L. 1954. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power, *J. Appl. Phys.* 25, 676. 1954
- Clean Electricity from Photovoltaics. Vol. 1. June 2001: Imperial College Press.
- Dongqin Bi, Xiong Li, Jovana V. Milić, Dominik J. Kubicki, Norman Pellet, Jingshan Luo, Thomas LaGrange, Pierre Mettraux, Lyndon Emsley, Shaik M. Zakeeruddin & Michael Grätzel. 2018. Multifunctional molecular modulators for perovskite solar cells with over 20% efficiency and high operational stability *NATURE COMMUNICATIONS* 9:4482 | DOI: 10.1038/s41467-018-06709-w www.nature.com/naturecommunications.
- E. Arici, N.S. Sariciftci, D. Meissner. 2003. "Hybrid Solar Cells Based on Nanoparticles of CuInS_2 in Organic Matrices". *Adv. Funct. Mater.* 13, 165-171.
- E. Moons, M. Eschle, M. Grätzel. 1997. "Determination of the energy diagram of the dithioketopyrrolopyrrole/ SnO_2 :F heterojunction by surface photovoltage spectroscopy". *Appl. Phys. Lett.* 71 3305.
- EsamElsarrag, Hans Pernau, Jana Heuer, Nibul Roshan, Yousef Alhorr¹ and Kilian Bartholomé. 2015. Spectrum splitting for efficient utilization of solar radiation: a novel photovoltaic–thermoelectric power generation system.
- Estrada Cajibal. 2008. Información de datos de radiación solar. Notas para el 4to taller de tecnologías solares, Teixco, México, abril 2008. http://www.cie.unam.mx/~ipf/pub/5.20Fuentes_de_informacion_V.20Estrada.pdf
- F. Di Giacomo, S. Razza, F. Matteocci, A. D'epifanio, S. Licocchia, T.M. Brown, A. Di Carlo. 2014. "High efficiency $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite solar cells with poly(3-Hexylthiophene) hole transport layer". *J. Power Sources*, 251, 152-156.

- F. Hao, C.C. Stoumpos, P. Guo, N. Zhou, T.J. Marks, R.P.H. Chang, M.G. Kanatzidis. 2015. "Solvent-mediated crystallization of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ films for heterojunction depleted perovskite solar cells". *J. Am. Chem. Soc.* 137, 11445-11452.
- Fachetti, A. 2013. Polymer donor–polymer acceptor (all-polymer) solar cells. *Materialstoday*, 16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2013.04.005>
- Francesc Vines, GerasimosKonstantanos,Francesc I. llas. 2017. Matildite Contac with Media: First-Principles Study of AgBiS_2 surfaces and Nanoparticle Morphology *The Journal of Physical Chemistry B*.
- G. Shen, D. Chen, K. Thang, Y. Qian. 2003. "Synthesis of ternary sulphides $\text{Cu}(\text{Ag})\text{-Bi-S}$ coral Shaped crystals from single-source precursors". *J. CrystalGrowth* 257, 293-296.
- Gibrán S. Alemán-Nava, Victor H. Casiano-Flores, Diana L. Cárdenas-Chávez, Rocío Díaz-Chavez, NicolaeScarlat, JürgenMahlknecht, Jean-FrancoisDallemand, Roberto Parra. 2014. Renewable energy research progress in Mexico: A review. (32)140-153. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.004>
- H. Héctor Ulloa-Godínez, H., García-Guadalupe, E., U Ramírez-Sánchez, U., Regla-Carrillo, C., Aida Fajardo-Montiel, L. 2017. Solar Radiation Data for the State of Jalisco and Guadalajara Metropolitan Zone, México. *Computational Water, Energy, and Environmental Engineering*, (6), 205-228. <https://doi.org/10.4236/cweee.2017.63015>
- H.J. Snaith, C. Ducati. 2010. "SnO₂-Based Dye-Sensitized Hybrid Solar Cells Exhibiting Near Unity Absorbed Photon-to Electron Conversion Efficiency". *Nano Lett.*, 10, 1259-1265.
- Heping Shen., Xingjian, Jiao., Dan Oron., Jianbao Li & Hong, Lin. 2013 Efficient electron injection in non-toxic silver sulfide (Ag_2S) sensitized solar cells. *Journal of Power Sources* 240, 8-13.
- Huang, Pen-Chi., Yang, Wei-Chih& Lee, Ming-Way. 2013. AgBiS_2 Semiconductor-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*. 117, 18308–18314

- I. Chung, J.-H. Song, J. Im, J. Androulakis, Ch.D. Malliakas, H. Li, A.J. Freeman, J.T. Kenney, M.G. Kanatzidis. 2012. "CsSnI₃: Semiconductor or metal? High electrical conductivity and strong near-infrared photoluminescence from a single material. High hole mobility and phase-transitions". *J. Am. Chem. Soc.* 134, 8579-8587.
- Inkson, B.J. 2016. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>
- J. Capistrán-Martínez, P.K. Nair. 2015. "Photoconductive thin films of AgSbS₂ with cubic crystalline structure in solar cells". *Phys. Status Solidi A*, 212, 2869-2876.
- J.A. Christians, D.T. Leighton, P.V. Kamat (2014). "Rate limiting interfacial hole transfer in Sb₂S₃ solid state solar cells". *Energy Environ. Sci*, 7, 1148-1158.
- J-H. Im, Ch-R. Lee, J-W. Lee, S-W. Park, N-G. Park. 2011. "6.5% efficient perovskite quantum dot sensitized solar cell". *Nanoscale*, 3, 4088-4093.
- Kingsley, K. 2011. Heavy Metal Pollution in Soils from Anthropogenic Activities: An XRF Spectrometry assessment of heavy metal pollution in soils of "Suame - Magazine" industrial area of Kumasi, Ghana.
- KiranRanabhat, Aleksandra Antal'evna Revina, KirillAndrianov, ValeriiLapshinsky, ElenaSofronova. 2016. An introduction to solar cell technology, 14,4, 405, 481 – 491. doi:10.5937/jaes14-10879
- Krüger, J. 2003. Interface engineering in solid-state dye-sensitized solar cells. Tesis de doctorado. Écolepolytechnique fédérale de lausanne.43.
- L. Kronik, Y. Shapira Y. 2001. "Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor structures: at the crossroads of physics, chemistry and electrical engineering". *Surf. Interface Anal.* 31,954-965.
- M. Yuan, M. Liu, E.H. Sargent. 2016. "Colloidal quantum dot solids for solution-processed solar cells". *Nature Energy*, 1, 16016.
- Martin A. Green & Stephen P. Bremner. 2017. Energy conversion approaches and materials for high-efficiency photovoltaics *Nature Materials* volume16, pages 23–34

- Matsumoto Y. 2010. Celdas solares de silicio: fundamento y tendencia. Sección de electrónica del estado sólido. Departamento de ingeniería eléctrica. CINVESTAV-IPN. Mexico D. F.
- Mesa F, Dussan A, Paez-Sierra B. A, Rodriguez-Hernandez H. (2014). Hall Effect and transient surface photovoltage (SPV) study of Cu_3BiS_3 thin films. *Universitas Scientiarum* 19(2): 99-105 doi: 10.11144/Javeriana.SC19-2.ehef
- Microscopia electrónica de barrido de A a Z <https://www.jeol.co.jp/en/>
- Mulenga, E. 2015. Impacts of integrating solar PV power to an existing grid Case Studies of Mölndal and Orust energy distribution (10/0.4 kV and 130/10 kV) grids. Master's thesis in Electric Power Engineering. Chalmers University of Technology Gothenburg, Sweden.
- N. Dematage, E.V.A. Premalal, A. Konno. 2014. "Employment of CuI on Sb_2S_3 Extremely Thin absorber Solar Cell: N719 Molecules as a Dual Role of a Recombination Blocking Agent and an Efficient Hole Shuttle". *Int. J. Electrochem. Sci.* 9, 1729-1737.
- N. J. Harrick. 1971. Determination of Refractive Index and Film Thickness from Interference Fringes. *Appl. Opt.* 10, 2344-2349.
- N.C. Greenham, X. Peng, A.P. Alivisatos. 1996. "Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity". *Phys. Rev. B.* 54, 17628.
- Nam-Gyu Park, M. Grätzel, T. Miyasaka, K. Zhu, K. Emery. 2016. "Towards stable and commercially available perovskite solar cells". *Nature Energy*, 1, 16152
- Nam-Gyu Park. 2015. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology, *Materials Today* (18) 2. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.007>
- O.A. Jaramillo-Quintero, M.A. Triana, M. E. Rincon. 2017. "Optimization of charge transfer and transport processes at the CdSe quantum dots/ TiO_2 nanorod interface by TiO_2 interlayer passivation". *J. Phys. D. Appl. Phys.* 50, 235305.
- O.A. Jaramillo-Quintero, M.E. Rincón, G. Vásquez-García, P.K. Nair. 2018. "Influence of the electron buffer layer on the photovoltaic performance of planar $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ solar cells". *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 1-9, <https://doi.org/10.1002/ppp.3007>.

- P. Sinsermsuksakul, L. Sun, S.W. Lee, H.H. Park, S.B. Kim, Ch. Yang, R.G. Gordon. 2014. "Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells". *Adv. Energy Mater.* 4, 1400496.
- P.-C. Huang, W.-C. Yang, M.-W. Lee. 2013. "AgBiS₂ semiconductor sensitized solar cells". *J. Phys. Chem. C.* 117, 18308-18314.
- Murto, P. Zewdeh Genene, Cindy Montenegro Benavides, Xiaofeng Xu, Anirudh Sharma, Xun Pan, Oliver Schmidt, Christoph J. Brabec, Mats R. Andersson, Sandro F. Tedde, Wendimagegn Mammo and Ergang Wang. 2018. High Performance All-Polymer Photodetector Comprising a Donor-Acceptor-Acceptor Structured Indacenodithiophene-Bithieno[3,4-c]Pyrroletetrone Copolymer. *ACS Macro Lett.*, 7(4), pp 395-400 DOI: 10.1021/acsmacrolett.8b00009
- Qi Wu. 2014. Improved Efficiency Organic Photovoltaic Cells through Morphology Control and Process Modification. Thesis of Doctor of Philosophy. University of Southern Mississippi.
- R. Matria, A. Rizzo, C. Giansante, D. Ballarini, L. Dominici, O. Inganas, G. Giugli. 2015. "Role of Polymer in Hybrid Polymer/PbS Quantum Dot Solar Cells". *J. Phys. Chem. C.* 119, 14972-14979
- R. Sal Santosh Kumar, G. Grancini, A. Petrozza, A. Abrusci, H.J. Snaith, G. Lanzani. 2013. Effect of polymer morphology on P3HT-based solid-state dye sensitized solar cells: an ultrafast spectroscopic investigation, *Optics Express* 21, A470.
- Red CONACyT. 2017. de Energía Solar, "Acercamiento al sol: calor y electricidad para vivir mejor". (1a ed.)
- Richard, P., Ken, Z., y Thomas, E. H. 2011. Solar Power Generation in the US: Too expensive, or a bargain?
- S. Zhou, J. Yang, W. Li, Q. Jiang, Y. Luo, D. Zhang, Z. Zhou, X. Li. 2016. "Preparation and photovoltaic properties of ternary AgBiS₂ quantum dots sensitized TiO₂ nanorods photoanodes by electrochemical atomic layer deposition" *J. Electrochem. Soc.* 163, D63-D67
- Shockley, W. and H.J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics.* 1961. 32(3): p. 510-519.

- Sistema de información energética, Secretaría de Energía (México 2018), Balance nacional de energía: indicadores económicos y energéticos <http://sie.energia.gob.mx>
- Smalley, R. E. 2005. Future global energy prosperity: the terawatt challenge. *Mrs Bulletin*, 30(06), 412–417. doi:10.1557/mrs.124
- T. Daniel, J. Henry, K. Mohanraj, G. Sivakumar. 2016. “AgSbS₂ and Ag₃SbS₃ absorber materials for photovoltaic applications”. *Mat. Chem. Phys.* 181, 415-421.
- T. Majumder, J.J.L. Hmar, K. Debnath, N. Gogurla, J.N. Roy, S.K. Ray. 2014. “Photoelectrochemical and photosensing behaviors of hydrothermally grown ZnO nanorods”. *J. Appl. Phys.* 116,034311.
- T.A. Skotheim. 1986. (Ed.), *Handbook of Conducting Polymers*, vols. 1–2, Marcel Dekker Inc., New York.
- U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Gratzel. 1995. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies, *Nature* 395, 583-585.
- Vargas, H. C., Jiménez, G. & Henao G. 2007. Películas de ZnO depositadas por el método SILAR y su caracterización por μ -raman. *Scientia et Technica* Año XIII, No 37
- Vijayakumar, V. 2013. Development of high band gap materials for tandem solar cells and simulation studies on mechanical tandem solar cells. Thesis of Doctor of Philosophy The State University of New Jersey.
- Viñes, Frances. 2016. Matildite versus schapbachite: First-principles investigation of the origin of photoactivity in AgBiS₂, *Physicals Review*, 94. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.235203
- W. Zhang, R. Zhu, F.Li, Q. Wang, B. Liu. 2011. “High Performance Solid-State Organic Dye Sensitize Solar Cells with P3HT as Hole Transporter”. *J. Phys. Chem. C.* 115, 7038-7043.
- W.J.E. Beek, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen, “Hybrid Solar Cells from Regioregular Polythiophene and ZnO nanoparticles”. 2002. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16, 1112-1116. W.U. Huynh, J.J. Dittmer, A.P. Alivisatos. “Hybrid Nanorod-polymer Solar Cells”. *Science* 295, 2425-2427.

- Woods Wade., K. 2013. Solar Energy Conversion and Control Using Organic Photovoltaic Cells. Thesis of Master Science. Western Kentucky University.
- Woon-Hyuk,Baek., HyunYang., Tae-SikYoon., C.J.Kang., HyunHoLee& Yong-SangKim. 2009. Effect of P3HTM:PCMB concentration in solvento n performances of organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1263–1267. doi:10.1016/j.solmat.2009.01.019
- Y. F. Nicolau. 1985.Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process. 22-23. Pp. 1061-1074 [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(85\)90241-7](https://doi.org/10.1016/0378-5963(85)90241-7)
- Y. Itzhaik, O. Niitsoo, M. Page, G. Hodes. 2009. “Sb₂S₃-Sensitized Nanoporous TiO₂ Solar Cells”. *J. Phys. Chem. C*, 113, 4254-4256.
- Y.Ch. Choi, D.U. Lee, J.H. Noh, E.K. Kim, S.I. Seok. (2014). “Highly improved Sb₂S₃ sensitized inorganic-organicheterojunction solar cells and a quantification of traps by deep-level transient spectroscopy”. *Adv. Funct. Mater.* 24, 3587-3592.
- Y.-Ju Lee, J. Wang, J.W.P. Hsu. 2013. “Surface photovoltage characterization of organic photovoltaic devices”. *Appl. Phys. Lett.* 103. 173302.
- Y.Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, N. Fijukawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S.S. Pandey, T. Ma, S. Hayase. 2014. “ CH₃NH₃Sn_xPb_(1-x)I₃perovkite solar cells covering up to1060 nm”. *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 1004-1011.
- Z. Bai, X. Yan, X. Chen, H. Lui, Y. Shen, Y. Zhang. 2013. “ZnO nanowire array ultraviolet photodetectors with self-powered properties”. *Curr. Appl. Phys.* 13,165-169.
- Zwibel, P. H. 1982. *Basic Photovoltaics Principles and Methods*. Washignton, DC. Technical information Office, Solar Energy Research Institute.