

16

**CELDAS SOLARES
DE SULFURO-
SELENIURO
DE ANTIMONIO:
DISEÑO Y
DESARROLLO
DESDE UNA
PERSPECTIVA
AMBIENTAL**

Celdas solares de sulfuro-seleniuro de antimonio: diseño y desarrollo desde una perspectiva ambiental

Alexis Gustavo Alatorre Alba

Asesoras: Dra. Sarah Ruth Messina Fernández y Dra. Brenda Acevedo Juárez

Resumen

Se diseñaron celdas solares de películas delgadas depositadas por baño químico, con dos estructuras,

- a) $FTO/CdS/Sb_2S_3Se_{3-x}/C-Ag$ y
- b) $FTO/ZnO-CdS/Sb_2S_3Se_{3-x}/C-Ag$

en función del espesor de la capa absorbadora. Además, se dio tratamiento a las aguas contaminadas provenientes de los baños químicos usando conchas de ostiones (*Crassostrea corteziensis*) como empaque de una columna para eliminar iones Cd^{2+} , Zn^{2+} y Sb^{3+} . La mejor configuración de celda solar que se obtuvo desde un punto de vista ambiental fue la b) con un depósito de 4 h a 70 °C y tratamiento térmico a 300 °C en atmósfera de Ar. Los parámetros que se obtuvieron de esta celda fueron:

$V_{oc} = 439$ mV, $J_{sc} = 298.1$ $\mu A/cm^2$, $FF=0.21$ y eficiencia $<1\%$. Utilizando concha natural y un TRH de 4 h se logró remover el 100 % de iones Cd^{2+} , a 12 h se logró remover 49 % de iones Zn^{2+} y a 8 h se logró remover 98.3 % de iones Sb^{3+} . Con la concha calcinada a 4 h se logró la remoción total de los iones metálicos.

1.Introducción

En los últimos años el consumo de electricidad en el mundo ha crecido a un ritmo vertiginoso, y más del 80% de esa energía ha tenido su origen en fuentes fósiles [1]. La quema de estos combustibles genera gases de efecto invernadero causantes del cambio climático planetario [2]. Además, todos los depósitos de combustibles fósiles

están limitados física o económicamente, lo que los convierte en recursos naturales finitos y no renovables [3]. Las opciones que se presenten como alternativas energéticas a los combustibles fósiles deben ser fuentes confiables y asequibles, además deben considerar impactos sociales, económicos y ambientales.

En este contexto resulta necesaria una transición hacia las energías renovables, entre las que destaca la energía solar fotovoltaica.

La energía solar que recibe la Tierra en un día podría satisfacer la demanda mundial durante más de 20 años [4]. Además, la irradiación global media diaria en México es de alrededor de 5.5 kWh/m², lo que coloca al país en los primeros lugares en el mundo en recurso solar que recibe [5].

La transformación de la energía radiante del Sol en electricidad es resultado del efecto fotovoltaico; este efecto se lleva a cabo en las celdas solares.

Cuando estos dispositivos absorben la radiación solar, se genera un voltaje de corriente directa en sus terminales, y si a éstas se conecta una resistencia, fluye una corriente, evidenciando con ello la generación de potencia eléctrica.

Una celda solar de película delgada está formada por los siguientes componentes:

- un vidrio que contiene un óxido conductor transparente,
- una película que actúa como ventana óptica,
- el semiconductor base o capa absorbadora y
- un contacto de carbón y/o metálico [6].

Entre los posibles materiales que tienen aplicación en celdas solares de película delgada se elige trabajar con soluciones sólidas de sulfuro-seleniuro de antimonio ($Sb_2S_xSe_{3-x}$) como capa absorbadora, debido a que de acuerdo a varios estudios, satisface muchos de los criterios prescritos para semiconductores usados en celdas solares de este tipo: brecha de energía (E_g) de 1.3 a 1.7 eV, voltaje de circuito abierto (V_{oc}) suficientemente grande, factor de forma (llenado) de celda solar (FF) con una apreciable densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), lo que permite alcanzar una buena eficiencia (η); además el material es estable con el tiempo y el antimonio es un elemento con disponibilidad en varias partes del mundo y de bajo costo [7], [8],[9].

Las películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS) han sido ampliamente utilizadas como capa ventana en celdas

de calcogenuros de antimonio [7]. Esto se debe a que este compuesto presenta una amplia brecha de energía (E_g), tiene considerable transmitancia (T), buena conductividad y se deposita de forma uniforme, lo que evita efectos de corto circuito [10]. Sin embargo, se ha buscado sustituir al CdS en la estructura de la celda, debido a las implicaciones ambientales del cadmio (Cd), cuya toxicidad es un inconveniente que debe tenerse en cuenta.

Existen varias técnicas para depositar películas delgadas, se elige el depósito por baño químico (CBD) porque es un método fácil de implementar, los materiales obtenidos son de buena calidad y el costo es bajo [11]. El baño químico involucra diferentes reacciones químicas que se llevan a cabo en una solución alcalina contenida en un vaso de precipitados. El sustrato sobre el que se va a depositar la película delgada se sumerge en esta solución y a la vez la solución es sometida a calentamiento constante por un tiempo determinado. La solución que queda en el vaso de precipitados una vez que se retira el sustrato con la película depositada, constituye un residuo líquido contaminado susceptible de ser tratado con diferentes métodos.

Recientemente se han publicado varios estudios que defienden la aplicación de caparzones biogénicos en polvo

(conchas de bivalvos o gasterópodos) para la eliminación de contaminantes [12],[13],[14]. Se ha utilizado la concha de ostiones por su disponibilidad, por su forma característica, buena rigidez, constitución química (>96% de CaCO_3) y estabilidad [15], [16].

Así pues, el objetivo general del presente trabajo de investigación es desarrollar celdas solares en películas delgadas depositadas por baño químico, basadas en $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$, desde un enfoque ambiental, que considere la eliminación de metales de las aguas contaminadas provenientes del proceso de depósito de los materiales utilizados.

2. Materiales y métodos

La secuencia para el desarrollo de las celdas solares en este trabajo, se muestra en la Fig. 1. El desarrollo completo de las celdas solares se llevó a cabo en el Centro Nayarita de Innovación y Transferencia de Tecnología (CENITT-UAN).

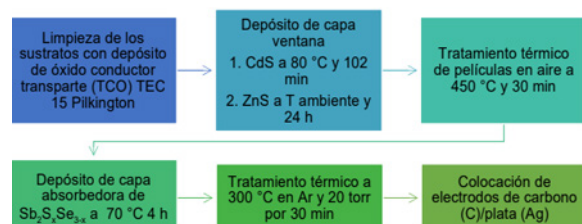


Figura 1. Proceso de fabricación de celdas solares con diferentes estructuras y condiciones

Para el crecimiento de las películas delgadas en condiciones controladas de temperatura se utilizó un baño de recirculación Poly-Science modelo 9502-A12E. Para el tratamiento térmico en atmósfera de Ar se utilizó un horno de vacío MIT modelo VBF-1200X. Además se utilizó una mufla Felisa, modelo FE-340 para el tratamiento térmico en aire.

Los reactivos utilizados para realizar el depósito de CdS se muestran en la Tabla 1[17].

| Reactivo | Molaridad [M] | Cantidad [mL] |
|--|---------------|---------------|
| Cd(NO₃)₂ | 0.1 | 20 |
| Na₃C₆H₅O₇ | 1 | 12 |
| NH₄OH | 15 | 1.6 |
| SC(NH₂)₂ | 1 | 4 |
| H₂O | - | 42.4 |
| Total | | 80 |

Tabla 1 Formulación del baño químico para depositar CdS.

Los reactivos utilizados para realizar el depósito de ZnS se puestran en la Tabla 2 [18].

| Reactivo | Molaridad [M] | Cantidad [mL] |
|--|---------------|---------------|
| ZnSO₄ | 1 | 4 |
| N(CH₂CH₂OH)₃ | 3.7 | 4.3 |
| pH 10 | - | 3.5 |
| CH₃CSNH₂ | 1 | 1.6 |
| H₂O | - | 66.6 |
| Total | | 80 |

Tabla 2 Formulación del baño químico para depositar ZnS

La solución de pH 10 se preparó con 142 mL de NH₄OH concentrado y 17.5 g de cloruro de amonio (NH₄Cl), aforando con agua destilada a 250 mL.

Para depositar la película delgada de Sb₂S_xSe_{3-x} se utilizaron los reactivos que se especifican en la Tabla 3.

| Reactivo | Molaridad [M] | Cantidad [mL] |
|--|------------------|---------------|
| K₂Sb₂C₈H₄O₁₂ · 3H₂O | 0.1 | 8.3 |
| N(CH₂CH₂OH)₃ | 3.7 | 3.3 |
| NH₃(aq) | ~ 15 | 1 |
| H₄Si(W₃O₁₀)₄ | 10 ⁻⁵ | 10 |
| H₂O | - | 53.4 |
| CH₃CSNH₂ | 1 | 3 |
| Na₂SeSO₃ | 0.2 | 1 |
| Total | | 80 |

Tabla 3 documento..1. Formulación del baño químico para depositar Sb₂S_xSe_{3-x}

Se diferenciaron dos contactos, frontal y trasero. Se utilizó un óxido conductor transparente (TCO) comercial tipo TEC-15 Pilkington como contacto frontal y como contacto trasero se utilizó grafito coloidal que consiste en partículas de micro-grafito dispersas uniformemente en isopropanol y está formulada con una pequeña cantidad de polímero acrílico para darle características adhesivas. Sobre la capa de grafito se pintó una capa de Ag.

Para la caracterización óptica de las películas delgadas se midieron transmitancia (T) y reflectancia (R) con un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 en el intervalo de longitudes de onda de 190 a 1100 nm. La caracterización estructural de la película de Sb₂S_xSe_{3-x} se realizó analizando los patrones de difracción de rayos X que se obtuvieron con un difractorímetro Rigaku Ultima D IV. Para la caracterización eléctrica de las celdas obtenidas se realizó la

medición de curvas I-V en condiciones de oscuridad e iluminación utilizando un electrómetro Keithley 4869 con una fuente de voltaje acoplado a una computadora y una lámpara de tungsteno-halógeno como fuente de iluminación de aproximadamente 1000 W/m^2 .

En la Fig. 2 se muestran las etapas del proceso para acondicionar las conchas de ostiones desde la recolección hasta su utilización en la columna con que se dio tratamiento a las aguas contaminadas provenientes de los baños químicos.



Fig. 2 Proceso para el acondicionamiento de las conchas de ostiones

Figura 2. Proceso para el acondicionamiento de las conchas de ostiones

La estructura cristalográfica de las conchas fue evaluada por medio de difracción de rayos X con un difractómetro Malvern Panalytical, modelo Empyrean, equipado con una radiación de $\text{Cu K}\alpha$ 1. Para el análisis morfológico se utilizó un microscopio electrónico de barrido Tescan Mira 3 LMU.

Para el tratamiento de las aguas se diseñó y construyó una columna empacada de Plexiglás con una configuración de flujo ascendente. El volumen efectivo del medio filtrante fue de 2.04 L. Se trabajó con tiempos de retención hidráulica

(TRH) de 4, 8 y 12 h, y un caudal de 4.8 m L/h para la concha natural y 4.59 m L/h para concha calcinada. El tamaño de la concha fue de 2.36-9 mm. Se utilizó una bomba peristáltica Masterflex[®] L/S con cabezal Easy Load modelo 77200-62 de Cole Parmer[®] en modo continuo con manguera calibre 24, a temperatura ambiente (26 °C).

La determinación de la concentración de los metales a la entrada y salida de la columna se llevó a cabo con la técnica de polarografía la cual se basa en voltamperometría diferencial de pulsos y redisolución anódica. Las curvas de calibración se realizaron por adición estándar.

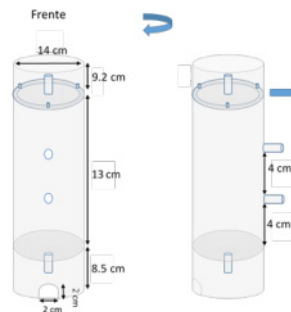


Figura 3. Diseño de la columna empacada con conchas de ostiones.

3. Resultados y discusiones

a) Óxido conductor transparente (TEC-15) El TEC-15 es un TCO desarrollado por la marca Pilkington. Es un vidrio claro de 3 mm de espesor con un recubrimiento de $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO), el número 15 indica el

valor de la resistencia (R_{\square}) [7]. En la Fig. 3 se observa que este sustrato presenta buenas características ópticas pues permite el paso de más del 80% de fotones en la región visible ($< 780 \text{ nm}$) y más del 70% en parte del infrarrojo cercano ($< 2500 \text{ nm}$):

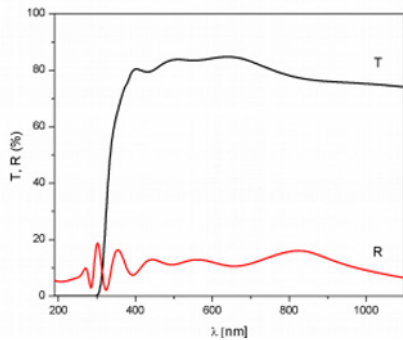


Figura 4. Espectro de transmitancia y reflectancia de sustrato TEC-15.

b) Capa ventana (CdS y ZnO/CdS)

En la Fig. 5 se confirma que la combinación ZnO/CdS en la estructura, aumenta la transparencia la capa ventana en comparación al CdS y al mismo tiempo absorbe mayor cantidad de fotones desde una menor longitud de onda. De la Fig. 6 se calcula un $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y se observa una reducción del E_g con la incorporación de ZnO de 2.58 a 2.41 eV.

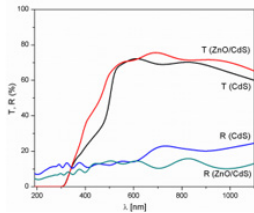


Figura 5. Espectros de transmitancia y reflectancia de diferentes capas ventana utilizadas

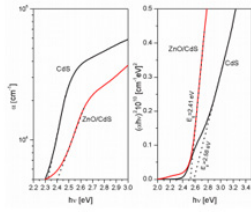


Figura 6. Coeficiente de absorción óptica (α) y análisis de E_g en transición directa permitida para capas ventana utilizadas

c) Capa absorbidora ($\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$)
En la Fig. 7 se compara la absorbancia de uno y dos depósitos de la capa de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$. Se observa que la capa de dos depósitos de material absorbe desde menor cantidad de energía. En la Fig. 8 también se observa una alta absorción óptica en longitudes de onda pertenecientes a la región visible del espectro electromagnético $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Este valor es consistente con reportes previos para una solución sólida de este tipo [7], [20], [21].

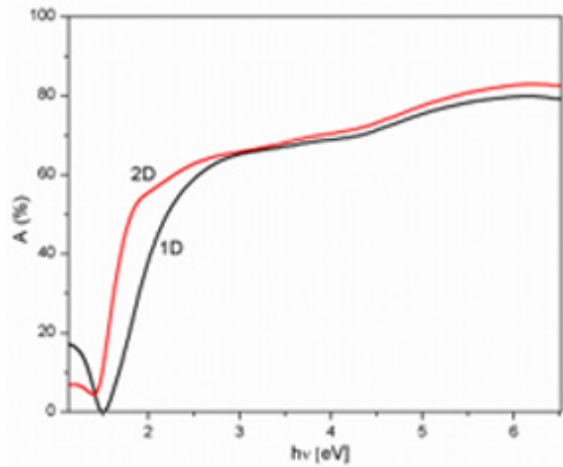


Figura 7. Absorción de uno y dos depósitos de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$

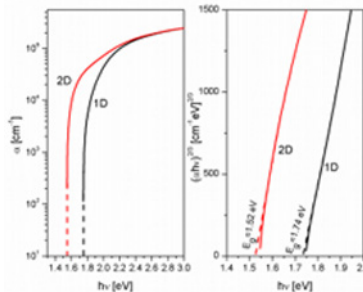


Figura 8. Coeficiente de absorción óptica (α) y análisis de E_g en transición directa prohibida para uno y dos depósitos de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$

En la Fig. 9 se observa que con el tratamiento térmico a 300 °C la intensidad de los picos de difracción es significativa y se definen por la difracción correspondiente a los planos cristalinos (110), (020), (120), (220), (310), (211), (320), (221), (301) que se ubican entre los picos cristalinos de los patrones de Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 , ambos de estructura ortorrómbica, lo que sugiere la formación de una solución sólida.

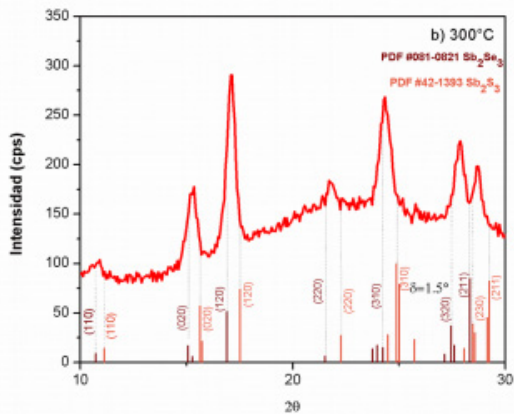


Figura 9. Patrón DRX en haz rasante $\delta=1.5^\circ$ de película delgada de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ obtenida.

Del análisis de los índices de Miller y la relación entre átomos de S y Se resulta que la composición química de la solución sólida obtenida es de $Sb_2S_{1.175}Se_{1.82}$ [20].

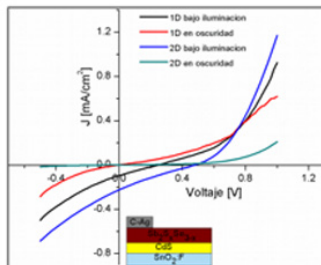


Figura 10. Curvas J-V de la estructura FTO/CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$ /C-Ag

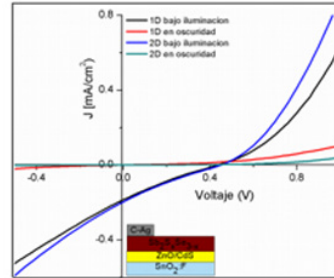


Figura 11. Curvas J-V de la estructura FTO/ZnO-CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$ /C-Ag

En la Tabla 4 se presenta un resumen de los parámetros observados en Fig. 10 y 11.

| Celda | V_{oc} [mV] | J_{sc} [mA/cm^2] | V_m [mV] | J_m [mA/cm^2] | FF | η [%] |
|-------------------------|---------------|------------------------|------------|------------------------|------|------------------------|
| FTO/CdS/SS(1D)/C-Ag | 247 | 1.543×10^{-2} | 120 | 7.647×10^{-3} | 0.24 | 9.176×10^{-2} |
| FTO/CdS/SS(2D)/C-Ag | 482 | 3.598×10^{-2} | 220 | 1.699×10^{-2} | 0.22 | 3.738×10^{-2} |
| FTO/ZnO-CdS/SS(1D)/C-Ag | 439 | 2.981×10^{-2} | 200 | 1.399×10^{-2} | 0.21 | 2.798×10^{-2} |
| FTO/ZnO-CdS/SS(2D)/C-Ag | 450 | 3.170×10^{-2} | 220 | 1.371×10^{-2} | 0.21 | 3.016×10^{-2} |

*SS= Solución sólida de $Sb_2S_xSe_{3-x}$

Tabla 4. Parámetros obtenidos para las diferentes configuraciones de celdas solares

Lo que sucede al hacer un doble depósito de la capa absorbadora es aumentar su espesor, lo que cambia los parámetros medidos de la celda solar. En general al pasar de uno a dos depósitos de la capa base en la estructura



aumentan los parámetros de la celda solar, aunque no lo hacen en la misma proporción; la eficiencia de la celda se triplica.

Al incluir ZnO en la capa ventana, se observa que pasar de uno a dos depósitos de la capa absorbadora no resulta en un aumento significativo en la eficiencia de la celda solar. En la estructura que tiene

un depósito de la capa absorbadora, se observa que al incluir ZnO en la estructura, la eficiencia de la celda aumenta a más del triple, mientras que en la estructura con doble depósito de la capa absorbadora, la eficiencia de la estructura con ZnO presenta una ligera disminución. Los resultados sugieren que incluir ZnO en la capa ventana hace innecesaria la adición de un doble depósito de la capa absorbadora.

Tratamiento de las aguas provenientes de los baños químicos con conchas de ostiones

Se analizaron conchas de ostiones naturales (Fig. 6.14) y conchas de ostiones calcinadas a 900 °C durante 2 h. (Fig. 6.15). De los resultados del mapeo observado por SEM/EDS a 5000X (Fig. 12 y 13) se puede observar un cambio en la morfología de las muestras al ser calcinada mientras en la muestra natural se observan bloques de capas lisas, en la muestra calcinada hay formación de huecos y paredes redondeadas.

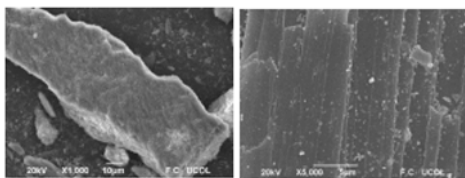


Figura 12. Caracterización morfológica de la concha natural. Izq. 1000X y der. 5000X de resolución.

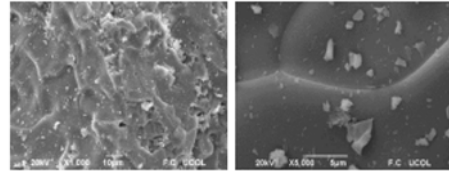


Figura 13. Caracterización morfológica de la concha calcinada. Izq. 1000X y der. 5000X de resolución.

Los resultados del estudio de difracción de rayos X (Fig. 14 y 15), muestran que la cristalografía de la concha natural estaba constituida principalmente por CaCO_3 (JDPDF: 72-1937). Los resultados del estudio de difracción de rayos X, muestran que la cristalografía de la concha calcinada, como era de esperarse en el tratamiento térmico se perdiera C y formarían CaO (JDPDF: 37-1497) a partir del CaCO_3 (JDPDF: 72-1937).

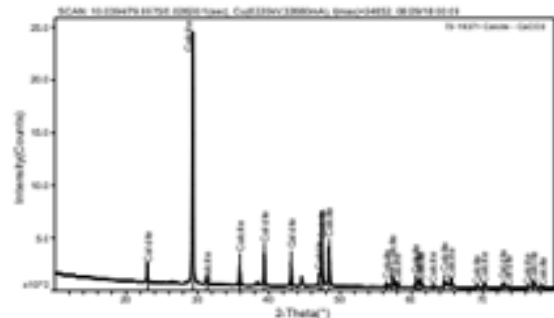


Figura 14. Patrón DRX de la concha natural.

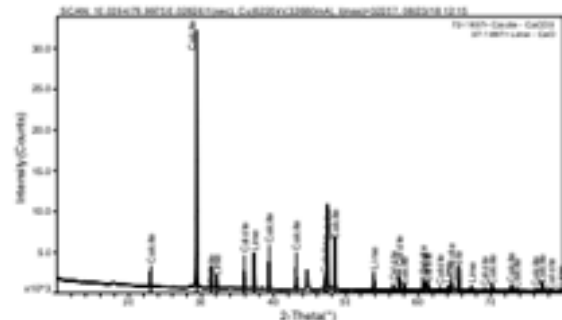


Figura 15. Patrón DRX de la concha calcinada.

Los resultados de la eliminación de metales en el agua, utilizando conchas naturales se muestran en las Tablas 5 y 6. Con la concha calcinada el equipo voltamperimétrico no detectó señal en las muestras a 4 h, por lo que de acuerdo a la sensibilidad del equipo la eliminación fue prácticamente completa.

| Especie | C _{in} | C _{out 4 h} | C _{out 8 h} | C _{out 12 h} |
|------------------|-----------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Cd ²⁺ | 1.66 | 0 | 0 | 0 |
| Zn ²⁺ | 2.113 | 1.536 | 1.515 | 1.0768 |
| Sb ³⁺ | 14.53 | 2.258 | 0.24 | 0.057 |

*Concentración en mg/L

Tabla 5. Concentración de iones metálicos a la entrada y salida de la columna con diferentes TRH.

| Especie | % de Rem. a TRH's | | |
|------------------|-------------------|------|------|
| | 6h | 10h | 14 h |
| Cd ²⁺ | 100 | 100 | 100 |
| Zn ²⁺ | 27.3 | 28.3 | 49 |
| Sb ³⁺ | 84.4 | 98.3 | 99.6 |

Tabla 6. Porcentajes de remoción de iones metálicos a diferentes TRH

En la Tabla 7 se muestran las características de pH y conductividad del agua a la entrada y salida de la columna empacada con concha natural con diferentes TRH.

| TRH [h] | pH | | Conductividad [µS/cm] | | T [°C] | |
|---------|---------|--------|-----------------------|--------|---------|--------|
| | Entrada | Salida | Entrada | Salida | Entrada | Salida |
| 4 | 9.19 | 9.42 | 2142 | 2090 | 26.2 | 25.7 |
| 8 | 9.18 | 9.41 | 2156 | 2090 | 26.0 | 25.2 |
| 12 | 9.19 | 9.40 | 2142 | 2114 | 26.2 | 25.0 |

Tabla 7. Características del agua a la entrada y salida de la columna empacada con concha natural.

Se observa un ligero aumento en el pH del agua, esto debido a la alcalinidad que le otorga el CaCO₃ presente en la concha de ostión, así como una disminución de la conductividad, esto debido a que el empaque ha retenido algunos sólidos disueltos.

En la Tabla 8 se muestran las características de pH y conductividad del agua a la entrada y salida con diferentes TRH.

| TRH [h] | pH | | Conductividad [µS/cm] | | Temperatura [°C] | |
|---------|---------|--------|-----------------------|--------|------------------|--------|
| | Entrada | Salida | Entrada | Salida | Entrada | Salida |
| 4 | 9.24 | 13.34 | 2159 | 21 810 | 25.5 | 25.7 |
| 8 | 9.26 | 13.30 | 2160 | 13 370 | 26.3 | 25.2 |
| 12 | 9.23 | 13.32 | 2160 | 14 300 | 25.5 | 25.0 |

Tabla 8. Características del agua a la entrada y salida de la columna empacada con concha calcinada.

Se observa un significativo aumento en el pH del agua, esto debido a la alcalinidad que le otorga el CaO₂ presente en la concha de ostión, así como un aumento notable de la conductividad, esto debido a que la concha calcinada tiene mayor porosidad y partículas solubles que se integraron al agua al pasar por la columna.

4. Conclusiones

La incorporación de ZnO en la capa ventana en adición al CdS disminuye la brecha de energía, lo que ocasiona una menor absorción de fotones que logra pasar a la capa absorbidora.

Los resultados sugieren que utilizar una capa ventana de ZnO/CdS es viable y evita utilizar un doble depósito de $Sb_2S_xSe_{3-x}$, por lo que además de lograr disminuir la participación del cadmio en la estructura, se consigue utilizar menor cantidad de material en la capa absorbidora sin sacrificar eficiencia, con lo que se cumple el objetivo general del trabajo, que fue desarrollar la celda solar desde una perspectiva ambiental.

La estructura de las conchas de ostiones (*Crassostrea corteziensis*) está formada en su mayoría por carbonato de calcio ($CaCO_3$) y es éste compuesto el que logra adsorber iones metálicos del agua. Al calcinar las conchas de ostiones se logra la activación del material calcáreo, pasando de carbonato de calcio a óxido de calcio, aumentan su capacidad de adsorción de iones metálicos del agua.

Es posible retener la mayor parte de los metales tóxicos resultantes de los baños químicos de depósito de películas delgadas utilizando una columna empacada con conchas de ostiones de tamaño 2.36-9 mm.

REFERENCIAS

- [1] World Bank Group, "Datos de libre acceso del Banco Mundial." [En línea]. Disponible en: datos.bancomundial.org.
- [2] J. M. Santaló González, "La generación eléctrica a partir de combustibles fósiles," Divulgación Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias, pp. 1–9, 2009.
- [3] M. Höök, X. Tang, "Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review," *Energy Policy*, vol. 52, pp. 797–809, 2013.
- [4] Y. Chu, "Review and Comparison of Different Solar Energy Technologies," 2011.
- [5] J. Valle, "Prospectiva de energías renovables," 2012.
- [6] A. I. Oliva, V. Sosa, P. Quintana, "Películas delgadas de CdS : Preparación y comparación de propiedades usando diferentes técnicas de depósito," *Superf. y Vacio*, vol. 10, no. 3, pp. 15–19, 2000.
- [7] F. De Bray Sánchez, "Celdas solares de sulfuro-selenuro de antimonio," Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- [8] D. Y. Suárez-Sandoval, M. T. S. Nair, P. K. Nair, "Photoconductive Antimony Sulfide-Selenide Thin Films Produced by Heating a Chemically Deposited Se–Sb₂S₃ Layer," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 2, p. C91, 2006.

[9] P. K. Nair et al., "Antimony sulfide-selenide thin film solar cells produced from stibnite mineral," *Thin Solid Films*, vol. 645, pp. 305–311, 2018.

[10] R. Castro-Rodríguez, A. I. Oliva, V. Sosa, F. Caballero-Briones, J. L. Peña, "Effect of indium tin oxide substrate roughness on the morphology, structural and optical properties of CdS thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 161, no. 3, pp. 340–346, 2000.

[11] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films*, vol. 125, no. 22, 2002.

[12] H. Y. Yen, J. Y. Li, "Process optimization for Ni(II) removal from wastewater by calcined oyster shell powders using Taguchi method," *J. Environ. Manage.*, vol. 161, pp. 344–349, 2015.

[13] D. Alidoust, M. Kawahigashi, S. Yoshizawa, H. Sumida, M. Watanabe, "Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells," *J. Environ. Manage.*, vol. 150, pp. 103–110, 2015.

[14] S. Jung et al., "Feasibility test of waste oyster shell powder for water treatment," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 102, pp. 129–139, 2016.

[15] Y. X. Liu, T. O. Yang, D. X. Yuan, X. Y. Wu, "Study of municipal wastewater treatment with oyster shell as biological aerated filter medium," *Desalination*, vol. 254, no. 1–3, pp. 149–153, 2010.

[16] G. L. Yoon, B. T. Kim, B. O. Kim, S. H. Han, "Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell," *Waste Manag.*, vol. 23, no. 9, pp. 825–834, 2003.

[17] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro, E. A. Meyers, "Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction," *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 3, pp. 1557–1564, 1994.

[18] P. K. Nair, M. T. S. Nair, "Chemically deposited ZnS thin films: application as substrate for chemically deposited Bi_2S_3 , Cu_xS and PbS thin film," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 2, p. 239, 1992.

[19] M. Calixto-Rodríguez, H. M. García, M. T. S. Nair, P. K. Nair, "Antimony Chalcogenide/Lead Selenide Thin Film Solar Cell with 2.5% Conversion Efficiency Prepared by Chemical Deposition," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, no. 4, pp. Q69–Q73, 2013.

[20] T. de J. Aguilar Constante, "Síntesis y caracterización de películas delgadas de sulfuro-selenuro de antimonio ($\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$) preparadas por baño químico para aplicación en celdas solares," Universidad Autónoma de Nayarit, 2017.

[21] S. Messina, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, "Antimony Selenide Absorber Thin Films in All- Chemically Deposited Solar Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 5, p. H327, 2009.