

00583



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARACTERIZACION DE MECANISMOS DE
FORMACION Y CRECIMIENTO DE PELICULAS
DELGADAS DE $CuInSe_2$ OBTENIDAS POR
ELECTRODEPOSITO Y SU APLICACION EN
CELDAS SOLARES

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)
P R E S E N T A :
MA. ESTELA CALIXTO RODRIGUEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. SEBASTIAN PATHIYAMATTOM JOSEPH



MEXICO, D.F.

JUNIO 2001



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIA

A

Carlos

Por compartir conmigo algo tan
maravilloso como el amor.

Por haberle dado un significado a mi vida
de una forma que no creí posible y que me
hace sentir increíblemente afortunada y
profundamente agradecida.

A mis padres

Salvador Calixto y Petra Rodríguez

Por su apoyo, sus palabras de
aliento en todo momento,
sus consejos y por enseñarme
a amar y a dar amor con su
ejemplo.

A mis hermanos

Roberto, Carmen, Norma, Octavio, Manuela, Macrina y Oscar

A mis sobrinos

Genaro, Paty, Ivette y Andrea

A mi Suegra y a todos mis cuñados

A mis compañeros y amigos.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a las siguientes personas e instituciones:

Al Dr. **Sebastian Pathiyamattom Joseph**: Su apoyo incondicional durante mis estudios y realización de este trabajo.

A los integrantes de mi comité tutorial: **Dr. Lorenzo Martínez Gómez, Dr. Mauricio Castro Acuña** y **Dr. Arturo Fernández**, por sus sugerencias y críticas realizadas para el desarrollo exitoso de este trabajo.

A los miembros del jurado: **Dr. Héctor Murrieta Sánchez, Dr. Lorenzo Martínez Gómez, Dr. Emilio Orgaz Baqué, Dr. Carlos Amador Bedolla, Dra. Elsa Arce Estrada, Dr. Gustavo Tavizón Alvarado** y **Dr. Mauricio Castro Acuña**, por su revisión crítica y minuciosa y por sus acertadas sugerencias que sirvieron para enriquecer este trabajo.

A la **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**, al **Centro de Investigación en Energía**, a la **Facultad de Química** y al **Instituto de Investigaciones en Materiales** las facilidades otorgadas para utilizar sus instalaciones e infraestructura en la realización del presente trabajo.

Agradezco a la Facultad de Química por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios de doctorado, a través de la Dirección General de Apoyo del Personal Académico (**DGAPA**) y a la Dirección General de Estudios de Posgrado (**DGEP**).

Esta tesis se realizó con el apoyo económico parcial brindado por el Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado (**PAEP**) mediante los proyectos PAEP No. 53313 y PAEP no. 222301 y DGAPA IN108198.

También quiero agradecer la excelente colaboración, confianza, enseñanzas y amistad de varios miembros del Centro de Investigación en Energía en especial al **Dr. A. Sánchez, al M. en C. J. Campos, Ing. O. Gómez-Daza, Dra. H. Zhao, Dr. V. M. García, Dr. R. Hernández, Dr. J. E. Lugo y Lic. A.M. Ramírez** y a todas aquellas personas que de alguna manera me ayudaron con la realización de esta tesis y que me hicieron pasar momentos muy agradables durante el desarrollo de la misma.

Al **Dr. José A. Chávez Carvayar** del IIM-UNAM, por su ayuda en la realización de los estudios de SEM, EDAX, XRD y por su interés y dedicación a mi trabajo, sus enseñanzas y amistad que me brindó. Gracias.

Al **Dr. Germund Höjer**, ex coordinador del Posgrado en Físicoquímica, la disposición y ayuda que mostró en todo momento.

Al **Dr. Raymundo Cea Olivares**, coordinador del Posgrado en Físicoquímica.

Al personal de la Coordinación de Estudios de Posgrado: **Mary, Susy, Irma, Paty Vargas, Gloria, Dr. José Guzman, Bety López y Josefina** por facilitarme todos los trámites administrativos de inscripción y solicitudes de apoyos económicos, durante mis estudios, mil gracias.

Agradezco a la **Universidad de Texas en El Paso** (UTEP) el apoyo económico recibido durante mi estancia en esa Institución.

Al Dr. Roberto Osegueda y al **FAST Center for Structural Integrity of Aerospace System** de la Universidad de Texas en El Paso por todo el apoyo parcial recibido para la realización de este trabajo y a la **National Science Foundation Grant No. EAR-960175**.

Al Dr. **John McClure**, **Dr. V. P. Singh** y **Dr. A. Bronson** por todo el apoyo y amistad que me brindaron durante mi estancia en La UTEP.

A **Laura Barnum** que me facilitó todos los trámites administrativos durante mi estancia en la UTEP y por ser una buena amiga.

Al **Dr. R. N. Noufi** **Dr. R. N. Bhattacharya** y al del National Renewable Energy Laboratory (NREL) de los E.U., por su apoyo y colaboración durante la realización de este trabajo y su hospitalidad durante mi visita a dicha Institución.

Al **Dr. Allen Hermann** de la Universidad de Colorado en Boulder, por su apoyo, colaboración y amistad brindada durante la realización de mi tesis y por su hospitalidad durante mi visita a dicha Institución.

ÍNDICE

RESUMEN	vi
ABSTRACT	viii
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1. CONCEPTOS BÁSICOS	5
1.1 Introducción	5
1.2 Semiconductores	5
1.2.1 Semiconductores intrínsecos	6
1.2.2 Semiconductores extrínsecos	8
1.2.3 Conductividad eléctrica en semiconductores	9
1.2.4 Procesos de absorción	12
1.3 Efecto fotovoltaico	15
1.4 Celdas solares	15
1.4.1 Parámetros eléctricos de una celda solar	18
1.5 Celdas solares de película delgada	19
1.6 Características del CuInSe ₂ (CIS)	20
CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	22
2.1 Introducción	22
2.2 Depósito electroquímico	22
2.2.1 Condiciones experimentales para el depósito de películas de CIS	26
2.2.2 Condiciones experimentales para el depósito de películas de CIGS	27
2.3 El transporte de vapor químico mediante un gas (CVTG)	28
2.3.1 Condiciones experimentales para la selenización de las películas delgadas	

de CIS por CVTG	29
2.4 Evaporación térmica en vacío (PVD)	30
2.4.1 Condiciones experimentales para la modificación de películas de CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂ usando PVD a partir de precursores de CIS electrodepositados	31
2.5 Depósito químico ó Inmersión Química	32
2.5.1 Condiciones experimentales del Deposito químico de películas de CdS	34
2.6 Condiciones experimentales para el depósito de CdS por evaporación térmica	35
2.7 Condiciones experimentales para el depósito de CdS por CVTG	36
2.8 Espurreo	37
2.8.1 Condiciones experimentales para el depósito de InO:Sn (ITO)	38
2.9 Caracterización de las películas delgadas de Cu-In-Se	38
2.9.1 Caracterización Física y Química	39
2.9.2 Composición química	40
2.9.3 Propiedades morfológicas y estructurales	41
2.9.4 Propiedades superficiales	44
2.9.5 Propiedades opto-electrónicas	45
2.9.6 Propiedades eléctricas	46
2.9.7 Propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas	46
2.10 Caracterización de las celdas solares	49
CAPÍTULO 3. PELÍCULAS DE CuInSe₂: FORMACIÓN Y CRECIMIENTO	51
3.1 Introducción	51
3.2 Optimización de las condiciones de depósito de las películas de CuInSe ₂	52
3.2.1 Composición química por ICP	54
3.3 Caracterización de mecanismos de formación de las películas delgadas de CuInSe ₂	60
3.3.1 Voltamperometría cíclica	60
3.3.2 Voltamperometría lineal	62
3.3.3 Identificación de materiales por difracción de rayos X (XRD)	63
3.3.4 Propuesta del mecanismo de reacción para la formación y crecimiento del CIS	69

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE CuInSe_2	71
4.1 Caracterización física y química de las películas de Cu-In-Se	71
4.2 Películas de Cu-In-Se obtenidas por electrodeposición	71
4.2.1 Perfil de crecimiento de las películas de Cu-In-Se en función del tiempo de depósito	71
4.2.2 Perfil de profundidad del crecimiento de las películas de Cu-In-Se mediante AES	79
4.2.3 Perfil de profundidad de las películas de Cu-In-Se mediante difracción de rayos X con ángulo rasante	81
4.3 Caracterización morfológica y estructural de las películas de CIS	87
4.4 Caracterización optoelectrónica	96
4.5 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica	98
4.5.1 Transferencia de carga y características J-V	98
4.5.2 Gráficas de Mott-Schottky	100
4.6 Películas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ preparadas por electrodeposición	101
4.7 Precursores de CIS preparados por electrodeposición y ajustados a la fase CIGS por PVD	104
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LAS PELÍCULAS DE CdS Y InO:Sn	106
5.1 Caracterización de películas de CdS obtenidas por inmersión química	106
5.2 Caracterización de películas de CdS obtenidas por CVTG	112
5.2.1 Estructura y fase	112
5.2.2 Propiedades opto-electrónicas	115
5.2.3 Propiedades ópticas	117
5.3 Caracterización de películas de CdS obtenidas por evaporación térmica	120
5.4 Caracterización de películas de InO:Sn (ITO) obtenidas por R.F. Sputtering	122

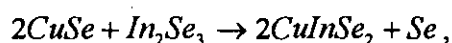
CAPÍTULO 6. APLICACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE CuInSe_2	
EN CELDAS SOLARES	126
6.1 Estructura del dispositivo	126
6.2 Fabricación del dispositivo	126
6.3 Estructuras fotovoltaicas del tipo vidrio/Mo/CIS/CdS/ZnO/MgF ₂ /Ni-Al sin In adicional	128
6.4 Estructuras fotovoltaicas del tipo vidrio/Mo/CIS/CdS/ZnO/MgF ₂ /Ni-Al con In adicional	131
6.5 Estructuras fotovoltaicas del tipo vidrio/Mo/CIGS/CdS/ZnO/MgF ₂ /Ni-Al con In, Ga y Se adicional	137
CONCLUSIONES	144
TRABAJO A FUTURO	146

RESUMEN

En este trabajo de investigación hemos examinado el coelectrodeposición de películas delgadas de CuInSe_2 (CIS). En dicho estudio se desarrolló un proceso de obtención de películas delgadas precursoras de CIS reproducibles, que al ser sometidas a un tratamiento térmico en atmósfera de selenio muestran características similares a las obtenidas con la técnica de evaporación.

La obtención de las películas se logró mediante la optimización de las condiciones de depósito; para ello se realizó la variación de parámetros de la técnica de electrodeposición como son composición molar, pH del electrolito, potencial de depósito y tiempo de depósito, variando uno a la vez y analizando los resultados obtenidos. De esta manera se lograron establecer las mejores condiciones de depósito de películas de CIS. Posteriormente, se realizó un estudio de los mecanismos de formación y crecimiento de las películas de CIS preparadas por electrodeposición. Este estudio se realizó mediante voltamperometrías de barrido cíclico y lineal del sistema ternario $\text{Cu} + \text{In} + \text{Se}$ en un intervalo de $+0.3$ a -0.7 V/ SCE a una velocidad de barrido de 5mV/s . Para evitar efectos de oxidación del material durante el barrido de potencial, se realizó la desoxigenación del electrolito haciendo circular nitrógeno dentro del recipiente que lo contenía durante un tiempo de 30 minutos, después se mantuvo un ambiente de nitrógeno sobre la superficie para prevenir la entrada de O_2 nuevamente a la celda durante el experimento. El voltamperograma cíclico obtenido mostró que el proceso de formación del CIS es no reversible, ya que sólo se observaron picos de reducción en el barrido $+0.3$ a -0.7 V/SCE y en el barrido inverso no se observaron los picos correspondientes al proceso de oxidación. El potencial de reducción estándar del Se, Cu e In es 0.5 , 0.1 y -0.5 V/SCE, respectivamente. De acuerdo a estos valores de potencial de reducción de los elementos a cada uno de los picos observados en el voltamperograma cíclico se le asocia un valor de potencial. De esta manera, se establece que el selenio es el primer elemento que se deposita, seguido del cobre y finalmente del indio. Por esta razón, se realizaron varios depósitos a valores de potencial cercanos a los marcados por los picos, analizándose posteriormente el material depositado mediante difracción de rayos X. De esta manera se estableció que la zona de formación y crecimiento del CIS está comprendida entre

-0.36 a -0.45 V /SCE. Con base en estos resultados, se realizó un planteamiento del probable mecanismo de reacción que da origen a la formación y crecimiento de las películas delgadas semiconductoras de CIS preparadas por electrodeposición. Este mecanismo establece que el crecimiento de películas de seleniuros de cobre (Cu_xSe) y seleniuros de indio (In_2Se_3) anteceden a la formación de las películas de CIS de acuerdo a la siguiente ecuación:



lo que explicaría la formación de la película de CIS y el exceso de selenio en la película. Este hecho se verificó posteriormente con el estudio realizado de la composición química del seno y de la superficie de la película. Además, de este estudio se realizaron estudios complementarios para conocer las propiedades estructurales y morfológicas de las películas de CIS durante las diferentes etapas de crecimiento y el estudio de sus propiedades optoelectrónicas.

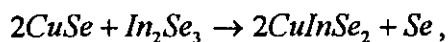
De acuerdo a los resultados obtenidos de la caracterización física y química se obtuvieron películas delgadas de CIS tipo- p con una brecha de energía $E_g = 1.1$ eV y con una densidad de portadores de $N_A = 2.27 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, además éstas presentan una estequiometría muy cercana a la del CIS, misma que puede ajustarse si las películas se someten a un tratamiento térmico postdeposición a altas temperaturas (500 °C) en atmósfera de Se. De esta manera, se obtienen películas de CIS de características adecuadas para su aplicación en celdas solares. Este hecho se demostró con la elaboración de celdas solares basadas en películas delgadas semiconductoras de CIS y $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIS modificado con Ga) preparadas por la técnica de electrodeposición, mismas que reportaron eficiencias de conversión de 8% y 9.87%, respectivamente. Las celdas solares se elaboraron y evaluaron bajo condiciones estándares (AM 1.5 y utilizando una iluminación de 100 mWcm^{-2}) en el Laboratorio Nacional de Energía Renovable de los E.U. (NREL por sus siglas en inglés).

ABSTRACT

In the present research project we studied the co-deposition of CIS thin films. A process for obtaining CIS thin film precursors with reproducible properties was developed. These precursors when subjected to a post-deposition thermal treatment in Se atmosphere showed characteristics similar to that obtained by thermal evaporation.

The films were grown by optimizing the deposition conditions. For this the deposition parameters such as, molar bath composition, pH of the solution, deposition potential and deposition time were varied (one at a time) to study their influence on film properties. From the results obtained from this analysis, we could establish the best deposition conditions for CIS thin films. Later on, a detailed study was carried out on the growth mechanism for CIS thin films. This study was performed using cyclic and linear sweep voltamperometry techniques on Cu-In-Se system in the interval, +0.3 to -0.7V/SCE and at a sweep velocity of 5 mV/s. To avoid the effect of oxidation during the potential sweep, the electrolyte was deoxygenated by flushing with nitrogen for 30 minutes. The nitrogen atmosphere was maintained on the electrolyte surface to avoid further oxygen entry into the electrolyte. The cyclic voltamperogram indicated that the CIS film formation is irreversible and only in the interval 0.3 to 0.7 V/SCE the reduction peaks were observed and there were no peaks corresponding to the oxidation during the reverse scan. The standard reduction potentials for Se, Cu and In are, 0.5, 0.1 and -0.5 V/SCE respectively. Taking these values as reference, reduction peaks observed at specific potentials in the voltamperogram were assigned for each element. In this way it is established that Se gets deposited first, followed by Cu and then In. For this reason CIS films were deposited at specific potentials close to those obtained from the voltamperogram peaks. The films were later on analyzed by x-ray diffraction. In this way it was established that it is possible to grow CIS thin films in the potential region -0.36 to -0.45 V/SCE. Once the deposition conditions were established for CIS, we decided to investigate in more detail the probable reaction mechanisms, which lead to the nucleation and growth of CIS films by electrodeposition.

This investigation was carried out by employing solid state as well as electrochemical characterization techniques. By the solid state techniques, the films grown on different substrates and by the electrochemical techniques, the growth processes for the CIS films were analyzed. This analysis established that the film formation is preceded by copper selenide (Cu_xSe) and indium selenide formation (In_2Se_3) and a chemical reaction between the two as indicated below:



which explains the film formation and excess of Se in the film. This fact was verified by composition analysis done in the bulk and on the film surface. In addition, further complementary studies were carried out to analyze the structural, morphological and optoelectronic properties at different growth stages of the film

According to the results obtained from the physicochemical characterization of the films it was found that p-CIS films possess a band gap of $E_g = 1.1$ eV and a carrier density of the order of $N_A = 2.27 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. These films show stoichiometry very close to that of CIS, the same may be obtained by a post-deposition treatment of the film at 500°C in Se atmosphere. In this way one can get CIS thin films with suitable characteristics for their application in solar cells. This fact was further proved by fabricating CIS and $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIS modified with Ga) based solar cells with electrodeposited precursors, which showed conversion efficiencies of 8% and 9.87% respectively. The solar cell structures were fabricated and tested under AM 1.5 conditions at the National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA

CAPITULO 1

1. CONCEPTOS BÁSICOS

1.1 Introducción

La parte medular de este trabajo es la preparación y caracterización de propiedades optoelectrónicas, morfológicas, estructurales y de composición química de las películas delgadas semiconductoras de CuInSe_2 (CIS) y su aplicación en sistemas fotovoltaicos. Es por ello que será necesario definir algunos de los conceptos básicos utilizados. Primero definiremos lo que es un semiconductor y sus propiedades, una celda solar y los parámetros eléctricos que la definen, los materiales utilizados en su elaboración y la ventaja de utilizar películas delgadas. Posteriormente se planteará el marco de referencia del porque se está trabajando en CIS y su situación actual.

1.2 Semiconductores

Una manera sencilla de definir un semiconductor es diciendo que es un sólido cuya conductividad eléctrica se encuentra entre la de los metales y la de los aislantes. Su resistividad eléctrica puede tomar valores comprendidos entre $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ [41], pero la mejor manera de entender este tipo de sólidos es utilizando los niveles de energía de los electrones mediante la teoría de bandas[42].

El semiconductor es una sustancia cristalina que tiene una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos, completamente llena a la temperatura cero, se separa de otra que está totalmente vacía al cero absoluto, por medio de una región angosta de energías prohibidas. Esta estructura de bandas se ilustra en la figura 1.1. En el cero absoluto, el semiconductor es un aislador perfecto, ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas. Sin embargo, a temperaturas más altas, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía térmica aleatoria para excitarse a través de la banda prohibida con el fin de convertirse en electrones de conducción en la banda de conducción que hasta entonces estaba vacía. Los estados vacíos que quedan en la banda inferior o de valencia pueden contribuir también a la conductividad comportándose como huecos positivamente

cargados. Es evidente que el número de electrones de conducción y el número de huecos debe elevarse al incrementarse la temperatura y, por tanto, la conductividad eléctrica aumenta al subir la temperatura.

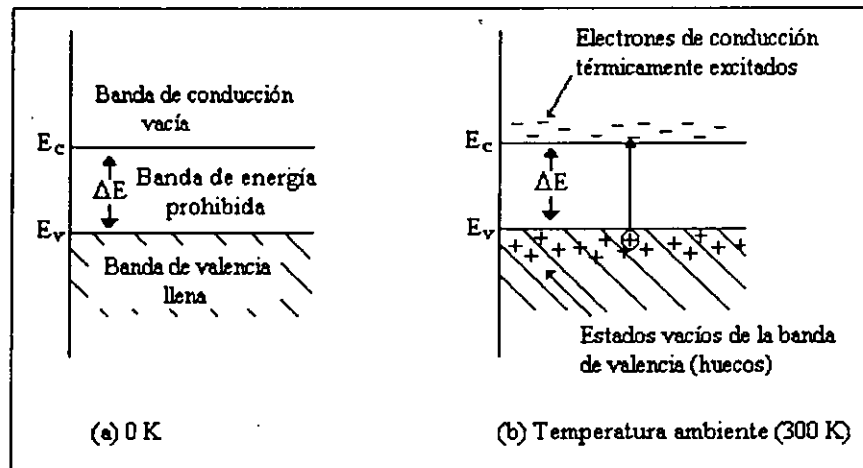


Figura 1.1 Bandas de conducción y valencia de un semiconductor (a) al cero absoluto, (b) a la temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados.

1.2.1 Semiconductores intrínsecos

Considérese un semiconductor puro, cuyos átomos tienen todos sus enlaces de valencia saturados a una temperatura T . Supóngase que por acción de una perturbación externa se rompe un enlace de valencia y aparece un electrón en la banda de conducción y un hueco en el enlace no saturado, ocupando un estado de energía de la banda de valencia. Este se puede llenar por un electrón del enlace saturado contiguo, y así sucesivamente, con lo que tendría un intercambio de posición de los electrones dentro de la banda de valencia. Parecería que el hueco se moviera a través de la red cristalina. El material es eléctricamente neutro ya que por cada electrón producido debido al enlace roto, aparece un hueco. Un semiconductor en el que el número de huecos que se generan debido a la ruptura de los enlaces de valencia, es igual al número de electrones "libres", generados por tal proceso recibe el nombre de semiconductor intrínseco. Ya que la ausencia de un electrón en un enlace induce una carga positiva, el hueco también, es considerado como un portador de carga. Bajo la aproximación de la masa efectiva, la densidad de portadores de carga "libres", electrones (n_0) y huecos (p_0) que se generan en las respectivas bandas en un semiconductor puro o intrínseco debido a la excitación térmica está dada por las ecuaciones 1.1 y 1.2:

$$n_0 = 2M_c \left(\frac{kTm_e^*}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{(E_c - E_{f_i})}{kT} \right] = N_c \exp\left[-\frac{(E_c - E_{f_i})}{kT} \right] \quad 1.1$$

$$p_0 = 2 \left(\frac{kTm_h^*}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{(E_{f_i} - E_v)}{kT} \right] = N_v \exp\left[-\frac{(E_{f_i} - E_v)}{kT} \right], \quad 1.2$$

donde E_c , E_v y E_{f_i} son las energías correspondientes al fondo de la banda de conducción, a la cima de la banda de valencia, y a la energía de Fermi, respectivamente; m_e^* , m_h^* , representan las masas efectivas del electrón libre y del hueco, respectivamente. M_c es el número de mínimos equivalentes en la banda de conducción. N_c y N_v son las densidades de estados en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente. La diferencia entre el nivel energético del fondo de la banda de conducción y la cima de la banda de valencia define una zona de energías prohibidas llamada brecha prohibida de energía representado por E_g ; es decir, $E_g = E_c - E_v$. En un semiconductor intrínseco, las densidades de electrones y huecos son iguales, es decir, $n_0 = p_0$, entonces la energía de Fermi está dada por la expresión:

$$E_{f_i} = \frac{(E_c + E_v)}{2} - \frac{3M_c kT}{4} \ln\left(\frac{m_e^*}{m_h^*} \right). \quad 1.3$$

Cuando la masa efectiva del hueco no difiere mucho de la masa efectiva del electrón, el nivel de Fermi se localiza cerca del centro de la banda de energías prohibidas. Si se multiplican las ecuaciones 1.1 y 1.2 se obtiene que la densidad de portadores de carga depende solamente de la temperatura y de la diferencia entre las bandas de conducción y de valencia; es decir,

$$n_0 p_0 = 4M_c \left(\frac{k}{2\pi\hbar^2} \right)^3 T^3 (m_e^* m_h^*)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{kT} \right). \quad 1.4$$

Si n_i es la concentración intrínseca de portadores, huecos o electrones se tendrá que $n_i = n_0 = p_0$, es decir,

$$n_i = 2(M_c)^{1/2} \left(\frac{k}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} T^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right). \quad 1.5$$

De la expresión anterior se tiene que, si los portadores de carga son generados por energía térmica, la probabilidad de tal proceso es proporcional a $\exp(-E_a/kT)$. La magnitud E_a se llama energía de activación. De la ecuación 1.5 se tiene que en un semiconductor intrínseco, la energía de activación, E_a está dada como la mitad del valor de E_g .

1.2.2 Semiconductores extrínsecos

Para analizar cuáles son las consecuencias de introducir un átomo como impureza en un semiconductor puro, considérese a un cristal formado por átomos del grupo IV de la tabla periódica, por ejemplo el silicio (Si). Si se substituye un átomo de silicio por un átomo de algún elemento de la tabla periódica del grupo V, por ejemplo el fósforo, entonces éste tiene cinco electrones de valencia, cuatro de ellos son utilizados para formar enlaces covalentes con sus cuatro átomos vecinos de silicio, y el electrón sobrante queda débilmente enlazado al átomo de fósforo. Si agregamos 10^{16} átomos de fósforo en cada cm^3 y cada átomo de éstos cede un electrón a 300 K, entonces todos los átomos de fósforo estarán ionizados y se tendrán, 10^{16} electrones “libres” en la banda de conducción y la concentración de portadores se incrementará por un factor de 10^{16} . Esto implica que la conductividad del material se incrementa por el mismo factor. Debido a que en el semiconductor hay más electrones “libres” que huecos, se dice que los electrones son los portadores de carga mayoritarios. A dicho semiconductor se le denomina *semiconductor tipo-n*, al átomo que cede electrones a la red cristalina se le conoce como donador y al semiconductor se le llama extrínseco.

Si N_d es la concentración de átomos donadores, E_d es la energía de los niveles donadores y n_d es el número de electrones por unidad de volumen que ocupan los niveles donadores; es decir, es la concentración de donadores no ionizados, de tal manera que se puede escribir

$$n_d = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_d - E_f}{kT}\right)} \quad 1.6$$

y el nivel de Fermi para este semiconductor estará dado por

$$E_f = E_c - kT \ln\left(\frac{N_c}{n_d}\right), \quad 1.7$$

donde N_c es la densidad de estados en la banda de conducción definida anteriormente.

Ahora considérese que al cristal de silicio puro se le introduce un átomo de boro (elemento del grupo III) sustituyendo a un átomo de silicio. Al tener tres electrones de valencia, uno de los enlaces con los cuatro átomos vecinos de silicio no está completo. Ya que habrá más huecos que electrones "libres", los portadores de carga mayoritarios serán huecos. Al semiconductor cuya conductividad está dominada por huecos se le clasifica como *semiconductor tipo-p* y a la impureza introducida se le llama aceptora, ya que aceptan electrones de valencia de los enlaces Si-Si creando un aumento en la concentración de huecos. De la misma manera que para el semiconductor tipo-n, se tiene que, si N_a es la concentración de átomos aceptores, E_a es la energía de los niveles aceptores y p_a es el número de huecos por unidad de volumen que ocupan los niveles aceptores; es decir, es la concentración de aceptores no ionizados,

$$p_a = \frac{N_a}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_f - E_a}{kT}\right)} \quad 1.8$$

y el nivel de Fermi para este semiconductor estará dado por

$$E_f = E_v - kT \ln\left(\frac{N_v}{p_a}\right), \quad 1.9$$

donde N_v es la densidad de estados de la banda de valencia de la que se habló anteriormente.

1.2.3 Conducción eléctrica en semiconductores

Las propiedades de conducción eléctrica en semiconductores depende del tipo de material, de sus características estructurales y de la concentración de portadores de carga. Los

portadores de carga se mueven por el cristal debido a la energía térmica, pero su movimiento se ve fuertemente afectado por la presencia de diversos defectos cristalinos los que, por medio de colisiones modifican su dirección. Dicho movimiento es aleatorio por lo que la velocidad media de cada portador de carga es cero y no hay transporte de carga. En el momento en que se coloca un campo eléctrico externo, E , los electrones libres siguen teniendo colisiones pero después de cada choque su movimiento es influenciado por E , y como resultante, habrá una dirección privilegiada para los portadores de carga “libres” y tendrán un movimiento, por la acción de E , en dirección contraria a éste en el caso de los electrones. Dicho movimiento recibe el nombre de deriva y la velocidad que adquieren, por la acción de E , recibe el nombre de velocidad de deriva, v . En este caso, la velocidad media de los electrones “libres” no es cero, por lo que en el semiconductor existirá una densidad de corriente eléctrica, J , en el mismo sentido del campo eléctrico aplicado. En el caso de los sólidos cristalinos se obtiene que v es proporcional a E . A la constante de proporcionalidad se le llama movilidad del portador y se le representa por μ . Por lo cual, si v es la velocidad promedio de deriva del portador de carga y E es el campo eléctrico aplicado, entonces

$$v = \mu E. \tag{1.10}$$

El número de portadores de carga así como su movilidad, afectarán la magnitud de la corriente eléctrica cuando E es aplicado. Si hay n portadores de carga en una unidad de volumen y si q es la carga eléctrica de cada portador, entonces la densidad de corriente eléctrica J que atraviesa una sección transversal de área A , está dada por el producto de la densidad de carga (nq) que fluye en la unidad de volumen en un tiempo dado por la velocidad de deriva (v) de los portadores, de donde, si se considera la ecuación 1.10, se tendrá

$$J = \sigma E \tag{1.11}$$

En donde σ es la conductividad eléctrica del material y está dada por la relación

$$\sigma = n q \mu \tag{1.12}$$

Asimismo, los electrones de los enlaces saturados que transitan al enlace vacío por acción del campo, se desplazarán en dirección contraria a E . De esta manera, el hueco, se desplazará en dirección de E , lo que equivale al desplazamiento de una carga positiva dentro del semiconductor. Al mecanismo de conducción determinado por el movimiento de los electrones acoplados por los enlaces de valencia se le llama conducción por huecos. Ya que se tiene dos tipos de portadores de carga moviéndose dentro del semiconductor, la densidad de corriente eléctrica, J , en el semiconductor intrínseco se determina por dos componentes: la corriente electrónica y la corriente de huecos. Si σ_n es la conductividad de los electrones, n , que se mueven en dirección contraria al campo dada por: $\sigma_n = nq\mu_n$; y σ_p es la conductividad de los huecos, p , que se mueven en la misma dirección del campo dada por $\sigma_p = nq\mu_p$; entonces

$$J = q (p \mu_p + n \mu_n) E \quad 1.13$$

Siendo μ_p y μ_n las movilidades del hueco y del electrón, respectivamente. De esta manera la conductividad del material será:

$$\sigma = q (p \mu_p + n \mu_n). \quad 1.14$$

Para el caso de un semiconductor tipo-n, $N_d > N_a$. En el intervalo de bajas temperaturas, $n_i \ll N_d - N_a$ y $\sigma = (N_d - N_a) q\mu_n$; que resulta ser independiente de la temperatura, excepto por la dependencia de μ_n con T . La mayoría de los portadores de carga que contribuyen a la conductividad son proporcionados por los átomos donadores ionizados. A medida que la temperatura aumenta, la concentración n_i aumenta hasta que se llega al caso en que $n_i \gg N_d - N_a$. En este límite el semiconductor se comporta ahora como un semiconductor intrínseco. La transición de tipo-n a intrínseco se lleva a cabo para una temperatura en la cual $n_i = N_d - N_a$. El mismo comportamiento cualitativo puede ser proporcionado para un semiconductor tipo-p. Esta es la justificación física que define el comportamiento de la conductividad eléctrica en los semiconductores cuando éstos se definen por

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right), \quad 1.15$$

donde σ_0 es el valor de la conductividad a 273 K, E_a es una constante positiva y T es la temperatura absoluta.

1.2.4 Procesos de absorción

Consideremos ahora a la luz visible como un conjunto de partículas, llamadas fotones, con una energía bien definida dada por la relación $E = h\nu = hc/\lambda$. Un haz de luz incidiendo sobre un semiconductor será absorbido completamente por éste si la energía asociada a cada fotón es capaz de producir un par de portadores de carga, electrón-hueco, transfiriendo al electrón de la banda de valencia a la de conducción, dejando un hueco en su lugar. Tal efecto se le conoce con el nombre de transición óptica. El proceso de absorción sólo se realiza si la energía del fotón cumple la relación $h\nu \geq E_{op}$, siendo E_{op} la brecha de energías prohibidas, es decir $E_{op} = E_g$ para las transiciones ópticas.

La reflectividad de los metales es debida a la absorción por los portadores libres ya que no existe banda de energías prohibidas. Ya que en los semiconductores E_{op} puede variar desde el ultravioleta (menor de 6 eV) hasta el infrarrojo, el color del material por transmisión puede cambiar desde un color amarillo, naranja, rojo o negro, dependiendo de si todo el espectro del visible o una parte de él, correspondiente a las longitudes de onda grandes, es transmitido por el material.

Una transición directa desde la banda de valencia hacia el fondo de la banda de conducción, debido a un proceso de absorción, sólo se lleva a cabo cuando los valores extremos de la banda de conducción (mínimo) y de valencia (máximo) ocurren al mismo valor del vector de onda \mathbf{k} . En este caso, si se usa la teoría cuántica para calcular la probabilidad de una transición directa en un semiconductor con un coeficiente de absorción α y una brecha de energías E_{op} , debido a la absorción de un fotón con energía $h\nu$, se encuentra que [43]

$$\alpha = C(h\nu - E_{op})^{1/2}, \quad 1.16$$

donde C es una constante. De esta manera una gráfica de α^2 vs $h\nu$ será una línea recta cuya intersección con el eje de energía del fotón proporciona el valor de E_{op} . Las transiciones directas son procesos de primer orden y corresponden a valores muy grandes para α .

Cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción ocurren para diferentes valores de k, las transiciones banda a banda debido a la absorción se llaman indirectas, en tales transiciones se requiere de cambios en energía y en el vector de onda. Este es un proceso de segundo orden en el cual se involucra la absorción de un fotón y, simultáneamente, la absorción o emisión de un fonón. La variación de α en función de la energía del fotón, está dada por [44]

$$\alpha = \frac{C(h\nu - E_{op})^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} + \frac{C(h\nu + E_p)^2}{\exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right) - 1} \quad 1.17$$

siendo E_p la energía del fotón involucrado y C una constante. En esta expresión el primer término representa la contribución con la emisión del fonón y debe tomarse como cero para $h\nu < E_{op} + E_p$; mientras que el segundo término, es la contribución con la absorción de un fonón y debe de ser cero para $h\nu < E_{op} - E_p$. La gráfica de $\alpha^{1/2}$ vs $h\nu$ muestra dos segmentos de línea recta, que extrapolados al eje horizontal lo interceptarán en los valores $h\nu_1$ y $h\nu_2$ (ver figura 1.2b). El primer valor corresponde a la absorción de un fonón, mientras que el otro, corresponde a la emisión de un fonón. El valor de E_{op} estará dado por la relación

$$E_{op} = \frac{(h\nu_1 + h\nu_2)}{2}, \quad 1.18$$

es decir, el punto medio de los dos puntos de intersección con el eje de energía.

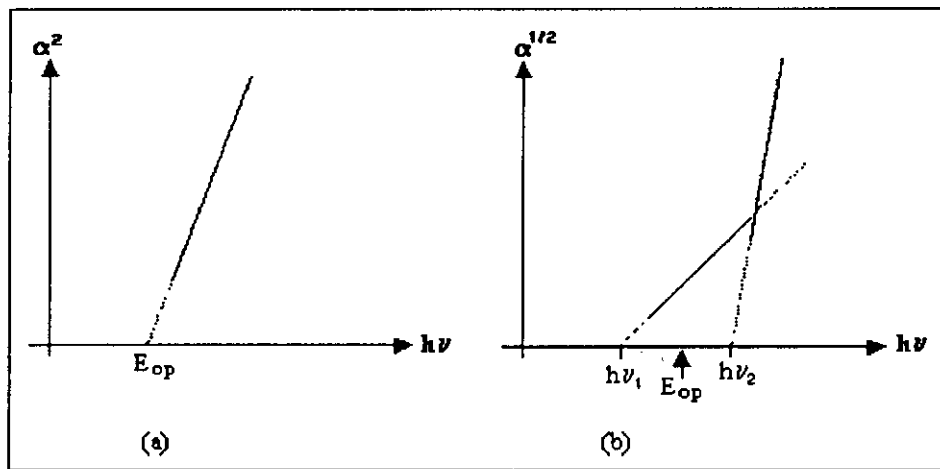


Figura 1.2 Comportamiento de α^2 en función de la energía del fotón para transiciones ópticas directas (a) y para transiciones ópticas indirectas (b).

De manera general, una onda electromagnética interactúa con un sólido por intercambio de energía. La atenuación que experimenta una onda luminosa de intensidad I después de avanzar una distancia x dentro de un material está dada por

$$I(x) = I(0) \exp(-\alpha x), \quad 1.19$$

donde $\alpha = 4\pi k / \lambda$ es el coeficiente de absorción. Si consideramos que el material tiene un espesor d , I_0 es la intensidad luminosa incidiendo sobre una de las caras del material e $I(d)$ es la intensidad luminosa saliendo por la otra cara del material, entonces suponiendo que no hay reflexión en la cara frontal, la razón

$$\frac{I(d)}{I_0} = T = \exp(-\alpha d), \quad 1.20$$

proporciona el porcentaje de la luz transmitida a través del material. T recibe el nombre de *coeficiente de transmisión, transmitancia óptica del material, o simplemente transmisión*.

Si I_R es la intensidad luminosa del rayo reflejado en la superficie del material, entonces el coeficiente de reflexión R o reflectancia óptica del material o reflexión, estará dado por

$$I_R / I_0 = R \quad 1.21$$

Si consideramos el caso más general de incidencia de una onda luminosa sobre un cuerpo sólido se puede establecer una relación entre R y T . La ley de Lambert establece que[45]

$$I(x) = I_0 (1-R) \exp (-\alpha x) \quad 1.22$$

y, para un material de espesor d , se tendrá

$$T = (1-R) \exp (-\alpha d). \quad 1.23$$

Ya que $\alpha = \alpha(\lambda)$, es evidente que $T = T(\lambda)$ y $R = R(\lambda)$. A la variación de T y R con respecto a λ se le conoce con los nombres de espectros de transmisión y de reflexión, respectivamente.

1.3 Efecto fotovoltaico

La historia del efecto fotovoltaico comienza en 1839 cuando E. Becquerel observó “la generación de corriente eléctrica en una reacción química inducida por luz”. Varias décadas después, en 1870s, un efecto similar fue observado en sólidos, en especial en selenio, en el que se obtuvieron eficiencias de conversión entre 1% y 2%. Posteriormente, el desarrollo de la teoría del rectificador de estado sólido (diodo) llevado a cabo por Mott y Schottky a principios de la década de los 1940s y el invento del transistor por Bardeen, Brattain y Shockley en 1949, abrieron el camino al descubrimiento de la primera celda solar de silicio cristalino. Este descubrimiento se llevó a cabo en 1954 por Chapin, D. M. y colaboradores [46], quienes reportaron una eficiencia de conversión, de energía solar a energía eléctrica, del 6%.

1.4 Celdas solares

Las celdas solares representan la unidad mínima de conversión de potencia eléctrica en un generador fotovoltaico, el cual, al recibir energía luminosa éste la convierte en energía eléctrica. El efecto fotovoltaico es un fenómeno físico que se puede llevar a cabo en materiales sólidos, líquidos y gaseosos, pero es en sólidos y en especial en los materiales

semiconductores, donde se han obtenido las mayores eficiencias de conversión. Las celdas solares se fabrican a partir de materiales semiconductores y metales, presentando analogías eléctricas comunes con otros dispositivos electrónicos de estado sólido tales como diodos, transistores y circuitos integrados. Una celda solar es un dispositivo semiconductor optoelectrónico que convierte la luz en electricidad (ver figura 1.3). La generación de potencia eléctrica en las celdas solares es pequeña. Para aumentar la potencia, las celdas son agrupadas y conectadas en serie para formar un modulo fotovoltaico

Para describir las propiedades y uso de las celdas solares es importante considerar la secuencia de los fenómenos involucrados: desde la radiación recibida del sol, a través del proceso de absorción, generación y transporte de portadores de carga en el semiconductor, separación de portadores por la unión, recolección de estos portadores en los contactos del dispositivo y sistemas que pueden ser utilizados para el almacenamiento de esa energía.

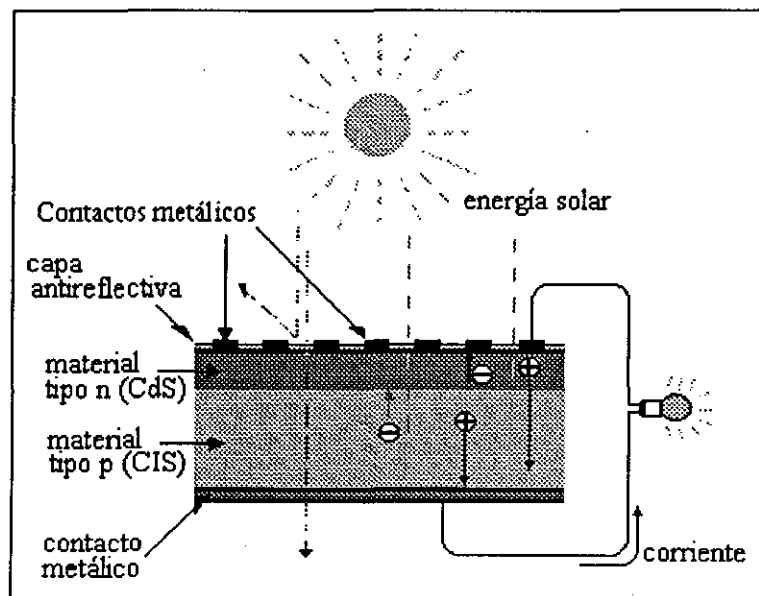


Figura 1.3 Configuración de una celda solar de heterounión.

Una celda solar consiste de una barrera de energía potencial dentro de un material semiconductor capaz de separar los electrones y los huecos generados por la absorción de luz dentro del semiconductor. Los cuatro tipos de barrera más comunes son (1) homouniones: uniones p/n dentro del mismo material semiconductor; (2) heteroestructuras: similares a las homouniones pero con una capa ventana adicional de un semiconductor de brecha de energía

más ancha para reducir las pérdidas por recombinación superficial; (3) heterouniones: uniones p/n entre dos diferentes materiales semiconductores; (4) barrera Schottky: uniones metal/semiconductor.

La resistencia de contacto esta determinada por las funciones de trabajo de los metales usados como contactos, la afinidad electrónica y la densidad de portadores del semiconductor contactado y los posibles efectos de los estados interfaciales en la unión metal/semiconductor. La velocidad de generación de pares electrón/hueco en el seno de la región tipo p, está determinada por el flujo de iluminación y la constante de absorción óptica del semiconductor. El proceso de difusión está controlado por la movilidad de los electrones minoritarios fotogenerados en la región tipo p. Las pérdidas por recombinación pueden describirse en términos del tiempo de vida (τ) de la recombinación del seno, así como por la velocidad de recombinación superficial (S) para la recombinación de portadores generados cerca de la superficie del dispositivo.

La corriente ideal en oscuridad para la región de la unión está dada por la ecuación del diodo:

$$I = I_0 [\exp(eV / AkT) - 1] \quad (1.24)$$

donde la corriente de saturación inversa I_0 , e es la carga del electrón, A es un parámetro que proporciona la calidad de la unión del diodo (su valor ideal es 1), k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. Bajo iluminación cambia a:

$$I = I_0 \{ \exp[eV / AkT] - 1 \} - I_L \quad (1.25)$$

donde I_L es la corriente generada por luz, determinada por los procesos que ocurren en el seno de la región tipo p. Cuando aumenta la brecha de banda E_g de la región de absorción, el parámetro del diodo I_0 generalmente disminuye rápidamente, aumentando el voltaje de la celda. Aumentando E_g , sin embargo, también disminuye la corriente fotogenerada disponible ya que se absorbe menor cantidad del espectro solar. El compromiso entre estos dos efectos produce un máximo en la eficiencia solar a energías de brecha de banda de 1.4 – 1.5 eV.

1.4.1 Parámetros eléctricos de una celda solar

La figura 1.4 muestra una gráfica de I-V de una celda en oscuridad e iluminación. Al analizar la curva I-V, se pueden distinguir tres puntos de la curva que son los que definen el comportamiento eléctrico de la celda solar. Estos son los puntos por donde la curva corta a los ejes I y V, y el punto que define al rectángulo de mayor área. El punto por donde la curva corta al eje I define la *corriente en corto circuito* (I_{sc}), que es la corriente que fluye a través de la unión bajo iluminación a un voltaje aplicado igual a cero. Dicho parámetro recibe el nombre de *factor de curva o factor de llenado FF*, el cual está definido como $FF = V_m I_m / V_{oc} I_{sc}$, el cual, representa la respuesta de la celda a la luz solar mediante la cuadratura de la curva y su valor ideal es la unidad. Si una celda tiene un $FF < 0.4$, la respuesta de la celda es pobre y el comportamiento de I respecto de V es lineal. Los valores óptimos para este valor están comprendidos en el intervalo de 0.75 a 0.9. El punto por donde la curva corta al eje V define el *voltaje a circuito abierto* (V_{oc}) que es el máximo voltaje proporcionado por la celda y el punto de la curva de coordenadas V_m, I_m para el cual se tiene la máxima potencia P_m ($P_m = V_m I_m$). La *eficiencia de conversión* (η) de una celda solar, se define como la razón de potencia máxima $P_m = V_m I_m$ que entrega la celda y la potencia incidente P_{in} de la luz solar; es decir,

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{I_{sc} V_{oc}}{P_{in}} FF \quad (1.26)$$

La eficiencia de las celdas solares esta determinada por muchos factores. Algunos de ellos representan limitaciones fundamentales de los materiales que forman la celda, mientras que otros, son influenciados por la tecnología de elaboración.

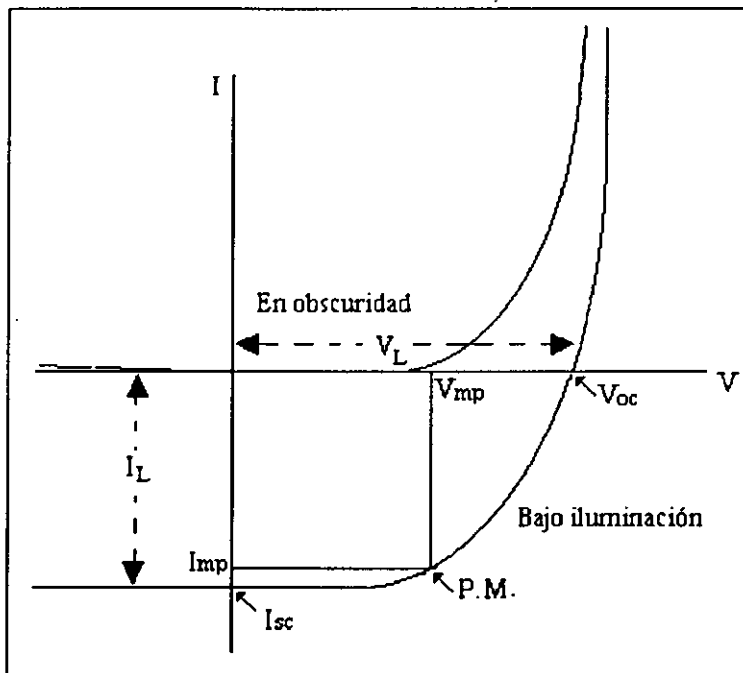


Figura 1.4 Características I-V de una celda solar; en la obscuridad y bajo iluminación.

El número de estructuras fotovoltaicas está limitado a las uniones rectificadoras entre materiales con diferente conductividad eléctrica, mientras que, los materiales usados para la elaboración de celdas solares y módulos, es amplio y siguen creciendo. La elección está motivada por la disponibilidad de material y posibilidades de proceso de elaboración, pero realmente, el aumento en el interés en la tecnología de celdas solares, radica en las investigaciones sistemáticas de nuevos materiales y estructuras fotovoltaicas que pueden satisfacer los requerimientos de alta eficiencia, bajo costo, estabilidad y mínimos efectos ambientales.

1.5 Celdas solares de película delgada

Al parecer la tecnología de películas delgadas es esencial para el desarrollo de celdas solares. Las películas delgadas son necesarias no solo para las capas fotoeléctricamente activas sino para contactos, materiales ventana, capas antireflejantes, capas conductoras transparentes y capas pasivas. Los métodos de depósito de películas juegan un papel muy importante en el desarrollo de celdas solares. Entre estos podemos mencionar la evaporación, espurreo, evaporación por haz de electrones, crecimiento epitaxial molecular (MBE), depósito de vapor químico (CVD) y electrodeposición.

El principal interés de estudiar dispositivos fotovoltaicos de película delgada es que estos representan un potencial de las técnicas de producción de masa a bajos costos para producir celdas solares de alta eficiencia[44,47]. Los requerimientos totales de material se reducen en proporción a los espesores. Ya que la capas semiconductoras activas son delgadas, pueden tolerarse más imperfecciones e impurezas que en celdas monocristalinas más gruesas. Las celdas solares de película delgada policristalina son los primeros contendientes para una tecnología a gran escala para la conversión económica de energía solar a energía eléctrica. Las celdas solares de película delgada generalmente son de materiales policristalinos o amorfos. La naturaleza policristalina de los materiales introduce superficies internas en la forma de fronteras de grano. Estas fronteras de grano pueden degradar la generación de corriente, el voltaje y la estabilidad de las celdas. La eliminación o disminución de estos efectos es el principal reto en perfeccionar los materiales fotovoltaicos de película delgada. El método de depósito lleva, en muchos casos, a superficies no homogéneas en estequiometría y a eficiencias limitadas. Los tratamientos postdepósito o de recristalización de las películas así depositadas por su textura pueden también crear problemas relacionados a la orientación preferencial de los materiales. Algunos problemas aparecen debido a que las películas delgadas tienen que ser depositadas sobre un substrato apropiado. Para aplicaciones de bajo costo el substrato mismo debe ser de bajo costo. Además éste debe hacer contacto óhmico con los componentes semiconductores, tener propiedades térmicas y ópticas adecuadas y acoplar las capas adyacentes en la constante de red y la constante de expansión térmica [44,48]. El desarrollo exitoso de una celda solar de película delgada requiere de un entendimiento y control de interacciones múltiples entre materiales complejos.

Hay una amplia gama de materiales semiconductores y estructuras en desarrollo. Se han encontrado materiales que sirven para fabricar celdas solares, a nivel laboratorio, con eficiencias de conversión mayores del 30%, y sin embargo, las celdas solares que se encuentran a disposición en el mercado tienen eficiencias del orden del 15%.

1.6 Características del CuInSe_2

Entre los compuestos semiconductores que han sido considerados para aplicaciones fotovoltaicas son los materiales CuInS_2 y CuInSe_2 que satisfacen la condición requerida de

bajo costo y alta eficiencia de conversión. El CuInSe_2 tiene una brecha de banda de 1.04 eV. Su estructura calcopirita con una constante de red $a=5.785 \text{ \AA}$ y $C= 11.56 \text{ \AA}$ se acopla bien a la wurtzita CdS con $\sqrt{2} a = 5.850 \text{ \AA}$ con solo 1.2% de acoplamiento de red.

En este trabajo de investigación, se decidió estudiar el CIS debido a que posee las siguientes características: (1) sus anchos de banda tienen valores satisfactorios para dispositivos de homounión y heterounión; (2) sus transiciones de brecha de banda óptica son directas, minimizan los requerimientos de longitudes de difusión para portadores minoritarios y espesores de capa-absorbadora; (3) pueden producirse materiales tipo n ó p; (4) el acoplamiento de red y la afinidad electrónica son adecuados para materiales ventana comunes tipo n (ej. CdZnS, ZnO, ITO); (5) los coeficientes de absorción óptica son extraordinariamente altos; (6) las propiedades optoelectrónicas son extremadamente estables, aún cuando se exponen por largos periodos de tiempo en medio ambiente normal.

El desarrollo de estructuras de dispositivos fotovoltaicos basados en CIS ó CIGS ha avanzado rápidamente durante los últimos años. La brecha de banda directa del CIGS resulta en un coeficiente de absorción óptica grande, el cual permite el uso de capas delgadas (1-2 μm) de material activo, y permite un alto funcionamiento del dispositivo a pesar de las longitudes de difusión pequeñas de los portadores. El dispositivo de CIGS de más alta eficiencia fue preparado basado en un proceso de depósito de vapor físico (PVD) en el cual los elementos son codepositados simultáneamente sobre el substrato [38]. Desafortunadamente, el PVD es una técnica que difícilmente puede ser escalado para realizar depósitos en área grande. La temperatura del proceso es más bien alta, la cual complica el uso de polímeros como substratos. Así, hay una necesidad de desarrollar métodos de depósito de bajo costo y bajas temperaturas de operación para formar las películas de CIS ó CIGS. Actualmente, se está realizando un gran esfuerzo para desarrollar tecnologías de bajo costo como el caso de la técnica de electrodeposición. La técnica de electrodeposición muestra potencial para: (a) un bajo costo, alta velocidad de síntesis de CIGS, (b) área grande, continuo, multi-componente, depósitos de baja temperatura; (c) sin vacío, procesos de bajo costo de capital y (d) uso eficiente de material [49]

CAPITULO 2

2. TECNICAS EXPERIMENTALES Y DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

2.1 Introducción

El depósito de películas puede realizarse en sustratos metálicos y en sustratos de vidrio con una película de algún material conductor como Mo ó InO:Sn, mediante procesos físicos ó químicos. En los procesos físicos generalmente el depósito de películas se hace en alto vacío y hay una gran cantidad de variantes, por ejemplo la evaporación térmica y el Espurreo (Sputtering). En los procesos químicos pueden utilizarse soluciones acuosas y no acuosas. Los métodos de depósito químico se dividen en reacciones químicas y reacciones electroquímicas [50]. A continuación se describe cada una de las técnicas de depósito utilizadas en este trabajo y especificación de las condiciones experimentales de depósito de los materiales obtenidos. Para la preparación de las películas de CuInSe₂ se utilizó la técnica de depósito electroquímico y para la modificación y/o ajuste de la composición química se utilizaron las técnicas de transporte de vapor químico por gas (CVTG, por sus siglas en inglés) y evaporación térmica en vacío (PVD, por sus siglas en inglés). Para la preparación de los materiales complementarios sulfuro de cadmio (CdS) y óxido de indio impurificado con estaño (ITO) se utilizaron las técnicas de depósito químico o inmersión química, evaporación térmica en vacío y Sputtering. Además, se describen las diferentes técnicas de caracterización de materiales utilizadas en el análisis de los materiales aquí preparados.

2.2 Depósito electroquímico

El electrodeposito está definido como el depósito de un recubrimiento sobre un electrodo mediante el proceso llamado electrólisis, que es el cambio químico inducido por el paso de corriente a través de un electrolito. Un electrodo es un conductor a través del cual la corriente sale o entra a una celda electrolítica, en la cual hay un cambio de conducción por electrones a conducción por iones o viceversa. Cuando la corriente entra o sale de un

electrodo, y cambia la manera de conducción del metal al electrolito o viceversa, hay un cambio químico en el electrodo. El electrodo donde ocurre la reducción es el cátodo; y aquel donde ocurre la reacción de oxidación es el ánodo. En una celda electrolítica, el cátodo es el electrodo negativo y el ánodo es el electrodo positivo.

La primera aplicación del principio de electrólisis para el depósito de películas metálicas es tema de controversia[51] pero probablemente se llevó a cabo en 1838. De acuerdo a las leyes de la electrólisis, el peso del material depositado es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por el electrodo, 1 gramo equivalente del material que está siendo depositado por 96,490 C. Los iones metálicos en el electrolito migran hacia el cátodo bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado el cual puede ser muy alto ($\sim 10^7$ V/cm) entre la superficie del cátodo y los iones de la doble capa. De acuerdo a estudios exhaustivos que llevaron a cabo Bockris y colaboradores [52], el catión cruza la doble capa, pierde parte de su agua de hidratación y entonces es adsorbido sobre la superficie metálica como un adión. El adión (similar al adatomo en depósito de vapor) se difunde sobre la superficie, pierde el resto de su agua de hidratación y finalmente es incorporado a la red del metal. El dispositivo experimental requiere de un electrolito apropiado a través del cual la corriente pasa entre los dos electrodos. La razón de depósito es proporcional al tiempo de la electrólisis y a la densidad de corriente y puede variar en un amplio intervalo desde 1 Å a varias micras por segundo. La razón puede ser influenciada fuertemente por la geometría del cátodo, la temperatura, la agitación del electrolito, etc., además de los siguientes parámetros:

- 1) **pH**; que controla principalmente la conductividad del electrolito. La concentración de iones de hidrógeno puede ser vital para obtener resultados satisfactorios. Si el valor del pH es demasiado bajo se podrá formar una mayor cantidad de hidrógeno sobre la superficie, pero si es demasiado alto puede inducirse la formación de óxidos del mismo material formado en la película.
- 2) **Potencial**. El potencióstato es un instrumento que puede controlar el potencial ó voltaje que pasa a través del electrodo de trabajo y el contraelectrodo ajustando el voltaje para mantener la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia de acuerdo con el programa suministrado por un generador de funciones. Este

instrumento se utiliza únicamente cuando se está trabajando con un sistema de tres electrodos.

- 3) **Densidad de corriente.** Definida como la corriente total dividida por el área del electrodo, es una de las variables principales que determina la naturaleza del depósito, particularmente la microestructura, eficiencia y razón de depósito. Hay un intervalo de densidades de corriente en el cual los depósitos son satisfactorios. Si éste es demasiado alto, el límite de densidad de corriente puede excederse y si éste es demasiado bajo, la razón de depósito es muy baja, y en algunos casos no hay depósito. El intervalo óptimo de densidades de corriente puede determinarse experimentalmente para cada proceso de depósito individual, de tal forma que se satisfagan necesidades muy particulares.
- 4) **Temperatura.** La temperatura del baño controla la razón de difusión de los iones, las corrientes por convección en el baño, la naturaleza y estabilidad de cualquier complejo y la descomposición de los aditivos.
- 5) **Agitación.** Las corrientes por convección en el baño se generan mediante agitación proporcionada externamente para reducir la posibilidad de una concentración elevada con sobrevoltaje.
- 6) **Composición del baño.** La composición del baño juega un papel muy importante en el proceso de depósito. Usualmente uno de los principales constituyentes del baño de depósito es el electrolito, el cual esencialmente sirve para proveer los iones en alguna de sus formas simples o en alguna de sus formas complejas. Dependiendo de si el proceso es catódico o anódico, la naturaleza de los aniones o cationes puede influenciar fuertemente la estructura de la película depositada, particularmente si los iones son adsorbidos preferentemente en la interfaz electrodo/electrolito. La composición inicial y los cambios en ésta son muy importantes ya que puede cambiar en función del tiempo. Algunas veces es necesario reemplazar continuamente los componentes agotados durante el depósito. Además, la razón de depósito puede ser influenciada por la geometría del cátodo, la temperatura y la agitación del electrolito. La estructura del depósito depende sensiblemente de la velocidad del depósito y de las características del electrolito (tales como los valores del pH) y puede variar desde una estructura altamente desordenada hasta un monocristal.

La preparación de películas delgadas semiconductoras por la técnica de electrodeposición tiene algunas ventajas por encima de las otras técnicas de depósito físicas y químicas: esta es una técnica sencilla y económica, y pueden prepararse semiconductores con poco y sin desperdicio de material. Debido a la purificación, que frecuentemente es un resultado del electrodeposición, no se requiere partir de materiales muy puros, como sería el caso de otros métodos.

Las propiedades de los semiconductores como conductividad tipo n o p, variación del ancho de bandas, control de la estequiometría, impurificación, etc., pueden controlarse con una precisión razonable al igual que parámetros como densidad de corriente y tiempo de depósito.

El electrodeposición ofrece las siguientes características para la preparación de las películas delgadas semiconductoras:

- Es un proceso isotérmico, principalmente controlado por parámetros eléctricos tales como el potencial del electrodo y la densidad de corriente, los cuales pueden ajustarse fácilmente para controlar el espesor de la película, morfología, composición, etc.
- Usualmente tiene bajas temperaturas de operación.
- Es particularmente apropiado para la fabricación de celdas solares de heterounión, ya que puede depositarse una película tipo n sobre un sustrato con una película tipo p, simplemente cambiando el electrolito.

La investigación del comportamiento electroquímico de un sistema consiste en mantener ciertas variables de la celda electroquímica constantes y observar como las otras variables (usualmente corriente, potencial y concentración) varían con los cambios en las variables controladas. Los parámetros y variables importantes que deben considerarse en una celda electroquímica se muestran en la figura 2.1. Muchas de las variables (área del electrodo, transferencia de masa, geometría del electrodo) no afectan el potencial. El objetivo de un experimento electroquímico es obtener información (termodinámica, cinética, analítica, etc.) acerca del sistema químico desde la observación de la excitación y respuesta de las funciones y del conocimiento de los modelos apropiados para el sistema.

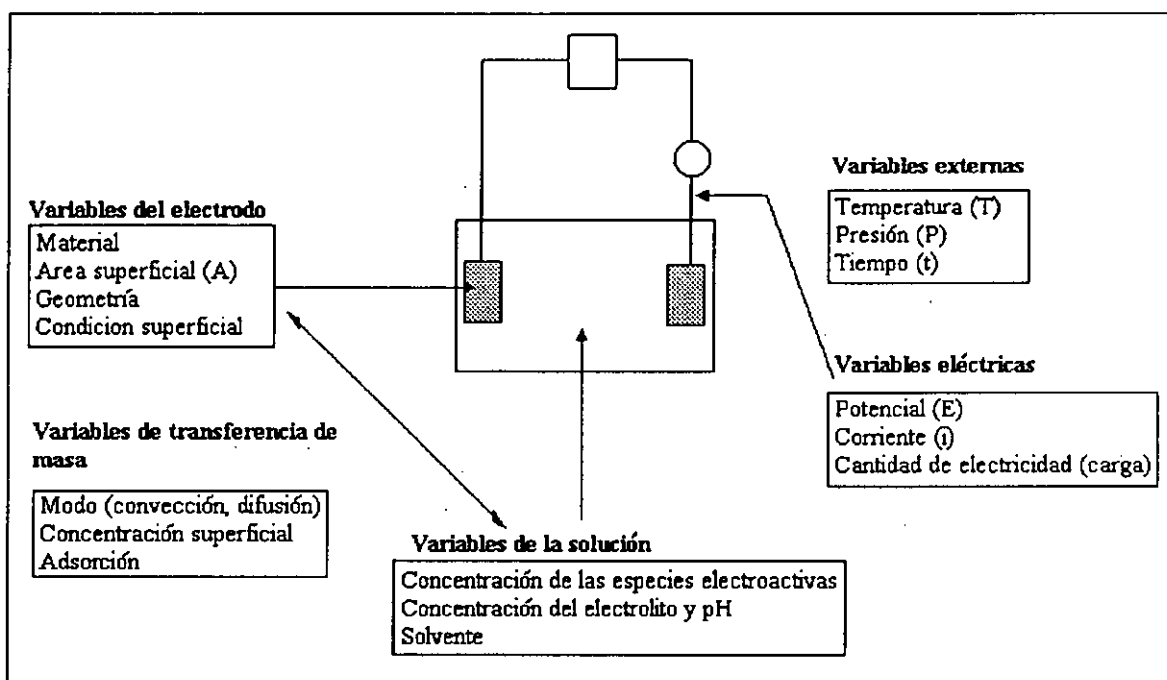


Figura 2.1. Variables involucradas en una reacción del electrodo

2.2.1 Condiciones experimentales para el depósito de películas de CuInSe_2

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó el modo potencioestático, sistema que utiliza tres electrodos. Como electrodo de trabajo se utilizaron substratos de vidrio con una película de Mo de $1\mu\text{m}$ de espesor (suministrados por el NREL) y substratos de vidrio con una película conductora transparente óxido de indio impurificado con estaño (ITO por sus siglas en inglés), suministrado por la Universidad de Texas en El Paso (UTEP por sus siglas en inglés). Como contraelectrodo se utilizó una malla de platino y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado (SCE por sus siglas en inglés) como se ilustra en la figura 2.2. Antes de realizar el depósito de las películas a partir del compuesto Cu-In-Se, los substratos de Mo se desengrasaron con metanol y después se secaron con argón. Terminado el proceso de depósito de las películas de Cu-In-Se, éstas se enjuagaron con agua destilada y se secaron con argón y/o aire caliente.

Para la preparación de las películas de CuInSe_2 se utilizó un baño químico que contiene CuCl_2 0.004M, InCl_3 0.0083M y H_2SeO_3 0.0083M. El pH del baño químico, debe ajustarse hasta un valor de ~ 1.5 , lo cual se logra agregando unas cuantas gotas de HCl concentrado.

Inmediatamente después puede llevarse a cabo el depósito de las películas. Las condiciones de depósito que se utilizaron son las siguientes : voltaje aplicado: -500mV (ó -450mV)/SCE en su caso, tiempo de depósito: 50 min. y temperatura de depósito: temperatura ambiente $\sim 24^\circ\text{C}$.

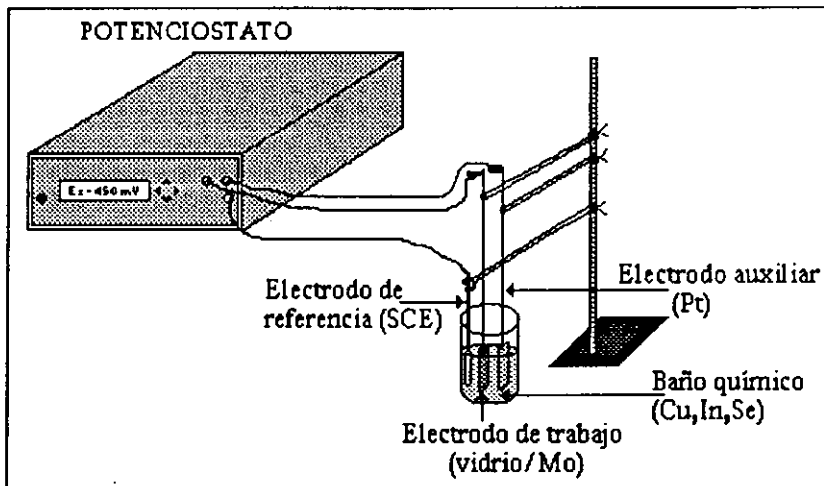


Figura 2.2 Configuración del sistema de depósito electroquímico para un sistema de tres electrodos.

2.2.2 Condiciones experimentales para el depósito de películas de CIGS

A partir del baño utilizado para realizar los depósitos de las películas de CIS por electrodeposición y de acuerdo a estudios previos reportados por otros investigadores [53-55] donde se muestra que la película de CIS puede mejorarse en sus propiedades electro-ópticas si se sustituye algo de In por Ga. Por esta razón, se decidió agregar GaCl_3 al baño químico para investigar si era posible obtener depósitos de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ por electrodeposición. Para lo cual se preparó un baño químico que contiene CuCl_2 a 0.00375M , InCl_3 a 0.0078M , H_2SeO_3 a 0.0078M y GaCl_3 en este caso el valor del pH no se modificó, es decir, se dejó tal y como se preparó el baño, midiéndose un $\text{pH} = 2.11$. Las condiciones de depósito fueron las siguientes : voltaje aplicado: $-600\text{mV}/\text{SCE}$, tiempo de depósito: 50 min. y temperatura de depósito: temperatura ambiente $\sim 24^\circ\text{C}$. Los depósitos se realizaron sobre sustratos de vidrio con una película de Mo de $1\mu\text{m}$ de espesor similares a los utilizados para el depósito de películas de CIS y sustratos de vidrio con una película conductora transparente de ITO. La limpieza de los sustratos se realizó de la misma manera que para el caso anterior.

2.3 El Transporte de Vapor Químico mediante un Gas (CVTG)

Es un proceso empleado para la elaboración de películas delgadas semiconductoras que se realiza en presencia de un gas portador, esta técnica de crecimiento de películas fue desarrollada en el CIE-UNAM[56]. Esta técnica puede clasificarse en 1) **condensación CVTG (CCVTG)** que se relaciona con el transporte de vapor químico, donde el vapor químico se transporta mediante un gas inerte permitiendo la condensación sobre un sustrato más frío y 2) **Reacción CVTG (RCVTG)** es similar al depósito de vapor químico en el sentido de que se genera una reacción química entre el vapor químico transportado y la película depositada previamente sobre el sustrato de tal forma que permite la formación de la película semiconductora. Este proceso se lleva a cabo cuando se somete a un material (llamado material fuente), en forma de pasta, polvo o capa, a una temperatura mayor que su punto de sublimación, una vez que se transformó en vapor se le transporta con la ayuda de un gas a una zona de menor temperatura para que se lleve a cabo el proceso de condensación, dando como resultado la formación de la película semiconductora.

Para realizar este proceso es necesario seguir los siguientes pasos:

- (1) Preparación del material que será usado como fuente.
- (2) Calentamiento del material fuente mediante un horno a una temperatura del orden del punto de sublimación del compuesto.
- (3) Transporte del vapor del compuesto utilizando un gas que puede ser inerte, oxidante o reductor dependiendo del material a depositar.
- (4) Condensación del material sublimado en una zona con temperatura controlada ó proceso de reacción entre el material sublimado y la película depositada sobre el sustrato.

En esta última etapa el material en forma de vapor reacciona dando lugar a la formación de una película sólida en alguna superficie. Dependiendo de la naturaleza de los materiales pueden ocurrir varias reacciones químicas, como son, por ejemplo, la reducción, oxidación, hidrólisis, reacciones sintéticas, transporte químico y reacciones combinadas. Al realizarse la condensación del material ocurren varios eventos entre los cuales se pueden mencionar la formación de puntos de nucleación, la difusión de material en la superficie, la adsorción de reactantes en la superficie, etc. Además, como el proceso involucra el transporte de un fluido

gaseoso, es importante mencionar que hay varios parámetros que afectan la naturaleza del flujo de gas o vapor en el reactor, entre estos parámetros se pueden mencionar: la velocidad del flujo, temperatura y distribución de temperaturas en el reactor, la presión de trabajo y geometría del sistema entre otras.

Diseño del reactor. El diseño del sistema puede ser de manera similar que para un depósito por vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés). Para este caso se utilizó un reactor de paredes calientes en el cual se considera una geometría cilíndrica, y como la velocidad de flujo es baja puede asumirse que el flujo dentro del reactor es laminar.

2.3.1 Condiciones experimentales para la selenización de las películas de CIS por CVTG

El proceso de selenización de películas precursoras de CIS preparadas mediante electrodeposición se realizó por dos razones: la primera para que se lleve a cabo un ajuste en la composición química de las películas de CIS, la segunda para inducir el proceso de recristalización del compuesto, mejorando así sus propiedades estructurales, morfológicas, de composición química, etc.

De esta forma, las películas de CIS fueron sometidas a un tratamiento térmico post-deposición a altas temperaturas en atmósfera de selenio utilizando el sistema CVTG en el modo RCVTG (ver figura 2.3). En dicho modo se lleva a cabo la reacción química de la película precursora y el vapor de selenio transportado por el gas inerte. Este sistema de operación consiste de un reactor tubular de cuarzo que facilita el control de la temperatura a lo largo del tubo. El tubo tiene 60 cm de longitud y 5.4 cm de diámetro, el cual se calienta externamente mediante un horno tubular. El mecanismo de control de gas está situado en el puerto de entrada y el sistema de bombeo está conectado al puerto de salida. Se genera un gradiente de temperatura a lo largo del tubo, registrándose la temperatura máxima en el centro del tubo y la mínima en sus extremos. La temperatura en los extremos está influenciada por el mecanismo de enfriamiento del aire que se colocan previamente. Para llevar a cabo el proceso de selenización primero se pesan 50 mg de Se en polvo y se coloca en un crisol pequeño. La fuente, en este caso el crisol con el polvo de selenio, se coloca en el puerto de entrada del gas (argón). Después la película de CIS se coloca en el centro del tubo, que es la región que alcanzará la temperatura más alta, cuyo valor debe ser seleccionado previamente. Antes de iniciar el proceso de selenizado, el sistema es evacuado a una presión de 0.1 Pa, después se hace circular argón por un tiempo de

5 minutos antes de activar el interruptor de la temperatura, a una presión de 40 Pa. Es en este momento cuando se selecciona el valor de la temperatura a la que se desea llevar a cabo el proceso de selenización, que en este caso fue de 500 °C. Después de transcurrido este tiempo se activa dicho interruptor. Durante todo el proceso de selenización se mantiene una presión constante de 40 Pa a una razón de flujo constante de 100 cm³. La sublimación del Se ocurre alrededor de los 200°C, temperatura alcanzada en dicha zona cuando se ha alcanzado la temperatura máxima en la región central del sistema. En este momento comienza a llevarse a cabo el proceso de selenización de las películas precursoras, mismo que termina después de 30 minutos, dando así inicio al proceso de enfriamiento del sistema.

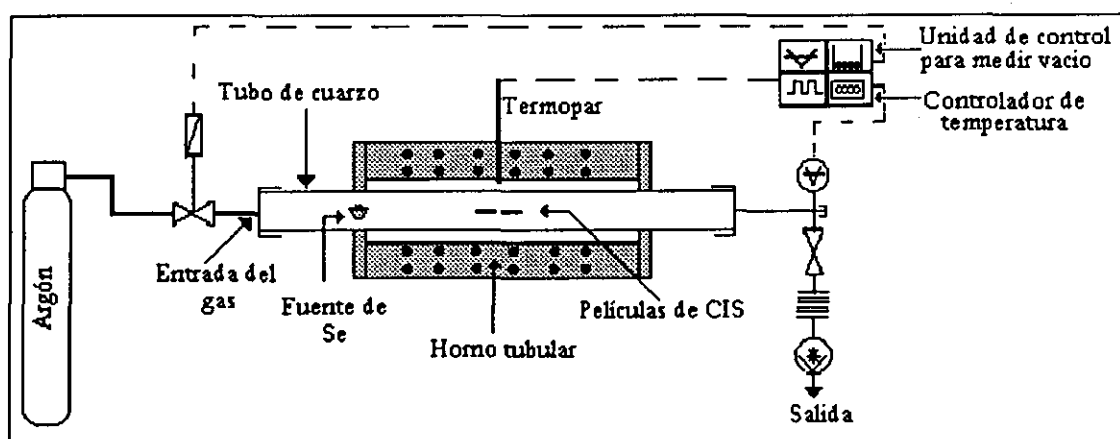


Figura 2.3 Configuración del sistema de depósito de vapor químico mediante un gas (CVTG) utilizado para selenización de las películas de CIS.

2.4 Evaporación térmica en vacío (PVD)

Los materiales sólidos vaporizan cuando se calientan a temperaturas lo suficientemente altas. La condensación del vapor sobre un substrato más frío produce una película delgada. Debido a las colisiones con el gas, una fracción de los átomos de vapor proporcional a $e^{-d/l}$ serán dispersados aleatoriamente en una distancia d durante su transferencia a través del gas. Donde l es el camino libre medio de los átomos de gas el cual para moléculas de aire a 25°C y a presiones de 10^{-4} y 10^{-6} Torr (1 Torr = 133.32267 Pa), respectivamente, es cerca de 45 y 4500 cm. De este modo, para distancias de fuente-substrato de 10-50 cm en un evaporador de vacío, es necesario usar presiones menores a 1.333×10^{-5} Pa para asegurar un camino en línea

recta para la mayoría de los átomos emitidos. La velocidad de depósito de vapor sobre un sustrato depende de la geometría de la fuente, su posición relativa al sustrato y del coeficiente de condensación.

La evaporación térmica puede llevarse a cabo mediante varios métodos físicos. A continuación se describe el método aquí utilizado:

Calentamiento resistivo. Este método consiste en colocar el material en un filamento ó recipiente (bote) y calentarlo eléctricamente con una resistencia, el bote generalmente está hecho de Mo, W, Ta ó Nb. El tipo de material utilizado como soporte depende de la temperatura de evaporación, resistencia y reacción química con el material fuente. Si un material tiene una presión de vapor lo suficientemente alta antes de que este se funda, éste se sublimará, y el vapor condensado forma una película.

2.4.1 Condiciones experimentales para la modificación de películas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ usando PVD a partir de precursores de CIS electrodepositados

Se realizaron algunos depósitos de películas de Cu-In-Se, las cuales se enviaron al NREL donde fueron sometidas a un proceso de enriquecimiento, mediante la técnica de PVD como se ilustra en la figura 2.4. En este proceso de enriquecimiento, se agregó In, Ga y Se a la película, hasta formar la composición final $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. El procedimiento se realizó en el sistema de PVD de la siguiente forma: se depositó una película delgada de 3980 Å de In y una de 2140 Å de Ga. La selenización se efectuó por exposición al vapor de selenio durante el proceso de enfriamiento.

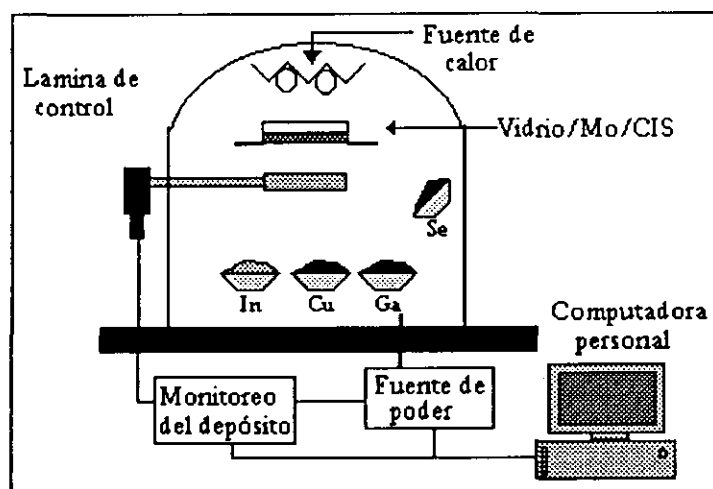


Figura 2.4 Sistema de evaporación térmica en vacío (PVD) la cual utiliza cuatro fuentes: In, Cu, Ga y Se).

2.5 Depósito químico ó Inmersión Química

La técnica para la obtención de películas delgadas por medio de un proceso de depósito en baño químico, es básicamente una modificación del proceso de precipitación química. Dicha técnica consiste en la inmersión de un sustrato de vidrio, vidrio conductor o plástico dentro de una solución diluida que contiene una sal ligeramente soluble, como la fuente de iones metálicos; otra de iones calcogenuros y compuestos acomplejantes, que proporcionan los iones del metal. De esta forma, el producto formado de la reacción química que se deposita sobre el sustrato mencionado, en forma de película delgada [43], es un calcogenuro de metal en forma de precipitado; y un subproducto, que desciende al fondo del recipiente. Se conocen como calcogenuros de metales a los compuestos binarios que resultan de la reacción de un metal (especialmente de transición), con un elemento del grupo VIA de la tabla periódica.

Durante el proceso de depósito de la película, la velocidad del depósito como el espesor dependen de la concentración de los reactivos, del agente acomplejante, de la temperatura del baño y medio ambiente y del material del sustrato.

El proceso de formación de la película consta de tres fases, las cuales han sido reportadas por Chopra [45,51]. Empieza con la fase de nucleación que consiste en la formación de centros de nucleación, que se dispersan sobre la superficie del sustrato. Enseguida se presenta la fase de crecimiento, en la cual se incrementa continuamente el

espesor de la película y finalmente culmina con la fase terminal, en la que debido al agotamiento de los iones constituyentes del baño químico, el espesor de la película ya no aumenta de tal modo que el espesor obtenido se llama espesor terminal.

La cinética de crecimiento de la película depende de la concentración de los iones, de la movilidad iónica dentro de la solución, del número de centros de nucleación, etc. La cinética de crecimiento de la película delgada de calcogenuros metálicos se ve afectada también por los siguientes parámetros de depósito:

- a) **Naturaleza de la sal;** la naturaleza de crecimiento depende de las sales empleadas para el suministro de iones metálicos y calcogenuros. Un incremento en la concentración inicial del ion calcogenuro aumenta la velocidad de depósito y el espesor terminal.
- b) **Agente acomplejante;** conforme se incrementa la concentración de iones complejos, la concentración de los iones metálicos disminuye. De esta manera, se propicia la obtención de mayores espesores, pues las velocidades de reacción y precipitación se reducen.
- c) **pH de la solución;** al aumentar el pH de la solución, disminuye la velocidad de depósito, y consecuentemente aumenta ó disminuye el espesor.
- d) **Substrato,** cuando la red y los parámetros de red del material depositados se asemejan a los del sustrato, se facilita el proceso de nucleación, puesto que la energía libre de nucleación es pequeña.
- e) **Temperatura del baño,** la disociación de los compuestos portadores del ion metálico y calcogenuro se incrementa con el aumento de la temperatura del baño, dependiendo del grado de sobresaturación.
- f) **Impurezas de la solución;** las impurezas en los reactivos iniciales pueden incorporarse a las películas solamente si estas impurezas son capaces de formar calcogenuros de metales, bajo las mismas condiciones de depósito, y su correspondiente producto iónico es mayor al producto de solubilidad.
- g) **Tiempo de depósito;** a medida que la duración del tiempo de depósito aumenta, el espesor y la conductividad del material aumenta, por cuyo efecto la transmitancia en el visible e infrarrojo disminuye y la reflectancia aumenta.

Entre las ventajas que esta técnica ofrece se mencionan: la relativa facilidad de obtención, tanto técnica como económicamente, la posible aplicación en áreas grandes y la disponibilidad de los materiales.

2.5.1 Condiciones experimentales del depósito químico de películas de CdS

Para el depósito de las películas de CdS por inmersión química se utilizaron tres baños de diferente composición.

Caso 1. Las películas de CdS se depositaron sobre sustratos de vidrio (porta objetos). Antes de realizar los depósitos, los sustratos se lavaron con una solución jabonosa, se enjuagaron bajo el chorro del agua y después se enjuagaron con abundante agua destilada, finalmente se secaron con una secadora de aire caliente. Las condiciones a las cuales se llevó a cabo el depósito de las películas de CdS por depósito químico son las siguientes: composición del baño: CdCl_2 a 0.5M, hidróxido de amonio a 14.4M, tiourea a 1M, TEA (Trietanolamina) a 3.75M, temperatura de depósito: 60°C y tiempo de depósito: 90 min. El baño químico se preparó de acuerdo al siguiente orden: CdCl_2 , TEA, amonía, tiourea y agua, si la preparación del baño se hacía cambiando este orden, se observó la precipitación de algún compuesto antes de llevarse a cabo el depósito de las películas.

Caso 2. Composición del baño: acetato de cadmio a 0.1M, acetato de amonio a 1M, hidróxido de amonio a 15 M y tiourea a 0.1M, temperatura de depósito: 90°C , el pH de la solución se mantuvo a 9.4 durante el proceso de depósito y el tiempo de depósito: 20 min. Con este procedimiento pueden obtenerse películas de CdS con un espesor aproximado de 120 nm[57].

Caso 3. Las condiciones de depósito fueron las mismas que para el caso anterior, cambiando únicamente la composición del baño químico, el cual se preparó utilizando acetato de cadmio a 1×10^{-3} M, acetato de amonio a 2×10^{-2} M, hidróxido de amonio a 0.4M y tiourea a 5×10^{-3} M. Con estos procedimientos pueden obtenerse películas con una cantidad reducida de huecos e irregularidades, granos grandes, conductivas, reproducibles y con una buena respuesta espectral [58].

Al inicio del depósito, la solución se observa de un color verde palo, después cambia a amarillo claro y finalmente a naranja brillante. Es posible que al final del depósito se observen algunos polvos del material precipitado en el vaso y sobre las mismas películas de CdS sobre el sustrato. Pero este polvo puede ser limpiado con facilidad si se enjuagan y se colocan los sustratos en un vaso con agua destilada y en ultrasonido durante un tiempo de 5 min. Después de este tiempo se observa una película uniforme y de un color amarillo brillante.

En la figura 2.5 se muestra un diagrama esquemático del sistema y de la forma de llevarse a cabo el depósito.

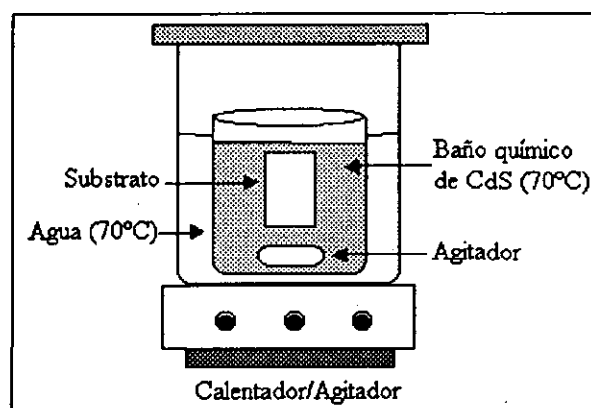


Figura 2.5 Diagrama del sistema de depósito por inmersión química.

2.6 Condiciones experimentales para el depósito de CdS por evaporación térmica

Una película de CdS de $0.8\mu\text{m}$ de espesor fue depositada sobre sustratos de vidrio/ITO y directamente sobre estructuras del tipo vidrio/Mo/CIS mediante el sistema de evaporación térmica a una velocidad de depósito $15\text{-}20 \text{ \AA s}^{-1}$ en un vacío de $7.999 \times 10^{-3} \text{ Pa}$. En la figura 2.6 se muestra un diagrama esquemático del sistema de depósito. La alta corriente (200 A) fluyendo a través del bote provoca que éste se caliente y alcance altas temperaturas. La alta temperatura subsecuentemente provoca que el CdS se evapore y se deposite sobre el sustrato. Se utiliza un monitor de espesores para controlar la razón a la cual el material se está depositando. Para incrementar el camino libre medio se utiliza un medio ambiente de alto vacío. Para mejorar la unión entre el CdS/CIS y para aumentar el tamaño de grano las muestras se hornearon después del depósito de la capa de CdS. El tratamiento térmico se lleva a cabo para provocar la recristalización en la película de CdS.

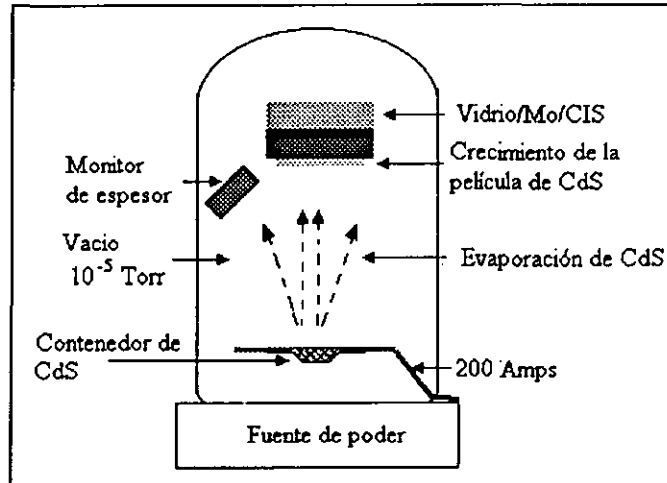


Figura 2.6. Diagrama del proceso de depósito de CdS por evaporación térmica.

2.7 Condiciones experimentales para el depósito de CdS por CVTG

El depósito de películas de CdS también se llevó a cabo utilizando el transporte de vapor químico por gas (CVTG). Para ello se utilizaron dos diferentes tipos de precursores, polvo de CdS de alta pureza y polvo de CdS precipitado químicamente [59].

En el depósito químico se lleva cabo el depósito de CdS sobre los sustratos y al mismo tiempo se deposita en las paredes y fondo del vaso. Después que se ha llevado a cabo el depósito de las películas de CdS, el material precipitado es filtrado y puesto a secar en una estufa. Posteriormente, este polvo es utilizado como fuente en el sistema CVTG para realizar depósitos de películas de CdS (ver figura 2.7). Las condiciones de depósito de ambos tipos de polvos son los siguientes :

1) CdS de alta pureza

Material fuente: CdS alta pureza 50 mg, CdCl₂ 10 mg, temperatura de control: 600°C, temperatura de depósito: 300°C, gas portador: argón, tiempo de depósito: 30 min. y presión de trabajo: 40 Pa.

2) CdS precipitado químicamente

Material fuente: CdS precipitado químicamente 50 mg, temperatura de control: 600°C, temperatura de depósito: 300°C, gas portador: argón, tiempo de depósito: 30 min. y presión de trabajo: 40 Pa.

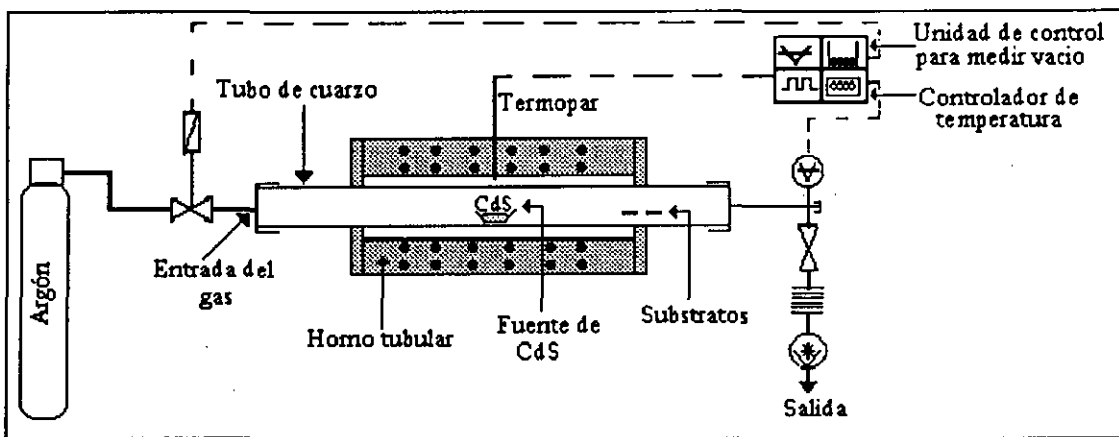


Figura 2.7 Configuración del sistema de depósito de vapor químico mediante un gas (CVTG) utilizado para depositar las películas de CdS.

2.8 Espurreo (Sputtering)

La expulsión de átomos desde la superficie de un material (target ó blanco) mediante bombardeo con partículas energéticas se le llama espurreo mejor conocido como sputtering. Los átomos expulsados pueden condensarse sobre un substrato y formar una película delgada. En el modo espurreo en radio frecuencia (R.F. Sputtering), el proceso es inducido por plasma. Se utiliza un campo magnético para confinar el plasma, la energía del ion, la densidad del plasma, la velocidad de depósito y la adhesión de la película.

2.8.1 Condiciones experimentales para el depósito de InO:Sn (ITO)

Las películas de óxidos conductores transparentes (ITO en este caso), se depositaron a una temperatura del sustrato de 300°C mediante la técnica de espurreo de radio frecuencia (r.f. magnetron Sputtering) durante 1 hora (ver figura 2.8), para lo cual se utilizaron blancos o material fuente de ITO. La composición del material fuente fue 90% de In_2O_3 y 10% de SnO_2 . Se utilizó argón dentro de la cámara para formar el plasma. Entonces, aplicando un alto voltaje mediante el r.f. magnetrón se suministró el plasma a altas energías que a su vez bombardeó el material fuente de ITO. De esta manera, átomos ó moléculas fueron removidas del material fuente y depositadas sobre el sustrato. Después de realizado el depósito las películas de ITO se hornearon en aire a 300°C durante 4 horas para obtener valores de baja resistividad [60].

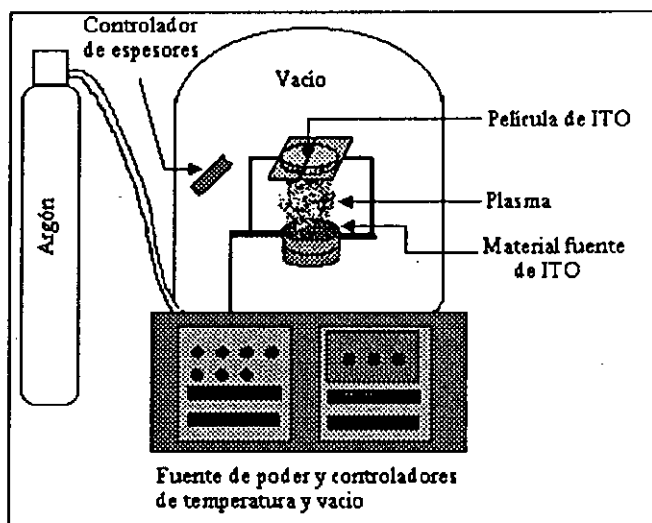


Figura 2.8 Configuración del sistema de depósito R.F. magnetron Sputtering

2.9 Caracterización de las películas delgadas de Cu-In-Se

El estudio y caracterización de los mecanismos de formación y crecimiento de las películas de CIS se realizó en dos partes: primero se establecieron las mejores condiciones de depósito mediante la optimización de los parámetros de depósito, su evaluación se realizó mediante análisis de composición química. Después, utilizando las mejores condiciones de depósito de las películas de CIS, se realizó la caracterización electroquímica del sistema Cu, In y Se utilizando voltamperometrías de barrido de potencial cíclico y lineal y posteriormente se hicieron análisis de difracción de rayos X del material obtenido.

Además, es importante conocer el perfil de crecimiento de estas películas y su evolución durante todo el proceso de depósito. En este trabajo, se plantearon dos estrategias a seguir (a) en la primera de ellas se decidió analizar el depósito del material (CIS) en función del tiempo de depósito. Es decir, se decidió investigar las características intrínsecas del material como son composición química, composición morfológica y estructural para algunas muestras representativas de CIS y como se está llevando a cabo su evolución en función del tiempo de depósito. Para ello se prepararon muestras a diferente tiempo de depósito, las cuales fueron analizadas por plasma inductivamente acoplado (ICP por sus siglas en inglés), microprueba electrónica (EMPA por sus siglas en inglés), EDAX, Fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X a ángulo rasante (GIXRD por sus siglas en inglés), difracción de rayos X (XRD) y por el microscopio de barrido electrónico (SEM por sus siglas en inglés), más adelante se da una breve descripción de estas técnicas de caracterización de materiales. (b) La segunda estrategia consistió en realizarle a una muestra completamente terminada, es decir, crecida por un tiempo de 50 min. (tiempo suficiente para crecer una película de 2 – 3 μm) un análisis del perfil de profundidad mediante la técnica de espectroscopía de electrones Auger (AES por sus siglas en inglés), después se realizó una comparación de ambos resultados.

Por otro lado, también se realizará la caracterización de las propiedades físicas y químicas del CdS, ITO, etc., materiales que serán utilizados para completar la elaboración de la celda solar del tipo vidrio/Mo/CIS/CdS/ZnO/MgF₂/NiAl. Se analizarán los parámetros fotovoltaicos de una celda solar como son el V_{oc} , I_{sc} , FF y η .

2.9.1 Caracterización Física y Química

Es muy importante saber que tipo de análisis debe realizarse a los materiales obtenidos y el por qué de dicho análisis. En la figura 2.9 se muestra un esquema de las diferentes técnicas de caracterización existentes para el análisis de materiales sólidos. Como puede observarse están divididas en tres principales grupos que sirven para analizar propiedades como composición química, propiedades estructurales y propiedades morfológico - superficiales. Por otro lado, aunque en este esquema no se consideran las propiedades eléctricas y electrónicas de los materiales no implica que éstas desarrollen un papel menos importante.

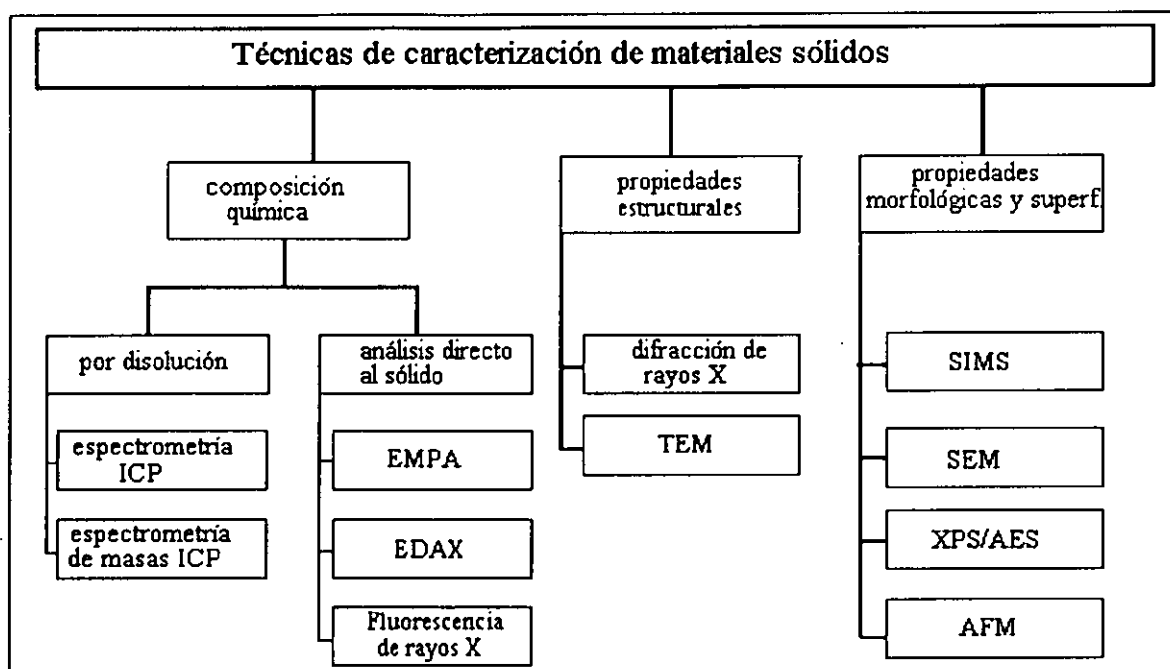


Figura 2.9 Técnicas de caracterización de materiales

2.9.2 Composición química

La composición química elemental de materiales, como se muestra en la figura 2.9 puede realizarse de dos formas por disolución y por análisis directo al sólido. En el primer caso la muestra de material se disuelve en una solución de H_2SO_4 0.5 M y es analizada utilizando la técnica de Plasma inductivamente acoplado (ICP por sus siglas en inglés).

Plasma inductivamente acoplado (ICP). Esta es una fuente de excitación que trabaja a temperaturas muy altas (7000-8000K) y que disuelve, vaporiza, excita y ioniza los átomos eficientemente. Las emisiones así generadas, proporcionan un espectro característico del material analizado, dicho patrón es identificado mediante la comparación de este con una base de datos reconocida internacionalmente (tarjetas JCPDS's).

La composición química por análisis directo al sólido se realiza mediante las técnicas de EMPA, EDAX, Fluorescencia de rayos X, etc. descritas en el siguiente párrafo.

Microprueba electrónica (EMPA). Esta es una técnica que permite realizar análisis de composición química elemental, ya que la superficie es analizada con un fino haz de electrones de alta energía que causa la excitación de electrones desde orbitales más bajos, creando huecos. Estos huecos son llenados con electrones desde orbitales más altos, liberando

energía en forma de rayos X. Debido a que la energía de orbitales está bien definida, los rayos X emitidos tienen precisamente energías bien definidas y longitudes de onda características de los elementos analizados. Un hueco puede ser llenado desde varios posibles orbitales, cada uno con una energía diferente. Esto resulta en familias de rayos X característicos del elemento – la familia K_{α} , la familia L_{α} , etc. Los rayos X entran a un detector y son analizados de acuerdo a la energía de los rayos mediante espectrometría de energías dispersas (EDAX) y espectroscopía (fluorescencia de rayos x). La cantidad de fluorescencia de rayos X depende fuertemente de la muestra y para realizar un análisis cuantitativo es necesario realizar una calibración con estándares similares a la matriz de la muestra.

Para este caso, el análisis de fluorescencia de rayos X para películas de CIS, se realizó con el equipo Omicron Kevex Instrument usando una radiación de Mo de 30 KeV.

2.9.3 Propiedades morfológicas y estructurales

En este tipo de análisis se emplea un haz de electrones como fuente para bombardear la superficie bajo investigación. A través de su interacción con la materia, el haz de electrones produce una gran variedad de señales, las cuales pueden utilizarse para producir imágenes y con la ayuda de otros accesorios analíticos adicionales, podrán ser utilizadas para estudiar la morfología, la cristalinidad y las propiedades estructurales de los materiales – mismas que posteriormente, podrán correlacionarse con las propiedades químicas, eléctricas, ópticas y luminiscentes de los materiales. Entre las técnicas utilizadas podemos mencionar las siguientes: SEM y XRD.

Microscopía electrónica de barrido (SEM). Por su versatilidad y el amplio intervalo de información que puede proporcionar, el microscopio de barrido electrónico es la herramienta preferida para iniciar un análisis microscópico. Con el SEM, un haz de electrones de alta energía barre la superficie de un material. El haz de electrones interactúa con el material, proporcionando una variedad de señales – electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, fotones, etc. – cada uno puede utilizarse para caracterizar el material con respecto a propiedades específicas. Las señales se usan para modular la brillantez sobre una pantalla, proporcionando así un mapa de alta resolución de las propiedades del material seleccionadas.

En este trabajo, las imágenes de la microestructura de las películas se obtuvieron mediante SEM, el cual utiliza una fuente de energía de 20 kV, un detector de electrones secundarios, una corriente de 500 pA y una distancia de trabajo entre la fuente y la muestra de 20 nm. Estas imágenes son útiles para estudiar la morfología superficial y/o la estimación del tamaño de granos. De igual manera, se obtuvieron imágenes para medir la composición química de las muestras utilizando un detector de electrones retrodispersados, las condiciones de operación del equipo son exactamente las mismas que para el caso anterior.

Difracción de rayos X (XRD). La difracción de rayos X es una técnica versátil y no destructiva utilizada para identificar las fases cristalinas presentes en materiales sólidos y polvos, además también se utiliza para analizar los parámetros estructurales tales como estructura cristalina, defectos de red, estructura de granos, estructura de fase y estructura de la interfaz [61].

Estructura cristalina: La determinación de los parámetros de red permiten la identificación de las fases presentes en la película. La intensidad relativa de los picos en un patrón de difracción también da información sobre la orientación preferencial. La ausencia de patrones bien definidos indican estructura amorfa o nanocristalina.

Defectos de red: La deformación de los materiales y los fenómenos de difusión en estado sólido están gobernados por defectos de red. Los cuales incluyen vacancias, dislocaciones y defectos planos tales como fronteras de grano, etc. En películas delgadas, los defectos de red pueden producirse de la incorporación de especies extrañas, en el caso del electrodeposición de los aditivos del electrolito. El análisis se realiza por microscopía de transmisión electrónica (TEM) pero desafortunadamente, la preparación de la muestra requiere de considerables esfuerzos y es relativamente delicada.

Estructura de granos: Las películas preparadas por electrodeposición son normalmente policristalinas. La estructura de granos describe el tamaño, la forma y arreglo de los cristales individuales. La técnica más común para investigar la estructura de los granos es la microscopía electrónica de barrido. En películas delgadas compactas el crecimiento de los granos frecuentemente es columnar. Dicha formación resulta del crecimiento preferencial en determinadas direcciones cristalinas lo cual se observa en la textura del patrón de difracción de rayos X. La estructura de granos puede ser columnar, dendrítica, fibrosa y nodular, a estas últimas se les suele llamar del tipo coliflor por su apariencia[61].

Estructura porosa: Los electrodepósitos son menos propensos a este tipo de perturbaciones pero pueden observarse defectos de crecimiento causados por adherencia de burbujas de gas.

Estructura de la interfaz: La estructura de la interfaz y la composición química determinan la adherencia de una película al sustrato. En un nivel atómico, la estructura de la interfaz está determinada por los mecanismos de crecimiento de la película.

Esta técnica utiliza un haz de rayos X monocromático para bombardear el espécimen desde varios ángulos. Los rayos X son difractados (de acuerdo a *la ley de Bragg*:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.1)$$

donde d es el espaciamiento entre los planos atómicos, λ es la longitud de onda del rayo X y θ es el ángulo de incidencia) desde planos sucesivos formados por la red cristalina del material. La distancia interplanar o valores d pueden calcularse para cada uno de los planos, utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{d^2_{(hkl)}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.2)$$

considerando $a = b \neq c$. La cual corresponde al tipo de estructura tetragonal de la calcopirita [62]. El plano atómico está definido por hkl y la intensidad del pico es una medida cualitativa de la textura; es decir, la intensidad aumenta con la fracción de cristalitos en la película los cuales tienen el plano atómico paralelo a la superficie. El ancho del pico, $\Delta(2\theta)$ (en radianes), a la mitad de su máxima intensidad es una medida del tamaño del grano de cristal. Esto es debido a que a una mayor cantidad de planos hacinados contribuye a una interferencia destructiva en planos que no cumplen la ley de Bragg dando como resultado un pico de Bragg más agudo, como lo describe la fórmula de Scherrer[63]

$$b = 0.9\lambda / \Delta(2\theta) \cos \theta \quad (2.3)$$

Cuando los granos son más grandes que el espesor de la película, h , entonces $b = h$; pero cuando estos son más pequeños, entonces el tamaño de grano puede ser estimado de la ecuación 2.3. Es importante mencionar que la estimación del tamaño de grano debe realizarse para espectros de difracción de rayos X de volumen y no para ángulo rasante.

GIXRD (Difracción de rayos X a ángulo rasante). Variando el ángulo de incidencia, emerge un patrón de difracción característico de la muestra. Dicho patrón es identificado mediante la comparación de éste con una base de datos reconocida internacionalmente. Por otro lado, para el análisis de las muestras de CIS se utilizó la opción del *ángulo rasante* (GIXRD), utilizando varios ángulos de incidencia y manteniendo dichos valores constantes durante el barrido. En la figura 2.10 se muestra en forma esquemática el dispositivo que se utilizó y la forma de realizar la medición.

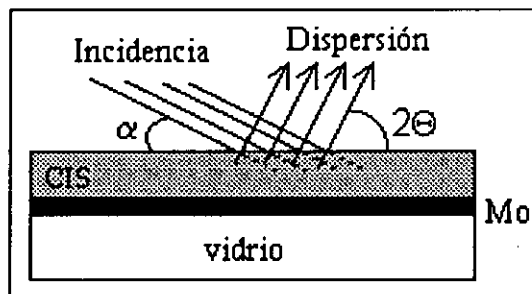


Figura 2.10 Representación del sistema y forma de realizar la medición a ángulo rasante (GIXRD).

La estructura cristalina de las películas fue analizada mediante difracción de rayos X (XRD) usando una radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54$) utilizando un difractómetro de rayos X; XDS 2000™ de Scintag Inc. USA y Rigaku cat. No. 2035G402.

2.9.4 Propiedades superficiales

Los análisis superficiales se utilizan para determinar la composición química, elemental y molecular de superficies de materiales e interfaces. Dependiendo de la técnica empleada, la superficie analizada puede ser la monocapa de átomos de la parte superior únicamente o esta puede extenderse varias micras por debajo de la monocapa de la parte

superior. Bombardeando un material con iones, electrones, rayos X o fotones en alto vacío, podemos obtener un mapeo de la composición elemental de los especímenes, estudio de impurezas y fronteras de grano, enlaces acumulados e información del estado químico, y llevar a cabo perfiles de profundidad para determinar distribuciones elementales y de impurificación. Entre las técnicas utilizadas para realizar este tipo de análisis podemos mencionar las siguientes: SIMS, XPS y AES. En la realización de este trabajo, sólo se realizaron estudios con la técnica de AES para determinar la composición elemental en las películas de CIS mediante un perfil de profundidad.

Espectroscopía de electrones Auger (AES). Con la técnica de AES, la superficie de la muestra se bombardea con un haz de electrones. Esto genera electrones Auger, los cuales son detectados y medidos. Los electrones Auger tienen energías cinéticas discretas que son característicos de la emisión de átomos, lo cual hace a la técnica de AES particularmente útil para identificar la composición elemental. Una característica muy particular de esta técnica es la habilidad de enfocar y deflejar el haz de electrones, permitiendo así al analista obtener una microscopía de barrido Auger, (SAM), la cual se usa para generar mapas de elementos específicos. Estos mapas pueden ser comparados con aquellos mapas morfológicos obtenidos a través de un análisis con el microscopio de barrido electrónico (SEM). Entre sus aplicaciones podemos mencionar las siguientes: análisis elemental superficial y perfil de profundidad (barrenando la superficie con iones de argón pueden llevarse a cabo análisis elementales a varias profundidades), esta técnica es especialmente útil para análisis de volumen y para explorar lo relativo a impurezas y difusión presentes en uniones y fronteras de grano.

2.9.5 Propiedades opto-electrónicas

La caracterización opto-electrónica desempeña un papel determinante en el análisis de materiales ya que ésta nos permite discernir si una película posee propiedades adecuadas para su empleo en la elaboración de celdas solares. Una de las características más importantes a considerar es su capacidad de absorción de luz solar, debido a que el intervalo de longitud de onda del espectro electromagnético en el cual, debe llevarse a cabo el proceso de absorción es en el intervalo del visible. Dicha información puede obtenerse a partir de mediciones de transmitancia, reflectancia y absorbancia utilizando un espectrofotómetro. Las mediciones de

transmitancia y la reflectancia se realizaron con un espectrofotómetro de UV-VIS-IR de la marca Shimadzu modelo UV en modo difuso y especular. El cual, hace un barrido del espectro electromagnético desde una longitud de onda de 3000 nm correspondiente al infrarrojo hasta una longitud de onda de 290 nm correspondiente al ultravioleta, pasando por la zona del visible. Utilizando para ello una lámpara de yodo para el infrarrojo, una lámpara de Tungsteno para el visible y una lámpara de Deuterio para el ultravioleta. Con la información obtenida sobre transmitancia y reflectancia y espesores de las películas es posible calcular la absorbancia y por ende propiedades tales como la brecha de energía (E_g) y coeficiente de absorción.

2.9.6 Propiedades eléctricas

La caracterización eléctrica trata sobre como un material ó dispositivo se comporta electrónicamente en presencia ó ausencia de Luz. Por lo tanto, se realizarán estudios para conocer el tipo de conductividad, la fotoconductividad y los transitorios de la fotocorriente utilizando mediciones de corriente – tiempo (I-t), corriente - voltaje (I-V), corriente – temperatura (I-T), etc. a partir del voltaje aplicado y de la geometría de los contactos metálicos. Las mediciones de fotoconductividad, para las películas de CdS, se hicieron bajo una radiación incidente de 640 W/m^2 , distribuidos espectralmente siguiendo una lámpara de tungsteno-halógeno. El transitorio de la fotocorriente es una parte muy importante ya que nos da información del mejoramiento, degradación o estabilidad de la fotoconductividad de la película bajo iluminación

2.9.7 Propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas

Voltamperometría cíclica. En la voltamperometría cíclica el potencial de un electrodo de trabajo estacionario y pequeño, es cambiado linealmente con el tiempo comenzando desde un potencial donde no ocurra reacción alguna sobre el electrodo y moviéndose hacia potenciales donde ocurra la reducción u. oxidación del material que está siendo estudiado. Después de atravesar la región de potencial especificada , la dirección del barrido lineal cambia en dirección inversa. Durante dicho barrido es posible detectar las reacciones de los productos formados. La escala de tiempo del experimento, controlada mediante la velocidad de barrido y la región de barrido de potencial puede variarse de acuerdo al usuario.

Características J-V de la interfaz. La caracterización fotoelectroquímica de la interfaz semiconductor/electrolito se realizó usando estudios de Mott-Schottky y características de densidad de corriente- voltaje (J-V) de la interfaz en la oscuridad y bajo iluminación.

Para realizar las mediciones, se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos como la que se muestra en la figura 2.11. Como electrodo de trabajo, se utilizó una película de CIS electrodepositada, la cual se sumergió en un electrolito de ácido sulfúrico (0.5M). Como contraelectrodo se utilizó una malla de platino y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo Estándar de Mercurio (MSE). Todos los voltajes se midieron con respecto al electrodo estándar de mercurio (MSE). Se cuidó que sólo la película estuviera en contacto con el electrolito. Lo anterior se logró colocando contactos de plata sobre el Mo y al mismo tiempo se contactó la plata con un alambre de Cu. Se colocaron los contactos y se dejó secar completamente la pasta de plata, posteriormente se le puso resina encima y se sellaron los bordes del substrato para evitar cualquier contacto con el Mo que pudiera producir algún corto circuito.

Antes de realizar las mediciones de J-V en la luz y en la oscuridad se limpió la superficie de las películas de CIS mediante mediciones de voltamperometría cíclica. Lo anterior se llevó a cabo para remover de la superficie toda clase de impurezas que pudieran afectar la respuesta en las mediciones. Es decir se activó la superficie. También es importante mencionar que para asegurarnos que la superficie de la película no se modifica después de realizar la caracterización electroquímica se realizó un estudio de difracción de rayos X a ángulo rasante antes y después de dicha medición.

Para estudiar las características J-V en la oscuridad se varió el voltaje y se midió la corriente que fluyó a través de la interfaz. Para estudiar las características J-V bajo iluminación se utilizó una lampara de Tungsteno de 1500 W. La intensidad de la luz sobre la superficie de la película fue de $1000\text{W}/\text{cm}^2$.

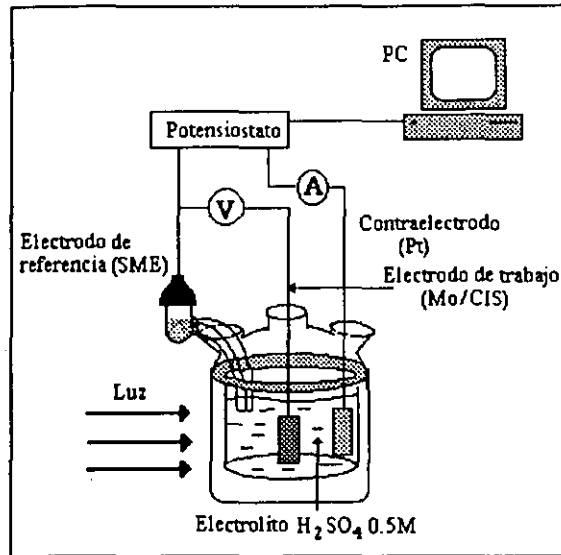


Figura 2.11 Representación del sistema utilizado para realizar las mediciones electroquímicas

Estudios de Mott-Schottky. Este estudio consiste esencialmente en medir la capacitancia como una función del voltaje aplicado. El arreglo experimental es como el que se muestra en la figura 2.12. Para realizar dicha medición se utilizó un programa de computadora automatizado, una computadora, un medidor LCR modelo 4274 A, y una celda electroquímica con dos electrodos, similar a la descrita anteriormente. Se utilizó la película de CIS como electrodo de trabajo y una malla de platino como contraelectrodo.

La variación de la carga espacial de la capacitancia C con el voltaje aplicado V , puede expresarse como

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V - V_{fb} - kT/e)}{\epsilon_s \epsilon_0 e N_A} \quad (2.4)$$

donde V_{fb} es el potencial de banda plana, ϵ_s es la constante dieléctrica relativa del semiconductor, ϵ_0 es la constante de permitividad del vacío, e es la carga del electrón y N_A es la densidad de portadores. Es evidente de la ecuación de arriba que puede obtenerse una línea recta si se grafica $1/C^2 - V$. A esto se le conoce como la gráfica de Mott-Schottky [64]. La intersección sobre el eje del voltaje da el potencial de banda plana V_{fb} y de la pendiente de la

línea recta puede calcularse el valor de N_A . El signo de la pendiente también indica si el material en cuestión es tipo p ó tipo n.

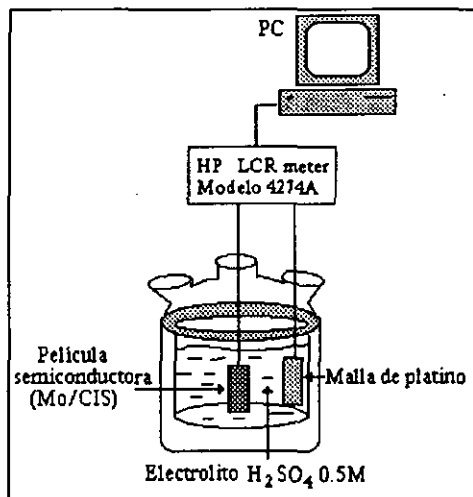


Figura 2.12. Configuración del sistema para realizar mediciones de $C^2 - V$

2.10 Caracterización de las celdas solares

La medición del funcionamiento de las celdas fotovoltaicas se realiza bajo condiciones estándares (a AM 1.5 y bajo una iluminación de $100\text{mW}/\text{cm}^2$ que se consideran condiciones de referencia “globales”). La caracterización de las celdas solares se realiza llevando a cabo mediciones de corriente – voltaje (I-V) en obscuridad y bajo iluminación y eficiencia cuántica. De esta manera se practican dos categorías de medición generales: Respuesta espectral (SR) y corriente – voltaje (I-V) de donde pueden obtenerse los valores de los parámetros fotovoltaicos que definen a la celda solar como son corriente a corto circuito (I_{sc}), Voltaje a circuito abierto (V_{oc}), factor de llenado (FF) y eficiencia de conversión (η) [65].

Respuesta espectral. La medición de respuesta espectral mide como un dispositivo responde a bandas específicas de irradiancia (espectrales). La respuesta se reporta en términos de eficiencia cuántica (QE) – una medida de cómo un dispositivo convierte eficientemente los fotones incidentes a portadores de carga en un circuito externo. En la figura 2.13 se muestra el espectro de irradiancia solar, en el se observan las regiones correspondientes al ultravioleta (UV), visible e infrarrojo (IR).

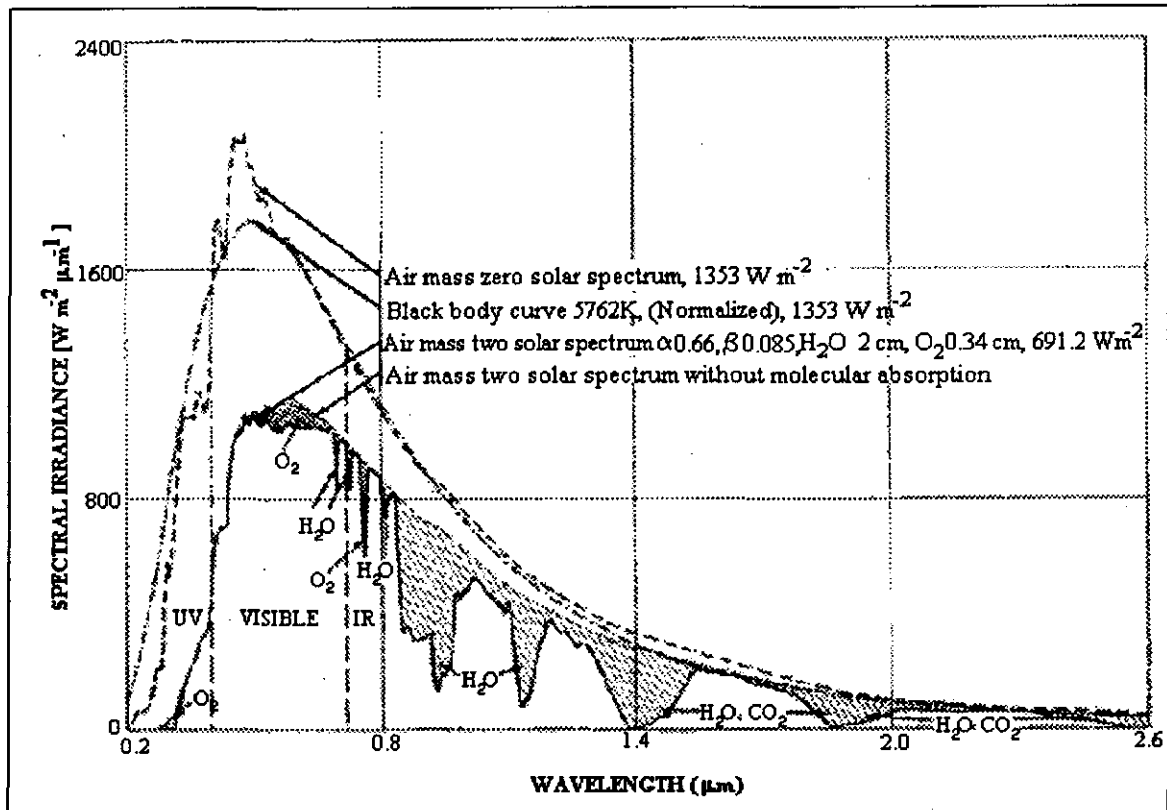


Figura 2.13 Comparación del espectro solar de AM0 y AM2.

Donde AM0 corresponde al espectro solar en el espacio exterior y AM2 corresponde al espectro solar promedio en la superficie de la Tierra.

Mediciones I-V. Las mediciones I-V determinan el funcionamiento de salida de los dispositivos. Esto incluye el voltaje a circuito abierto del dispositivo (V_{oc}), su corriente a corto circuito (I_{sc}), su factor de llenado (FF), la potencia máxima de salida del dispositivo (P_{max}), el voltaje a potencia máxima (V_{max}), La corriente a potencia máxima (I_{max}) y la eficiencia de conversión del dispositivo (η). Todos estos parámetros también se usan para realizar mediciones en la oscuridad para determinar las propiedades del diodo y las resistencias en serie y resistencias shunt.

CAPITULO 3

3. PELÍCULAS DE CuInSe_2 : FORMACIÓN Y CRECIMIENTO

3.1 Introducción

La principal dificultad asociada con el proceso de depósito es el potencial individual de depósito. La situación se complica cuando dos o más metales van a depositarse simultáneamente. La presencia de un ion afecta las condiciones de depósito de los otros iones, ya que las condiciones de depósito favorables para uno de los metales puede diferir de aquellas favorables para los otros metales. Si los potenciales son muy diferentes, entonces para depósitos simultáneos, uno debe acercarlos hacia un potencial común[11]. Los potenciales de equilibrio del electrodo para el Cu, Se e In están muy separados. Para el Cu y el Se los potenciales son positivos mientras que para el In es negativo. De tal manera que sería imposible depositar simultáneamente los tres elementos a menos que cada potencial individual sea desplazado a la proximidad de uno con otro. Debido a los potenciales de reducción estándar del Cu y del Se que son positivos se esperaría que el depósito de fases de Cu-Se precediera a la incorporación del In, dando lugar a la formación del compuesto ternario CuInSe_2 . Para lograr un crecimiento lineal del depósito deberá aplicarse una corriente/potencial constante durante todo el proceso de depósito.

Por otro lado, la dependencia del potencial de depósito con el pH puede entenderse con la ayuda de los diagramas de Pourbaix [66]. Un diagrama de Pourbaix muestra la termodinámica de un elemento en función del potencial y del pH. Este tipo de diagramas dan una representación visual de la habilidad de reducción u oxidación del compuesto más estable de un elemento. Para el depósito de tres elementos, el pH debe escogerse de tal forma que provea de un dominio de inmunidad común para los tres elementos. La figura 3.1 muestra la superposición de los tres diagramas de Pourbaix. La región ennegrecida muestra que para depósitos simultáneos de Cu, In y Se los valores del pH serían entre un pH de 1 a 9.

Al iniciarse el proceso de electrólisis los iones de Se, Cu e In comenzarán a moverse hacia el cátodo y se depositarán en diferentes razones estequiométricas dependiendo de las condiciones de depósito.

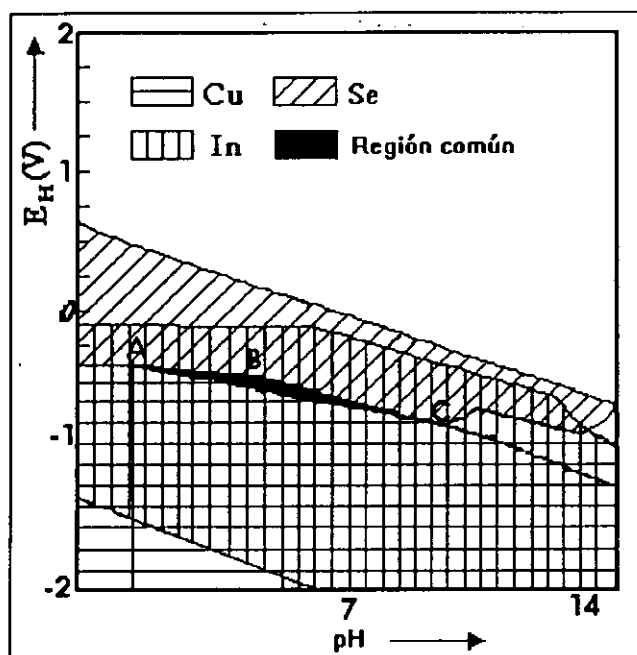


Figura 3.1 Superposición de los dominios de inmunidad del Cu, In y Se.

En este trabajo de tesis se utilizaron dos criterios para la obtención de las películas de CuInSe_2 (CIS), en el primer caso se realizó un proceso de ajuste de parámetros de depósito hasta lograr la optimización de las mejores condiciones de depósito y posteriormente se realizó un estudio electroquímico, utilizando el baño químico que proporcionó las mejores películas con una composición química cercanamente estequiométrica al CIS. En dicho estudio se realizaron barridos de potencial cíclico y lineal.

3.2 Optimización de las condiciones de depósito de las películas de CuInSe_2

Las condiciones de depósito se optimizaron mediante un tedioso proceso de ajuste de las concentraciones relativas de iones de Cu, In y Se en el electrolito, del potencial aplicado, del tiempo de depósito y del pH del electrolito, como se muestra en la siguiente sección.

En la preparación de las películas de CuInSe_2 mediante el co-electrodeposición el problema crucial es obtener los valores de estequiometría correctos o lo más cercanos posible a éstos. La interdependencia de varios parámetros electrolíticos hacen complejo este problema. Para alcanzar dicho objetivo, se prepararon películas bajo diferentes condiciones de depósito y

utilizando InCl_3 de alta y baja pureza, variando un parámetro a la vez y manteniendo otros fijos. Se controlaron los siguientes parámetros electrolíticos:

- (a) La concentración relativa de los elementos constituyentes Cu, In y Se en el electrolito;
- (b) El tiempo de depósito
- (c) El pH del electrolito
- (d) El potencial aplicado

1) InCl_3 de alta pureza

Para el primer caso se consideró la variación de los siguientes parámetros la concentración molar de las especies presentes en el electrolito, el pH del electrolito, el potencial aplicado y finalmente el tiempo de depósito. A continuación se detalla cada experimento denotando específicamente cada caso como A, B, C y D respectivamente. En la condición **A** los parámetros electrolíticos (b), (c) y (d) se mantuvieron constantes mientras que (a) se estuvo variando. En la condición **B** se prepararon películas con los parámetros electrolíticos (a), (b) y (d) fijos, mientras que (c) fue variado. En la condición **C** se prepararon películas con los parámetros electrolíticos (a), (b) y (c) fijos, mientras que (d) fue variado. En la condición **D** se prepararon películas con los parámetros electrolíticos (a), (c) y (d) fijos, mientras que (b) fue variado. En la tabla 3.1 se muestra un resumen de los parámetros que se variaron en los diferentes grupos de experimentos.

Tabla 3.1 Condiciones de depósito para obtener varias películas con InCl_3 de alta pureza. La composición de estas películas se muestra en las figuras cuyos números se muestran en los mismos renglones.

Condiciones	Núm. de figura	pH	Composición (mM)			Depósito	
			Cu	In	Se	Tiempo (min.)	Potencial Aplicado (mV/SCE)
A	3.2	1.5	4-16	8.3	8.3	50	-500
B	3.3	1.3 – 1.6	4	8.3	8.3	50	-500
C	3.4	1.5	4	8.3	8.3		-375 – (-500)
D	3.5	1.5	4	8.3	8.3	1-50	-500

En la Tabla 3.1 se muestra la condición A, en la cual se varió la composición molar de uno de los componentes (Cu en este caso) con valores de 4, 8.3, 10 y 16mM, la composición del In y del Se se mantuvieron constantes en todos los casos. En la condición B se varió el pH del electrolito: 1.3, 1.5 y 1.6, los demás parámetros de depósito se mantuvieron iguales en todos los experimentos los cuales son similares a la condición A. En la condición C se varió el potencial aplicado para la obtención de las películas: -375mV/SCE , -425mV/SCE y -500mV/SCE , manteniéndose iguales los demás parámetros de depósito en todos los experimentos, que son similares a las condiciones A y B. En la condición D, lo que se varió fue el tiempo de depósito: 1, 10, 30 y 50 min. manteniendo los demás parámetros de depósito iguales en todos los experimentos, similares a las condiciones marcadas en A, B y C.

Una vez obtenidos los depósitos de las películas bajo las condiciones señaladas arriba se procedió a llevar a cabo su análisis utilizando la técnica de ICP.

3.2.1 Composición química por ICP

Como se mencionó anteriormente la técnica ICP es una técnica de caracterización de materiales de bulto, en la cual, la película tiene que ser disuelta en una solución de ácido sulfúrico. Dicha técnica proporciona un valor de porcentaje atómico de Cu, In y Se presentes en las muestras analizadas. Pero no da información sobre la uniformidad en la composición química a través del espesor total de la película.

En las figuras 3.2 – 3.5 se muestran los resultados obtenidos de la composición química de las muestras preparadas usando las condiciones listadas en la Tabla 3.1, dichos resultados fueron obtenidos por ICP. En estas figuras puede observarse cuales son las mejores condiciones de depósito de las películas con una composición muy cercana a la estequiométrica del CuInSe_2 , las cuales están señaladas en la gráfica por el círculo punteado.

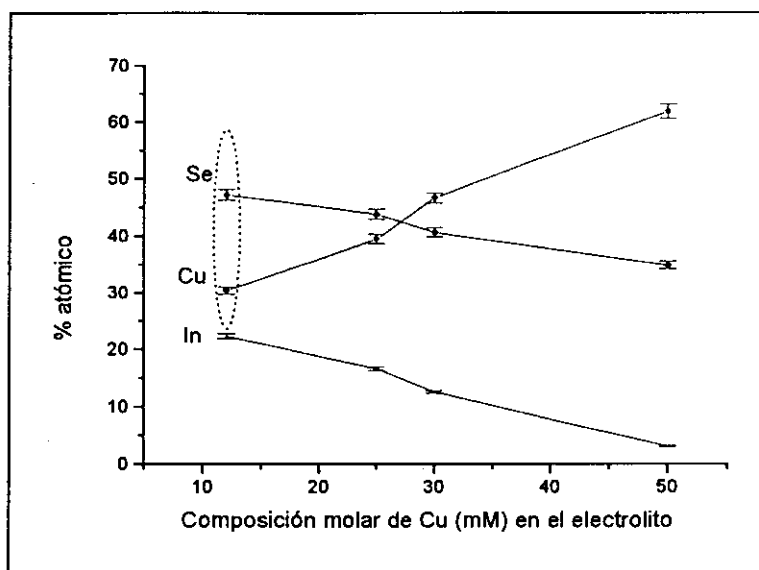


Figura 3.2 Composición relativa de Cu, In y Se en películas electrodepositadas utilizando baños electroquímicos con diferente composición molar de Cu. El área marcada corresponde a los valores más cercanos a la estequiometría del material obtenido en este trabajo.

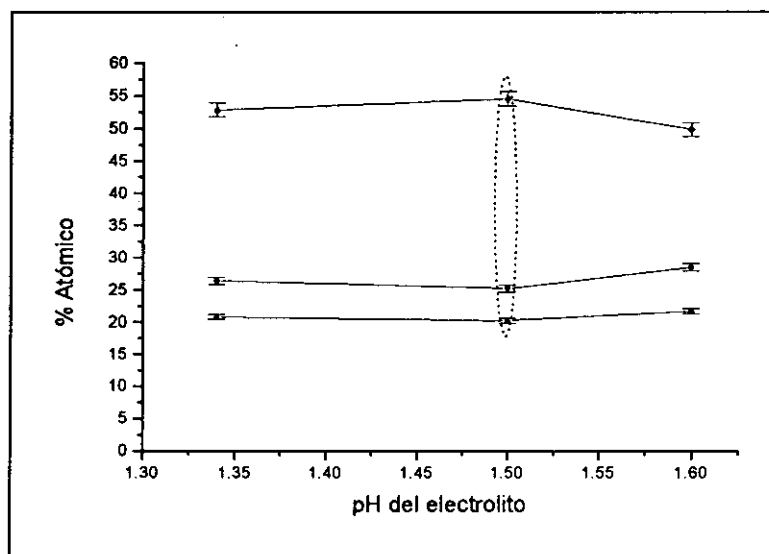


Figura 3.3 Composición relativa de Cu, In y Se en películas electrodepositadas a varios valores de pH. El área marcada corresponde a los valores más cercanos a la estequiometría del material obtenido en este trabajo.

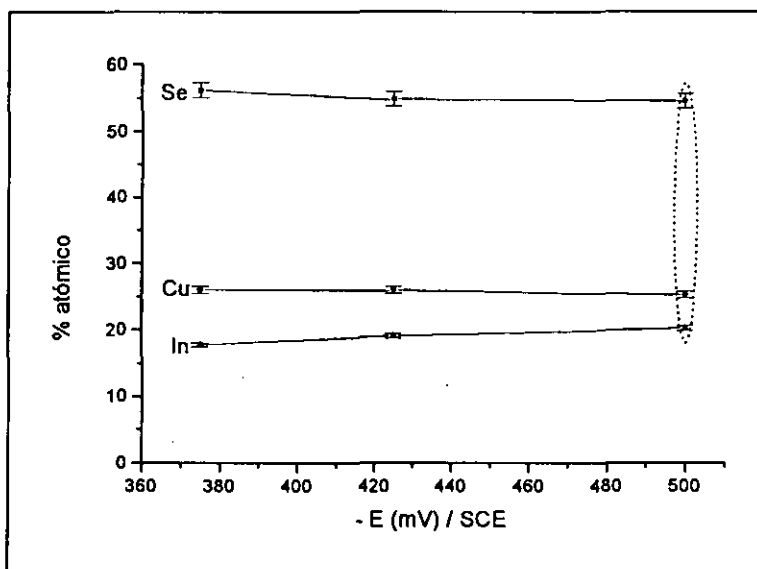


Figura 3.4 Composición relativa de Cu, In y Se en películas electrodepositadas a diferente valor de potencial aplicado. El área marcada corresponde a los valores más cercanos a la estequiometría del material obtenido en este trabajo.

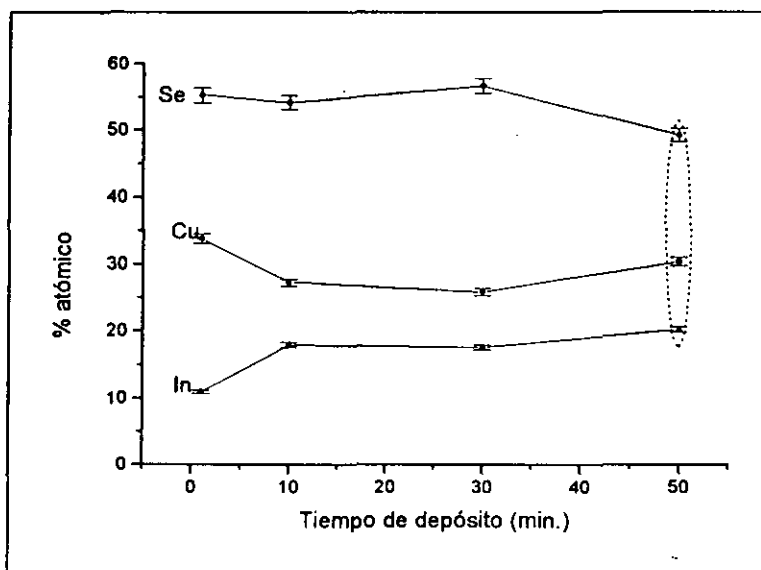


Figura 3.5 Composición relativa de Cu, In y Se en películas electrodepositadas a diferente tiempo de depósito. El área marcada corresponde a los valores más cercanos a la estequiometría del material obtenido en este trabajo.

De acuerdo a las figuras 3.2 – 3.5, es evidente que la mejor película que puede obtenerse es cuando la composición molar del electrolito es 4 mM de CuCl_2 , 8.3mM de InCl_3 y 8.3mM de H_2SeO_3 , el valor del pH es 1.5, un potencial aplicado de -500 mV/SCE y un tiempo de depósito de 50 minutos. En estas condiciones de depósito se obtienen películas con un espesor promedio de 2-3 μm y con una composición de 20.74% at. de In, de 27.86% at. de Cu y de 51.36% at. de Se, que son valores de una composición muy cercana a la estequiométrica del CuInSe_2 (25% at. de Cu, 25% at. de In y 50% at. de Se).

Con la idea de reducir aún más el costo de obtención de las películas de CuInSe_2 , se decidió llevar a cabo algunos experimentos utilizando InCl_3 de baja pureza para analizar la viabilidad de su uso en la preparación de las mismas, es decir, si éstas mostraban características similares a las obtenidas con InCl_3 de alta pureza. A continuación se muestran las condiciones de depósito a las cuales se prepararon las películas y los resultados obtenidos del análisis de composición química obtenido por ICP.

2) InCl_3 de baja pureza

Para este caso se consideró la variación de los siguientes parámetros: pH del electrolito y potencial aplicado. A continuación se detalla cada experimento denotando específicamente cada caso por E y F, respectivamente. En la condición E los parámetros electrolíticos (a), (b) y (d) se mantuvieron constantes mientras que (c) se estuvo variando. En la condición F se prepararon películas con los parámetros electrolíticos (a), (b) y (c) fijos, mientras que (d) fue variado.

En la Tabla 3.2 se muestra un resumen de los parámetros que se variaron en los diferentes grupos de experimentos. En ésta se muestra la condición E, se varió el pH del electrolito de un valor de 1.3, 1.5 y 2, los demás parámetros de depósito se mantuvieron iguales en todos los experimentos (véase figura 3.6). En la condición F se varió el potencial aplicado para la obtención de las películas desde un valor de -375mV/SCE , -425mV/SCE y -500mV/SCE , manteniéndose iguales los demás parámetros de depósito en todos los experimentos, que son similares a la condición E (véase figura 3.7).

Tabla 3.2 Condiciones de depósito para obtener varias películas con InCl_3 de baja pureza. La composición de estas películas se muestra en las figuras cuyos números se muestran en los mismos renglones.

Condiciones	Núm. de Figura	pH	Composición (mM)			Depósito	
			Cu	In	Se	Tiempo (min.)	Potencial Aplicado (mV/SCE)
E	3.6	1.3-2	4	8.3	8.3	50	-500
F	3.7	1.5	4	8.3	8.3	50	-375 - (-500)

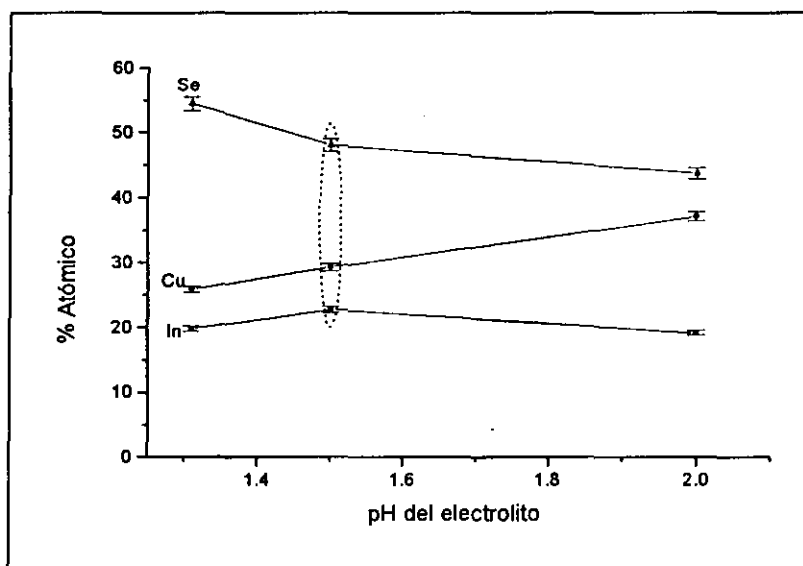


Figura 3.6 Composición relativa de Cu, In y Se en películas electrodepositadas a varios valores de pH. El área marcada corresponde a los valores más cercanos a la estequiometría del CuInSe_2 obtenido en este trabajo.

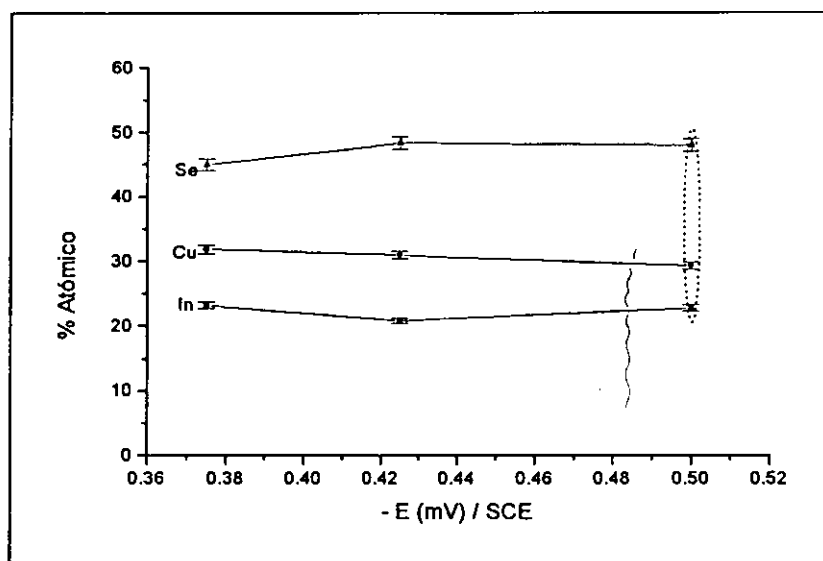


Figura 3.7 Composición relativa de Cu, In y Se en películas electrodepositadas a diferente valor de potencial aplicado. El área marcada corresponde a los valores más cercanos a la estequiometría del CuInSe_2 obtenido en este trabajo.

Para el caso de InCl_3 de baja pureza, de acuerdo a las figuras 3.6 y 3.7 la mejor película que puede obtenerse es usando la siguiente composición molar del electrolito: 4 mM de CuCl_2 , 8.3 mM de InCl_3 y 8.3 mM de H_2SeO_3 , el valor del pH es 1.5, a un potencial de -500 mV/SCE y a un tiempo de depósito de 50 minutos. En estas condiciones de depósito se obtienen películas con un espesor promedio de 1 - 1.5 μm y con una composición de 20.21% at. de In, de 29.23% at. de Cu y de 48.05% at. de Se. Es evidente que las películas obtenidas son ricas en Cu, por lo tanto su composición está un poco más alejada de la estequiometría del CuInSe_2 (25% at. de Cu, 25% at. de In y 50% at. de Se). Estas fueron las razones principales por las cuales se descartó el uso de InCl_3 de baja pureza para la preparación de películas de CuInSe_2 , y también son las principales razones por las cuales se decidió utilizar InCl_3 de alta pureza para la preparación de las películas de CuInSe_2 en la realización de este trabajo.

Es importante mencionar que los resultados de la composición química, mostrados en las figuras 3.2 – 3.7 corresponden a películas de CuInSe_2 electrodepositadas y sin tratamiento térmico.

3.3 Caracterización de mecanismos de formación de las películas delgadas de CuInSe₂

Los mecanismos de formación de las películas delgadas de CuInSe₂ (CIS) sobre sustratos de Mo se examinaron en detalle realizando voltamperometrías de barrido de potencial cíclico y lineal del sistema ternario Cu + In + Se. El baño utilizado posee la siguiente composición: CuCl₂ a 4 mM, InCl₃ a 8.3mM y H₂SeO₃ a 8.3mM, que es el baño químico que proporcionó los mejores resultados para la preparación de las películas de CIS. Para evitar efectos de oxidación del material durante el barrido de potencial, se realizó la desoxigenación del electrolito de trabajo. Para lo cual, se hizo circular nitrógeno dentro del recipiente que contenía el electrolito, durante un tiempo de 30 minutos, después se mantuvo un ambiente de nitrógeno sobre la superficie para prevenir la entrada de O₂ nuevamente a la celda durante el experimento. La velocidad de barrido que se utilizó para este análisis fue de 5 mV/s.

3.3.1 Voltamperometría cíclica

En la figura 3.8 se muestra un voltamperograma obtenido durante el depósito de CuInSe₂ desde una solución acuosa, durante el barrido cíclico se puede observar claramente que el proceso de formación del compuesto es un proceso no reversible, ya que en dicha figura sólo se observan picos de reducción en el barrido del intervalo +0.3 V a - 0.7 V, y en el barrido inverso no se observan los picos correspondientes al proceso de oxidación. En el voltamperograma cíclico se observan varios picos (ver figura 3.8) obtenidos del baño de depósito utilizado en este estudio. El potencial de depósito de cada uno de los elementos presentes en el baño de depósito está indicado por el aumento en la corriente de depósito conforme se hace el barrido de potencial a valores más negativos con respecto al SCE, por ejemplo, se observa una corriente catódica que empieza a fluir a +0.23 V y los picos a +0.135 V y +0.062 V corresponden al depósito de Se, el siguiente pico corresponde al depósito de Cu a -0.2V y el último pico localizado a -0.528 corresponde al depósito de In. Esta designación está basada en los valores de E⁰ reportados previamente 0.5, 0.1, -0.5 V/SCE para el Se, Cu e In, respectivamente [24]. La corriente comenzó a aumentar nuevamente alrededor de +0.65 V con la evolución de hidrógeno. La diferencia en nuestros valores medidos y los sobrepotenciales estándar se deben a la adición de agentes acomplejantes (como sería el caso del HCl, utilizado para ajustar el valor del pH del electrolito). Estos resultados están en acuerdo a lo reportado por [11,67].

Debido a la cinética de reacción de los elementos presentes en la solución y a sus potenciales de reducción se esperaría que las película depositadas no fueran estequiométricas. De acuerdo a los valores obtenidos de la composición química de las películas, efectivamente, éstas no son estequiométricas, sin embargo, sus valores de composición son muy cercanos a la estequiometría del CuInSe_2 , estos valores pueden ajustarse con un proceso de horneado a altas temperaturas en ambiente de Se. Con dicho tratamiento térmico se espera una notable mejoría en la calidad de la película y en general en todas sus propiedades morfológicas y estructurales.

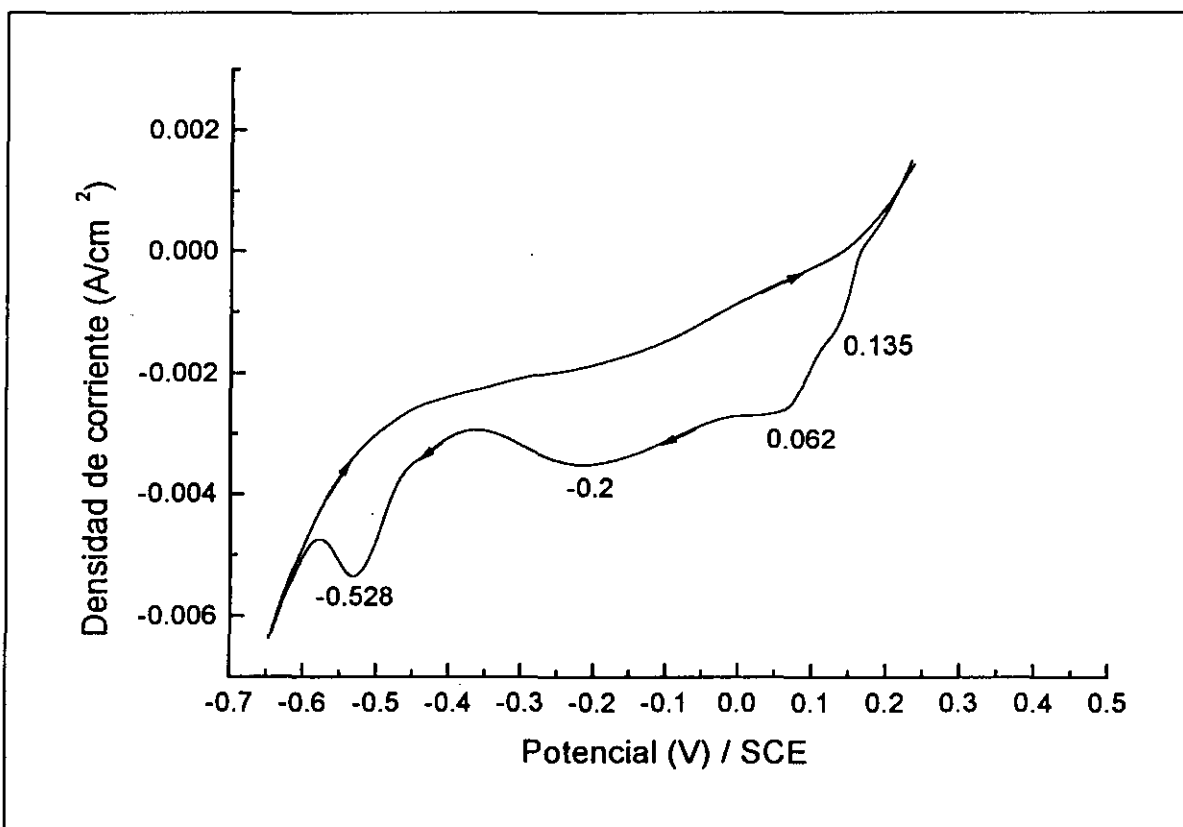


Figura 3.8 Voltamperograma de barrido cíclico en solución usando un electrodo de trabajo de Mo (composición del electrolito CuCl_2 4 mM, InCl_3 8.3mM y H_2SeO_3 8.3mM a un valor de $\text{pH}=1.5$).

3.3.2 Voltamperometría lineal

Para analizar el proceso de depósito más detalladamente, se realizó un barrido de potencial lineal en el intervalo +0.3 a -0.7V a una velocidad de barrido de 5mV/s. Los resultados se muestran en la figura 3.9. El estudio se llevó a cabo utilizando un electrolito de características similares al utilizado para la voltamperometría de barrido de potencial cíclico (solución acuosa cuya composición es CuCl_2 a 4mM, InCl_3 a 8.3mM y H_2SeO_3 a 8.3mM).

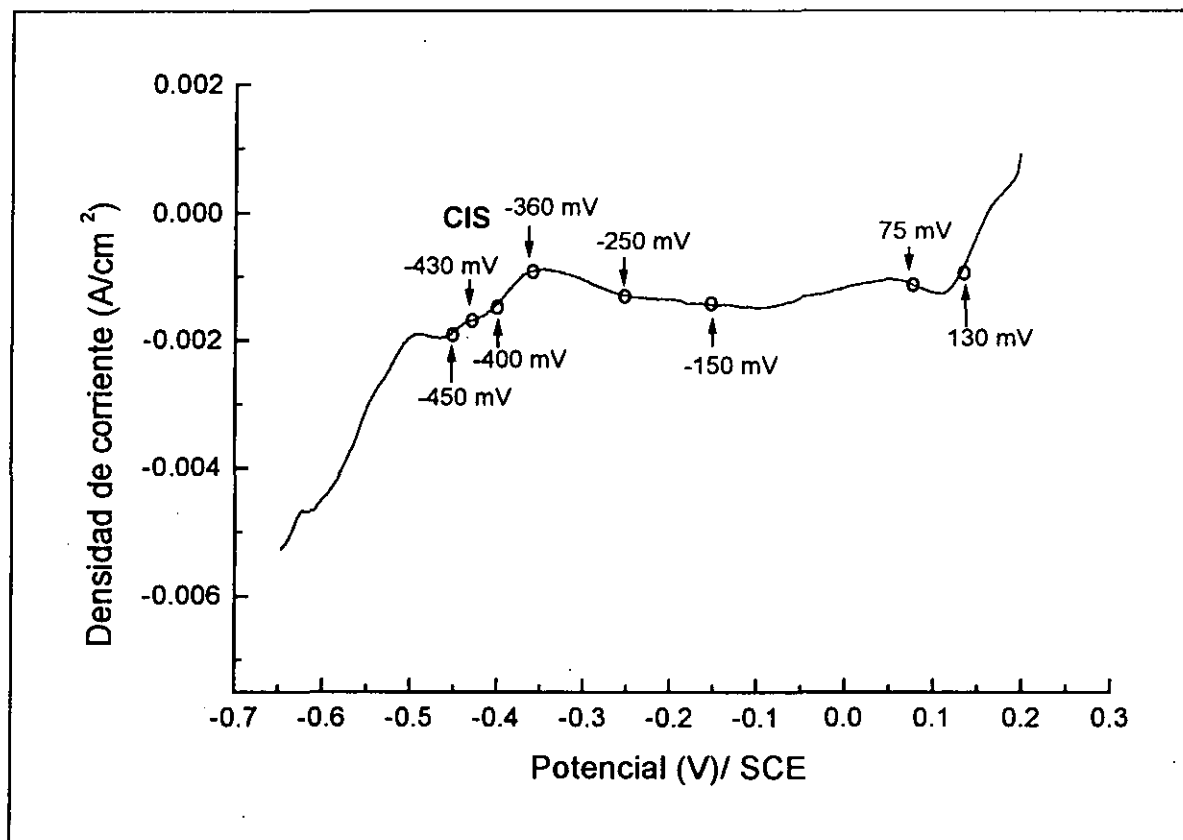


Figura 3.9 Voltamperograma lineal para el depósito de CIS desde una solución acuosa (composición del electrolito CuCl_2 a 4 mM, InCl_3 a 8.3mM y H_2SeO_3 a 8.3mM) a un valor de pH de 1.5.

En esta figura se señala claramente la zona en la cual es posible obtener depósitos de películas de CIS, estos resultados están en acuerdo con lo obtenido del análisis que se realizó anteriormente para establecer las condiciones ideales de depósito de dichas películas. Se puede observar que la zona de depósito del CIS es amplia (desde -0.36V a -0.45V/SCE) lo cual nos

habla de la flexibilidad del método de obtención de las películas, aunque éstas no sean necesariamente estequiométricas. En la misma figura (Fig. 3.9) puede observarse que se han marcado algunos valores de potencial sobre la curva I-V, estos valores se escogieron alrededor de los picos para investigar que material puede depositarse a dichos potenciales ya que éste podría ser el precursor que daría origen a la formación y crecimiento de las películas de CIS. Los potenciales a los cuales se realizaron los depósitos son los siguientes: +130, +75, -150, -250, -360, -400, -430 y -450 mV/SCE. Este planteamiento se comprobará posteriormente con el estudio de difracción de rayos X realizado a las muestras depositadas a los potenciales señalados arriba.

3.3.3 Identificación de materiales por difracción de rayos X (XRD)

Para investigar el mecanismo de formación y crecimiento de los materiales presentes en la solución se realizaron algunos depósitos de películas a potenciales constantes marcados en la curva I-V de la figura 3.9, para identificar que material se está depositando a dicho potencial. La caracterización se llevó a cabo mediante difracción de rayos X. Dichos resultados se muestran en las figuras 3.10 – 3.17. Las señales adicionales que se observan en dichas figuras pertenecen a fases no identificadas

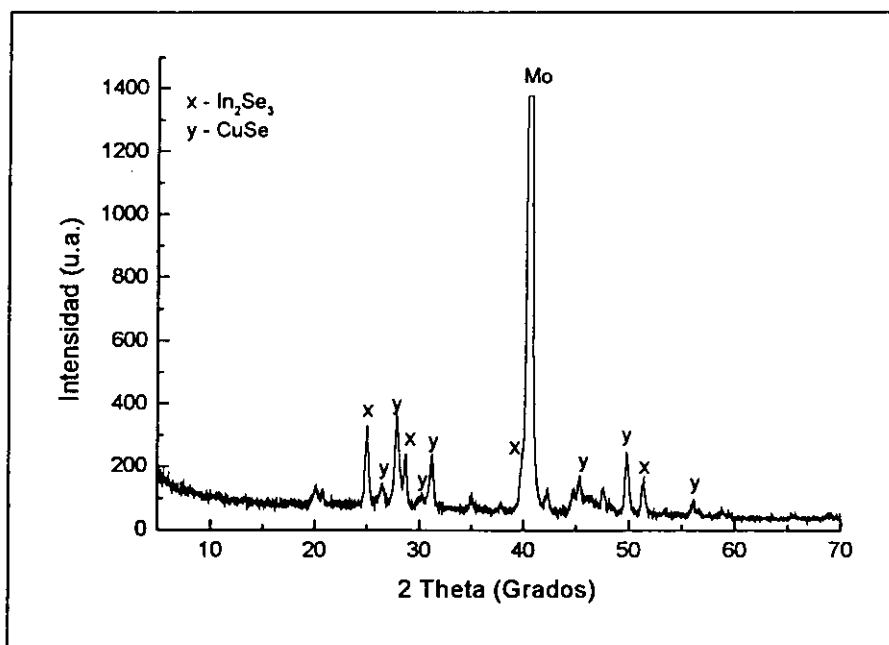


Figura 3.10 Difracción de rayos X para una película de Cu-In-Se depositada a un potencial de +75 mV/SCE, durante 30 minutos.

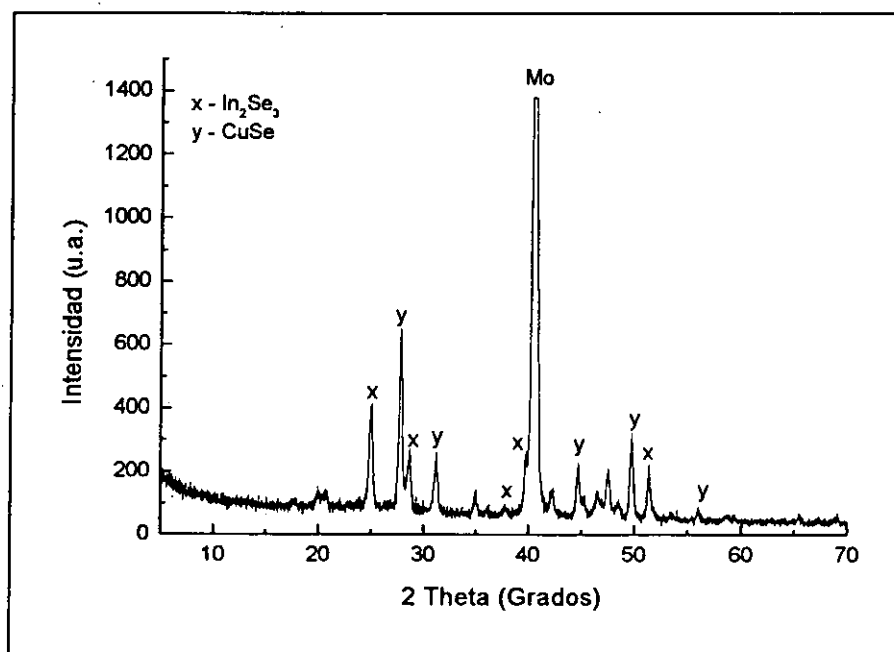


Figura 3.11 Difracción de rayos X para una película de Cu-In-Se depositada a un potencial de +130 mV/SCE, durante 30 minutos.

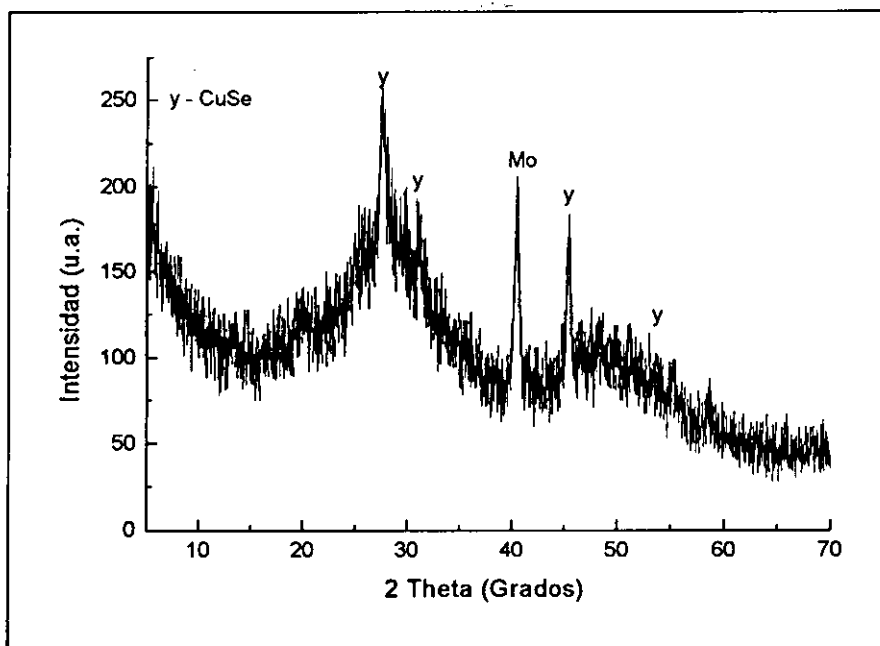


Figura 3.12 Difracción de rayos X para una película de Cu-In-Se depositada a un potencial de -150 mV/SCE, durante 30 minutos.

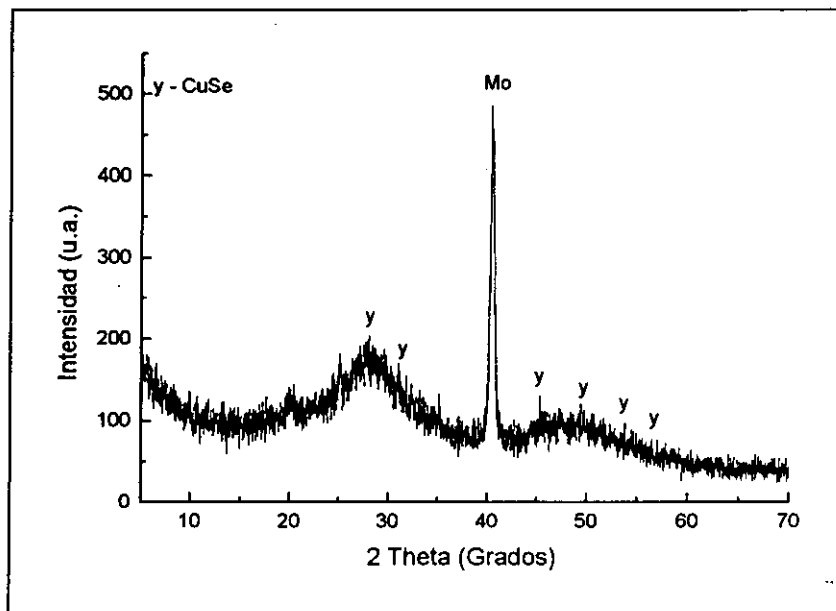


Figura 3.13 Difracción de rayos X para una película de Cu-In-Se depositada a un potencial de -250 mV/SCE, durante 30 minutos.

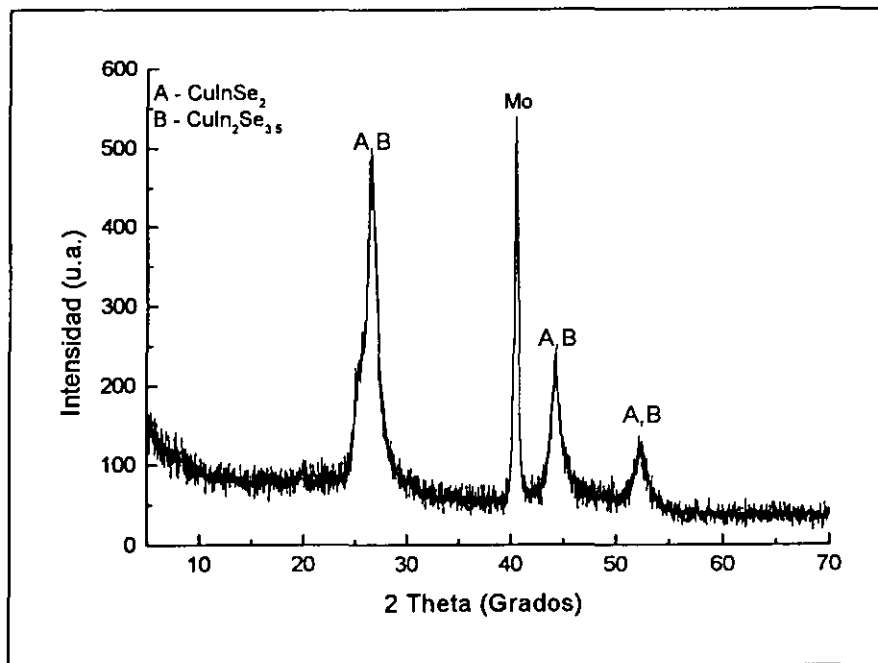


Figura 3.14 Difracción de rayos X para una película de Cu-In-Se depositada a un potencial de -360 mV/SCE , durante 30 minutos.

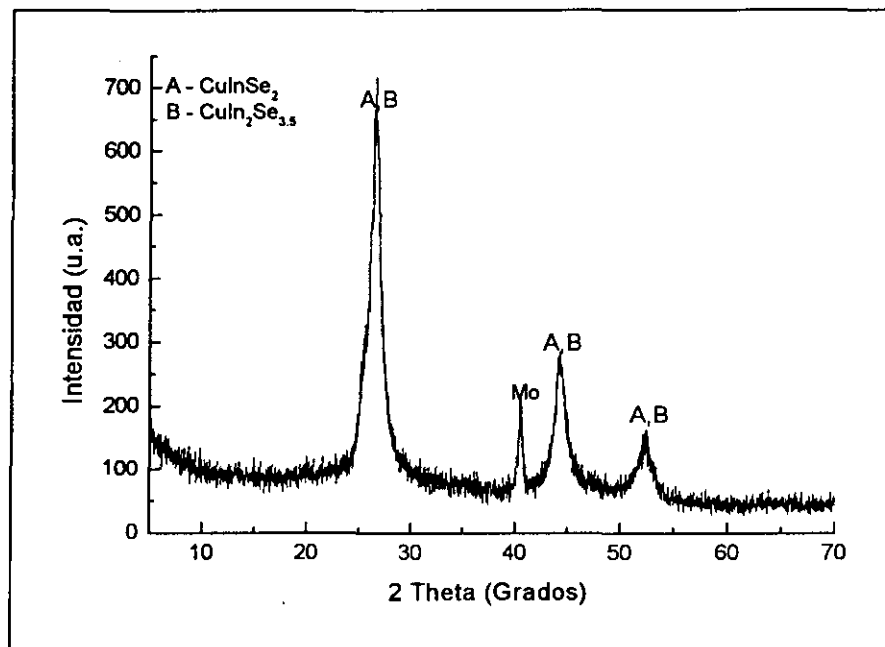


Figura 3.15 Difracción de rayos X para una película de Cu-In-Se depositada a un potencial de -400 mV/SCE , durante 50 minutos.

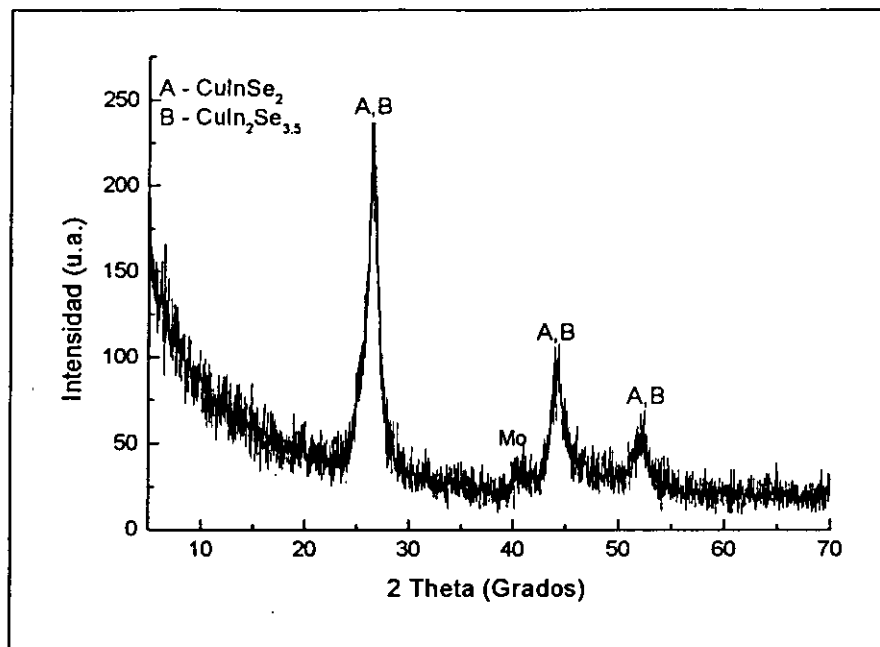


Figura 3.16 Difracción de rayos X para una película de Cu-In-Se depositada a un potencial de -430 mV/SCE, durante 60 minutos.

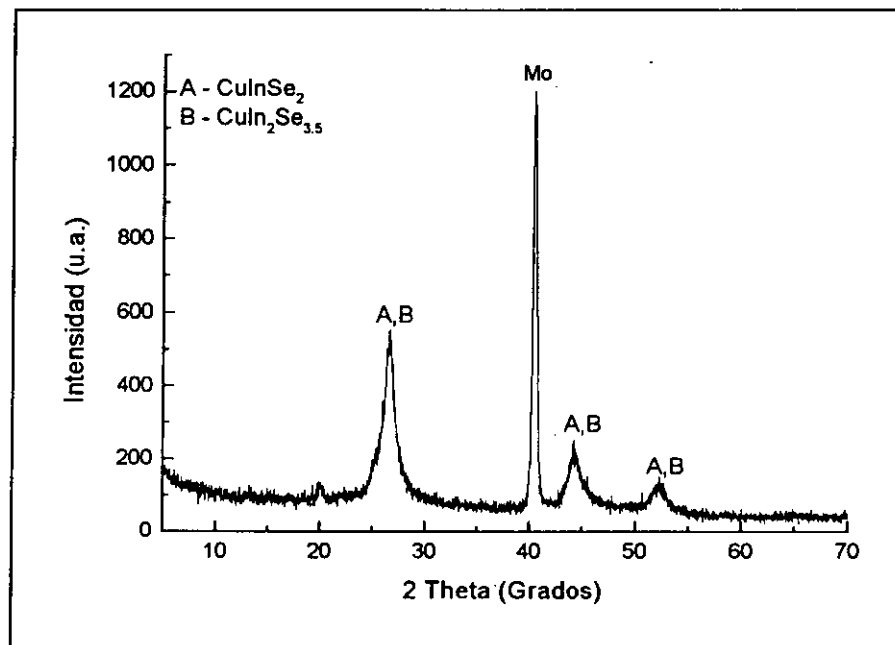


Figura 3.17 Difracción de rayos X para una película de Cu-In-Se depositada a un potencial de -450 mV/SCE, durante 30 minutos.

De acuerdo a los resultados obtenidos por difracción de rayos X, la película obtenida a potenciales positivos (+75 mV/SCE y +130 mV/SCE) es una mezcla de compuestos de seleniuros de cobre y seleniuros de indio, que corresponden a la fase del CuSe (JCPDS 27-0184) y (JCPDS 27-0185) y a la fase del In_2Se_3 (JCPDS 23-0294). Estos resultados están mostrados en las figuras 3.10 y 3.11, también se observa la presencia de otros picos que no fueron identificados. A potenciales más negativos desde -0.15V/SCE a -0.25V/SCE también se obtienen depósitos de CuSe correspondientes a la fase CuSe (JCPDS 27-0184) y (JCPDS 27-0185) como puede observarse de las figuras 3.12 y 3.13. Por otra parte, en el intervalo de -0.36 a -0.45 se obtienen espectros de difracción de rayos X correspondientes a la fase del CuInSe_2 (JCPDS 40 -1487) y a la fase del $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ (JCPDS 35-1349) los cuales están mostrados en las figuras 3.14 – 3.17. Los planos (112), (220) y (312) están claramente indicados en los ángulos $2\theta = 26.65^\circ$, $2\theta = 44.28^\circ$ y $2\theta = 52.37^\circ$ para las muestras electrodepositadas. Lo antes expuesto se muestra más detalladamente en la Tabla 3.3, en ella se observa claramente el tipo de material obtenido a diferente potencial aplicado de acuerdo a los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

Tabla 3.3 Identificación de materiales dependiendo del potencial aplicado para su crecimiento.

Potencial aplicado mV/SCE	CuSe, In_2Se_3	CuSe	CuInSe_2 $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$
+75	X	X	
+130	X	X	
-150		X	
-250		X	
-360			X
-400			X
-430			X
-450			X

De acuerdo a los resultados mostrados en las Figuras 3.10 – 3.17, se observa que durante la formación del CuInSe_2 a potenciales positivos y a potenciales más negativos se

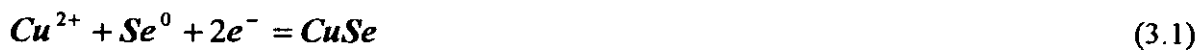
lleva a cabo el depósito de algunos compuestos de CuSe y In₂Se₃, y para un intervalo más o menos amplio se lleva a cabo la formación y crecimiento de la fase del CuInSe₂ y probablemente de la fase CuIn₂Se₃.

3.3.4 Propuesta del mecanismo de reacción para la formación y crecimiento del CIS

Experimentos preliminares, datos reportados en otros trabajos [12,24,68-70] y la revisión de los potenciales de reducción estándar del Cu²⁺ y del In³⁺ (+ 0.10 V/SCE y - 0.58 V/SCE respectivamente) revelaron que la formación de aleaciones de Cu + Se precede la asimilación subsecuente de In y la formación del compuesto ternario de CuInSe₂ respectivamente. Además si tomamos en cuenta que la especie estable de Se, a partir de H₂SeO₃, se reduce a Se⁰ a 0.50 V/SCE. Lo cual no es sorprendente si se considera que el potencial de depósito individual de Se y Cu están muy cercanos uno al otro. Presumiblemente, puede depositarse algo de Se y Cu mucho antes de que comience a depositarse el In sobre la película.

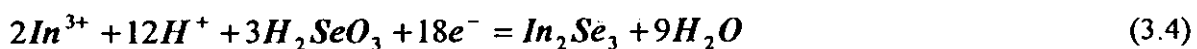
De acuerdo a los resultados mostrados sobre la caracterización de mecanismos de formación y crecimiento del compuesto de CuInSe₂, éste puede llevarse a cabo de la siguiente manera:

En las etapas iniciales de depósito la formación del CuSe podría ser vía una de las siguientes reacciones (3.1) ó (3.2).



En etapas posteriores cuando el In comienza a depositarse las posibles reacciones serían (3.3) ó (3.4):





Cuando los tres elementos constituyentes empiezan a depositarse simultáneamente, de acuerdo a los resultados obtenidos de la caracterización por difracción de rayos X, donde se encontraron presentes las fases del CuSe y In_2Se_3 el mecanismo de formación del CuInSe_2 sería:



lo cual explicaría la formación del CIS y el exceso de Se en la película ó en la superficie de la película como se verá posteriormente.

En general, hasta ahora se lograron establecer las condiciones de depósito a las cuales es posible obtener películas de CIS mediante la variación de parámetros de la técnica de depósito. Una vez logrado esto, se procedió a establecer la manera en la cual podría llevarse a cabo la formación y crecimiento de las películas de CIS mediante estudios electroquímicos y difracción de rayos X. Con los resultados de este análisis se comprobó que el crecimiento de películas de seleniuros de cobre e indio anteceden a la formación de las películas de CIS como se esperaba de acuerdo a los potenciales de reducción del Cu, In y Se.

El mecanismo de reacción química propuesto sobre la formación y crecimiento del CIS contempla un exceso de selenio, este hecho podrá ser verificado más adelante con el estudio de composición química del seno y superficie de la película, realizado durante las diferentes etapas del proceso de depósito. Los resultados de este estudio de composición química y los resultados de la caracterización morfológica y estructural de las películas de CIS se dará en el siguiente capítulo.

CAPITULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE CuInSe_2

4.1 Caracterización física y química de las películas de Cu-In-Se

Como se mencionó en el capítulo 2, en este trabajo se plantearon dos estrategias a seguir: en la primera de ellas se decidió analizar el cambio en la estequiometría de las películas en función del tiempo de depósito, utilizando la técnica de ICP para el análisis del seno del material y la técnica de EDAX para el análisis superficial. En la segunda estrategia se realizaron análisis del perfil de profundidad a muestras completamente terminadas utilizando la técnica AES y la técnica de GIXRD para el análisis de las propiedades superficiales de las películas. En seguida se describe cada uno de dichos procedimientos y se muestran los resultados obtenidos así como su discusión. También, se muestran los resultados obtenidos de la caracterización utilizando las técnicas de caracterización de materiales, como son XRD, SEM además de los resultados obtenidos de sus propiedades eléctricas y optoelectrónicas.

4.2 Películas de Cu-In-Se obtenidas por electrodeposición

Todas las muestras de CIS que se caracterizaron en este trabajo fueron preparadas bajo las siguientes condiciones: se utilizó un baño químico de composición 4mM CuCl_2 , 8.3mM InCl_3 y 8.3mM H_2SeO_3 , a un valor de $\text{pH} = 1.5$, a un tiempo de depósito de 50 min. salvo si se especifica otra cosa, a temperatura ambiente $\sim 24^\circ\text{C}$ y a un potencial aplicado de -450mV/SCE .

4.2.1 Perfil de crecimiento de las películas de Cu-In-Se en función del tiempo de depósito

El perfil de crecimiento de las películas delgadas de CIS se hizo estudiando el crecimiento gradual de las películas en función del tiempo de depósito[71,72]. Lo que se desea es lograr un perfil de crecimiento lineal en función del tiempo de depósito, similar al comportamiento predicho por la teoría del depósito electroquímico que dice que si se desea lograr un espesor lineal de las películas es necesario aplicar un potencial constante durante

con una estructura compacta. Para tiempos mayores de 90 minutos el crecimiento de los granos es irregular (ver figura 4.25).

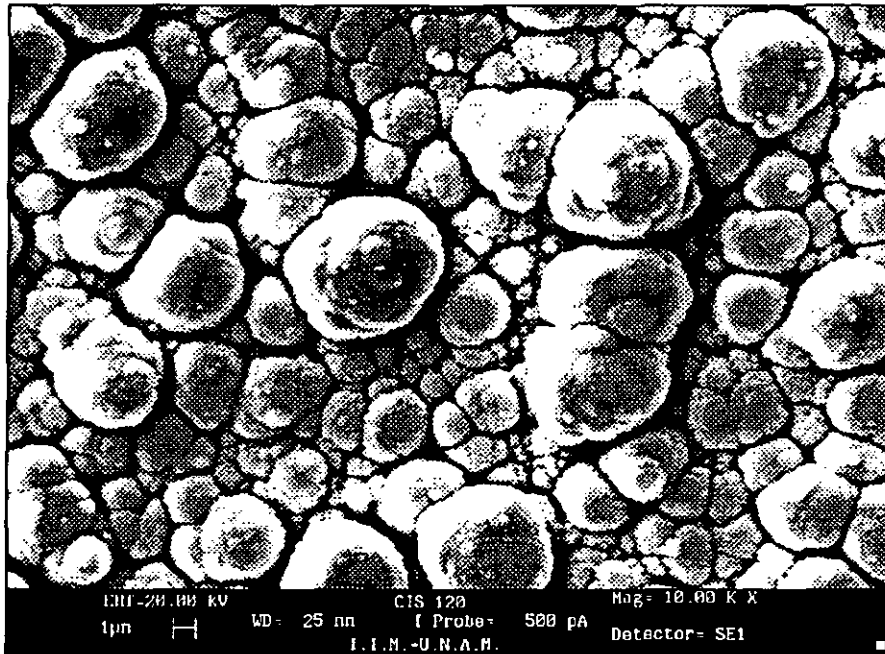


Figura 4.25 Imagen de una película de CIS depositada durante 120 minutos, obtenida por SEM utilizando un detector de electrones secundarios.

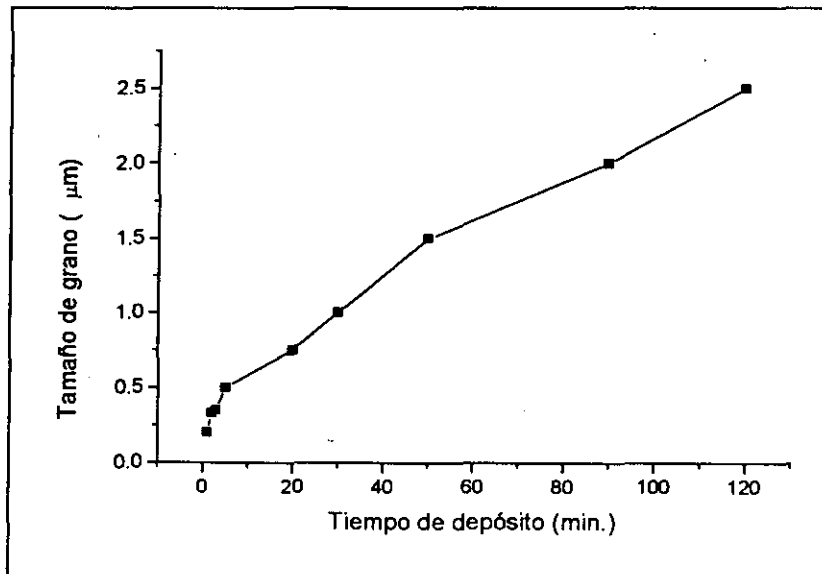


Figura 4.26 Estimación del aumento del tamaño de grano en películas de CIS en función del tiempo de depósito.

4.4 Caracterización optoelectrónica

Para realizar las mediciones de transmitancia óptica y reflectancia especular, es necesario realizar los depósitos de las películas de CIS a un tiempo máximo de 15 minutos con el fin de obtener una película lo suficientemente delgada, capaz de transmitir la señal luminosa incidente. Si la película es muy gruesa ó está depositada sobre un sustrato opaco como el Mo no habrá transmitancia óptica. Para este trabajo, los depósitos se realizaron sobre sustratos de vidrio con una película de un óxido conductor transparente ($\text{SnO}_2\text{:F}$). La medición se realizó utilizando aire como referencia y un sustrato idéntico al utilizado para realizar el depósito de la película de CIS. Los resultados de las mediciones de transmitancia y reflectancia se muestran en las figuras 4.27 y 4.28, respectivamente. De acuerdo a estas figuras, el borde de absorción máxima para la película de Cu-In-Se depositada durante un tiempo de 8 min. ocurre a un valor de 1125 nm al cual le corresponde una $E_g = 1.1$ eV. Cuyo valor es similar al reportado en la literatura para un semiconductor de CuInSe_2 ($E_g \approx 1$ eV)[54].

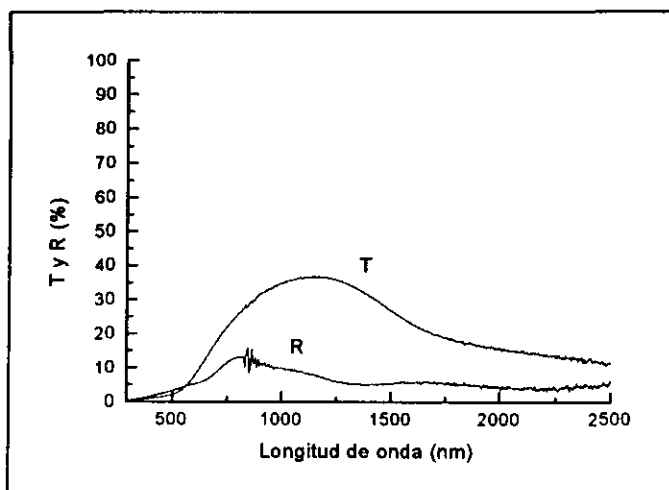


Figura 4.27 Mediciones de Transmitancia y Reflectancia para una película de CuInSe_2 depositada por 8 min. sobre un sustrato de vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$, utilizando aire como referencia.

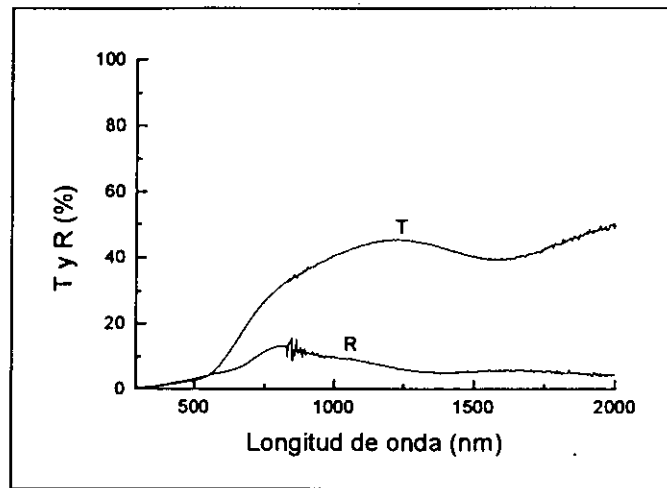


Figura 4.28 Mediciones de Transmisancia y Reflectancia para una película de CuInSe_2 depositada por 8 min. sobre un substrato de vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$, utilizando un substrato del mismo tipo vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$.

El coeficiente de absorción (α), para las películas de CIS se calculó a partir de los datos de transmitancia óptica, reflectancia especular y espesor de las películas. Los valores de la brecha de banda, se determinaron con la intersección de la línea recta que pasa por el eje de las abscisas ($h\nu$) de la curva de $\alpha^2 - h\nu$ (energía de los fotones). Estos resultados se muestran en la figura 4.29, donde se observa el valor calculado de la brecha de banda óptica ($E_g = 1.18 \text{ eV}$) de la película semiconductor de CIS. Este resultado concuerda bien con lo observado en las figuras 4.27 y 4.28, en donde las películas muestran un borde de absorción óptica en 1125 nm que corresponde a un valor de $E_g = 1.1 \text{ eV}$.

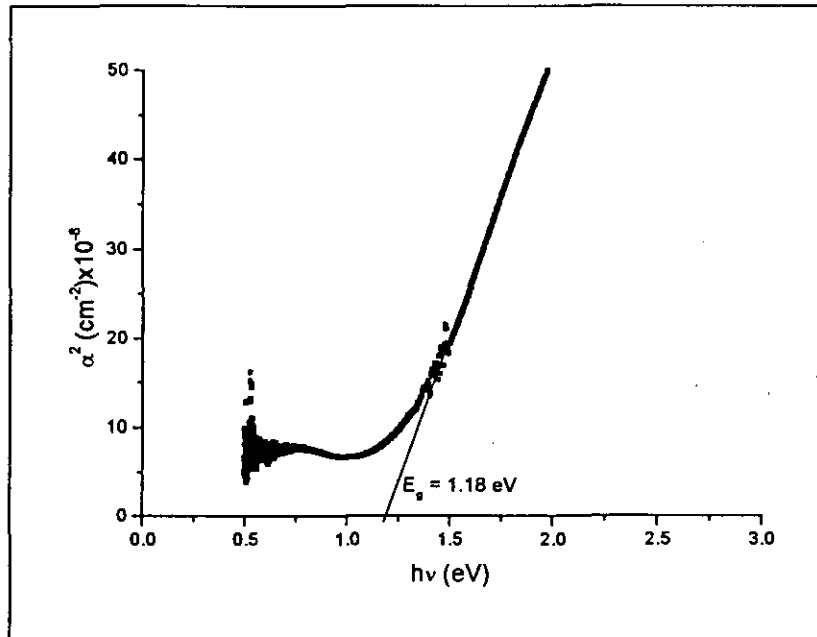


Figura 4.29 Gráfica de $\alpha^2 - hv$ mostrando la brecha de banda de las películas de CIS preparadas por electrodeposito durante un tiempo de 15 minutos.

4.5 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica

4.5.1 Transferencia de carga y características J-V

La figura 4.30 muestra las características J-V de la unión CIS/electrolito, en oscuridad y bajo iluminación. Aquí existe una respuesta clara de que el material es altamente conductivo, es por ello que la diferencia entre la respuesta obtenida en oscuridad y bajo iluminación es muy pequeña. Además, es evidente de esta gráfica que (i) en la región catódica la variación de la densidad de corriente es lenta y en la región anódica la densidad de corriente al inicio aumenta lentamente para después aumentar rápidamente y (ii) en la región catódica las características J-V en la oscuridad y bajo iluminación se funden. Sin embargo, en la región anódica bajo iluminación se observa un ligero aumento en la densidad de corriente. Este comportamiento puede entenderse en términos de la explicación de Gerischer [75] de la transferencia de carga en la unión semiconductor/electrolito. La transferencia de carga en la unión semiconductor/electrolito está gobernada por la superposición de los niveles de energía redox con aquellos de los bordes de la banda de conducción y de valencia. Así el proceso de transferencia de carga estaría dominada por los portadores mayoritarios (electrones en este

caso). Para semiconductores tipo n, si Δn y Δp representan los electrones y huecos fotogenerados, entonces $\Delta n \ll n_0$ y $\Delta p \gg p_0$, donde n_0 y p_0 son las densidades de electrones y huecos en el semiconductor al equilibrio. Esta es la razón por la cual las características J-V en la oscuridad y bajo iluminación se funden en la dirección del potencial catódico[76].

En la región anódica la superposición de los niveles oxidizados con los bordes de la banda de conducción disminuyen pero aumenta la superposición de los niveles reducidos con los bordes de la banda de valencia. Así, en esta situación los portadores minoritarios (huecos en este caso), dominarán en las reacciones de la transferencia de carga. El aumento de corriente anódica bajo iluminación confirma la conjetura de que la transferencia de carga es vía electrones. Es decir que el material muestra el comportamiento de un material semiconductor con conductividad tipo p.

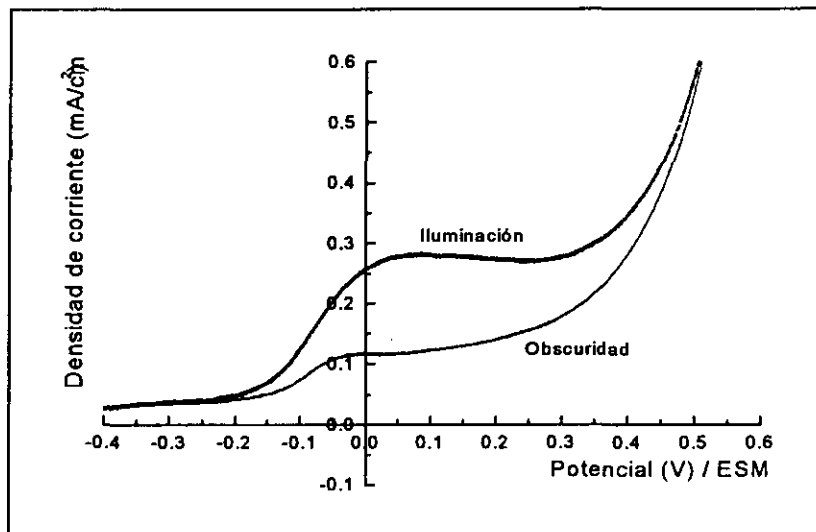


Figura 4.30 Características J-V para una película de CIS depositada por 50 minutos, en oscuridad y bajo iluminación (lámpara de halógeno de 1000 W/cm^2).

4.5.2 Gráficas de Mott-Schottky

La figura 4.31 muestra la gráfica de Mott-Schottky de una película electrodepositada y sumergida en un electrolito de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.5 M. La naturaleza de la gráfica indica que la película es tipo p. Los valores de los diferentes parámetros obtenidos de la gráfica de Mott-Schottky se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Resumen de los resultados obtenidos de la gráfica de Mott-Schottky para una película de CIS electrodepositada por 50 minutos.

Electrolito usado	H_2SO_4 0.5M
Potencial de banda plana V_{fb} (V)	5.05
Concentración de donadores N_A (cm^{-3})	2.27×10^{16}

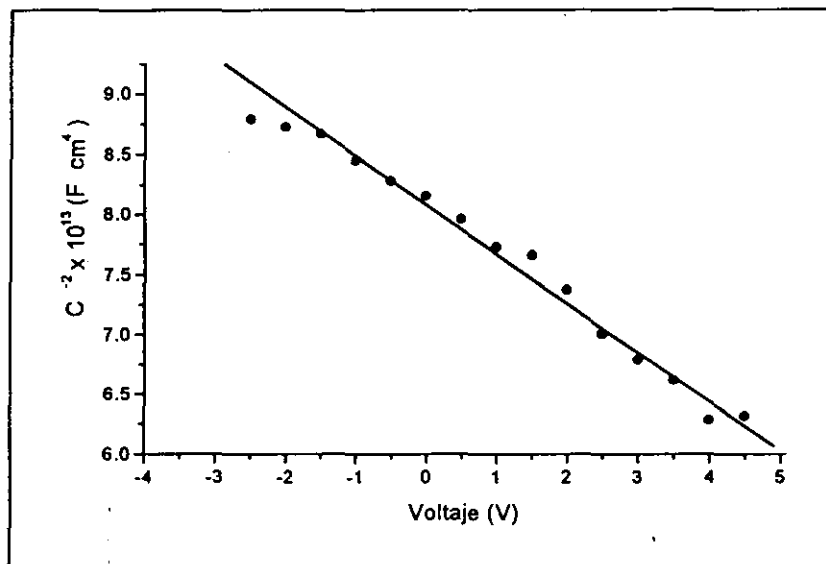


Figura 4.31 Gráfica de Mott-Schottky para una película de CIS depositada por 50 minutos.

Es importante mencionar que el valor del potencial de banda plana varía en función del electrolito y del tipo de contacto que se está utilizando para llevar a cabo la medición. Por su parte, la concentración de portadores N_A para un semiconductor de CIS típico es de alrededor de $10^{16} - 10^{18}$ huecos cm^{-3} , por lo que podemos decir que los valores en la concentración de portadores obtenidos en este estudio son similares a los valores reportados en la literatura.

4.6 Películas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ preparadas por electrodeposición

Como se mencionó anteriormente, el valor de la brecha de banda del CIS puede modificarse gradualmente desde 1 – 1.7 eV sustituyendo Ga por In [54,77]. A partir de las especificaciones del baño utilizado para realizar los depósitos de las películas de CuInSe_2 por electrodeposición, la composición de éste se modificó al agregársele GaCl_3 . Esto se realizó con el fin de probar si podía llevarse a cabo o no el depósito de películas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, que es un material que posee mejores propiedades como absorbedor que el CIS. Con base en lo anterior, se decidió preparar baños con diferente composición molar. Las especificaciones de estos baños vienen dados en la tabla 5. Este estudio se realizó para conocer el efecto causado en sus propiedades opto-electrónicas al variar tanto la concentración de InCl_3 y GaCl_3 en el baño químico. El depósito se realizó sobre sustratos de vidrio/Mo usando las siguientes condiciones: pH \sim 2.1, potencial aplicado: -600 mV/SCE, tiempo de depósito: 50 min. y temperatura de depósito: temperatura ambiente \sim 24°C.

Tabla 4.5 Composición de los diferentes baños utilizados para la preparación de películas de CIGS por electrodeposición.

Baño	CuCl_2 mM	InCl_3 mM	GaCl_3 mM	H_2SeO_3 mM
A	3.75	7.81	17.5	7.81
B	3	10	17.5	6.25
C	1.875	15.6	17.5	3.9
D	3.75	6.25	35	7.81

Los resultados obtenidos del análisis de composición química de las películas de CIGS preparadas con los baños listados en la tabla 4.5 no mostraron aumento de In en la composición química de la película con el aumento de In en su concentración molar. Además, si los depósitos de las películas se llevan a cabo a un pH \sim 1.5 no se deposita Ga, a pesar de estar presente en la solución o baño químico. También se observa que todas las películas son ricas en Cu. La mejor película de CIGS preparada por electrodeposición (baño A), reportó la siguiente

composición química: Cu: 28.77 at. %, In: 21.05 at. %, Ga: 1.84 at. % y Se: 48.34 at. % sin tratamiento térmico.

También se realizó la caracterización optoelectrónica para las películas de CIGS, para las mediciones de transmitancia óptica y reflectancia especular, se realizaron depósitos de 6 minutos. Los depósitos se realizaron sobre sustratos de vidrio con una película de un óxido conductor transparente ($\text{SnO}_2:\text{F}$). La medición se realizó utilizando como referencia un sustrato idéntico al utilizado para realizar el depósito de la película de CIGS. Los resultados de las mediciones de transmitancia y reflectancia se muestran en la figura 4.32.

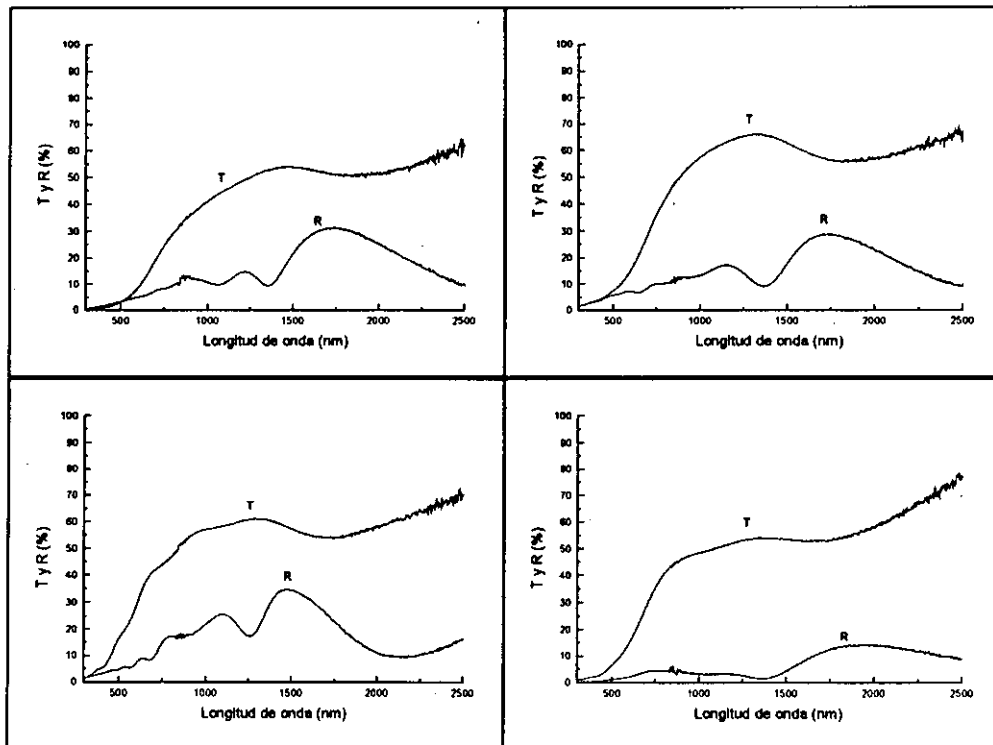


Figura 4.32 Mediciones de Transmitancia y Reflectancia para muestras de CIGS depositadas por 6 min. sobre un sustrato de vidrio/ $\text{SnO}_2:\text{F}$, utilizando un sustrato del mismo tipo como referencia

El coeficiente de absorción (α), para las películas de CIGS preparadas con los baños A - D se calculó a partir de los datos de transmitancia óptica, reflectancia especular y espesor de las películas. Los valores de la brecha de banda se determinaron graficando primero $\alpha^2 - hv$ (energía de los fotones) y entonces se calculó la intersección del eje hv . Estos resultados se

muestran en la figura 4.33, donde se muestra la brecha de banda óptica para las películas semiconductoras de CIGS que poseen valores de brecha $E_g = 1.22$ eV (A), $E_g = 1.60$ eV (B), $E_g = 1.70$ eV (C) y $E_g = 1.58$ eV (D), respectivamente. Este resultado concuerda bien con lo observado en las gráficas de transmitancia óptica, donde las películas mostraron un borde de absorción óptica bien definido.

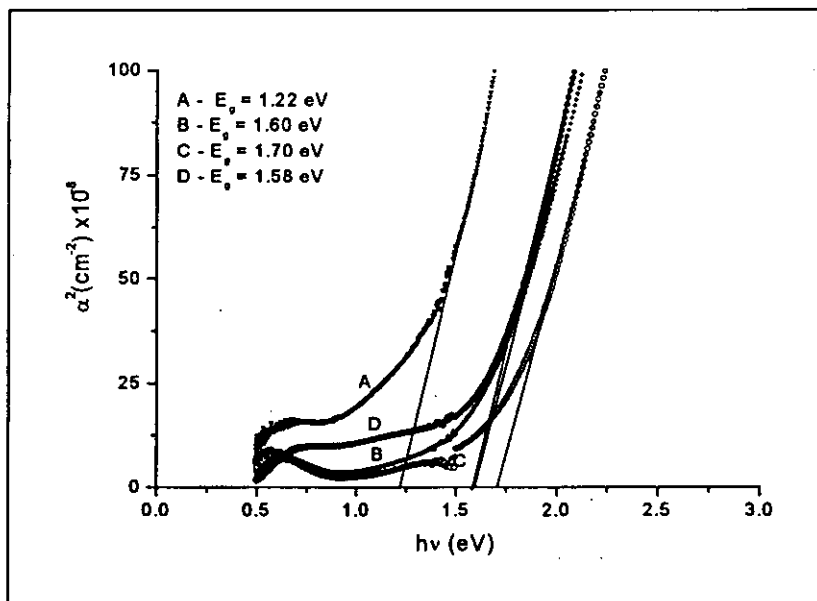


Figura 4.33 Brecha para películas delgadas de CIGS obtenidas con los baños químicos A,B,C y D especificados anteriormente en la tabla 5.

De estos estudios se puede concluir que las películas preparadas con el baño A son las que muestran mejores resultados, sin embargo todavía queda un enorme trabajo por realizar en la búsqueda de las óptimas condiciones de depósito. De acuerdo a los resultados de composición química, podemos observar que es posible realizar depósitos de películas de CIGS utilizando la técnica de electrodeposito, sin embargo, también puede observarse que los porcentajes de Ga son todavía muy pequeños. Para lograr la obtención de películas de CIGS con una mayor concentración de Ga (cerca a un 6% at.), se necesita optimizar las condiciones de depósito. De acuerdo a un estudio realizado por Bhattacharya [78] una concentración de Ga del 6% at. en la película de CIGS, es el valor requerido para la obtención de películas de buena calidad. Estas películas podrían utilizarse directamente en la elaboración de estructuras de celdas solares de alta eficiencia (de hasta un 18.8%).

4.7 Precursores de CIS preparados por electrodeposición y ajustados a la fase CIGS por PVD

Las películas de CIS preparadas por electrodeposición, consideradas en este caso como películas precursoras son ricas en Cu por lo que se agregaron cantidades adicionales de In, Ga y Se para ajustar la composición final de la película mediante la técnica de PVD a la fase $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. Durante el proceso se mantuvo una temperatura de operación de $560^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$. Después éstas muestras fueron analizadas en su composición química obteniéndose un perfil de profundidad como el mostrado en la figura 4.34.

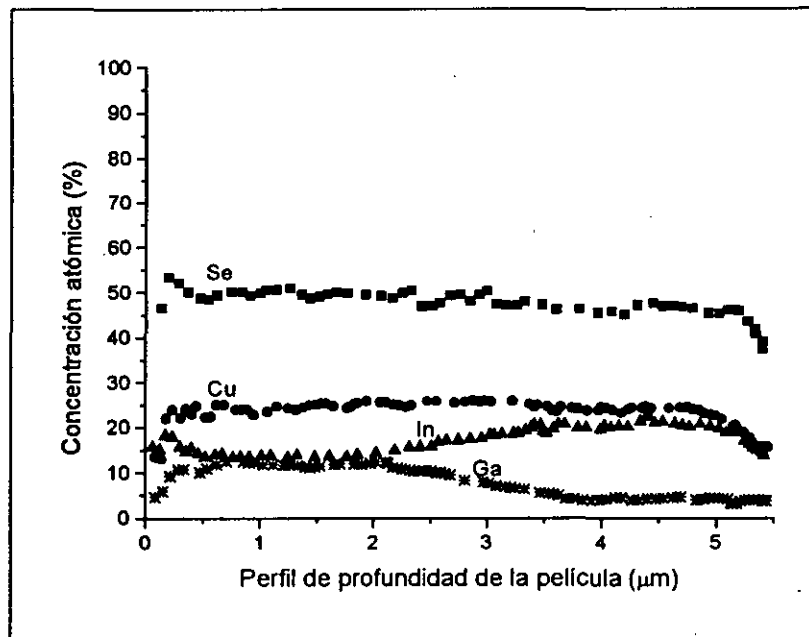


Figura 4.34 Perfil de profundidad de una película precursora de CIS ajustada en su composición química mediante la técnica de PVD.

Como puede observarse de la figura 4.34 los valores de la composición química del Se y del Cu se mantienen “casi” constantes en los valores de 50 % y 25 % respectivamente; por el contrario, los valores de Ga e In se complementan en todo el perfil de profundidad de la película, formando así la fase $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. Un perfil como el mostrado en la figura 4.34 es el perfil ideal de la composición química de las películas de CIS ó CIGS que se busca, para su aplicación directa en la elaboración de celdas solares de alta eficiencia.

En resumen, de acuerdo a los estudios aquí realizados, las películas de CIS preparadas por la técnica de electrodeposición muestran el siguiente mecanismo de formación y crecimiento: durante las primeras etapas de crecimiento del CIS, las muestras contienen una concentración mayor tanto de Cu como de Se y una concentración menor de In. En el caso del Cu la concentración muestra un decaimiento de tipo exponencial durante los primeros minutos de depósito y posteriormente muestra una tendencia casi constante durante todo el proceso de depósito. Por el contrario, en el caso de la concentración de In se observa un aumento gradual durante la misma etapa de depósito misma que tiende a estabilizarse y mantenerse casi constante durante el resto del proceso de depósito. Este comportamiento puede explicarse si se considera el mecanismo de reacción química propuesto en el capítulo 3, que establece que la formación de CIS esta precedida por la formación de precursores de seleniuros de cobre e indio. Esta sería la razón por la cual en la figura 4.2 se observa una mayor concentración de cobre y selenio sobre las muestras durante las primeras etapas de crecimiento. Debido a dicho comportamiento se establece que la composición química del seno de la película será rica en Cu, ya que no hay manera de eliminar o compensar dicho exceso. De tal manera que los valores estequiométricos que forman la fase del CuInSe_2 no podrían ser alcanzados debido al exceso de Cu en la película si no se realiza un tratamiento térmico postdepósito a altas temperaturas en atmósfera controlada, i. e. Ar ó Se que no son tan peligrosos.

En el capítulo 6 se muestran algunos resultados de la elaboración y caracterización de celdas solares basadas en películas delgadas precursoras de CIS y CIGS preparadas básicamente por electrodeposición y algunas de estas películas complementadas en su composición química con la técnica de PVD. Los resultados mostrarán la viabilidad de la aplicación de películas delgadas policristalinas preparadas por electrodeposición en la elaboración de celdas solares.

tangible del incremento del tamaño de grano con el proceso de selenizado a altas temperaturas. En la tabla 4.2 se muestran los valores de algunas de las propiedades estructurales de las películas de CIS descritas anteriormente.

Tabla 4.2 Valores del parámetro d obtenidos experimentalmente para muestras de CIS electrodepositadas, horneadas y selenizadas respectivamente.

Planos	CIS Electrodepositado		CIS hornado (500°C)		CIS selenizado (500°C)	
	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
(112)	3.341	100	3.338	100	3.343	100
(220)	2.045	50	2.044	42	2.046	41
(312)	1.744	29	1.750	24	1.745	19

Los valores de los parámetros de red a , b y c se calcularon a partir de los patrones de difracción de las muestras analizadas, utilizando la ley de Bragg (ecuación 2.1) y la ecuación que define el valor de d para la estructura cristalográfica tetragonal (ecuación 2.2). Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.3. Los planos definidos por los índices de Miller (hkl) se tomaron de las tarjetas de los patrones estándares.

Tabla 4.3 Valores calculados de los parámetros de red para una muestra de CIS.

Planos	a (Å)	c (Å)
(112), (312)	5.79969	11.7154
(112), (220)	5.7888	11.7606
(312), (220)	5.7888	11.9471

Otra forma de realizar el seguimiento del crecimiento y formación de las películas de CIS es utilizando el microscopio electrónico de barrido (SEM), el cual realiza el seguimiento mediante imágenes de la superficie expuesta al haz de electrones incidentes. Para ello se utilizó una radiación de 20 kV, una corriente de 500 pA y una distancia de trabajo de 25 nm. El seguimiento del proceso de crecimiento de las películas de CIS se realizó mediante la variación del tiempo de depósito. Las fotografías de las películas de CIS muestran la parte superficial, las cuales se tomaron a incidencia normal.

En las figuras 4.18 - 4.22 se muestran las micrografías obtenidas por SEM de muestras representativas, las cuales, muestran la formación, evolución y crecimiento de granos que forman a las películas policristalinas de CIS. En estas figuras se observa claramente una superficie policristalina homogénea constituida por pequeñas “partículas” llamadas granos. Estas figuras muestran como se esta llevando a cabo una nucleación progresiva, al ir aumentando su tamaño con respecto al tiempo de depósito desde 350 nm (durante los primeros minutos de depósito) hasta 1 – 1.5 μ m (durante los siguientes 50 minutos de depósito) e incluso hasta 2- 2.5 μ m cuando se realizan depósitos durante 120 minutos (ver figura 4.24).

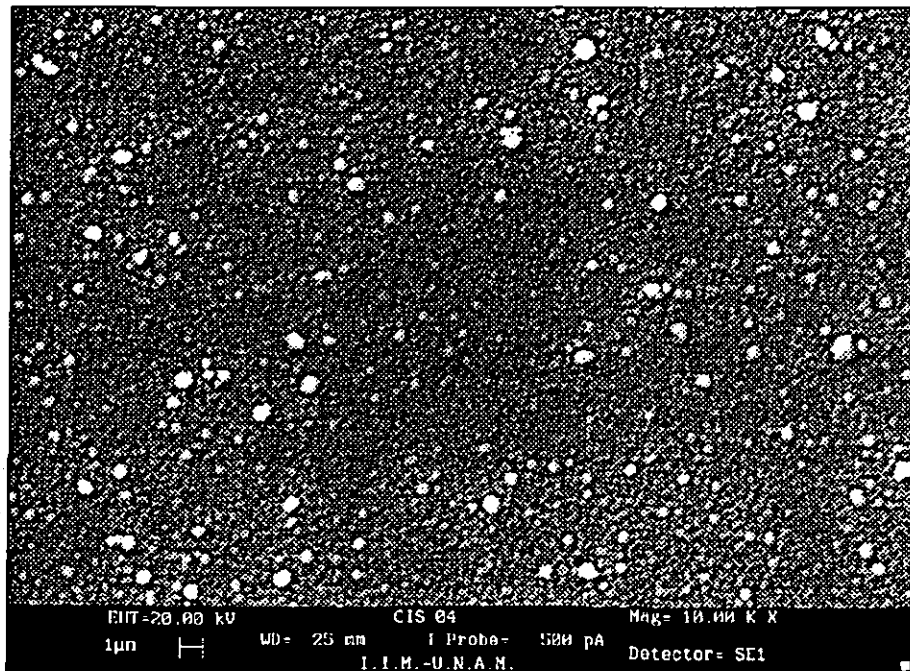


Figura 4.18 Imagen de una película de CIS depositada durante 4 minutos, obtenida por SEM utilizando un detector de electrones secundarios.

CAPITULO 5

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LAS PELÍCULAS DE CdS Y InO:Sn (ITO)

5.1 Caracterización de películas de CdS obtenidas por inmersión química

La preparación y caracterización de las películas de CdS por inmersión química ó depósito químico se llevó a cabo utilizando tres baños químicos de diferente composición molar, como se mencionó anteriormente en el capítulo 2, para conocer las propiedades de cada una de las películas. De esta manera se tienen las herramientas necesarias para decidir sobre cual baño proporciona películas de buena calidad para su aplicación como material semiconductor tipo ventana. Lo que se busca, obviamente, son películas reproducibles de alta transmitancia, sin huecos ó irregularidades en su morfología y que sean conductivas.

Para la preparación de las películas de CdS por depósito químico, se realizaron varios experimentos variando la composición del baño, el pH de la solución, la temperatura de depósito, el tiempo de depósito, etc. sin embargo, los resultados obtenidos de la variación de parámetros no se presenta. En este trabajo sólo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización óptica, morfológica y estructural de las películas de CdS, depositadas con las mejores condiciones de depósito encontradas para cada caso y que son parte del trabajo aquí realizado. También, es importante mencionar que para el depósito de las películas de CdS se utilizaron substratos de vidrio y substratos de vidrio con una capa de material conductor transparente (InO:Sn, mejor conocido como ITO). El análisis de composición química fue muy difícil de realizar, ya que las líneas energéticas tanto del In como del Cd están muy cercanas unas a otras y mediante fluorescencia de rayos X ó EDAX no pudimos discernir a que elemento correspondía el espectro obtenido.

Primer Caso

Para las películas de CdS obtenidas por depósito químico (inmersión química), únicamente se realizaron mediciones de transmitancia óptica y análisis de difracción de rayos X. En la figura 5.1 se muestra la transmitancia óptica de una película de CdS, medida en el intervalo de 290 a 2500 nm. Esta figura muestra que la película tiene una transmitancia óptica entre el 60 y 70 % que es un valor adecuado para su aplicación como capa tipo “ventana” en una celda solar de película delgada. En la figura 5.2 se muestra el patrón de difracción de rayos X para una película de CdS. Esta figura indica que la formación de la fase cúbica del CdS, JCPDS 10-0454, está indicada por la aparición de picos bien definidos en las posiciones 2θ de 26.507° (111), 43.962° (220) y 52.134° (311), que corresponden a los picos de mayor intensidad de la fase 100%, 80% y 60%, respectivamente, del patrón estándar de rayos X. La estructura cristalina es cúbica con parámetros de red $a = 5.818 \text{ \AA}$.

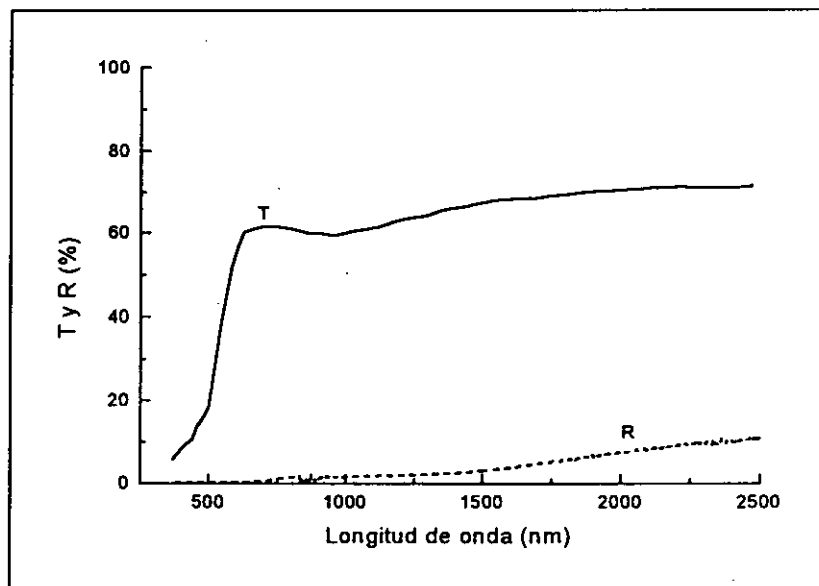


Figura 5.1 Transmitancia óptica de una película de CdS obtenida por depósito químico.

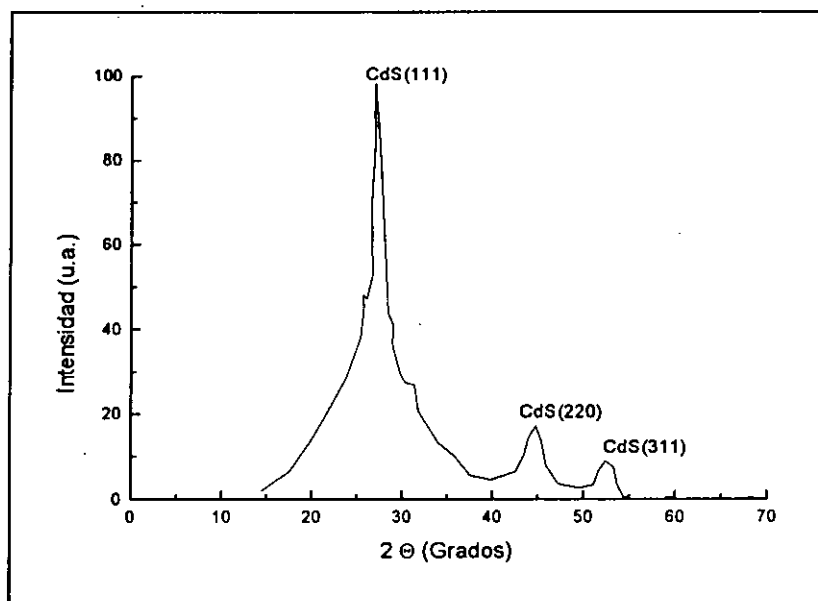


Figura 5.2 Patrón de difracción de rayos X para una película de CdS obtenida por depósito químico.

Segundo caso

En la figura 5.3 se muestra el espectro de transmitancia para una película de CdS obtenido mediante inmersión química sobre substratos de vidrio/ITO, medida en el intervalo de 350 a 2500 nm. Esta figura muestra que la película tiene una transmitancia óptica del 80% que es adecuado para su aplicación como capa tipo “ventana” en una celda solar de película delgada. En la figura 5.4 se muestra el patrón de difracción de rayos x obtenido a ángulo rasante para una película de CdS. De acuerdo a estos resultados puede observarse que la formación de la fase hexagonal del CdS, JCPDS 10-0454, está indicada por la aparición de un pico de mayor intensidad en la posición 2θ de 26.507° (002), que corresponde a uno de los picos de mayor intensidad de la fase 91%, del patrón estándar de rayos X. También puede observarse la aparición de un pico de menor intensidad en la posición $2\theta = 43.682^\circ$ (110). La estructura cristalina es hexagonal con parámetros de red $a = 4.14092 \text{ \AA}$ y $c = 6.7198 \text{ \AA}$.

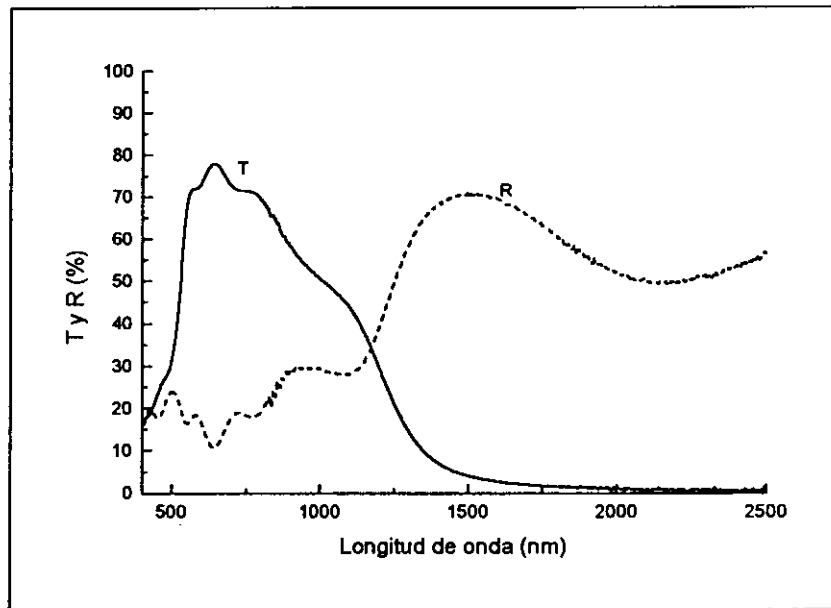


Figura 5.3 Transmitancia para una película de CdS obtenida por inmersión química y depositada sobre vidrio/ITO.

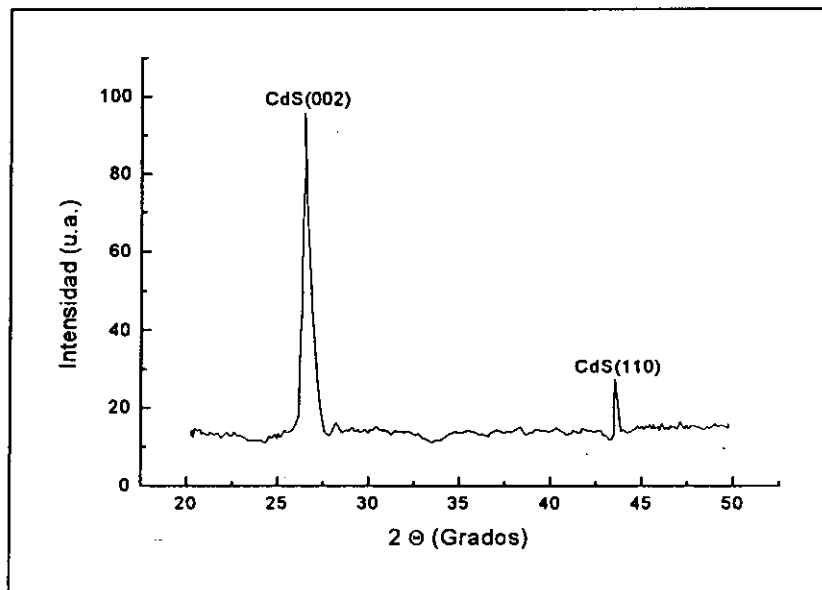


Figura 5.4 Difracción de rayos X para una película de CdS por inmersión química obtenida a ángulo rasante.

Tercer caso

En la figura 5.5 se muestra el espectro de transmitancia para una película de CdS obtenida por depósito químico sobre sustratos de vidrio/ITO. Para su preparación se utilizaron las condiciones descritas en la sección 2.5.1 y señalada como tercer caso. La medición se realizó en el intervalo de 350 a 800 nm. Esta figura muestra que la película tiene una transmitancia óptica del 70 – 80 %, lo cual es adecuado para su aplicación como capa tipo “ventana” en una celda solar de película delgada. También puede observarse que la película es muy delgada con un espesor de 500 Å. En la figura 5.6 se muestra el patrón de difracción de rayos X, obtenido a ángulo rasante para una película de CdS. Esta figura indica que la formación de la fase cúbica del CdS, JCPDS 10-0454, está indicada por la aparición de un pico de mayor intensidad en la posición 2θ de 26.507° (111), del patrón estándar de rayos X. También puede observarse la aparición de dos picos de menor intensidad en las posiciones $2\theta = 3.962^\circ$ (220) y 52.134° (311), que corresponden a los picos de mayor intensidad de la fase 100%, 80% y 60%, respectivamente, del patrón estándar de rayos X. La estructura cristalina es cúbica con parámetros de red $a = 5.818 \text{ \AA}$. En la misma gráfica pueden observarse claramente algunos picos correspondientes a la estructura cristalográfica del ITO, que es el óxido de Indio impurificado con Estaño (InO:Sn).

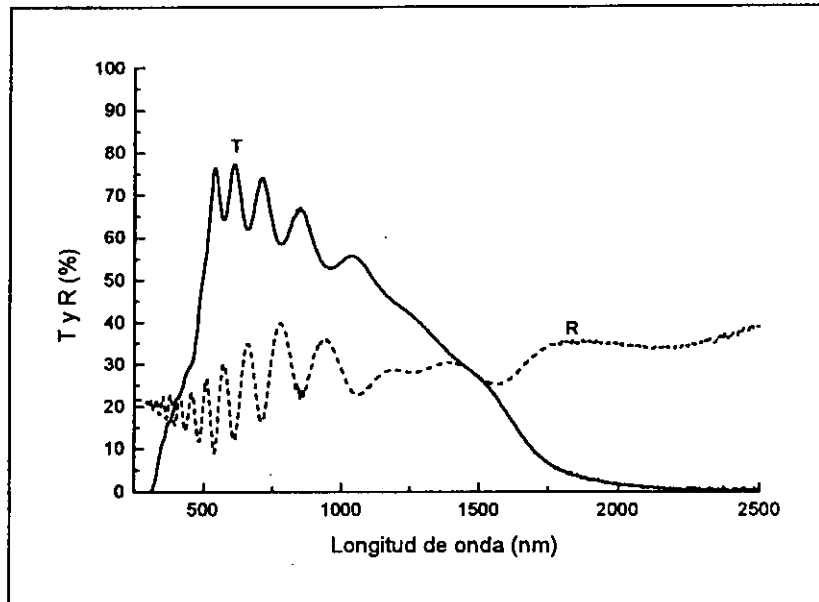


Figura 5.5 Transmisancia para una película de CdS obtenida por inmersión química y depositada sobre vidrio/ITO.

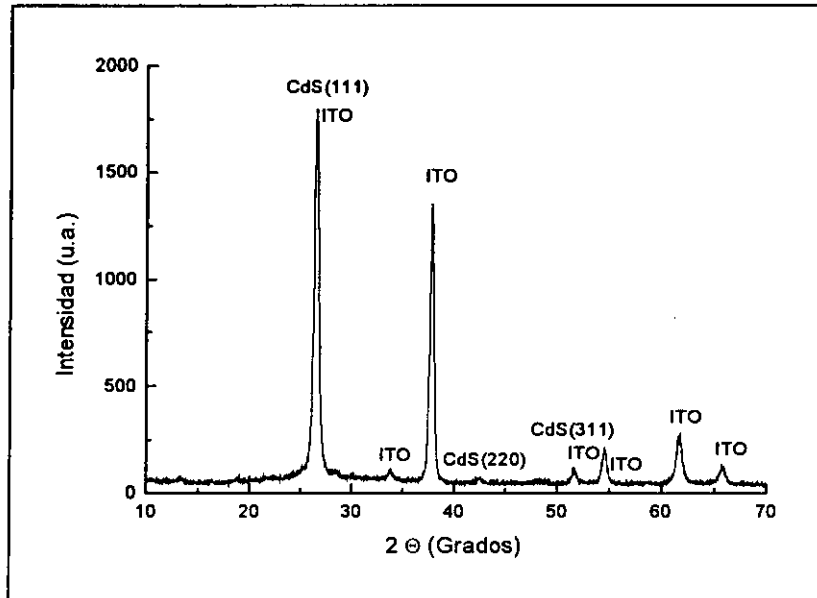


Figura 5.6 Difracción de rayos X para una película de CdS por inmersión química obtenida a ángulo rasante

5.2 Caracterización de películas de CdS obtenidas por CVTG

5.2.1 Estructura y fase

El Gradiente de temperatura que se crea dentro del tubo de cuarzo se muestra en la figura 5.7. La temperatura de la fuente es T_s y las otras tres temperaturas, donde se colocaron los substratos son T_1 , T_2 y T_3 , donde $T_s > T_3 > T_2 > T_1$. Es evidente de la figura 5.7 que la temperatura máxima es la de la fuente y ésta disminuye gradualmente en dirección al puerto de salida, donde son colocados los substratos.

Los resultados del análisis estructural para las películas de CdS formadas por el método de CVTG usando polvos de CdS precipitados químicamente (Figura 5.8) indican que los resultados son diferentes para las películas formadas a diferentes temperaturas[79]. Se identificaron dos zonas de temperatura distinta dentro del reactor, donde pueden formarse películas semiconductoras e intrínsecas. La película intrínseca se formó a una distancia de 16 cm aproximadamente desde la fuente (a una temperatura entre 360 - 400°C) y las películas semiconductoras se formaron a una distancia de 21 cm aproximadamente desde la fuente (a una temperatura de alrededor de 190 - 250°C). En el caso del CdS formado usando polvos de CdS precipitados químicamente, la película intrínseca mostró una naturaleza puramente policristalina con estructura cristalográfica hexagonal (Greenokita) JCPDS (41-1049). La película semiconductoras de CdS tipo n mostró también formación de estructura cristalográfica hexagonal (Greenokita) JCPDS (41-1049), pero con mayor cristalinidad y con una orientación preferencial de crecimiento en la posición $2\theta = 26.507^\circ$ (002), que corresponde a uno de los picos de mayor intensidad de la fase 91%, del patrón estándar de rayos X. En la misma figura también puede observarse la aparición de otros picos de menor intensidad en las posiciones $2\theta = 28.183^\circ$ (101), 43.682° (110), 47.840° (103), 51.825° (112) y 54.586° (004), que corresponden a intensidades de 100%, 48%, 50%, 31% y 5%, respectivamente, del patrón estándar de rayos X JCPDS 41 -1049. La estructura cristalina corresponde a una estructura hexagonal con parámetros de red $a = 4.14092 \text{ \AA}$ y $c = 6.7198 \text{ \AA}$.

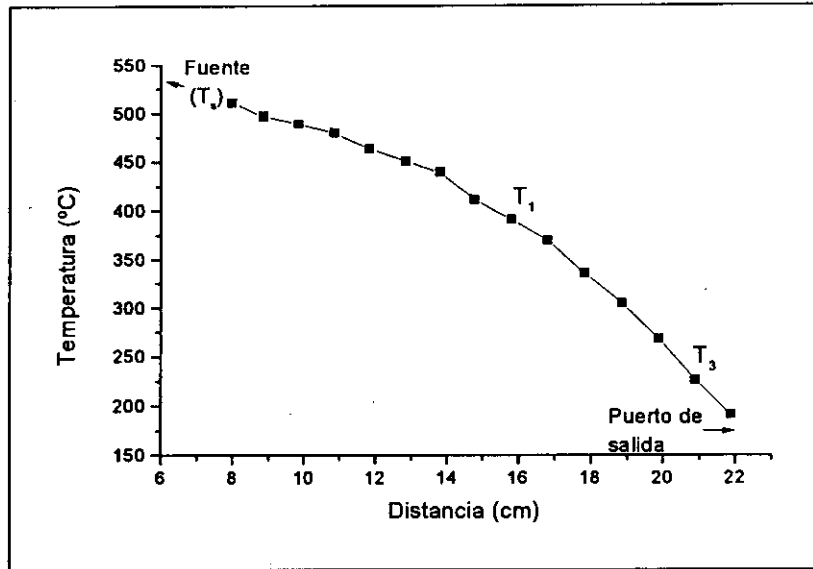


Figura 5.7 Gradiente de temperatura formado dentro del tubo de cuarzo del sistema CVTG en función de la distancia de la fuente.

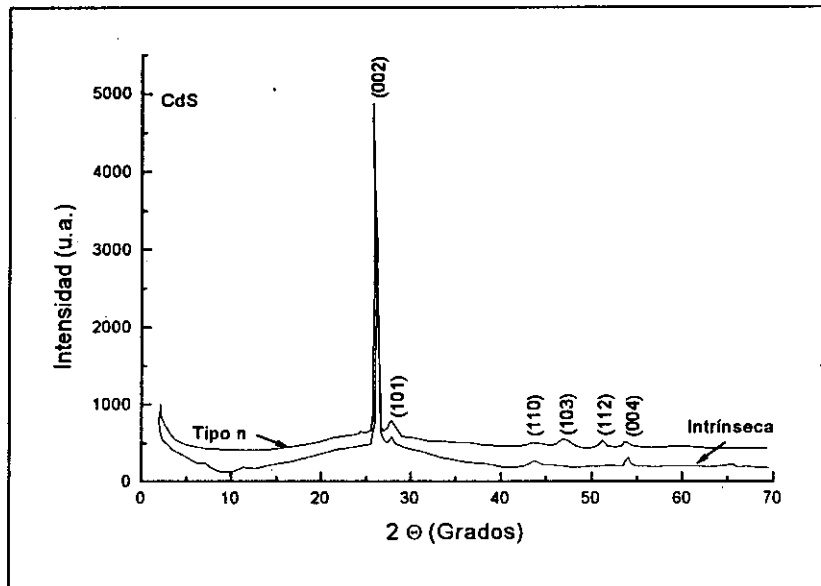


Figura 5.8 Patrón de difracción de rayos X para películas de CdS crecidas por el método de CVTG usando polvos de CdS precipitados químicamente.

En el caso de las películas de CdS formadas por el método de CVTG usando polvo de CdS de alta pureza (99.999%), la película semiconductor intrínseca mostró la misma naturaleza policristalina que la observada para el caso de las películas de CdS formadas con polvos de CdS precipitado químicamente (Figura 5.9). La formación de la película se llevó a cabo con una orientación preferencial en la posición $2\theta = 26.507^\circ$ (002), que corresponde a uno de los picos de mayor intensidad de la fase 91%, del patrón estándar de rayos X. En la misma figura también puede observarse la aparición de otros picos de menor intensidad en las posiciones $2\theta = 24.808^\circ$ (100), 28.183° (101), 36.621° (102), 43.682° (110) y 47.840° (103), que corresponden a intensidades del 62%, 100%, 29%, 48% y 50%, respectivamente, del patrón estándar de rayos X en su fase JCPDS 41 -1049. También puede observarse la formación de otros picos a ángulos pequeños que no se identificaron. La estructura cristalina corresponde a una estructura hexagonal con parámetros de red $a = 4.14092 \text{ \AA}$ y $c = 6.7198 \text{ \AA}$.

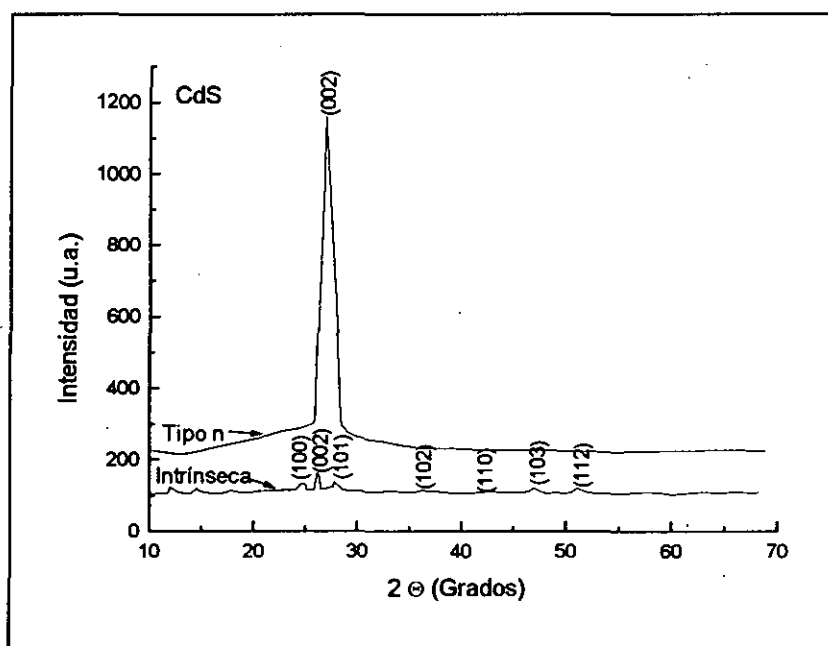


Figura 5.9 Patrón de difracción de rayos X para películas de CdS crecidas por el método de CVTG usando polvo de CdS de alta pureza (99.999%).

La película semiconductor de CdS tipo n, en este caso mostró una completa orientación preferencial en la posición $2\theta = 26.507^\circ$ (002), que corresponde a uno de los picos de mayor

intensidad de la fase JCPDS 41 -1049 (91%) del patrón estándar de rayos X sin mostrar reflexiones de ningún otro plano.

5.2.2 Propiedades opto-electrónicas

La caracterización opto-electrónica de las películas se llevó a cabo midiendo la fotocorriente en oscuridad y bajo iluminación bajo un potencial aplicado. Los resultados se muestran en las figuras 5.10 y 5.11. La figura 5.10 corresponde a las películas formadas a partir de polvo de CdS precipitado químicamente y la figura 5.11 corresponde a las películas formadas a partir de polvo de CdS de alta pureza. En ambas figuras hay dos curvas, una corresponde a la película intrínseca formada a 16 cm de la fuente de CdS aproximadamente y la otra corresponde a la película semiconductor de CdS formada a 21 cm de la fuente aproximadamente. En el caso de la película de CdS formada de polvo de CdS de alta pureza, la película intrínseca exhibe un rápido aumento y decaimiento de la fotocorriente y la película semiconductor muestra una alta conductividad en la oscuridad. La película de CdS formada a partir de polvos de CdS precipitados químicamente también exhiben características similares, pero con baja conductividad en la oscuridad para la película semiconductor y un lento aumento y decaimiento para la película intrínseca.

Se sabe que las películas de CdS se forman con estructura cristalográfica hexagonal ó modificación cúbica. Cuando se forma con estructura hexagonal, ésta muestra alta conductividad debido al denso empaquetamiento, pero la modificación cúbica ó una mezcla de las dos muestra una conductividad pobre[80]. En varias ocasiones, investigadores han reportado una conductividad más alta mostrada por películas de CdS debido al crecimiento de la fase hexagonal a expensas de la fase cúbica, la cual se beneficia con el dopado de cloruros en la película [81]. La conductividad de la película también aumenta por la presencia de muchas vacancias de sulfuro generadas por el crecimiento de películas deficientes en sulfuro. La respuesta de la fotocorriente para las películas semiconductoras en ambos casos muestra una alta corriente en la oscuridad, baja fotosensibilidad y un lento decaimiento en la fotocorriente comparada con la de las películas intrínsecas. Estos resultados son claros indicadores de la presencia de estados de energía de impurezas en la brecha de banda prohibida.

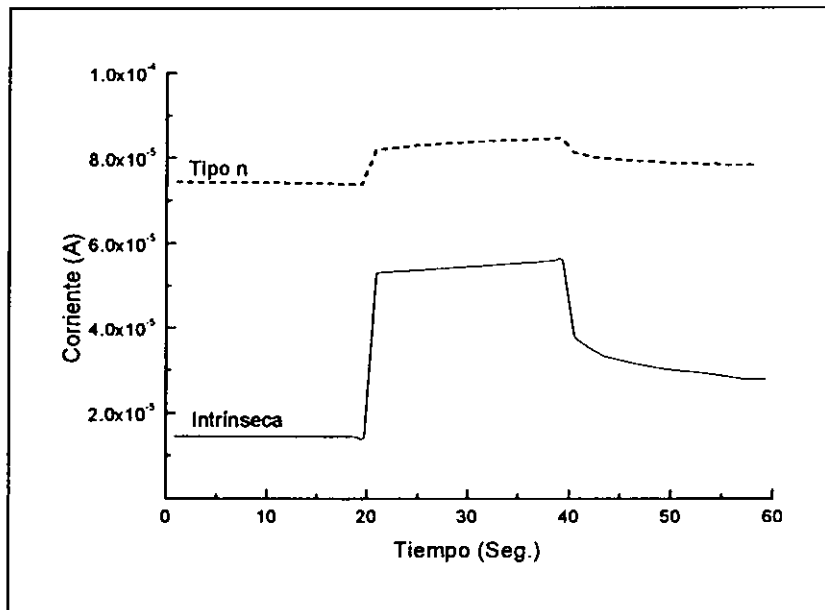


Figura 5.10 Fotocorriente de una película de CdS formada a partir de polvos de CdS precipitado químicamente, en obscuridad y bajo iluminación.

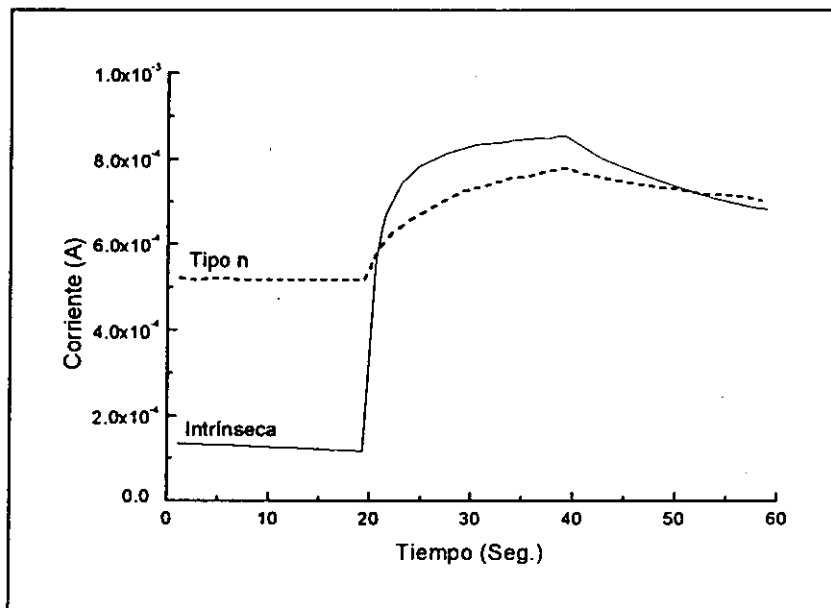


Figura 5.11 Fotocorriente de una película de CdS formada a partir de polvos de CdS de alta pureza (99.999%), en obscuridad y bajo iluminación.

5.2.3 Propiedades ópticas

Las características de la transmitancia óptica y reflectancia especular de las películas de CdS se muestran en las figuras 5.12 y 5.13. La figura 5.12 corresponde a la película de CdS formada a partir de polvos de CdS precipitados químicamente y la figura 5.13 a las películas de CdS formadas con polvo de CdS de alta pureza. Estas figuras indican que las películas intrínsecas muestran un borde de absorción óptica bien definido y una alta transmitancia arriba de los 500 nm. Las películas semiconductoras exhiben un borde de absorción plano el cual no está muy bien definido como en el caso de las películas intrínsecas, lo cual indica mucha absorción de luz de portadores libres en la película.

El coeficiente de absorción (α), para las películas se calculó a partir de los datos de transmitancia óptica, reflectancia especular y espesor de las películas. Los valores de la brecha de banda se determinaron graficando primero $\alpha^2 - hv$ (energía de los fotones) y entonces se calculó la intersección del eje hv . Estos resultados se muestran en las figuras 5.14 y 5.15, donde la figura 5.14 muestra la brecha de banda óptica para la película de CdS intrínseca y semiconductoras formadas a partir de polvo de CdS precipitado químicamente y la figura 5.15 corresponde a las películas de CdS intrínseca y semiconductoras formadas a partir de polvo de CdS de alta pureza.

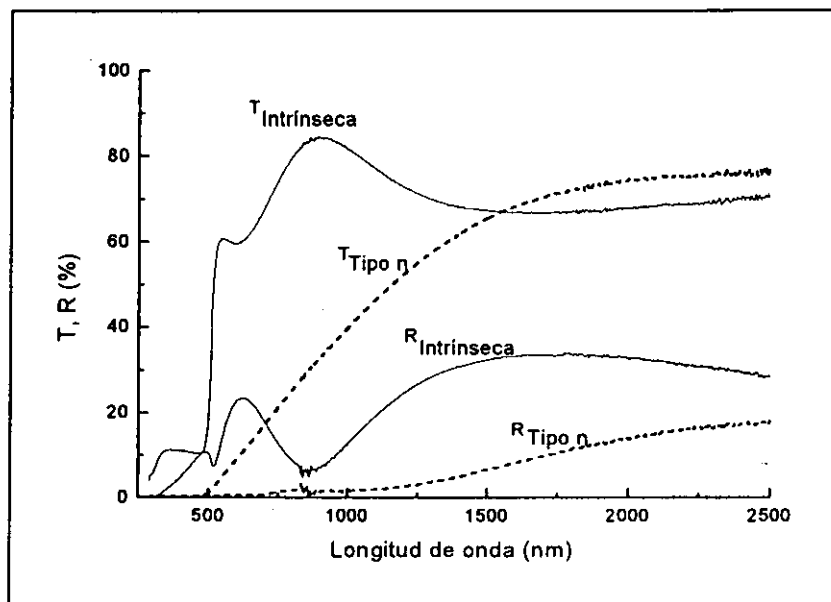


Figura 5.12 Transmitancia óptica y reflectancia especular de las películas de CdS formadas a partir de polvo de CdS precipitado químicamente.

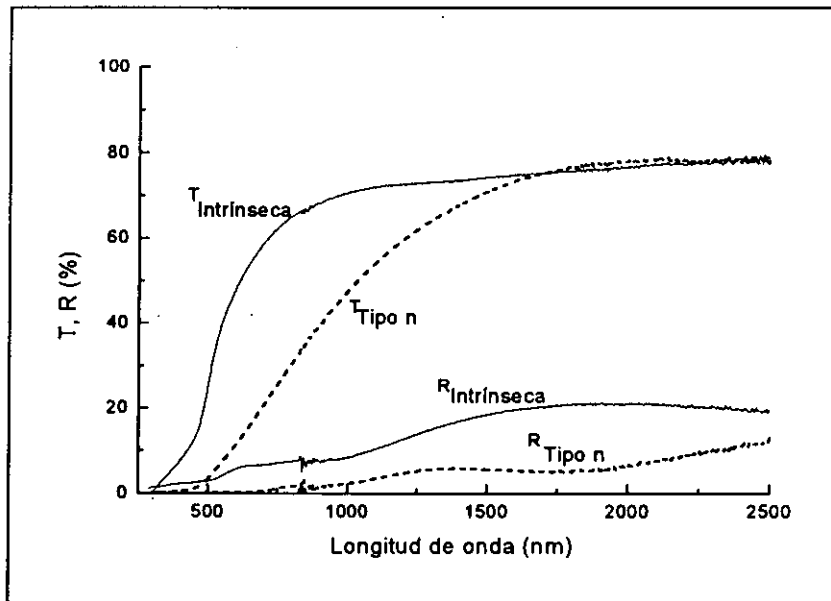


Figura 5.13 Transmitancia óptica y reflectancia especular de las películas de CdS formadas a partir de polvo de CdS de alta pureza.

Las figuras 5.14 y 5.15 indican que las películas intrínsecas poseen una brecha de banda cercana a 2.45 eV y las películas semiconductoras exhiben una brecha de banda debajo de 2 eV. Estos resultados concuerdan bien con los resultados observados en la transmitancia óptica, donde la película intrínseca mostró un borde de absorción óptica bien definido y la película semiconductoras indicaba un borde de absorción menos definido; por lo tanto, la disminución del borde de absorción óptico de las películas semiconductoras deben estar relacionadas con la presencia de niveles electrónicos de impurezas en la brecha de banda de energías prohibidas.

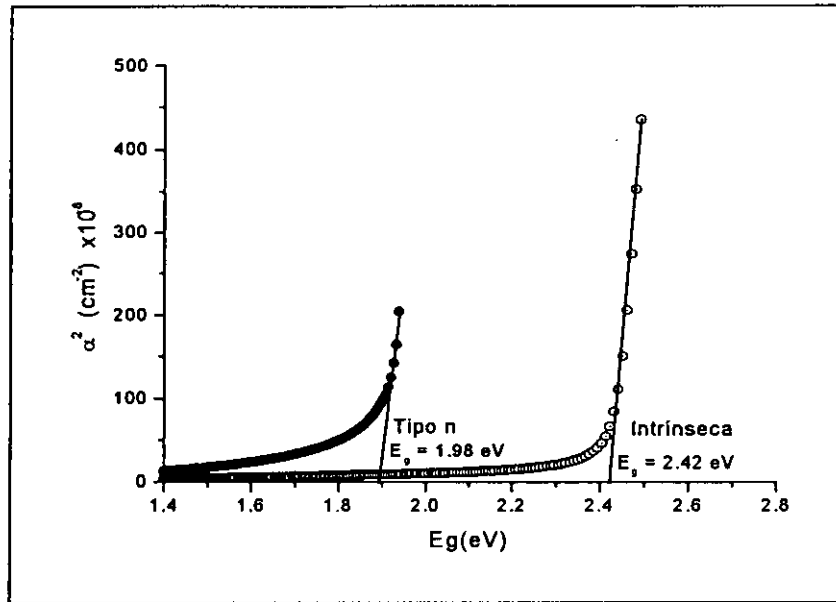


Figura 5.14 Gráfica de $\alpha^2 - hv$ mostrando la brecha de banda de las películas de CdS preparadas a partir de polvos de CdS precipitado químicamente.

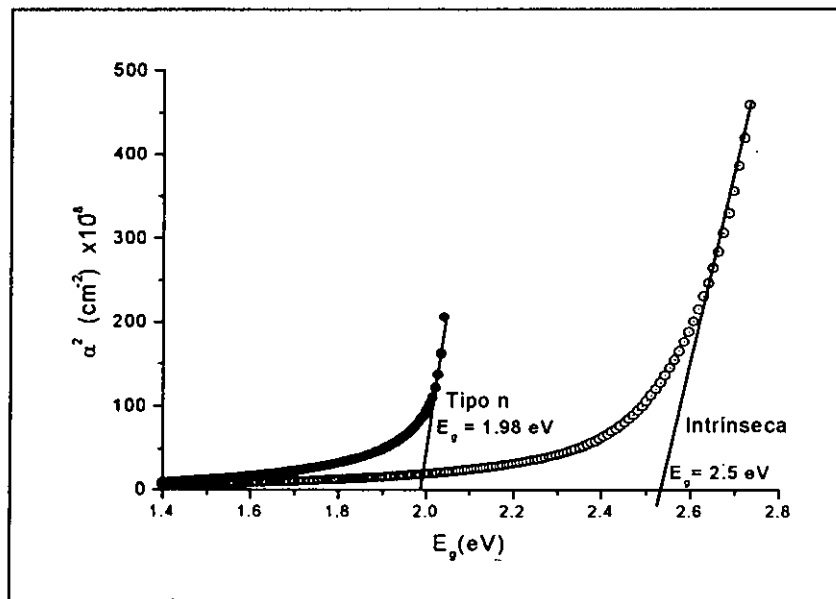


Figura 5.15 Gráfica de $\alpha^2 - hv$ mostrando la brecha de banda de las películas de CdS preparadas a partir de polvos de CdS de alta pureza.

5.3 Caracterización de películas de CdS obtenidas por evaporación térmica

La transmitancia espectral a través de la película de CdS se muestra en la figura 5.16. En esta gráfica se observa claramente un borde de absorción arriba de una longitud de onda de 500 nm y una transmitancia del 70-80%. Cabe mencionar que sólo se realizaron análisis de transmitancia y de difracción de rayos X para estas películas y no de composición química, ya que no se contaba en ese momento con alguna otra técnica de caracterización diferente a la de Fluorescencia de rayos X y debido a las limitantes de esta técnica en particular es difícil distinguir, bajo las condiciones de operación del equipo, los picos de absorción de Cd y In ya que estos se encuentran muy cercanos unos de otros y los depósitos de CdS se realizaron sobre sustratos de vidrio con ITO. Por lo que era difícil decidir si el pico era el correspondiente al CdS de la película o al In del sustrato de ITO.

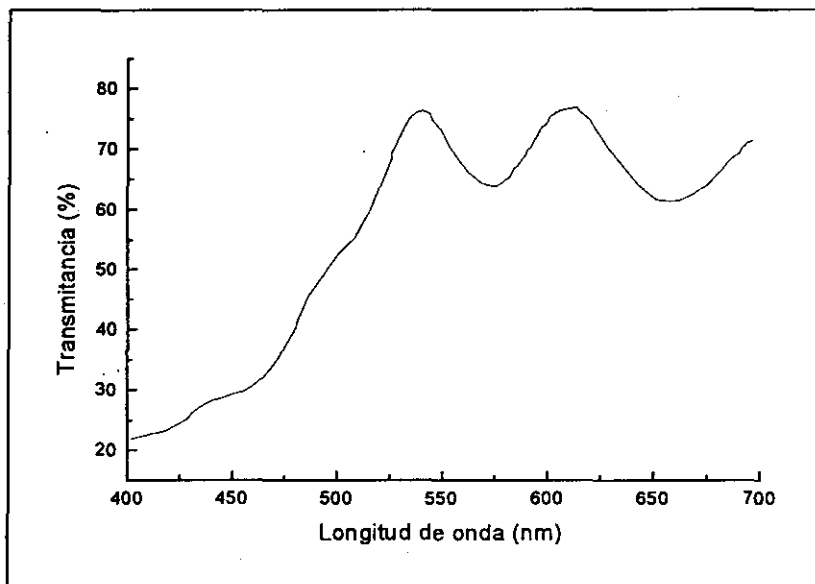


Figura 5.16 Transmitancia para una película típica de CdS depositada por evaporación térmica.

Por otro lado en la figura 5.17 se muestra una gráfica del patrón de difracción de rayos X para una película de CdS depositada sobre una película de CIS depositada previamente sobre Mo. El espectro de difracción se obtuvo a un ángulo rasante de 1.5° usando radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.54 \AA). La formación de la película se llevó a cabo con una orientación preferencial en la posición $2\theta = 26.507^\circ$ (002), que corresponde a uno de los picos de mayor intensidad de la fase 91%, del

patrón estándar de rayos X. En la misma figura también puede observarse la aparición de otros picos de menor intensidad en las posiciones $2\theta = 24.808^\circ$ (100), 28.183° (101), 47.840° (103) y 54.586° (004), que corresponden a intensidades del 62%, 100%, 50% y 5%, respectivamente, del patrón estándar de rayos X en su fase JCPDS 41 -1049. La estructura cristalina corresponde a una estructura hexagonal con parámetros de red $a = 4.14092 \text{ \AA}$ y $c = 6.7198 \text{ \AA}$. También puede observarse la formación de los picos correspondientes a la fase del CuInSe_2 (JCPDS 40-1487) en la posición $2\theta = 26.578^\circ$ (112), 44.118° (204), 44.232° (220) y 52.389° (312), que corresponden a intensidades del 100%, 41%, 51% y 25%, respectivamente y la formación del pico de Mo en la posición $2\theta = 40.5^\circ$. Además, la figura muestra claramente que las fases correspondientes a cada uno de los materiales preparados se conservan intactas, es decir, que no se observan efectos de degradación o reacción entre el CIS y el CdS. Es importante mencionar que dicho patrón de difracción de rayos X se obtuvo, después de realizar un tratamiento térmico, como se describió en el capítulo 2 sección 2.7.

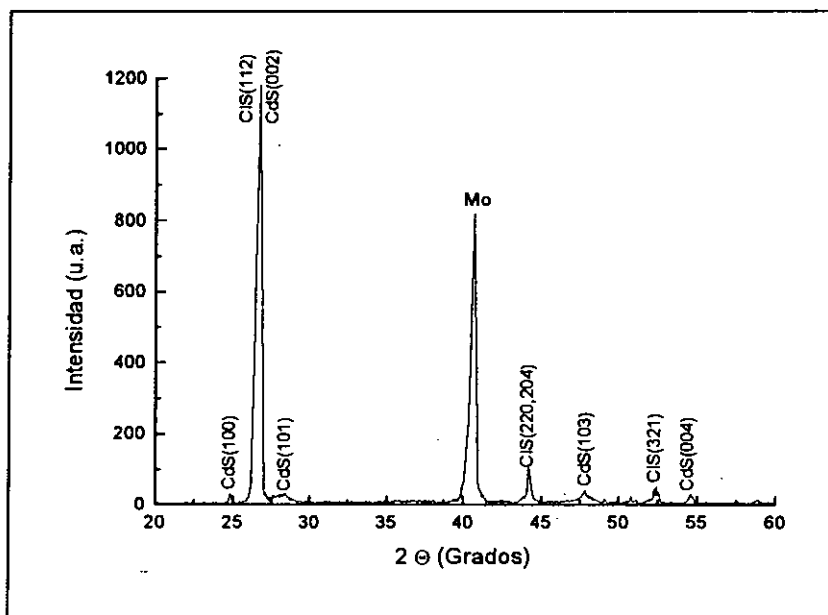


Figura 5.17 Patrón de difracción de rayos X a ángulo rasante para una estructura del tipo vidrio/Mo/CIS/CdS.

Después de depositada la película de CdS sobre la película de CIS, con la técnica de evaporación térmica y haber formado estructuras del tipo vidrio/Mo/CIS/CdS se procedió a colocar otra película de InO:Sn conocido como ITO, el cual sirve como contacto metálico y como material conductor transparente utilizando la técnica de depósito de R.F. Sputtering. Para lo cual, se diseñaron “máscaras” recubiertas con papel aluminio. El uso de este tipo de máscaras permite tener un mayor control sobre el área en la que se desea realizar el depósito y al mismo tiempo sirve para aislar las zonas en las que no se desea depositar ITO.

5.4 Caracterización de películas de InO:Sn (ITO) obtenidas por Espurreo

Para realizar los depósitos de películas de CdS y CIS sobre sustratos de vidrio con una capa de material conductor transparente (ITO) se utilizaron sustratos comerciales de ITO suministrados por la UTEP. En la figura 5.18 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización óptica, sobre transmitancia y reflectancia para este tipo de sustratos. Por otro lado, en la figura 5.19 se muestran los resultados de la caracterización óptica realizada a las películas de ITO preparadas mediante la técnica de R.F. Sputtering, utilizando las condiciones de depósito mencionadas en el capítulo 2 sección 8.1. Es importante mencionar que en este caso se realizaron depósitos de ITO sobre vidrio, para conocer sus propiedades ópticas y estructurales antes de realizar los depósitos directamente sobre la película de CIS ó CdS, según el tipo de estructura formada; vidrio/Mo/CIS/CdS/contactos de ITO ó vidrio/ITO/CdS/CIS/contactos de ITO.

De acuerdo a la figura 5.18, los valores de la transmitancia espectral para una película típica de ITO comercial, son del 80-90% para longitudes de onda cercanas a la región del visible. Para longitudes de onda mayores los valores de transmitancia cae abruptamente y para valores mayores de 1500 nm prácticamente no hay transmitancia. Por su parte, el material exhibe una reflectancia especular de valores similares a longitudes de onda mayores de 1500 nm.

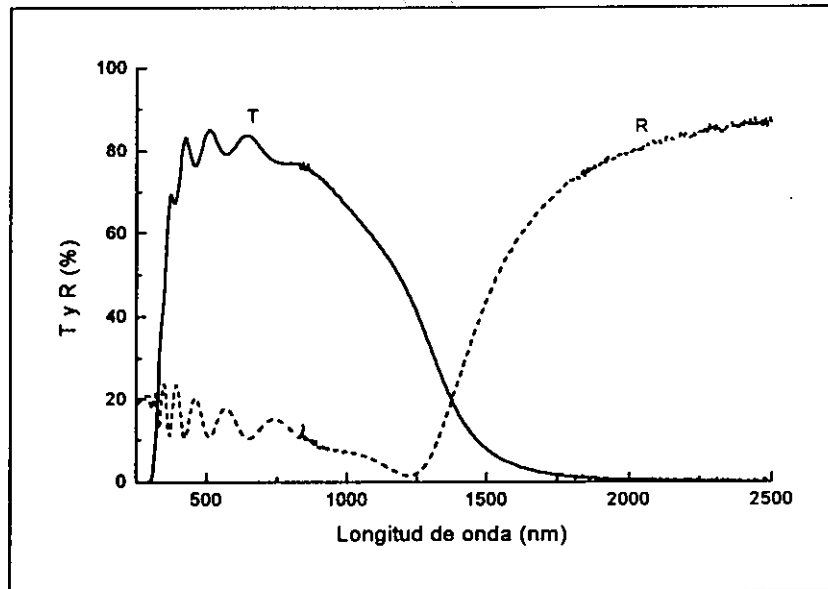


Figura 5.18 Transmitancia óptica y reflectancia especular de las películas de ITO comerciales.

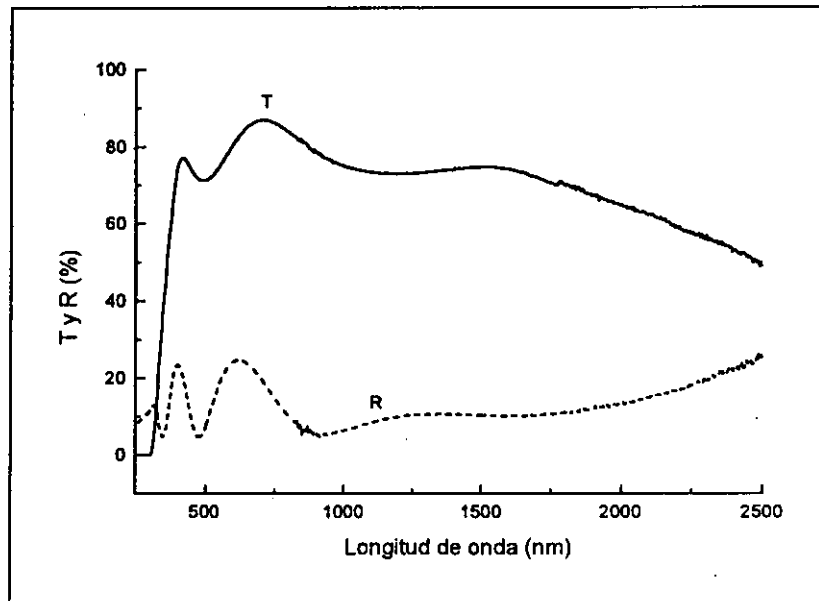
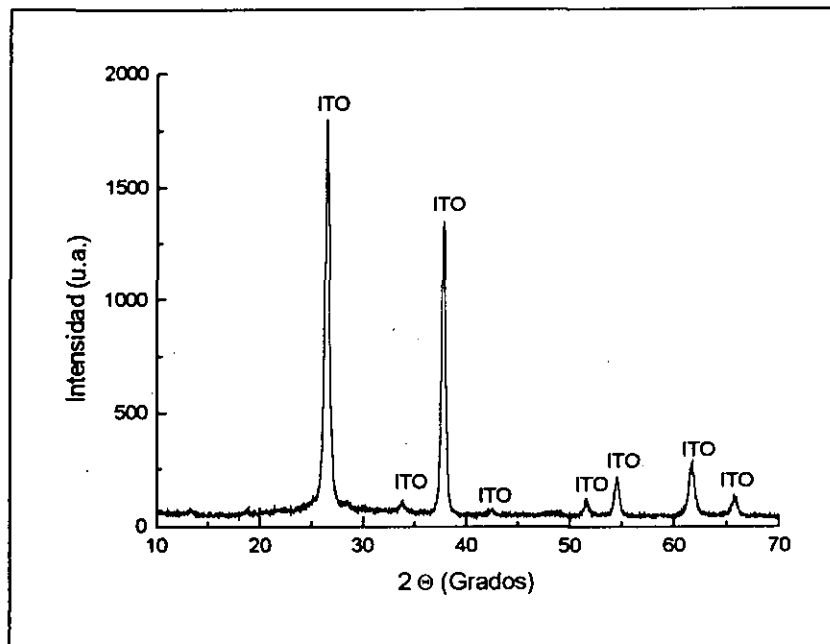


Figura 5.19 Transmitancia óptica y reflectancia especular de las películas de ITO preparadas mediante R.F. Sputtering.

De acuerdo a esta gráfica la transmitancia óptica de las películas de ITO es de 80-90 %. Sin embargo, los valores de la reflectancia especular son muy bajos, lo que se desea es que la reflectancia se lleve a cabo en la zona del infrarrojo, como en el caso anterior para

evitar el calentamiento del dispositivo. En la gráfica 5.20 se muestra el patrón de difracción de rayos X a ángulo rasante para una película de ITO de 500 Å de espesor obtenida mediante la técnica de depósito de r.f. magnetron Sputtering. La formación de la película se llevó a cabo con la fase del SnO₂ con estructura tetragonal Cassierita JCPDS (05-0467). En la esta figura puede observarse la aparición de algunos picos en las posiciones $2\theta = 24.808^\circ$ (100), 28.183° (101), 36.621° (102), 43.682° (110) y 47.840° (103), que corresponden a intensidades del 62%, 100%, 29%, 48% y 50%, respectivamente, del patrón estándar de rayos X en su fase JCPDS 41 - 1049. También puede observarse la formación de otros picos a ángulos pequeños que no se identificaron.



5.20 Difracción de rayos X a ángulo rasante para una película de ITO obtenida mediante la técnica de r.f. Magnetron Sputtering.

En esta figura se pueden observar los picos correspondientes al ITO depositado sobre sustratos de vidrio. Es importante aclarar el crecimiento de la película se llevó a cabo en la dirección (110), (200), (101), (211), (220), (310) y (301), respectivamente. Lo cual, corresponde a la fase del SnO₂ con estructura tetragonal Cassierita del tipo JCPDS (05-0467). Lo cual significa que la película posee más contenido de Sn que de In, esto podría ser posiblemente por las condiciones de depósito utilizadas para la preparación de la película.

En resumen, de acuerdo a los resultados mostrados en este capítulo, se lograron obtener películas delgadas de CdS y ITO, utilizando para su preparación varias técnicas de depósito tan simples como la inmersión química ó el sistema CVTG. La preparación de las películas es sencilla, sus características son reproducibles y poseen propiedades opto-electrónicas y estructurales adecuadas para su aplicación como materiales tipo ventana en la elaboración de celdas solares de película delgada. En este sentido, se realizaron varias pruebas para analizar la estabilidad de los materiales cuando se combinan varias técnicas de depósito para preparar cada una de las películas requeridas en la elaboración de las celdas solares.

De acuerdo a los resultados de difracción de rayos X, las fases correspondientes a cada uno de los materiales se conservan intactas. Por lo tanto, es viable la preparación de películas delgadas de diferente material utilizando técnicas de depósito no muy sofisticadas como la técnica de PVD. Además, las técnicas de depósito como la inmersión química y el electrodeósito, técnicas utilizadas en este trabajo, ofrecen la ventaja de preparar películas en área grande con un equipo de bajo costo, son sencillas de utilizar, no requieren vacío, operan a bajas temperaturas y su escalamiento a nivel industrial puede llevarse a cabo sin ningún problema.

CAPITULO 6

6. APLICACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE CuInSe_2 EN CELDAS SOLARES

6.1 Estructura del dispositivo

Los dispositivos fotovoltaicos basados en CIS se obtienen formando heterouniones p-n con películas delgadas de CdS. En este tipo de estructuras, el CdS tipo n que tiene una brecha de 2.4 eV, no solamente forma la unión p-n con el CIS tipo p sino que también sirve como una ventana que deja pasar la luz con una absorción relativamente pequeña. También, debido a que la densidad de portadores en el CdS es mucho más grande que en el CIS, el campo de agotamiento se encuentra en la película del CIS, donde son generados los pares electrón-hueco. Como resultado, en la interfaz se minimiza la recombinación de los portadores minoritarios.

Para la elaboración de las estructuras fotovoltaicas aquí presentadas, se utilizaron películas semiconductoras de CIS y CIGS como material activo ó material absorbedor con conductividad eléctrica tipo p y como material tipo ventana generalmente se utilizó CdS con conductividad tipo n.

6.2 Fabricación del dispositivo

La secuencia del proceso de elaboración de los dispositivos fotovoltaicas es la siguiente, primero se deposita una capa de material conductor sobre el substrato de vidrio, en este caso se depositó una película de Mo de 1 μm de espesor, después mediante la técnica de electrodeposición se deposita una película precursora de Cu-In-Se la cual posee una estequiometría muy cercana a la del CuInSe_2 . Posteriormente se realiza un proceso de selenización mediante la técnica de CVTG para ajustar la composición a los valores estequiométricos del CIS y para el mejoramiento total de sus propiedades. En este punto, el proceso tiene tres variantes (1) sin adición de In, (2) la adición de In mediante la técnica de PVD y conservando la fase inicial en ambos casos y (3) la adición de Ga cambiando la fase a

CIGS. Después se depositó una película de CdS de 500 Å utilizando la técnica de depósito químico o inmersión química, la cual se sometió a un proceso de horneado a 200°C por dos minutos. Como material ventana se utilizó ZnO. La película se depositó utilizando la técnica de R.F. magnetron Sputtering. Mediante esta técnica se depositó una doble capa de ZnO, una película de ZnO intrínseco de 500 Å (alta resistividad) y otra de ZnO impurificado con Al₂O₃ de casi 3500 Å (baja resistividad). La capa intrínseca se depositó sin calentar el substrato previamente, usándose para ello como material fuente ZnO intrínseco. La capa conductora se depositó a 50°C usando un material fuente de ZnO dopado con Al₂O₃ al 2% atómico. Los contactos se depositaron por evaporación de Ni y Al, con los cuales se formó una mezcla de Ni-Al usando una máscara de rejillas. Las celdas solares individuales se definieron con un trazador mecánico. Finalmente, se realizó el depósito de una película antirreflejante de MgF₂ de 1000 Å por evaporación [82,83]. Este tipo de configuración es el tipo de configuración estándar utilizado en la elaboración de celdas solares en el NREL [84 - 86]. En la figura 6.1 se muestra la configuración de una estructura fotovoltaica del tipo descrito anteriormente.

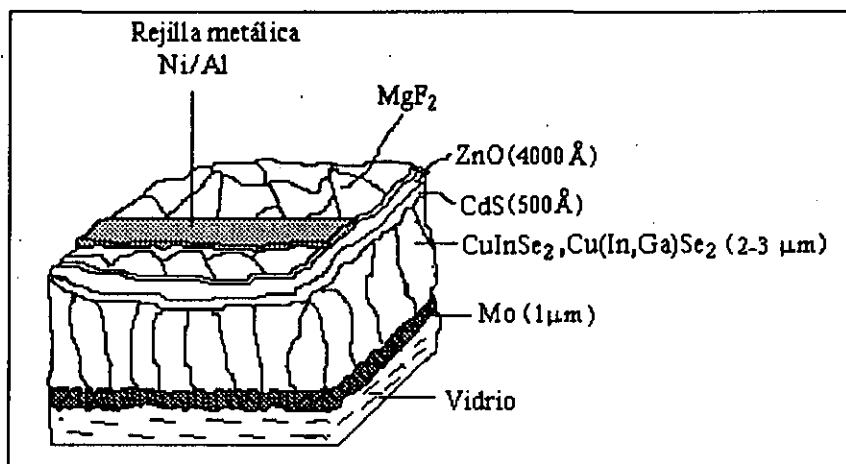


Figura 6.1 Representación esquemática de la configuración de estructuras fotovoltaicas del tipo vidrio/Mo/CIS-CIGS/CdS/ZnO/MgF₂/Ni-Al.

6.3 Estructuras fotovoltaicas del tipo vidrio/Mo/CIS/CdS/ZnO/MgF₂/Ni-Al sin In adicional

En el primer caso, como se mencionó anteriormente, se mostrarán los resultados obtenidos de una serie de celdas solares basadas en CIS sin contenido de In adicional, es decir, con la composición química del seno de las películas obtenidas por electrodeposición, tal y como se prepararon. Cabe recordar, que para su aplicación en celdas solares, se requiere que éstas posean espesores de 1-2 μm y con tamaños de grano de $\sim 1 \mu\text{m}$. La primera condición se logra permitiendo que el proceso de electrodeposición se lleve a cabo durante un tiempo de 50 minutos a un potencial constante de -500 (ó -450) mV/SCE. La segunda condición se logra sometiendo a la película de CIS electrodepositada a un tratamiento térmico en atmósfera controlada de Se a una temperatura de 500°C durante 30 minutos, utilizando el sistema CVTG. De esta manera, se lleva a cabo el proceso de recristalización de los granos pequeños formados por electrodeposición los cuales al ser sometidos a altas temperaturas se induce el crecimiento de los mismos, los resultados de dicho proceso se mostraron en los análisis de difracción de rayos X.

Sin embargo, de acuerdo a los resultados mostrados en el capítulo 4, la película de CIS obtenida por electrodeposición es rica en su composición química de seno tanto en Cu como en Se. Al realizar su aplicación en celdas solares, se encontró que no se obtiene ninguna respuesta de conversión de energía, debido a la fuerte cantidad de Cu en la película, ya que este representa una gran fuente de recombinación de portadores. Para tratar de disminuir este efecto, se decidió atacar químicamente la superficie de la película de CIS con una solución de KCN. Al realizar dicho tratamiento, lo que se busca es remover el exceso de Cu de la superficie, de tal forma que quede una cantidad, si no menor, igual a la cantidad de In presente en la superficie. De esta manera, se asegura una disminución sustancial de puntos de recombinación de portadores. Aumentando la posibilidad de observar un cambio en la respuesta del dispositivo de cuando se realiza la medición en oscuridad y cuando se expone bajo iluminación. Después de tratar químicamente la película se depositaron sobre ella los demás materiales que conforman la estructura fotovoltaica (CdS, ZnO, MgF₂ y las rejillas de contacto). Una vez terminada la elaboración de la celda, se realizaron las mediciones I-V. En las figuras 6.2 – 6.5 se presentan los resultados de las mediciones I-V de las celdas solares basadas en películas delgadas semiconductoras de CIS. Es importante mencionar que todas las

mediciones se realizaron bajo condiciones estándares, a AM 1.5 y utilizando una iluminación de 100 mWcm^{-2} . Los parámetros de las celdas solares tales como J_{sc} , V_{oc} , FF y η se calcularon a partir de estas gráficas.

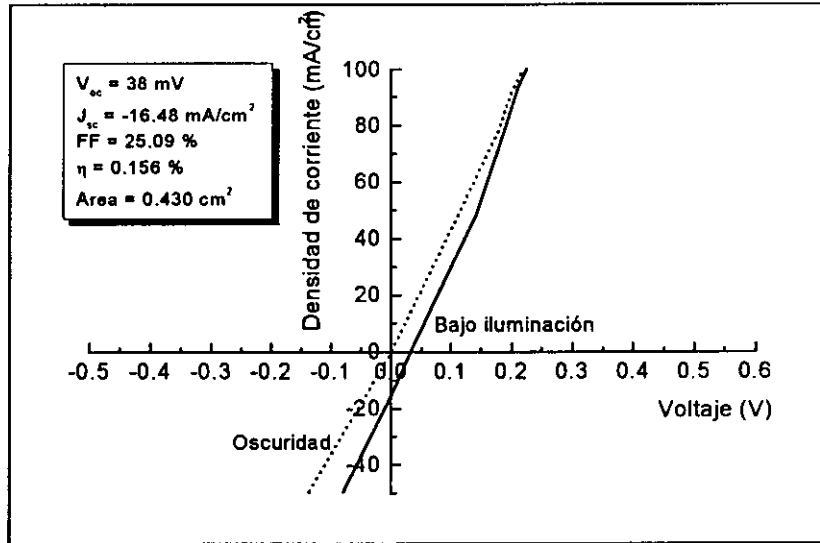


Figura 6.2 Características I-V de l celda solar (1) basada en CIS con tratamiento químico en su superficie.

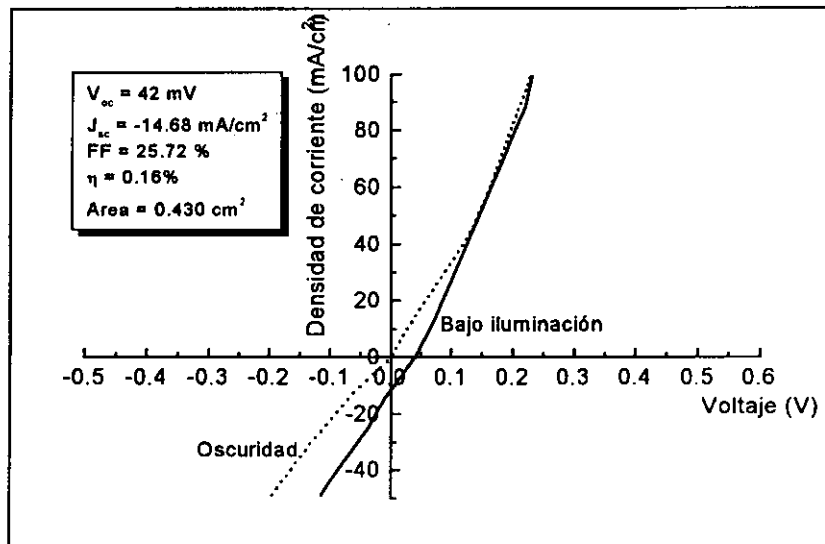


Figura 6.3 Características I-V de la celda solar (2) basada en CIS con tratamiento químico en su superficie.

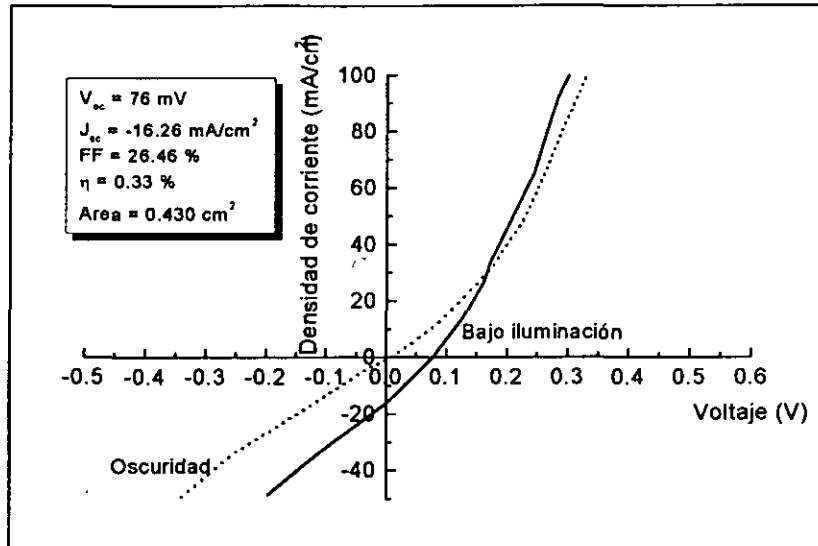


Figura 6.4 Características I-V de la celda solar (3) basada en CIS con tratamiento químico en su superficie.

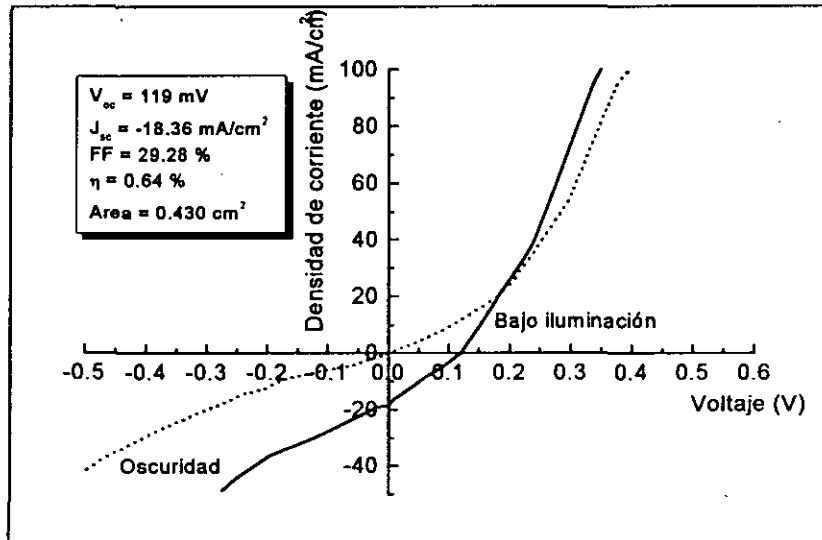


Figura 6.5 Características I-V de la celda solar (4) basada en CIS con tratamiento químico en su superficie.

Como puede observarse de las figuras 6.2 – 6.5, las celdas solares muestran un cambio aunque mínimo en respuesta a la iluminación incidente, lo cual se refleja en los valores de la eficiencia de conversión reportados por los 4 dispositivos. Las eficiencias reportadas son desde un 0.16% hasta un 0.66%. Los valores de $I_{m\acute{a}x}$, $V_{m\acute{a}x}$, $P_{m\acute{a}x}$, R_s y R_{shunt} correspondientes se muestran en la tabla 6.1.

Tabla 6.1 Valores de los parámetros que determinan el funcionamiento de una celda solar del tipo vidrio/Mo/CIS/CdS/ZnO/MgF₂/Ni-Al, sin In adicional.

Celda	V _{máx.} (mV)	I _{máx.} (mA)	P _{máx.} (mW)	R _{so} (Ω-cm)	R _{sho} (Ω-cm)
1	20	-7.8	0.067	2.223	2.40
2	20	-7.88	0.068	2.799	3.10
3	40	-8.21	0.141	3.955	5.14
4	60	-10.64	0.275	4.991	8.61

6.4 Estructuras fotovoltaicas del tipo vidrio/Mo/CIS/CdS/ZnO/MgF₂/Ni-Al con In adicional

Se presentan ahora los resultados de las mediciones de I-V para estructuras fotovoltaicas del tipo vidrio/Mo/CIS/CdS/ZnO/MgF₂/Ni-Al, utilizando películas de CuInSe₂ (CIS) preparadas por electrodeposición y modificadas en su composición volumétrica utilizando la técnica de evaporación. Mediante este proceso a la película precursora obtenida por electrodeposición (generalmente rica en Cu) se le hizo un ajuste en su composición química mediante la adición de In y Se, hasta alcanzar los valores de la fase estequiométrica del CIS. El proceso de ajuste se llevó a cabo a una temperatura de 550°C. El depósito de las capas subsecuentes complementarias para lograr el dispositivo, es decir, la elaboración completa del dispositivo se llevó a cabo de la misma manera descrita arriba en la sección 6.2.

Una vez terminada la elaboración de la celda, se realizaron las mediciones I-V. Las características I-V de las celdas formadas se muestran en las figuras 6.6 – 6.14, utilizándose

para ello una iluminación de 1000 Wm^{-2} . Los parámetros de las celdas solares tales como J_{sc} , V_{oc} , FF y η se calcularon a partir de estas gráficas.

Como puede observarse de las figuras 6.6 – 6.14, las celdas solares muestran un cambio significativo en respuesta a la iluminación incidente, lo cual se refleja en los valores de la eficiencia de conversión reportados por los 9 dispositivos de la figuras 6.6 – 6.14. La eficiencias reportadas son desde un 0.56 % hasta un 8.05%[87]. Los valores de $I_{m\acute{a}x}$, $V_{m\acute{a}x}$, $P_{m\acute{a}x}$, R_s y R_{shunt} correspondientes se muestran en la tabla 6.2.

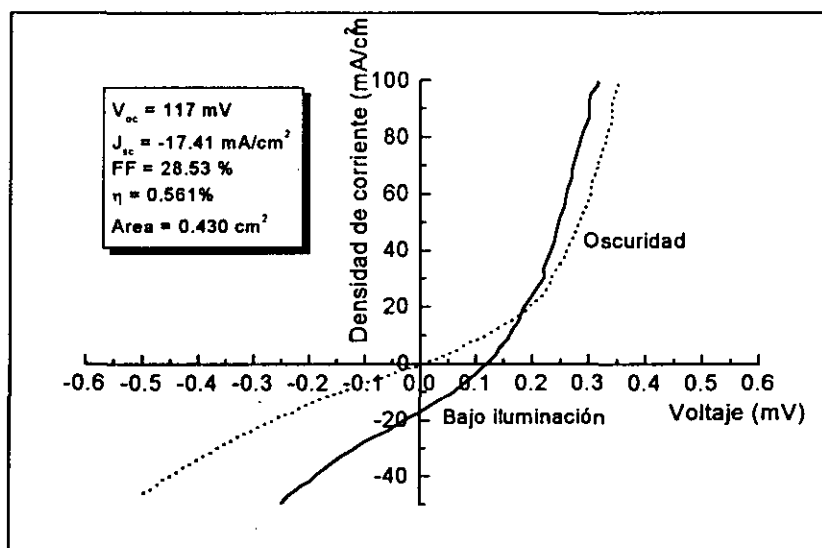


Figura 6.6 Características I-V de la celda solar (1) basada en CIS con ajuste en su composición mediante la adición de In y Se.

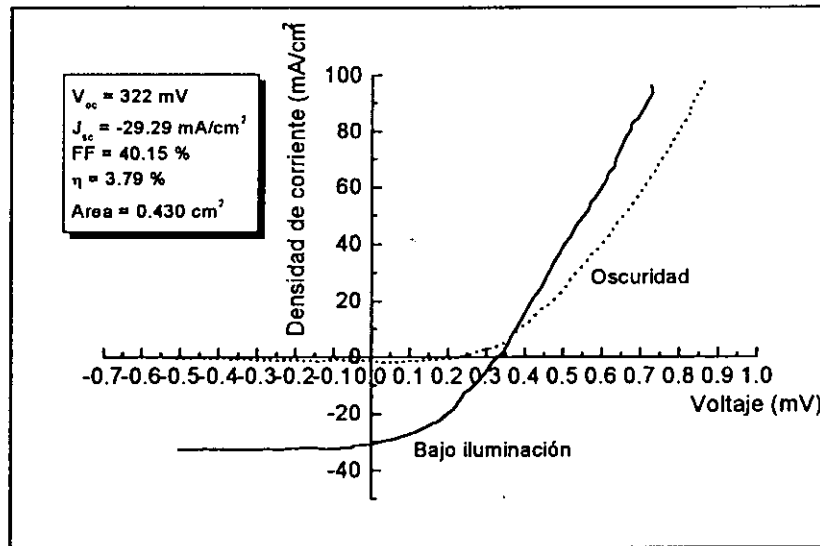


Figura 6.7 Características I-V de la celda solar (2) basada en CIS con ajuste en su composición mediante la adición de In y Se.

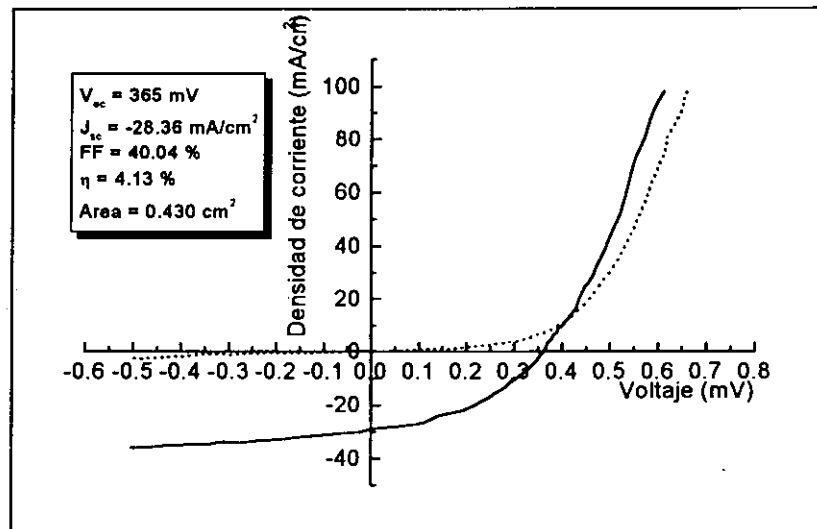


Figura 6.8 Características I-V de la celda solar (3) basada en CIS con ajuste en su composición mediante la adición de In y Se.

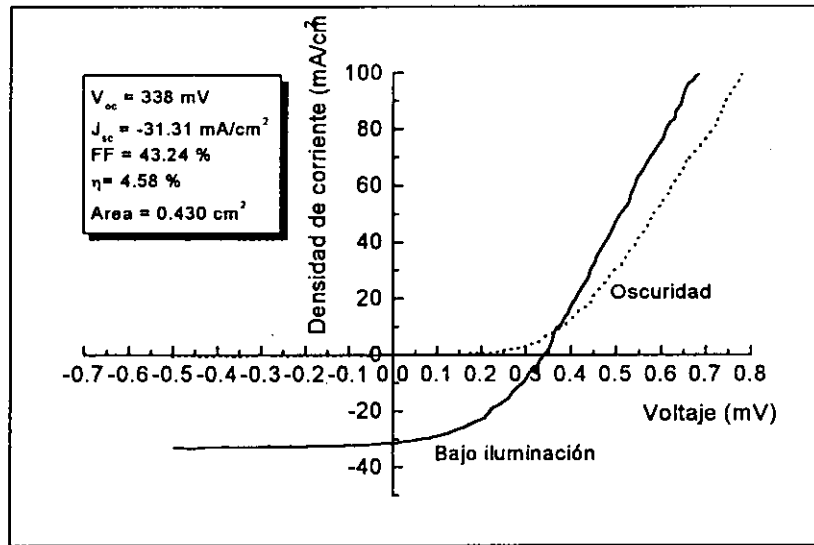


Figura 6.9 Características I-V de la celda solar (4) basada en CIS con ajuste en su composición mediante la adición de In y Se.

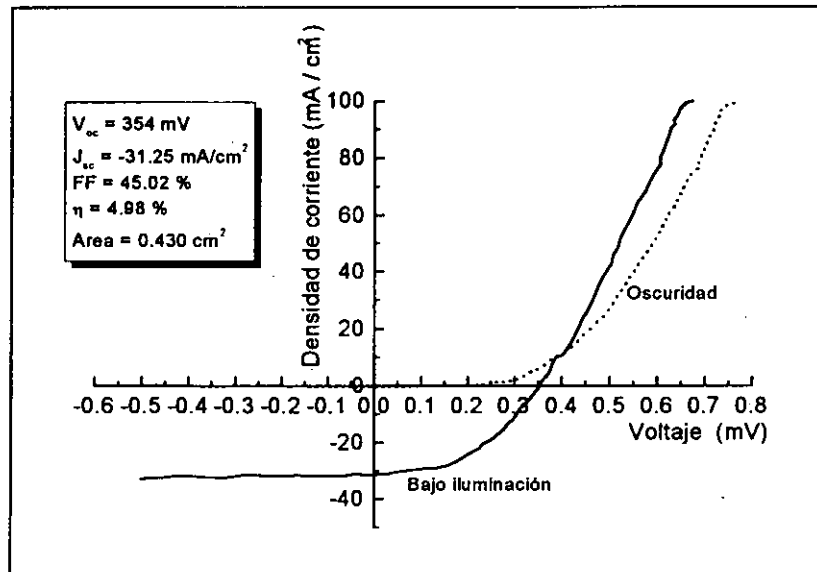


Figura 6.10 Características I-V de la celda solar (5) basada en CIS con ajuste en su composición mediante la adición de In y Se.

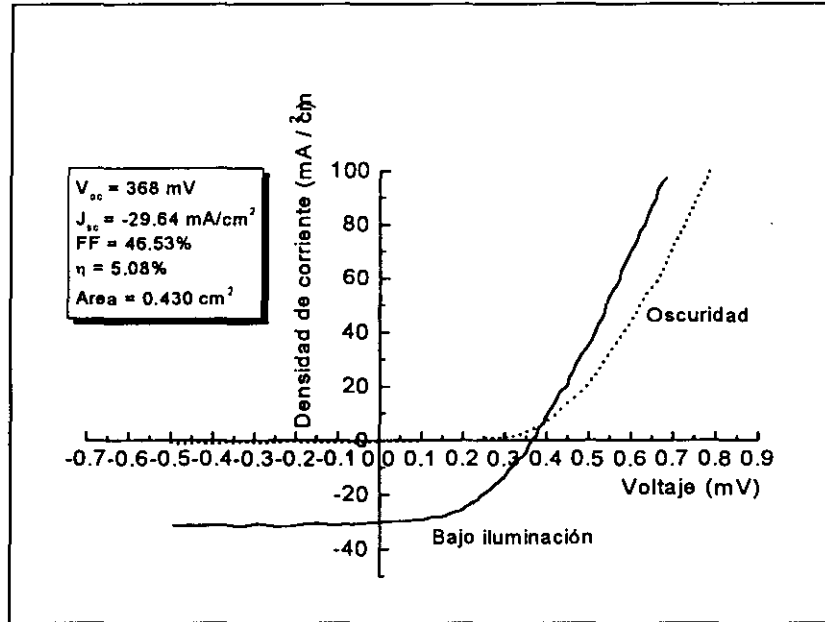


Figura 6.11 Características I-V de la celda solar (6) basada en CIS con ajuste en su composición mediante la adición de In y Se.

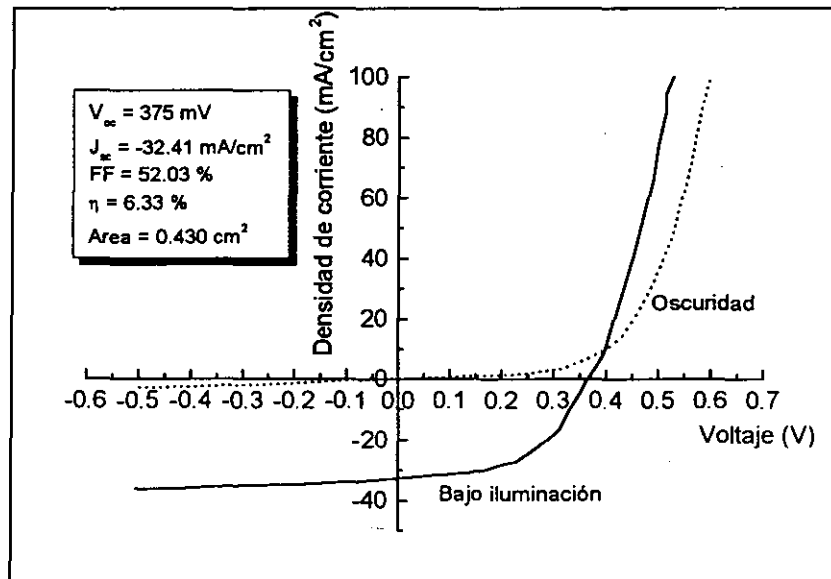


Figura 6.12 Características I-V de la celda solar (7) basada en CIS con ajuste en su composición mediante la adición de In y Se.

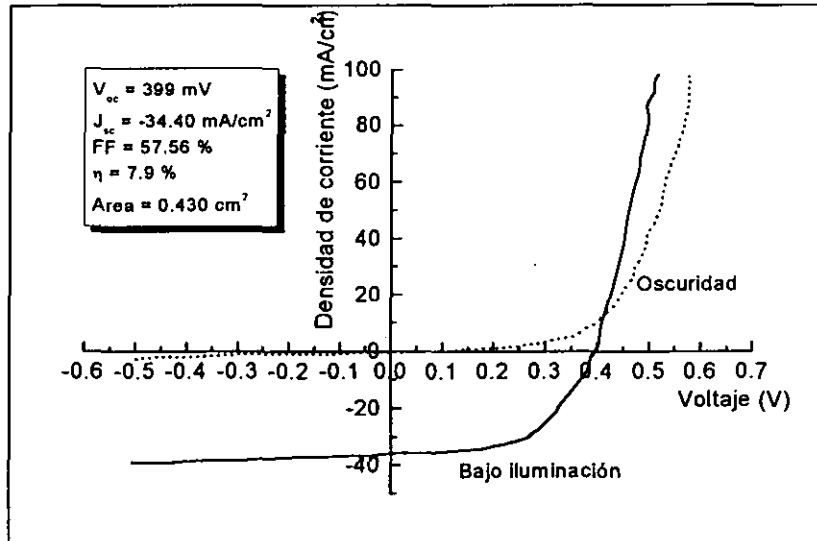


Figura 6.13 Características I-V de la celda solar (8) basada en CIS con ajuste en su composición mediante la adición de In y Se.

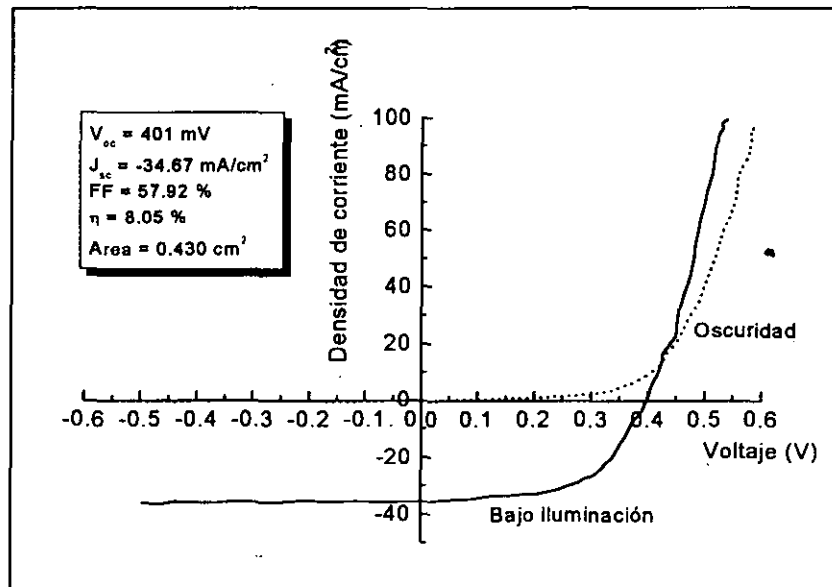


Figura 6.14 Características I-V de la celda solar (9) basada en CIS con ajuste en su composición mediante la adición de In y Se.

Tabla 6.2 Valores de los parámetros que determinan el funcionamiento de una celda solar del tipo vidrio/Mo/CIS/CdS/ZnO/MgF₂/Ni-Al, con In y Se adicional. La composición final se ajusta hasta lograr los valores estequiométricos del CIS.

Celda	V _{máx.} (mV)	I _{máx.} (mA)	P _{máx.} (mW)	R _{so} (Ω-cm)	R _{sho} (Ω-cm)
1	50	-9.89	0.250	5.15	8.21
2	190	-19.96	1.630	5.78	41.56
3	230	-17.98	1.778	5.61	26.38
4	210	-21.82	1.97	4.19	67.19
5	220	-22.65	2.143	4.90	68.15
6	230	-22.10	2.185	4.35	100.45
7	270	-23.45	2.723	2.598	101.18
8	290	-27.24	3.397	2.178	111.69
9	280	-28.77	3.464	2.271	143.33

6.5 Estructuras fotovoltaicas del tipo vidrio/Mo/CIGS/CdS/ZnO/MgF₂/Ni-Al con In, Ga y Se adicional

Se presentan a continuación los resultados de las mediciones de I-V para estructuras fotovoltaicas del tipo vidrio/Mo/CIGS/CdS/ZnO/MgF₂/Ni-Al, utilizando películas de CuInSe₂ (CIS) preparadas por electrodeposición y modificadas en su composición volumétrica utilizando la técnica de evaporación. Mediante este proceso, a la película precursora obtenida por electrodeposición (generalmente rica en Cu), se le hizo un ajuste en su composición química mediante la adición de In, Ga y Se, hasta transformar la fase del CuInSe₂ a CuIn_{1-x}Ga_xSe₂. El proceso de ajuste se llevó a cabo a una temperatura de 550°C. El depósito de las capas subsecuentes complementarias para lograr el dispositivo, es decir, la elaboración completa del dispositivo se llevó a cabo de la misma manera descrita arriba en la sección 6.2.

Una vez terminada la elaboración de la celda, se realizaron las mediciones I-V. Las características I-V de las celdas formadas se muestran en las figuras 6.15 – 6.21, utilizándose

para ello una iluminación de 1000 Wm^{-2} . Los parámetros de las celdas solares tales como J_{sc} , V_{oc} , FF y η se calcularon a partir de estas gráficas.

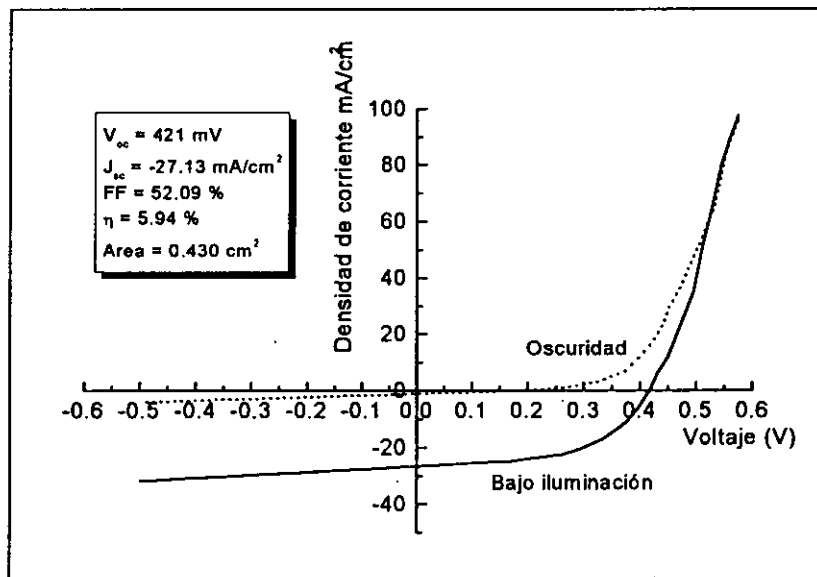


Figura 6.15 Características I-V de la celda solar (1) basada en CIS con ajuste en su composición mediante la adición de In, Ga y Se.

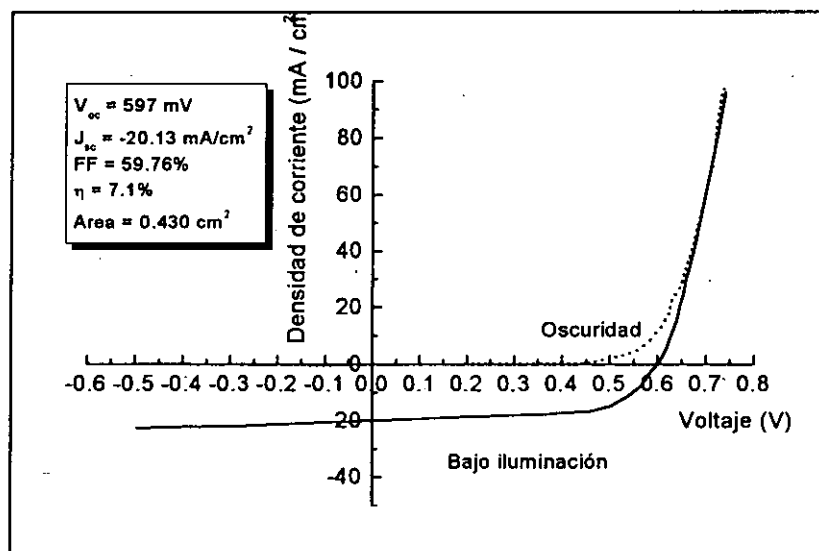


Figura 6.16 Características I-V de la celda solar (2) basada en CIS con ajuste en su composición mediante la adición de In, Ga y Se.

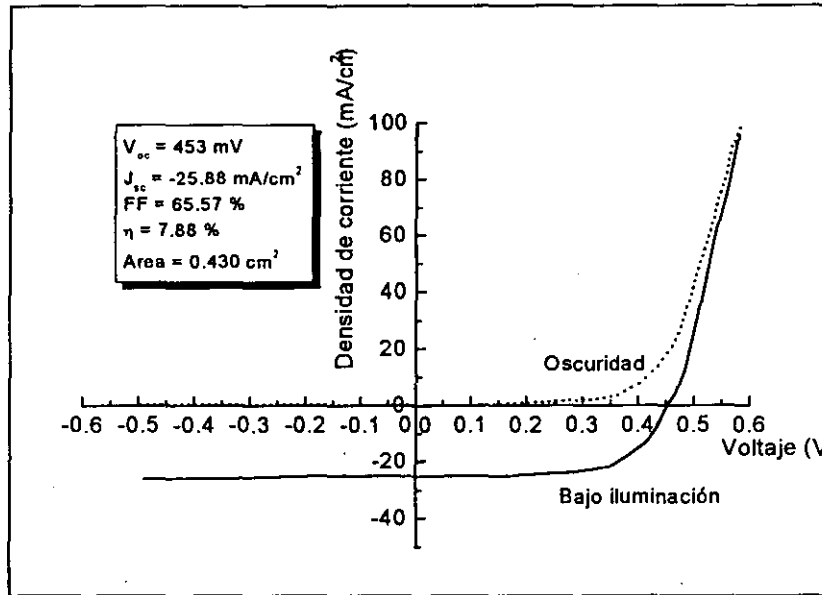


Figura 6.17 Características I-V de la celda solar (3) basada en CIS con ajuste en su composición mediante la adición de In, Ga y Se.

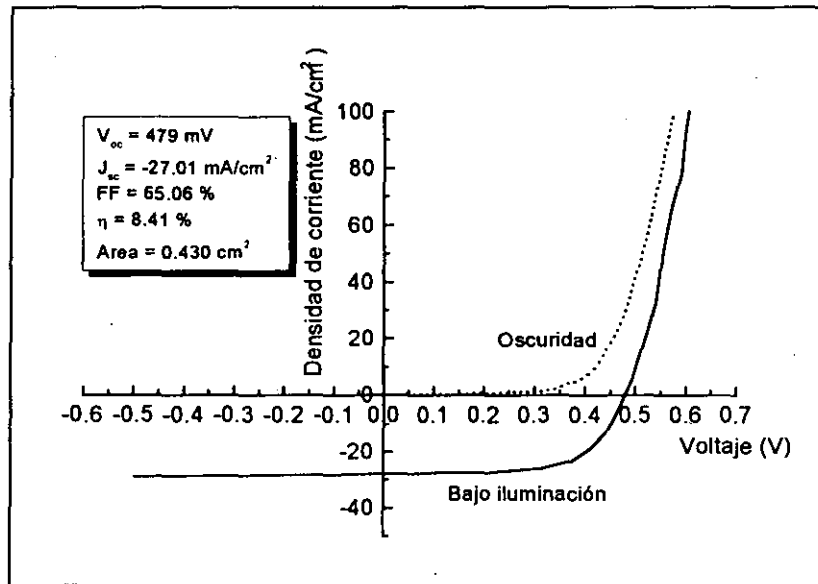


Figura 6.18 Características I-V de la celda solar (4) basada en CIS con ajuste en su composición mediante la adición de In, Ga y Se.

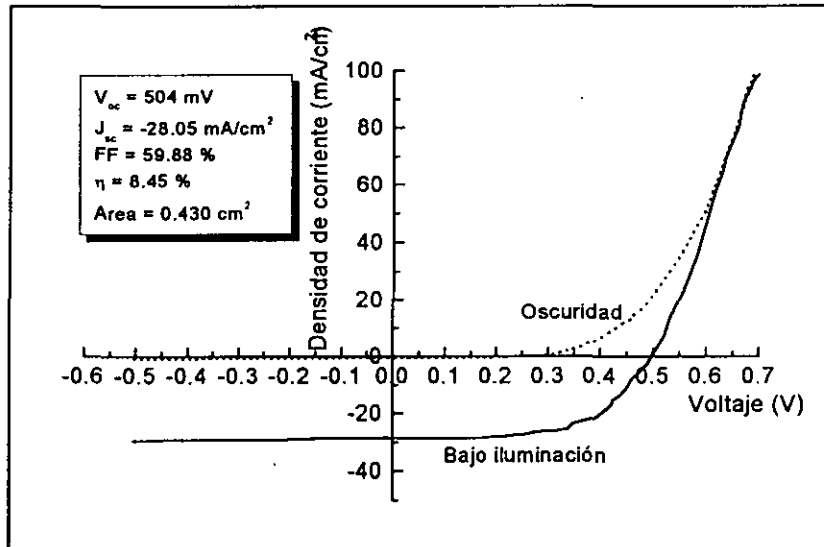


Figura 6.19 Características I-V de la celda solar (5) basada en CIS con ajuste en su composición mediante la adición de In, Ga y Se.

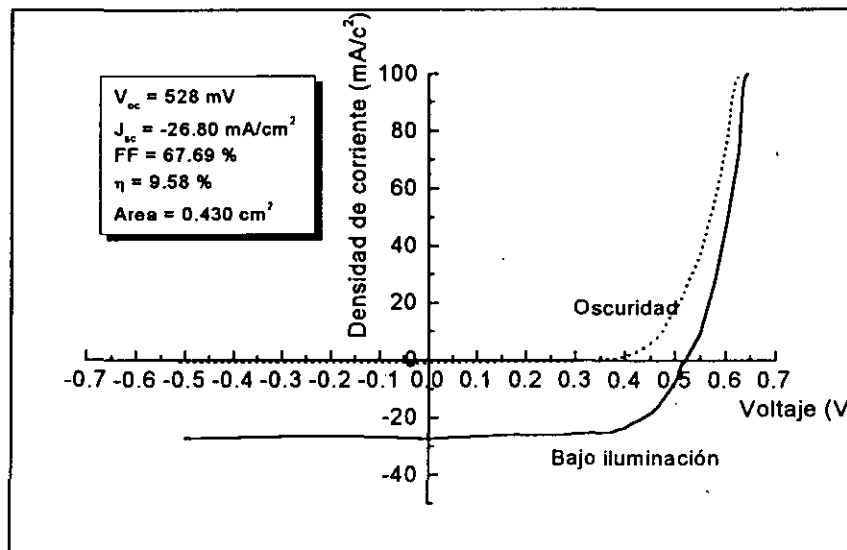


Figura 6.20 Características I-V de la celda solar (6) basada en CIS con ajuste en su composición mediante la adición de In, Ga y Se.

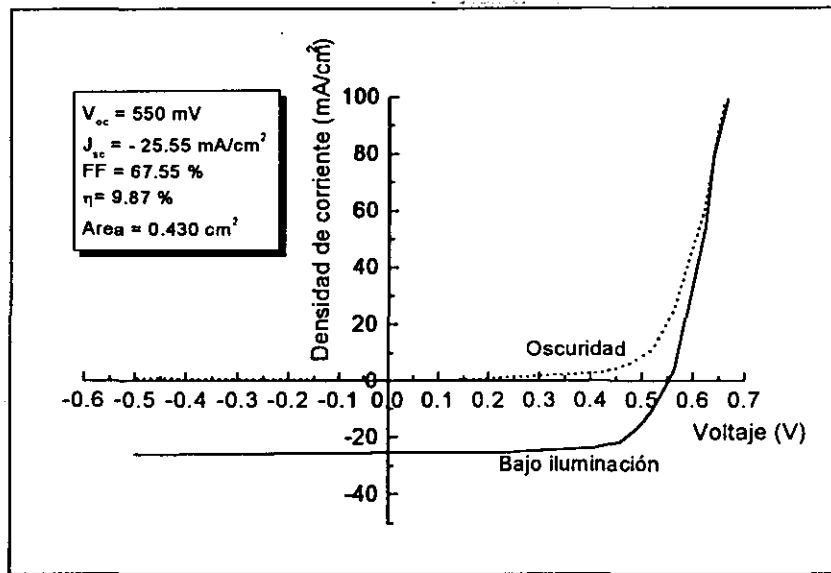


Figura 6.21 Características I-V de la celda solar (7) basada en CIS con ajuste en su composición mediante la adición de In, Ga y Se.

Como puede observarse de las figuras 6.15 – 6.21, las celdas solares muestran un cambio significativo en respuesta a la iluminación incidente, lo cual se refleja en los valores de la eficiencia de conversión reportados por los 7 dispositivos de la figuras 6.15 – 6.21. La eficiencias reportadas son desde un 5.94 % hasta un 9.87 % [87,88]. Los valores de $I_{m\acute{a}x}$, $V_{m\acute{a}x}$, $P_{m\acute{a}x}$, R_s y R_{shunt} correspondientes se muestran en la tabla 6.3.

Tabla 6.3 Valores de los parámetros que determinan el funcionamiento de una celda solar del tipo vidrio/Mo/CIGS/CdS/ZnO/MgF₂/Ni-Al, con In, Ga y Se adicional. La composición final se ajusta hasta lograr la fase CuIn_{1-x}Ga_xSe₂.

Celda	V _{máx.} (mV)	I _{máx.} (mA)	P _{máx.} (mW)	R _{so} (Ω-cm)	R _{sho} (Ω-cm)
1	300	-19.83	2.558	3.108	80.37
2	460	-15.45	3.055	3.442	265.43
3	350	-21.96	3.305	2.402	360.00
4	360	-23.37	3.617	2.142	452.83
5	360	-23.49	3.836	4.129	133.71
6	410	-23.38	4.122	2.234	258.75
7	430	-22.97	4.248	2.329	158.36

En la figura 6.22 se muestra la respuesta espectral para la celda de la figura 6.19 bajo una iluminación de 1000 W m⁻² (AM 1.5). La gráfica muestra claramente una respuesta espectral alta debido a la alta densidad de corriente a corto circuito de la celda. Se observa un aumento en la eficiencia cuántica en la región del ultravioleta y se mantiene casi constante en el rango del visible, disminuyendo notablemente en la región del infrarrojo ó longitudes de onda grandes. También puede observarse que la eficiencia cuántica de la celda fue de alrededor del 80% para la mayoría de las longitudes de onda que absorbe, lo cual es una indicación favorable del funcionamiento de las celdas solares basadas en película delgada de CIS preparadas por electrodeposición.

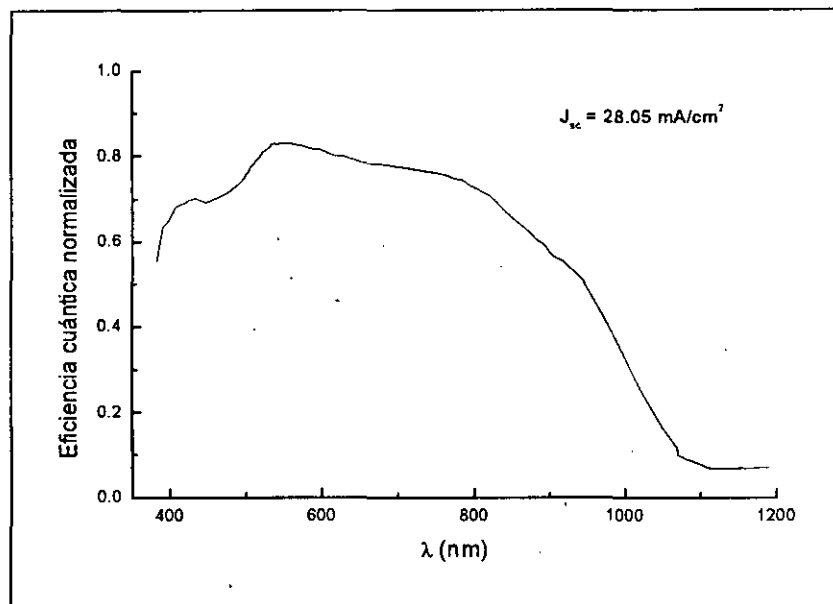


Figura 6.22 Respuesta espectral de la celda solar mostrada en la figura 6.19, medida en un intervalo de longitudes de onda de 400-1200 nm.

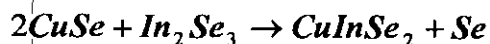
Es importante aclarar que si no se usa una capa antirreflejante se obtiene una eficiencia cuántica pequeña debido a la naturaleza especular del sustrato, es decir, la reflexión de la luz incidente puede ser muy grande. Por el contrario, con el uso de una capa antirreflejante se puede esperar un aumento en la eficiencia cuántica y por ende en la densidad de corriente a corto circuito.

En resumen, las eficiencias de conversión mostradas por las celdas solares basadas en película delgada de CIS preparadas por electrodeposición y su post-procesamiento son prometedoras, ya que se obtuvieron eficiencias de conversión con películas de CIS del 8% y con películas de CIGS de casi el 10%. Además, se considera que la técnica de electrodeposición tiene un enorme potencial para el depósito de películas delgadas en área grande, lo que se reflejaría en la elaboración de celdas solares de bajo costo.

CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación logré la preparación de películas delgadas semiconductoras de CIS utilizando un proceso de depósito simple como lo es el coelectrodeposito. El ajuste en la estequiometría y una mejor cristalinidad de las películas lo realicé mediante un tratamiento térmico a altas temperaturas (500°C) en atmósfera de Se. Las películas de CIS preparadas por electrodeposito muestran características adecuadas para su aplicación en celdas solares. Por lo que puedo concluir lo siguiente:

- Es posible la preparación de películas delgadas de CIS utilizando la técnica de electrodeposito, que es una técnica de bajo costo, sencilla de utilizar y cuyo escalamiento a nivel industrial puede llevarse a cabo fácilmente
- Desarrollé una metodología para la preparación de películas de CIS reproducibles y de buena calidad. Por lo que no es necesario utilizar otras técnicas de depósito demasiado sofisticadas para llevar a cabo la preparación de dicho material.
- La calidad de las películas obtenidas por electrodeposito, después de ser sometidas a un tratamiento térmico en atmósfera de Se, muestran características similares a las preparadas por la técnica de evaporación que es una técnica que difícilmente puede ser escalada a nivel industrial y que además utiliza un equipo muy costoso y su funcionamiento requiere mucha precisión.
- El mecanismo de reacción química que da origen a la formación y crecimiento de las películas de CIS, de acuerdo a los resultados obtenidos es:



que explicaría la formación del CIS y el exceso de Se sobre la película.

- Con la información obtenida de este estudio es difícil asegurar si el material obtenido es CuInSe_2 ó si es $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ ó una mezcla de ambas fases ya que las líneas de los espectros de difracción de rayos X son muy parecidas.
- El hecho de tener película con la fase CuInSe_2 ó $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ ó la mezcla de ambas, al parecer, no afecta sus propiedades ya que con estas películas se elaboraron algunas celdas solares y funcionaron bien.
- Las celdas solares elaboradas a partir de películas precursoras de CIS obtenidas por electrodeposición mostraron eficiencias de conversión de 8% y las de CIGS 9.87%, respectivamente. Los valores de la eficiencia de conversión de las celdas solares no están muy alejados de los reportados por el NREL (15.4% para las películas de CIS preparadas por electrodeposición y 18.8% para las preparadas por evaporación).

TRABAJO A FUTURO

De acuerdo a los resultados aquí presentados, se muestra que la composición química de las películas electrodepositadas es rica en Cu; lo que no corresponde a la fase estequiométrica del CuInSe_2 . Sólo puede observarse mejoría en su composición si éstas son selenizadas mediante el sistema CVTG. Sin embargo, lo que se desea es la preparación de películas delgadas de CIS con una técnica de bajo costo y evitar en lo posible la combinación de otras técnicas de depósito para el mejoramiento de sus propiedades en general. Por esta razón recomiendo hacer lo siguiente:

- Retomar el estudio realizado en este trabajo para tratar de mejorar la composición química volumétrica de las películas de CIS obtenidas por electrodeposición, esto puede lograrse mediante la manipulación de los potenciales de reducción de cada uno de los elementos presentes en la solución. Para ello es necesario utilizar agentes acomplejantes que favorezcan o retarden la velocidad de arribo de los iones al sustrato según convenga para alcanzar la estequiometría del CIS. El agente acomplejante no deberá interferir en la reacción química del CIS, es decir, que no haya formación de compuestos del acomplejante y los elementos que forman al CIS.
- Realizar estudios complementarios in-situ para analizar la cinética química del sistema Cu-In-Se, utilizando por ejemplo la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés). Esta técnica nos permitirá conocer la dinámica del proceso de depósito del material sobre el sustrato. Para tal motivo será necesario desarrollar un modelo de un circuito eléctrico equivalente al sistema.
- Realizar estudios complementarios para establecer a partir de que fase crece el material; si es con la CuInSe_2 , $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ o con una mezcla de ambas. Este estudio puede realizarse mediante teoría de difracción y un análisis de Rietveld del espectro de la mezcla.

REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Goetzberger, C. Hebling, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, Vol. 62 (2000) p. 1.
- [2] H. W. Schock, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 92 (1996) p. 606.
- [3] P. Teherán, G. Cediél, L. M. Caicedo, L. Cota, H. Leal, J.A. Gordillo and G. Gordillo, *J. Cryst. Growth*, Vol. 183 (1998) p. 352.
- [4] T.L. Chu, S.S. Chu, S.C. Lin and J. Yue, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 131 (1984) p. 2182.
- [5] R. Pal, K.K. Chattopadhyay, S. Chaudhuri and A.K. Pal, *Thin Solid Films*, Vol. 254 (1995) p. 111.
- [6] S. Zweigart, D. Schmid, J. Kessler, H. Dittrich and H. W. Schock, *J. Cryst. Growth*, Vol. 146 (1995) p. 233.
- [7] S. Nikki, P. Kurafuji, P.J. Fons, I. Kim, O. Hellman and A. Yamada, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 426 (1996) p. 233.
- [8] L. Thouin, S. Massaccesi, S. Sanchez and J. Vedel, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 374 (1994) p. 81.
- [9] S. Kuranouchi and T. Nakazawa, *Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Nice, France (1995) p. 2035.

- [10] G. Sasikala, S.M. Babu and R. Dhanasekaran, *Mat. Chem. Phys.*, Vol. 42 (1995) p. 210.
- [11] S.N. Sahu, R.D.L. Kristensen and D. Haneman, *Sol. Energy Mater.*, Vol. 18 (1989) p. 385.
- [12] Y. Ueno, H. Kawai, T. Sugiura and H. Minoura, *Thin Solid Films*, Vol. 157 (1988) p. 159.
- [13] P. Garg, A. Garg, A. C. Rastogi and J.C. Garg, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 24 (1991) p. 2026.
- [14] C.D. Lokhande, *Bull. Electrochem.*, Vol. 3 (1987) p. 219.
- [15] M. Altosaar, E. Mellikov, J. Kois, Y. Guo and D. Meissner, Joint International Meeting (The Electrochemical Society, Inc. And The International Society of Electrochemistry) (1997) p. 1314.
- [16] S.R. Kumar, R. B. Gore and R.K. Pandey, *Thin Solid Films*, Vol. 223 (1993) p. 109.
- [17] P.P. Prosini, M.L. Addonizio, A. Antonaia and S. Loreti, *Thin Solid Films*, Vol. 288 (1996) p. 90.
- [18] C. Guillén and J. Herrero, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143 (1996) p. 493.
- [19] E. Calixto, P.J. Sebastian and A. Fernandez, *J. Cryst. Growth*, Vol. 169 (1996) p. 287.
- [20] R.N. Bhattacharya, A.M. Fernandez, M.A. Contreras, J. Keane, A.L. Tennant, K. Ramanathan, J.R. Tuttle, R.N. Noufi and A.M. Hermann, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143 (1996) p. 854.

- [21] T. Edamura and J. Muto, *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 14 (1995) p. 1400.
- [22] S. Endo, Y. Nagahori and S. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35 (1996) p. L1101.
- [23] H.P. Fritz and P. Chatziagorastou, *Thin Solid Films*, Vol. 247 (1994) p. 129.
- [24] T. Pottier and G. Maurin, *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 19 (1989) p. 361.
- [25] M.G. Ganchev and K.D. Kochev, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, Vol. 31 (1993) p. 163.
- [26] C. Guillén and J. Herrero, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141 (1994) p. 225.
- [27] F.J. Pern, R. Noufi, A. Mason and A. Franz, *Thin Solid Films*, Vol. 202 (1991) p. 299.
- [28] C. Guillén, J. Herrero and D. Lincot, *J. Appl. Phys.*, Vol. 76 (1994) p. 359.
- [29] L. Thouin and J. Vedel, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142 (1995) p. 2996.
- [30] N. Khare, G. Razzini and L.P. Bicelli, *Thin Solid Films*, Vol. 186 (1990) p. 113.
- [31] R.N. Bhattacharya, H. Wiesner, T.A. Berens, R.J. Matson, J. Keane, K. Ramanathan, A. Swartzlander, A. Mason and R. Noufi, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144 (1997) p. 1376.
- [32] J.-F. Guillemoles, P. Cowache, A. Lusson, K. Fezzaa, F. Boisivon, J. Vedel and D. Lincot, *J. Appl. Phys.*, Vol. 79 (1996) p. 7293.
- [33] A.M. Fernandez, P.J. Sebastian, M.E. Calixto, S.A. Gamboa and O. Solorza, *Thin Solid Films*, Vol. 298 (1997) p. 92.
- [34] C.X. Qiu and I. Shih, *Can. J. Phys.*, Vol. 67 (1989) p. 444.

- [35] J. Herrero and C. Guillén, *J. Appl. Phys.*, Vol. 69 (1991) p. 429.
- [36] M. C. Artaud, F. Ouchen, L. Martin and S. Duchemin, *Thin Solid Films*, Vol. 324 (1998) p. 115.
- [37] J. McAleese, P. O'Brien and D.J. Otway, *Chem. Vap. Deposition*, Vol. 4 (1998) p. 94.
- [38] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, and R. Noufi, NREL Press Release NR 0999 (Febrero 25, 1999); <http://www.nrel.gov/hotstuff/press/999world.html>.
- [39] A.N. Molin, A. I. Dikumar, G. A. Kiosse, P.A. Petrenko, A. I. Sokolovsy and Yu. G. Saltanovsy, *Thin Solid Films*, Vol. 237 (1994) p. 66.
- [40] R.N. Bhattacharya, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 130 (1983) p. 2040.
- [41] J.S. Blakeemore, "Solid State Physics", second edition, Cambridge University Press, 1985.
- [42] J.P. Mckelvey, "Física del Estado Sólido y de Semiconductores", Editorial Limusa, S.A., 1980.
- [43] K. L. Chopra y S.R. Das, "Thin Film and Solar Cells", Plenum Press, New York and London 1983.
- [44] Alan L. Fahrenbruch and Richard Bube, "Fundamentals of Solar Cells", Academic Press, New York, 1983.
- [45] K.L. Chopra, R.C. Kainthla, D.K. Pandya and A.P. Thakoor, "Physics of Thin Films", Academic Press, New York, 1982.

- [46] Chapin D. M., Fuller C. S. and Pearson G. L., J. Appl. Phys., Vol. 25 (1954) p.676
- [47] A. Sánchez-Juárez, Principios de la conversión fotovoltaica, Notas del curso de actualización en Energía Solar, CIE-UNAM, Temixco, Morelos, México, 1998.
- [48] A. Rothwarf, J. D. Meakin and A. M. Barnett, "Polycrystalline and Amorphous", Academic Press, Inc. 1980.
- [49] A. Rockett, , R.N. Bhattacharya, C. Eberspacher, V. Kapur, and S.H. Wei, PV Workshop, 1999, Seattle, Washington.
- [50] J.L. Vossen and W. Kern, "Thin Film Processes", Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978.
- [51] K.L. Chopra, "Thin Film Phenomena", McGraw-Hill Book Company, New York, St. Louis, San Francisco, London, Sydney, Toronto, Mexico, Panama, 1969.
- [52] J. O'M Bockris and A. Damjanovic, "Modern aspects of Electrochemistry", J.O'M Bockris and B.E. Conway eds. Washington, D.C. 1964.
- [53] L.L. Kazmerski, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 1 nums.1/2, 1997, p.71.
- [54] Robert W. Birkmire and Erten Eser, Ann. Rev. Mater. Sci. Vol. 25, p.625 (1997).
- [55] Jean-Francois Guillemoles, Uwe Rau, Leeor Kronik, Hans-Werner Schock and David Cahen, Advanced Materials, en prensa.
- [56] A. Sánchez-Juarez y P.J. Sebastian, Memorias de la XVIII Reunión Nacional de Energía Solar, Hermosillo, Sonora, México, 1994, p.14.

- [57] H. Chavez, M. Jordan, J.C. McClure, G. Lush and V.P. Singh, *J. of Electronic Materials*, en prensa.
- [58] <http://www.rmcs.cranfield.ac.uk/departments/dmms/solar/cds.shtml>
- [59] M.E. Calixto and P.J. Sebastian, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 59 (1999) p. 65.
- [60] R.N. Joshi, V.P. Singh, J.C. McClure, *Thin Solid Films*, Vol. 257 (1995) p.32.
- [61] D. Landolt, *Electrochemical Society Proc.* 1996, p. 160.
- [62] C. Hammond, *Microscopy Handbooks 19*, "Introduction to Crystallography", Oxford University Press, Royal Microscopical Society 1990.
- [63] Donald L. Smith, "Thin Film Deposition Principles and Practice", McGraw-Hill, Inc, New York, San Francisco, Sydney, Toronto, México.
- [64] S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", Wiley, New York, 1981.
- [65] <http://www.nrel.gov/measurements/contents.html>.
- [66] K.K. Mishra and Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.* Vol. 271 (1989) p. 279.
- [67] R.P. Raffaele, J.G. Mantovani, R. Friedfeld, *Solar Energy Materials & Solar cells*, Vol. 46 (1999) p. 201.
- [68] R.N. Bhattacharya and K. Rajeswar, *Solar cells*, Vol. 16 (1986) p. 237.
- [69] G. Hodes and D. Cahen, *Solar cells*, Vol. 16 (1986) p. 237.

- [70] F.J. Pern, J. Goral, R.J. Matson, T.A. Gessert and R. Noufi, Solar cells, Vol. 24 (1988) p. 81
- [71] M.E. Calixto, P.J. Sebastian and R.N. Bhattacharya, Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy and Exhibition, Glasgow, U.K., 2000.
- [72] M.E. Calixto and P.J. Sebastian, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 63 (2000) p.335.
- [73] A.M. Hermann, M. Mansour, V. Badri, B. Pinkhasov, C. Gonzales, F. Fickett, M.E. Calixto, P.J. Sebastian, C.H. Marshall, T. J. Gillespie, Thin Solid Films, Vols. 361-362 (2000) p. 74.
- [74] N. Stratieva, E. Tzvetkova, M. Ganchev, K. Kocher, I. Tomov, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 45 (1997) p. 87.
- [75] H. Gerischer, J. Electroanal. Chem., Vol. 58 (1975) p. 263.
- [76] S. Chandra and Neeraj Khare, Semicond. Sci Technol., Vol. 2 (1987) p. 220.
- [77] T. Yamaguchi, J. Matsufusa, A. Yoshida, J. Appl. Phys. Vol. 72 (1992) p. 5657.
- [78] R.N. Bhattacharya, comentado directamente.
- [79] M.E. Calixto and P.J. Sebastian, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 59 (1999) p. 65.
- [80] R. Jayakrishnan, S.R. Kumar, R.K. Pandey, Semicond. Sci. Technol. Vol. 9 (1994) p. 97.

- [81] S. Bilodeau, D. Campbell, R.K. MacCrone, S.J. Nettel, Phys. Rev. B, Vol. 37 (1988) p.3275.
- [82] M.E. Calixto, P.J. Sebastian, M. Pattabi, X. Mathew and J.C. McClure, ISES-2000, México, D.F, Septiembre del 2000.
- [83] P.J. Sebastian, M.E. Calixto, Rommel Noufi and R.N. Bhattacharya, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 59 (1999) p.125.
- [84] Miguel A. Contreras, Andrew M. Gabor, Andrew L. Tennant, Sally Asher, John Tuttle, and Rommel Noufi, Progress in PV, wiley & Sons, UK. (1994).
- [85] R.N. Bhattacharya, A.M. Fernandez, M.A. Contreras, J. Keane, A. L. Tennant, K. Ramanathan, J.R. Tuttle, R.N. Noufi and A.M. Hermann, J. Electrochem. Soc., Vol. 143 (1996) p.854.
- [86] R.N. Bhattacharya, J.E. Granata, W. Batchelor, F. Hasoon, H. Wiesner, K. Ramanathan, J. Keane, R.N. Noufi, and J.R. Sites, XV Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion Proc., Vol. 3138 (1997) p. 90.
- [87] M. E. Calixto, R. N. Bhattacharya, P. J. Sebastian, A. M. Fernández, S. A. Gamboa and R.N. Noufi, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 55 (1998) p. 23.
- [88] P. J. Sebastian, M. E. Calixto, R. N. Bhattacharya y R. Noufi, J. Electrochem. Soc. Vol. 145 (1998) p. 3613