



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICA

DESARROLLO Y CONSTRUCCIÓN DE CELDAS SOLARES BASADAS EN  
 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ELABORADAS POR ELECTRODEPÓSITO

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
BAUDEL LARA LARA

TUTOR PRINCIPAL  
DR. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL, IER-UNAM

COMITÉ TUTOR  
DR. ANTONIO JIMÉNEZ GONZÁLEZ, IER-UNAM  
DR. XAVIER MATHEW, IER-UNAM  
DRA. NINI ROSE MATHEWS, IER-UNAM  
DR. AARÓN SÁNCHEZ JUÁREZ, IER-UNAM

TEMIXCO, MORELOS. FEBRERO 2016



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.

JURADO ASIGNADO:

**Presidente:** DR. AARÓN SÁNCHEZ JUÁREZ

**Secretario:** DR. ANTONIO JIMÉNEZ GONZÁLEZ

**Vocal:** DR. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL

**1<sup>er</sup> Suplente:** DR. XAVIER MATHEW

**2<sup>do.</sup> Suplente:** DR. YASUHIRO MATSUMOTO KUWABARA

**Lugar o lugares donde se realizó la tesis: IER-UNAM, TEMIXCO,  
MORELOS**

TUTOR DE TESIS:

DR. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL

-----  
FIRMA

## Dedicatorias:

A mis hijos: Baudel, Ximena y Juliana, y a mi esposa María Ofelia  
por brindarme todo su apoyo.

A mis padres: Simona Lara y Eloy Lara, y a mis hermanos  
por su apoyo y motivación al estudio.



## Agradecimientos:

Agradezco de una manera muy especial al Dr. Arturo Fernández Madrigal por la asesoría que me brindó para desarrollar esta tesis. Por apoyar mis ideas de investigación, por darme la libertad de acción para desarrollar el proyecto, y por supuesto, por sus consejos y enseñanzas que me permitieron crecer como investigador.

A los investigadores que participaron activamente en mi proyecto: Dr. Antonio Jiménez González, Dr. Xavier Mathew, Dr. Aarón Sánchez Juárez, Dra. Nini Rose Mathews, y Dr. Yasuhiro Matsumoto Kuwabara, agradezco la minuciosa revisión de mi trabajo.

Agradezco a la M. en C. María Luisa Ramón García y a la Dra. Patricia Eugenia Altuzar Coello por las mediciones de XRD; al M. en F. M. José Campos Álvarez por el apoyo para las caracterizaciones por SEM, EDX y J-V; al Ing. Rogelio Morán Elvira por la caracterización por SEM; al M. en C. Gildardo Casarrubias Segura por la asistencia en la construcción de la cámara de selenización; y al Ing. Oscar Gómez Daza por el apoyo para la caracterización óptica.

Un agradecimiento también para mis compañeros y amigos, en especial aquellos con los que tuve la oportunidad de discutir aspectos relacionados con el desarrollo del proyecto de investigación: Lizbeth Morales Salas, Samuel Santiago Cruz, José Escorcía García, Gonzalo Angeles Ordoñez, Jesús Capistrán Martínez, David Becerra García, Ma. Rebeca Aragón Silva, Iris Santos González, José Andrés Alanís Navarro, Ana Rosa García Angelmo, Laura Elena Vereá Valladares y Bernardino Ríos Ramírez.

Mis agradecimientos de igual manera al Programa de Formación de Profesores de la UASLP, al Programa de Mejoramiento del Profesorado (PROMEP) de la SEP y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por los apoyos otorgados. Al Instituto de Energías Renovables de la UNAM, por todas las facilidades brindadas en el uso de las instalaciones para desarrollar el proyecto de investigación.



## Resumen

Las celdas solares manufacturadas con el absorbedor de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  son candidatas para convertir la radiación solar en electricidad a gran escala y con costos accesibles. Los materiales que se utilizan para manufacturar las celdas solares, con este absorbedor, pueden ser sintetizados mediante una gran variedad de procesos. Los mejores resultados, en términos de la eficiencia de la celda solar, han sido obtenidos cuando el absorbedor se ha sintetizado por evaporación simultánea de precursores en alto vacío, con eficiencias superiores al 20%. Sin embargo, el bajo aprovechamiento de los materiales y el costo de la infraestructura que se requiere para implementar el proceso de evaporación simultánea de precursores en alto vacío, han sido una limitante para el desarrollo de las celdas solares de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  a gran escala. El proceso de electrodeposición simultáneo de precursores surgió como una alternativa, económicamente factible, para sintetizar el absorbedor de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  sobre una película conductora para manufacturar celdas solares.

Las principales estrategias para sintetizar el absorbedor de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , mediante el proceso de electrodeposición simultáneo y manufacturar celdas solares a gran escala han sido identificadas en la literatura, entre ellas se encuentran: (i) depositar el absorbedor con la composición requerida y sin microfracturas, (ii) depositar el absorbedor con la composición homogénea y (iii) crear procesos que produzcan la recristalización y crecimiento de grano del absorbedor. El principal aporte de este trabajo fue en los procesos de electrodeposición simultáneo, y de recristalización y crecimiento de grano; y se resume en los siguientes puntos:

- Se sintetizó el absorbedor sin microfracturas con relaciones de composición  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx 0,3$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx 0,9$ .
- Se desarrolló una celda electrolítica para electrodepositar películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  con composición más homogénea con respecto a la celda electrolítica convencional.

- Se desarrolló una estrategia para electrodepositar películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  con morfología más compacta con respecto a la que se obtiene con los métodos convencionales.
- Se desarrolló una estrategia para selenizar películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  sin pérdida de selenio y con crecimiento de grano.
- Se desarrolló una metodología para construir celdas solares en área pequeña con 2,83 % de eficiencia, la celda se manufacturó con los siguientes materiales Mo,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , CdS, ZnO y ZnO:Al crecidos sobre un sustrato de vidrio.

Además del trabajo realizado para sintetizar y dar tratamiento térmico al absorbedor, se sintetizaron las películas de Mo, ZnO y ZnO:Al; éstas se depositaron por pulverización catódica. También se sintetizaron películas de CdS utilizando depósito por baño químico empleando los métodos desarrollados en el IER de la UNAM. La película de  $\text{MoSe}_2$  creció durante el proceso de recristalización y crecimiento de grano de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .

En la construcción de las celdas solares se mantuvo la misma estrategia para el crecimiento de las películas de CdS, ZnO y ZnO:Al. De esta manera, la evolución que se reporta en la eficiencia de las celdas solares fue producto de implementar estrategias en los procesos de electrodeposición y selenización. Con éstas, se mejoró la morfología del absorbedor y se homogenizó la composición. Producto de este trabajo, se realizaron las siguientes solicitudes de patente en el Instituto Mexicano de Propiedad Intelectual:

- Arturo Fernández Madrigal y Baudel Lara Lara. Celda electrolítica para electrodepositar películas en superficies planas, MX/a/2014/015120.
- Arturo Fernández Madrigal y Baudel Lara Lara. Proceso de electrodeposición simultáneo para formar películas con composición homogénea y morfología uniforme, MX/a/2014/015117.
- Arturo Fernández Madrigal y Baudel Lara Lara. Método para realizar el proceso de electrodeposición con perturbaciones periódicas, MX/a/2015/016928.

Además, los siguientes artículos fueron publicados:

- Lara-Lara, B., Fernández, A. M. (2014). Influence of electrode position in the electrolytic cell configuration for the electrodeposition of  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  thin films. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 26(8), 5593–5602.

- Lara-Lara, B., Fernández A. M. (2016). CIGS thin film growing by electrodeposition technique using mechanical perturbation at the working electrode. *Mater. Sci.: Mater. Electron.* (Aceptado).

También se participó en los siguientes congresos:

- Lara-Lara B. y Fernández A. M. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> characterization using different annealing conditions. 4<sup>th</sup> international congress of alternative energies and 1<sup>st</sup> international meeting of the IPN energy network. Mexico City, October 2013. (oral).
- Lara-Lara B. y Fernández A. M. Molybdenum nitride prepared by DC Magnetron sputtering without external nitrogen source. V International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. September 24-28, 2012 (poster).
- Lara-Lara B. y Fernández A. M. Influence of deposition parameters in Molybdenum thin film deposition by DC magnetron sputtering. V International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. September 24-28, 2012 (oral).



# Abstract

Thin film solar cells manufactured with the  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  absorber are viable for the conversion of solar radiation into electricity for large scale applications at accessible costs. The materials used to manufacture solar cells with this absorber can be deposited by a variety of processes. The best results, in terms of the solar cell efficiency, have been obtained when the absorber has been synthesized by simultaneous evaporation of the precursors in high vacuum, with efficiencies above 20%. However, the low use of materials and the infrastructure required to implement the process of co-evaporation in high vacuum, have been an obstacle for the development of  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  solar cells on a large scale. The process of co-electrodeposition of precursors emerged as an alternative, economically feasible, to synthesize the absorber  $\text{Cu(In,G)Se}_2$  on a conductive film to build solar cells.

The main strategies for synthesizing the  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  absorber by co-electrodeposition and manufacturing solar cells on a large scale have been identified in literature, among them are: (i) depositing the absorber without microcracks and with the required composition, (ii) depositing the absorber with homogeneous composition, and (iii) creating processes that produce recrystallization and grain growth. The main contribution of this work was in the processes of co-electrodeposition, and of recrystallization and grain growth. Specifically, the contribution is summarized as follows:

- The absorber was synthesized without microfractures with composition ratios of  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx 0,3$  and  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx 0,9$ .
- An electrolytic cell which allows  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  thin film electrodeposition with more homogeneous composition on the substrate surface in comparison to the conventional electrolytic cell was developed.
- An electroplating strategy was developed in order to obtain  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  films with more compact morphology with respect to that obtained with conventional methods.

- A strategy for the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> film selenization without loss of selenium and with grain growth was developed.
- A methodology was developed to manufacture small-area solar cells with glass/Mo/MoSe<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS/ZnO/ZnO:Al structure with 2,83% efficiency.

In addition to synthesizing and giving thermal treatment to the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorber, the results on the sputtering deposition of thin films of Mo, ZnO and ZnO:Al are presented. The CdS film was obtained by means of a chemical bath deposition using the methods developed in the IER of the UNAM. The MoSe<sub>2</sub> film grew during the recrystallization and grain growth of the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> film.

In the development of solar cells the same strategy for the growth of CdS, ZnO, and ZnO:Al films was employed. Thus, the efficiency of solar cells reported was the result of developing strategies for electrodeposition and selenization processes. As a result, the absorber morphology was improved and the composition homogenized. Product of this work the following patent applications were submitted at the Mexican Institute of Intellectual Property:

- Arturo Fernández Madrigal and Baudel Lara Lara. Celda electrolítica para electrodepositar películas en superficies planas, MX/a/2014/015120.
- Arturo Fernández Madrigal and Baudel Lara Lara. Proceso de electrodeposición simultáneo para formar películas con composición homogénea y morfología uniforme, MX/a/2014/015117.
- Arturo Fernández Madrigal and Baudel Lara Lara. Método para realizar el proceso de electrodeposición con perturbaciones periódicas, MX/a/2015/016928.

Additionally, the following papers were submitted

- Lara-Lara, B., Fernández, A. M. (2014). Influence of electrode position in the electrolytic cell configuration for the electrodeposition of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 26(8), 5593–5602.
- Lara-Lara, B., Fernández A. M. (2016). CIGS thin film growing by electrodeposition technique using mechanical perturbation at the working electrode. *Mater. Sci.: Mater. Electron.* (Accepted).

The following papers were presented at conferences:

- Lara-Lara B. y Fernández A. M. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> characterization using different annealing conditions. 4<sup>th</sup> international congress of alternative energies and 1<sup>st</sup> international meeting of the IPN energy network. Mexico City, October 2013. (oral).
- Lara-Lara B. y Fernández A. M. Molybdenum nitride prepared by DC Magnetron sputtering without external nitrogen source. V International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. September 24-28, 2012 (poster).
- Lara-Lara B. y Fernández A. M. Influence of deposition parameters in Molybdenum thin film deposition by DC magnetron Sputtering. V International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. September 24-28, 2012 (oral).



# Índice general

<b>Resumen</b> .....	<b>vii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>xi</b>
<b>Índice de figuras</b> .....	<b>xxi</b>
<b>Índice de tablas</b> .....	<b>xxxii</b>
<b>Lista de símbolos y abreviaturas</b> .....	<b>xxxiii</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>Capítulo 1. Antecedentes</b> .....	<b>3</b>
1.1 Resumen.....	3
1.2 Antecedentes de las celdas solares .....	3
1.3 Propiedades del absorbedor de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .....	5
1.4 Celdas solares de $\text{CuInSe}_2$ .....	7
1.5 Celdas solares de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .....	8
1.6 Celdas solares por electrodeposición de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .....	9
1.7 Proceso de selenización de las películas de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .....	11
1.7.1 Selenización de las películas obtenidas por electrodeposición simultáneo .....	12
1.7.2 Selenización de las películas obtenidas por capas de precursores .....	14
1.8 Estructura de las celdas solares con el absorbedor de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .....	14
1.9 Problemática para el desarrollo de las celdas solares de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ mediante electrodeposición simultáneo.....	17
1.10 Objetivo general del proyecto de tesis .....	18
1.10.1 Objetivos particulares .....	18
<b>Capítulo 2. Marco teórico</b> .....	<b>21</b>
2.1 Resumen .....	21
2.2 Fundamentos del proceso de electrodeposición.....	21
2.2.1 Potencial electroquímico .....	23
2.2.2 Equilibrio termodinámico y supersaturación electroquímica.....	24
2.2.3 Ecuación de Nernst .....	25

2.2.4 Electrodeposición simultánea del semiconductor Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	26
2.3 Modelo eléctrico de la celda electrolítica .....	28
2.3.1 Celda electrolítica de dos electrodos y el modelo eléctrico equivalente.....	30
2.3.2 Celda electrolítica de tres electrodos y el modelo eléctrico equivalente.....	31
2.3.3 Campo eléctrico y potencial entre el ET y el ER.....	33
2.3.4 Campo eléctrico y potencial entre el ET y el EA.....	34
2.4 Antecedentes sobre semiconductores.....	35
2.4.1 Homounión de semiconductores .....	36
2.4.2 Heterounión de semiconductores.....	39
2.4.3 Unión entre un metal y un semiconductor.....	41
2.4.4 Unión entre Mo y Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	42
2.4.5 Unión <b>p – n</b> en las celdas solares de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> y efecto fotovoltaico.....	42
2.5 Modelo eléctrico de la celda solar.....	44
2.5.1 Simulación del modelo eléctrico de la celda solar.....	46
2.6 Límites de eficiencia de las celdas solares de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	48
<b>Capítulo 3. Equipos y procedimientos .....</b>	<b>49</b>
3.1 Resumen .....	49
3.2 Equipos para crecer los materiales.....	49
3.2.1 Pulverizador catódico .....	50
3.2.2 Celda electrolítica .....	51
3.2.3 Cámara para la selenización.....	53
3.2.4 Baño químico.....	55
3.3 Equipos para caracterizar los materiales y la celda solar.....	56
3.3.1 Difracción de rayos X.....	56
3.3.2 Microscopio electrónico de barrido.....	57
3.3.3 Espectroscopía de emisión atómica .....	58
3.3.4 Efecto Hall y resistividad .....	59
3.3.5 Espectrofotómetro UV-VIS-IR .....	60
3.3.6 Simulador solar.....	61
3.4 Diagrama de la secuencia de los procesos para construir las celdas solares .....	61
<b>Capítulo 4. Obtención de los materiales, análisis y discusión de los resultados .....</b>	<b>63</b>

---

4.1 Resumen .....	63
4.2 Obtención de las películas de Mo, ZnO y ZnO:Al .....	65
4.2.1 Crecimiento de las películas de Mo .....	65
4.2.1.1 Efecto de la presión de depósito .....	65
4.2.1.2 Efecto de la corriente de depósito.....	68
4.2.1.3 Morfología .....	70
4.2.1.4 Adherencia .....	72
4.2.2 Crecimiento de las películas de ZnO .....	74
4.2.2.1 Efecto de la presión de depósito .....	74
4.2.2.2 Efecto de la potencia de depósito.....	77
4.2.3 Crecimiento de las películas de ZnO:Al .....	79
4.2.3.1 Efecto de la presión de depósito .....	79
4.2.3.2 Efecto de la potencia de depósito.....	82
4.3 Electrodeposición de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	84
4.3.1 Caracterización de la composición y morfología de las películas obtenidas con la celda electrolítica de electrodos en posición vertical .....	84
4.3.2 Caracterización de la composición y morfología de las películas obtenidas con la celda electrolítica tipo Hull.....	87
4.3.2.1 Configuración A.....	88
4.3.2.2 Configuración B.....	91
4.3.2.3 Configuración C .....	94
4.3.3 Diseño de la celda electrolítica .....	95
4.3.3.1 Configuraciones D y E.....	95
4.3.3.2 Análisis de la composición y morfología en el eje <i>y</i> .....	97
4.3.3.3 Configuraciones F, G y H.....	98
4.3.4 Estudio del flujo por convección natural en el proceso de electrodeposición simultáneo de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	99
4.3.5 Caracterización de la composición y morfología de las películas obtenidas con la celda electrolítica de electrodos en posición horizontal.....	104
4.3.5.1 Configuraciones I y J.....	105

4.3.6	Análisis de otros factores que influyen en la composición de las películas.....	108
4.3.6.1	El potencial aplicado al ET .....	108
4.3.6.2	La temperatura de la solución .....	110
4.3.6.3	La degradación iónica de la solución .....	112
4.3.6.4	La distancia entre el ET y el ER.....	113
4.3.6.5	La resistencia de la película de Mo .....	114
4.3.7	Efecto de la densidad de corriente de depósito en la incorporación de galio .....	115
4.3.8	Estrategia para el crecimiento de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> obtenidas por electrodeposición simultáneo.....	116
4.3.9	Modelo del crecimiento morfológico de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> obtenidas por electrodeposición simultáneo.....	118
4.3.10	Estrategias para mejorar la morfología de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> obtenidas por electrodeposición simultáneo. ....	120
4.4	Selenización de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	123
4.4.1	Recristalización y crecimiento de grano sin evaporación de selenio .....	123
4.4.1.1	Composición y estructura en función de la presión y temperatura.....	124
4.4.1.2	Composición en función del incremento y decremento de la temperatura .....	130
4.4.1.3	Composición en función de la duración del proceso de selenización .....	131
4.4.2	Selenización de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	133
4.4.2.1	Posición del crisol .....	133
4.4.2.2	Reproducibilidad del proceso de selenización .....	134
4.4.2.3	Obtención de la película de MoSe <sub>2</sub> .....	135
4.4.2.4	Morfología de las películas.....	137
4.5	Construcción de las celdas solares con estructura de vidrio/Mo/MoSe <sub>2</sub> /Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> /CdS/ZnO/ZnO:Al .....	146
4.5.1	Caracterización óptica de la estructura CdS/ZnO/ZnO:Al .....	147
4.5.2	Manufactura y características de la celda solar cuya eficiencia fue de 0,1 %.....	148
4.5.3	Manufactura y características de la celda solar cuya eficiencia fue de 0,57 %.....	149
4.5.4	Manufactura y características de la celda solar cuya eficiencia fue de 2,79 %.....	151
4.5.5	Comparación de las celdas solares construidas con absorbedor de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> obtenido por electrodeposición simultáneo y por evaporación en alto vacío.....	154
<b>Capítulo 5. Conclusiones y trabajo a futuro .....</b>		<b>159</b>

---

5.1 Obtención del contacto de Mo .....	159
5.2 Proceso de electrodeposición.....	160
5.3 Proceso de selenización .....	161
5.4 Unión de los semiconductores Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> y CdS.....	162
5.5 Estructura ZnO/ZnO:Al.....	162
5.6 Terminales eléctricas de la celda solar .....	163
5.7 Eficiencia de las celdas solares .....	163
<b>Anexo A. Comparación entre las técnicas EDX e ICP-AES para medir la composición atómica .....</b>	<b>165</b>
A.1 Equipos utilizados para la medición .....	165
A.2 Resultados de la comparación .....	166
<b>Anexo B. Seguridad al trabajar con selenio.....</b>	<b>169</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>171</b>



## Índice de figuras

Figura 1.1	Estructuras atómicas de (a) ZnSe (Dos celdas unitarias) y (b) Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> (Una celda unitaria) .....	6
Figura 1.2	Estructura de las celdas solares con absorbedor de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	14
Figura 2.1	Proceso de ED y crecimiento de las películas. ....	22
Figura 2.2	Representación del proceso de transporte de masa desde la solución hasta la zona de transferencia de carga. ....	26
Figura 2.3	ET, (a) modelado como una película con carga $q_M^-$ sobre un sustrato aislante y (b) con un campo eléctrico en la superficie. ....	28
Figura 2.4	Interacción entre el ET y un objeto conductor, (a) cuerpo conductor entorno al ET, (b) cuerpo conductor como una solución iónica y (c) campo eléctrico en la interfase entre el metal y la solución. ....	29
Figura 2.6	Conexión de una celda electrolítica con dos electrodos y las posibles reacciones que ocurren. ....	31
Figura 2.7	Esquema de la celda electrolítica de tres electrodos y el modelo eléctrico equivalente. ....	32
Figura 2.8	Modelo eléctrico equivalente de una celda electrolítica de tres electrodos, (a) modelo entre el ET y el EA, y (b) modelo entre el ET y el ER. ....	32
Figura 2.9	Modelo de la interfase metal-solución durante el proceso de ED. ....	33
Figura 2.10	Esquema de la distribución de carga, campo eléctrico y potencial entre el ET y la solución, (a) concentración de carga eléctrica, (b) campo eléctrico y (c) potencial entre el ET y la solución. ....	34
Figura 2.11	Esquema de la distribución de carga, campo eléctrico y potencial entre el ET y el EA, (a) concentración de carga eléctrica, (b) campo eléctrico y (c) potencial entre el ET y el EA. ....	35
Figura 2.12	Esquema de la unión de un semiconductor con conductividad tipo $p$ y otro tipo $n$ , (a) antes de la unión y (b) en equilibrio termodinámico. ....	37
Figura 2.13	Diagrama de bandas de energía de la homounión de semiconductores, uno con conductividad tipo $n$ y otro tipo $p$ , (a) antes de la unión y (b) en equilibrio termodinámico. ....	38

Figura 2.14	Diagrama de bandas de energía de una heterounión de semiconductores, uno con conductividad tipo <i>p</i> y otro tipo <i>n</i> , (a) antes de la unión y (b) en equilibrio termodinámico.....	40
Figura 2.15	Diagrama de bandas de energía de la unión entre un metal y un semiconductor, (a) antes de la unión y (b) en equilibrio termodinámico.....	41
Figura 2.17	Perfil típico del diagrama de bandas de energía de una celda solar de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> sin polarización.....	44
Figura 2.18	Diagrama del circuito eléctrico equivalente de la celda solar.....	44
Figura 2.19	Efecto de la resistencia en serie en la curva J-V.....	46
Figura 2.20	Efecto de la resistencia en paralelo en la curva J-V.....	47
Figura 2.21	Efecto de la densidad de corriente de saturación inversa en la curva J-V.....	47
Figura 3.1	Esquemas de los equipos de pulverización catódica, (a) Balzer BAE 250 y (b) MVS System.....	51
Figura 3.2	Esquema del recipiente de la celda electrolítica con conectores laterales.....	53
Figura 3.3	Esquema del equipo para realizar el proceso de selenización.....	54
Figura 3.4	Esquemas de las cámaras utilizadas en el equipo de selenización (a) con soportes de acero inoxidable y la fuente de temperatura en el interior, y (b) con soportes de cuarzo y la fuente de temperatura en el exterior.....	55
Figura 3.5	Esquemas de las conexiones utilizadas para las pruebas eléctricas (a) medición de la resistividad y efecto Hall, (b) y (c) resistividad en oscuridad e iluminación y (d) resistividad mediante el método de cuatro puntas.....	60
Figura 3.6	Secuencia de los procesos para construir las celdas solares con estructura vidrio/Mo/MoSe <sub>2</sub> /Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> /CdS/ZnO/ZnO:Al.....	62
Figura 4.1	Efecto de la presión de depósito en la resistividad y en el tamaño del cristal de las películas de Mo, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 7,2 y (b) 5,5 cm.....	66
Figura 4.2	Efecto de la presión de depósito en la reflectancia de las películas de Mo, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 7,2 y (b) 5,5 cm.....	66
Figura 4.3	Espectro de difracción de rayos X de las películas de Mo, obtenidas en función de la presión de depósito con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 7,2 y (b) 5,5 cm. Se utilizó haz rasante a 1,5°.....	67
Figura 4.4	Efecto de la corriente de depósito en la resistividad y en el tamaño del cristal de las películas de Mo, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 7,2 y (b) 5,5.....	68
Figura 4.5	Efecto de la corriente de depósito en la reflectancia de las películas de Mo, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 7,2 y (b) 5,5 cm.....	69
Figura 4.6	Espectro de difracción de rayos X de las películas de Mo, obtenidas en función de la corriente de depósito con las distancias entre el cátodo y el	

	sustrato de (a) 7,2 y (b) 5,5 cm. Se utilizó haz rasante a $1,5^\circ$ .....	70
Figura 4.7	Micrografías de las películas de Mo, obtenidas con presiones de depósito de (a) $5,4 \times 10^{-3}$ , (b) $7,4 \times 10^{-3}$ , (c) $10 \times 10^{-3}$ y (d) $22 \times 10^{-3}$ mbar.....	71
Figura 4.8	Micrografías de la película de Mo, (a) morfología de perfil al inicio del crecimiento, (b) morfología de la superficie y (c) morfología de perfil en corte	71
Figura 4.9	Patrón de autodestrucción de las películas de Mo por esfuerzo residual.....	72
Figura 4.10	Relaciones de la presión de depósito con respecto a la duración del proceso para obtener películas de Mo en dos etapas, con corrientes de (a) 75 y (b) 35 mA.....	73
Figura 4.11	Efecto de la presión de depósito en la transmitancia de las películas de ZnO, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm.....	75
Figura 4.12	Efecto de la presión de depósito en la resistividad en oscuridad e iluminación de las películas de ZnO, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm .....	76
Figura 4.13	Espectro de difracción de rayos X de las películas de ZnO, obtenidas en función de la presión de depósito con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm. Se utilizó haz rasante a $0,5^\circ$ .....	77
Figura 4.14	Efecto de la potencia de depósito en la transmitancia de las películas de ZnO, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm.....	78
Figura 4.15	Efecto de la potencia de depósito en la resistividad en oscuridad e iluminación de las películas de ZnO, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm .....	78
Figura 4.16	Espectro de difracción de rayos X de las películas de ZnO, obtenidas en función de la potencia de depósito con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm. Se utilizó haz rasante a $0,5^\circ$ .....	79
Figura 4.17	Efecto de la presión de depósito en la transmitancia de las películas de ZnO:Al, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm .....	80
Figura 4.18	Efecto de la presión de depósito en la resistividad, movilidad y densidad de portadores de las películas de ZnO:Al, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm .....	81
Figura 4.19	Espectro de difracción de rayos X de las películas de ZnO:Al, obtenidas en función de la presión de depósito con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm. Se utilizó haz rasante a $0,5^\circ$ .....	82
Figura 4.20	Efecto de la potencia de depósito en la transmitancia de las películas de ZnO:Al, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm .....	83
Figura 4.21	Efecto de la potencia de depósito en la resistividad, movilidad y densidad de portadores de las películas de ZnO:Al, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm .....	83

Figura 4.22	Espectro de difracción de rayos X de las películas de ZnO:Al, obtenidas en función de la potencia de depósito con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm. Se utilizó haz rasante a $0,5^\circ$ .....	84
Figura 4.23	Esquema de la colocación de los electrodos en la celda electrolítica convencional, (a) vista lateral, (b) vista superior y (c) zonas de caracterización de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .....	85
Figura 4.24	Micrografías de la superficie de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica convencional, (a) cuadrante II, (b) cuadrante I, (c) cuadrante III y (d) cuadrante IV .....	86
Figura 4.25	Vista superior del esquema de la celda electrolítica tipo Hull con el ER en tres diferentes posiciones, (a) el ER es colocado a un lado del ET, (b) el ER es colocado enfrente del ET, (c) dos electrodos de referencia colocados a los lados del ET y (d) posición del eje coordinado sobre el ET.....	88
Figura 4.26	Composición atómica de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración A, (a) composición en el eje x, (b) relaciones de $\text{Ga/(In+Ga)}$ y $\text{Cu/(In+Ga)}$ para el eje x, (c) composición en el eje y, y (d) relaciones de $\text{Ga/(In+Ga)}$ y $\text{Cu/(In+Ga)}$ para el eje y .....	89
Figura 4.27	Micrografías de la superficie de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración A, caracterizadas en (a) $x = -L$ , (b) $x = 0$ y (c) $x = +L$ .....	89
Figura 4.28	Micrografías del perfil de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración A, caracterizadas en (a) $x = -L$ y (b) $x = +L$ ..	90
Figura 4.29	Gráfica del espesor, a lo largo del eje x, de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración A .....	90
Figura 4.30	Espectros de difracción de rayos X de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración A, caracterizadas en (a) $x = -L$ y (b) $x = +L$ . Se utilizó haz rasante a $1,5^\circ$ .....	92
Figura 4.31	Composición atómica de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración B, (a) composición en el eje x, (b) relaciones de $\text{Ga/(In+Ga)}$ y $\text{Cu/(In+Ga)}$ para el eje x, (c) composición en el eje y, y (d) relaciones de $\text{Ga/(In+Ga)}$ y $\text{Cu/(In+Ga)}$ para el eje y.....	93
Figura 4.32	Micrografías de la superficie de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración B, caracterizadas en (a) $x = -L$ , (b) $x = 0$ y (c) $x = +L$ .....	93
Figura 4.33	Composición atómica de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración C, (a) composición en el eje x, (b) relaciones de $\text{Ga/(In+Ga)}$ y $\text{Cu/(In+Ga)}$ para el eje x, (c) composición en el eje y, y (d) relaciones de $\text{Ga/(In+Ga)}$ y $\text{Cu/(In+Ga)}$ para el eje y.....	94
Figura 4.34	Micrografías de la superficie de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración C, caracterizadas en (a) $x = -L$ , (b) $x = 0$ y (c) $x = L$ .....	95
Figura 4.35	Vista superior del esquema de las celdas electrolíticas con (a) el ER en los lados del ET y (b) el ER enfrente del ET .....	96

Figura 4.36	Composición atómica de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración D, (a) composición en el eje $x$ , (b) relaciones de $\text{Ga/(In+Ga)}$ y $\text{Cu/(In+Ga)}$ para el eje $x$ , (c) composición en el eje $y$ , y (d) relaciones de $\text{Ga/(In+Ga)}$ y $\text{Cu/(In+Ga)}$ para el eje $y$ .....	96
Figura 4.37	Micrografías de la superficie de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración E, caracterizadas en (a) $y = -H$ , (b) $y = 0$ y (c) $y = +H$ .....	97
Figura 4.38	Esquema en vista lateral de las celdas electrolíticas con (a) el ER inclinado, (b) el EA inclinado y (c) el ET y el EA inclinados con respecto al ET .....	98
Figura 4.39	Caracterización de las líneas de flujo por convección natural sobre la superficie del ET, (a) esquema de la colocación de las semiesferas de 1,5 mm de diámetro, (b) fotografía (2,0 cm x 2,2 cm) de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ y (c) estimación del perfil de las líneas de flujo sobre la superficie del ET. ....	99
Figura 4.40	Micrografía de la superficie de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , caracterizada en la periferia de la semiesfera .....	100
Figura 4.41	Caracterización de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ a lo largo de la capa límite, (a) composición atómica, (b) relaciones de $\text{Ga/(In+Ga)}$ y $\text{Cu/(In+Ga)}$ , y (c) micrografía de la superficie .....	101
Figura 4.42	Caracterización de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ dentro y fuera del efecto causado por la estela de flujo, (a) composición en el eje $x$ , (b) relaciones $\text{Ga/(In+Ga)}$ y $\text{Cu/(In+Ga)}$ para el eje $x$ , (c) composición en el eje $y$ , y (d) relaciones de $\text{Ga/(In+Ga)}$ y $\text{Cu/(In+Ga)}$ para el eje $y$ .....	102
Figura 4.43	Micrografías de la superficie de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida en presencia de la semiesfera, caracterizadas (a) dentro de la estela de flujo y (b) fuera de la estela de flujo .....	103
Figura 4.44	Esquema del experimento para visualizar el perfil de flujo, (a) vista superior y (b) eje de medición .....	104
Figura 4.45	Gráfica de la componente vertical de la velocidad de la solución electrolítica a lo largo de un eje paralelo al ET .....	104
Figura 4.46	Esquemas de la celda electrolítica con los electrodos en posición horizontal, (a) el ET en la parte superior, (b) el ET en la parte inferior de la celda y (c) posición del eje coordenado .....	105
Figura 4.47	Composición atómica de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración I, (a) composición en el eje $x$ , (b) relaciones de $\text{Ga/(In+Ga)}$ y $\text{Cu/(In+Ga)}$ para el eje $x$ , (c) composición en el eje $y$ , y (d) relaciones de $\text{Ga/(In+Ga)}$ y $\text{Cu/(In+Ga)}$ para el eje $y$ .....	106
Figura 4.48	Micrografías de la superficie de la película de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración I, caracterizadas a (a) 500 aumentos y (b) 2 000 aumentos.....	106
Figura 4.49	Espectro de difracción de rayos X de las películas de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenidas al variar la posición de los electrodos en la celda electrolítica, (a) con electrodos horizontales con el ET en la parte superior, (b) con electrodos	

	horizontales con el ET en la parte inferior y (c) con electrodos verticales. ....	107
Figura 4.50	Efecto del potencial del ET en la obtención de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , (a) composición atómica, (b) relaciones de Ga/(In+Ga) y Cu/(In+Ga) y (c) densidad de corriente.....	109
Figura 4.51	Espectros de difracción de rayos X de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , obtenidas con diferentes potenciales en el ET, (a) -0,4, (b) -0,6, (c) -0,8 y (d) -1,0 V .....	109
Figura 4.52	Efecto de la temperatura de la solución en la obtención de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , (a) composición atómica, (b) relaciones de Ga/(In+Ga) y Cu/(In+Ga), y (c) densidad de corriente.....	111
Figura 4.53	Espectro de difracción de rayos X de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , obtenidas con diferente temperatura en la solución, (a) 37 y (b) 16 °C.....	112
Figura 4.54	Efecto de la degradación iónica de la solución en la obtención de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , (a) composición atómica, (b) relaciones de Ga/(In+Ga) y Cu/(In+Ga), y (c) densidad de corriente.....	113
Figura 4.55	Efecto de la distancia entre el ET y el ER en la obtención de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , (a) composición atómica, (b) relaciones de Ga/(In+Ga) y Cu/(In+Ga), y (c) densidad de corriente.....	113
Figura 4.56	Efecto de la resistencia de la película de Mo en la obtención de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , (a) composición, (b) relaciones de Ga/(In+Ga) y Cu/(In+Ga), y (c) densidad de corriente.....	114
Figura 4.57	Efecto de la densidad de corriente de depósito en la incorporación de galio en las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	116
Figura 4.58	Modelo del crecimiento de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , obtenidas por ED simultáneo, (a) efecto de la rugosidad del ET en la distribución del campo eléctrico y (b) efecto de la distribución del campo eléctrico en la morfología de la película.....	118
Figura 4.59	Micrografías de la superficie de la película de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> sin realizar el proceso de selenización, (a) que crece en una cresta y (b) que crece en un valle del ET.....	119
Figura 4.60	Micrografías de la superficie de la película de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> después de realizar el proceso de selenización, caracterizadas a (a) 5 000 aumentos y (b) 20 000 aumentos.....	120
Figura 4.61	Características de la señal de potencial constante y de potencial en pulsos aplicado al ET y de la densidad de corriente de depósito, (a) potencial constante en el ET, (b) pulsos de potencial en el ET, (c) densidad de corriente con potencial constante y (d) densidad de corriente con la señal de potencial en pulsos .....	121
Figura 4.62	Micrografías de la superficie de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , obtenidas con diferente señal de potencial, (a) potencial constante, (b) pulsos de potencial con potencial de reducción de 0,15 V y (c) pulsos de potencial con potencial de reducción de -0,15 V.....	121

Figura 4.63	Señales de potencial y corriente obtenidas al aplicar perturbaciones mecánicas al ET, (a) señal de potencial en el ET y (b) señal de corriente .....	122
Figura 4.64	Micrografías de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , obtenidas con (a) y (c) señal constante en el ET sin perturbación, y (b) y (d) señal constante en el ET con perturbaciones mecánicas. ....	123
Figura 4.65	Composición y relaciones de composición de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , obtenidas al variar la temperatura de tratamiento a diferentes presiones, (a) y (b) 90, (c) y (d) 10, y (e) y (f) 1 Torr.....	125
Figura 4.66	Espectro de difracción de rayos X de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , (a) sin tratamiento, y con tratamiento térmico a la presión de 90 Torr, y con temperaturas de (b) 350, (c) 450, (d) 500 y (e) 550 °C. Se utilizó haz rasante a 1,5° .....	126
Figura 4.67	Espectro de difracción de rayos X de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , (a) sin tratamiento, y con tratamiento térmico a la presión de 10 Torr, con temperaturas de (b) 350, (c) 450, (d) 500 y (e) 550 °C. Se utilizó haz rasante a 1,5° .....	127
Figura 4.68	Espectro de difracción de rayos X de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , (a) sin tratamiento, y con tratamiento térmico a la presión de 1 Torr, con temperaturas de (b) 350, (c) 450, (d) 500 y (e) 550 °C. Se utilizó haz rasante a 1,5° .....	128
Figura 4.69	Composición y relaciones de composición de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> en función de la presión del tratamiento térmico, (a) composición, y (b) relaciones de Ga/(In+Ga) y Cu/(In+Ga).....	129
Figura 4.70	Espectro de difracción de rayos X de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , (a) sin tratamiento y con tratamiento térmico a presiones de (b) 0,5, (c) 5 y (d) 500 Torr. Se utilizó haz rasante a 1,5° .....	130
Figura 4.71	Composición y relaciones de composición de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> con tratamiento térmico en función del (a) y (b) incremento, y (c) y (d) decremento de la temperatura.....	131
Figura 4.72	Composición y relaciones de composición de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> en función de la duración del tratamiento térmico, (a) composición y (b) relaciones de Ga/(In+Ga) y Cu/(In+Ga).....	132
Figura 4.73	Composición y relaciones de composición de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> en función de la posición del crisol en la cámara de selenización, (a) composición y (b) relaciones de Ga/(In+Ga) y Cu/(In+Ga) .....	133
Figura 4.74	Comparación de la composición antes y después de efectuar el proceso de selenización de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , (a) selenio, (b) cobre, (c) indio y (d) galio .....	134
Figura 4.75	Espectro de difracción de rayos X de la película de Mo selenizada. Se utilizó haz rasante a 0,5° .....	136
Figura 4.76	Espectros de difracción de rayos X realizados a una estructura formada por vidrio/Mo/MoSe <sub>2</sub> /Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> en función del ángulo del haz rasante, (a) 0,1° (b) 0,2°, (c) 0,5°, (d) 1,0°, (e) 1,5° y (f) 2,5° .....	137

Figura 4.77	Micrografías de la superficie de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> antes y después de aplicar el proceso de selenización, (a) y (c) sin selenizar y (b) y (d) selenizadas .....	138
Figura 4.78	Micrografías del perfil de la película de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> selenizada, caracterizada a (a) 15 000 aumentos (b) 30 000 aumentos .....	139
Figura 4.79	Micrografías de la superficie de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , (a) sin selenizar, y selenizada por 11 horas con presiones de (b) 350 y (c) 10 Torr....	139
Figura 4.80	Micrografías de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , obtenidas con temperaturas en la solución de 16 y 37 °C, (a) a 37 °C sin selenizar, (b) a 37 °C selenizada, (c) a 16 °C sin selenizar y (d) a 16 °C, selenizada.....	140
Figura 4.81	Micrografías de la película de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> selenizada, con relación de composición Cu/(In+Ga) ≈ 1,18, (a) superficie y (b) perfil.....	141
Figura 4.82	Micrografías de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> selenizadas, con relación de composición (a) y (b) Cu/(In+Ga) ≈ 0,9, y (c) y (d) Cu/(In+Ga) ≈ 1,15 .....	142
Figura 4.83	Defectos en la morfología de la película de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , generados al utilizar 200 mg de selenio durante el proceso de selenización, caracterizadas a (a) 190 aumentos, y (b) 1 600 aumentos.....	142
Figura 4.84	Micrografías del origen de los defectos en la morfología de la película de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , generados al utilizar 200 mg de selenio durante el proceso de selenización .....	143
Figura 4.85	Espectro de difracción de rayos X de la película de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> selenizada con 200 mg de selenio en polvo. Se utilizó haz rasante a 1,5° .....	144
Figura 4.86	Micrografías de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> selenizadas, obtenidas mediante ED simultáneo con aplicación de perturbaciones periódicas en el ET, (a) y (b) películas de 1 200, y (c) y (d) películas de 600 nm de espesor ....	145
Figura 4.87	Espectros de difracción de rayos X de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , obtenidas (a) con la aplicación de perturbaciones periódicas en el ET y (b) sin la aplicación de perturbaciones periódicas en el ET. Se utilizó haz rasante a 1,5° .....	146
Figura 4.88	Transmitancia de las estructuras ZnO/ZnO:Al y CdS/ZnO/ZnO:Al, y el espectro de la irradiancia solar .....	148
Figura 4.89	Curva J-V de una celda solar con eficiencia de 0,57 %, caracterizada con un sistema de pruebas fotovoltaicas .....	150
Figura 4.90	Curva J-V de una celda solar con eficiencia de 0,57 %, caracterizada con un medidor de curvas J-V .....	151
Figura 4.91	Curva J-V de una celda solar con eficiencia de 2,79 %, caracterizada con un sistema de pruebas fotovoltaicas .....	153
Figura 4.92	Curva J-V de una celda solar con eficiencia de 2,79%, caracterizada con un medidor de curvas J-V .....	153
Figura 4.93	Eficiencia cuántica de la celda solar con 2,79 % de eficiencia.....	154

Figura 4.94	Espectro de difracción de rayos X de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , obtenidas por evaporación, y por ED simultáneo y selenización. Ambas sobre un sustrato de vidrio/Mo. El ángulo de incidencia del haz fue de 1,5° ..	155
Figura 4.95	Curva J-V para las celdas solares cuyo absorbedor se obtuvo por evaporación, y por ED simultáneo y selenización.....	156
Figura 4.96	Eficiencia cuántica de las celdas solares cuyo absorbedor se obtuvo por evaporación, y por ED simultáneo y selenización.....	157
Figura 4.97	Comparación de la fotorrespuesta de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , obtenidas por evaporación, y por ED simultáneo y selenización.....	158



## Índice de tablas

Tabla 1.1	Tabla 1.1 Parámetros eléctricos de las celdas solares con el absorbedor de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> . .....	10
Tabla 2.1	Reacciones de transferencia de carga que ocurren en el ET durante el proceso de ED simultáneo para obtener las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	28
Tabla 3.1	Reactivos utilizados para el crecimiento de la película de CdS.....	56
Tabla 4.1	Composición atómica de la película de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , caracterizada en cuatro zonas de acuerdo con la Figura 4.23 (c). .....	86
Tabla 4.2	Características estructurales de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , obtenidas con tres diferentes celdas electrolíticas.....	108
Tabla 4.3	Valores de referencia de los reactivos para preparar la solución del baño electrolítico para el ED simultáneo de la película de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	117
Tabla 4.4	Composición atómica y relaciones de composición de la película de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> , obtenida por ED simultáneo y caracterizada mediante ICP-AES.....	117
Tabla 4.5	Comparación de la composición atómica y las relaciones de composición de las películas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> medidas por ICP-AES sin selenizar y selenizadas.....	135
Tabla 4.6	Parámetros para el crecimiento de las películas de ZnO y ZnO:Al.....	147
Tabla 4.7	Comparación de la composición atómica medida por ICP-AES entre una película de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> elaborada por evaporación y otra por ED simultáneo.....	155
Tabla 5.1	Parámetros eléctricos de las celdas solares de 0,1, 0,57, 2,79 y 2,83 % de eficiencia.....	164
Tabla A.1	Porcentaje atómico de la solución, obtenido a partir del peso de los reactivos y por la técnica de ICP-AES.....	166
Tabla A.2	Porcentajes atómicos de las películas, obtenidos por ICP-EAS y EDX.....	167
Tabla A.3	Porcentajes atómicos de las películas, obtenidos por EDX con dos SEM diferentes.....	167

Tabla A.4	Porcentajes atómicos obtenidos a partir del peso de los reactivos y por la medición del polvo por EDX .....	168
-----------	---	-----

## Lista de símbolos y abreviaturas

Símbolos	Descripción
$a^{sol}$	Actividad en la solución
$a_i^\alpha$	Actividad de la especie $i$ en la fase $\alpha$
$A$	Área
$A_C$	Factor de calidad del diodo
$C_{ET}$	Capacitancia equivalente entre el ET y la solución
$C_{EA}$	Capacitancia equivalente entre el EA y la solución
$\chi$	Afinidad electrónica
$d$	Distancia entre planos cristalinos
$D_n$	Coefficiente de difusión de electrones
$D_p$	Coefficiente de difusión de huecos
$\delta$	Espesor de la capa límite
$\Delta_{EC}$	Diferencia entre los mínimos de banda de conducción
$\Delta_{EV}$	Diferencia entre los máximos de banda de valencia
$\Delta\mu$	Supersaturación
$E$	Campo eléctrico
$E^\circ$	Potencial estándar de reducción
$E_\infty$	Potencial de equilibrio en la interfase entre el electrodo y la solución
$E_C$	Mínimo de la banda de conducción
$E_F$	Energía de Fermi
$E_{Fi}$	Energía de Fermi del semiconductor intrínseco
$E_{Fn}$	Energía de Fermi del semiconductor de tipo n
$E_{Fp}$	Energía de Fermi del semiconductor de tipo p
$E_g$	Banda prohibida de energía
$E_M$	Potencial aplicado al electrodo M

$E_V$	Máximo de la banda de valencia
$E_{vac}$	Nivel de vacío
$\varepsilon$	Permitividad del medio
$\eta$	Eficiencia de la celda solar
$\eta_p$	Sobrepotencial electroquímico
$F$	Constante de Faraday
$\varphi^\alpha$	Potencial eléctrico de la fase $\alpha$ .
$\varphi$	Potencial eléctrico
$\Phi$	Función trabajo
$\Phi_{Bp}$	Barrera de potencial en la unión entre un metal y un semiconductor
$G$	Energía libre de Gibbs
$i_{EA}$	Corriente eléctrica en el EA
$i_{ET}$	Corriente eléctrica en el ET
$I_G$	Corriente fotogenerada en la celda solar
$I_T$	Corriente en terminales de la celda solar
$J_{cc}$	Densidad de corriente a corto circuito
$J_G$	Densidad de corriente fotogenerada
$J_o$	Densidad de corriente de saturación inversa del diodo
$J_T$	Densidad de corriente en terminales de la celda solar
$k$	Constante de Boltzmann
$L_p$	Longitud de difusión de huecos
$L_n$	Longitud de difusión de electrones
$\lambda$	Longitud de onda
$\mu_i^{\alpha,0}$	Potencial químico estándar
$\mu_i^\alpha$	Potencial químico de la fase especie $i$ en la fase $\alpha$
$\mu^{sol,0}$	Potencial químico de solución
$\tilde{\mu}_i^\alpha$	Potencial electroquímico de la especie $i$ en la fase $\alpha$
$\tilde{\mu}_\infty^M$	Potencial electroquímico de equilibrio en el electrodo conductor
$\tilde{\mu}_\infty^{sol}$	Potencial electroquímico de equilibrio de los iones en la solución
$\mu_n$	Movilidad de electrones
$\mu_p$	Movilidad de huecos
$n$	Orden de difracción
$n_i$	Concentración intrínseca

$n_i^\alpha$	Número de partículas de la especie $i$ en la fase $\alpha$ .
$n_n$	Concentración de electrones en el semiconductor tipo $n$
$n_p$	Concentración de electrones en el semiconductor tipo $p$
$p$	Presión absoluta
$p_n$	Concentración de huecos en el semiconductor tipo $n$
$p_p$	Concentración de huecos en el semiconductor tipo $p$
$P_S$	Potencia del espectro solar
$q$	Magnitud de la carga elemental
$Q_{net}$	Carga neta
$q_M^-$	Carga distribuida sobre el electrodo
$q_S^\pm$	Carga distribuida en la solución
$R$	Constante de los gases ideales
$R_{EA}$	Resistencia en la zona de transferencia de carga del EA
$R_{ET}$	Resistencia en la zona de transferencia de carga del ET
$R_p$	Resistencia en paralelo de la celda solar
$R_S$	Resistencia en serie de la celda solar
$R_{sol}$	Resistencia de la solución
$\rho$	Resistividad
$\sigma$	Conductividad eléctrica
$T$	Temperatura absoluta
$V_{ca}$	Voltaje a circuito abierto
$V_i$	Voltaje interno en la unión
$V_T$	Voltaje en terminales de la celda solar

<b>Abreviatura</b>	<b>Descripción</b>
CGS	CuGaSe <sub>2</sub>
CIGS	CuIn <sub>(1-x)</sub> Ga <sub>x</sub> Se <sub>2</sub>
CIS	CuInSe <sub>2</sub>
EA	Electrodo auxiliar
ED	Electrodepósito
EDX	Energía dispersa de rayos X
ER	Electrodo de referencia
ET	Electrodo de trabajo
FF	Factor de forma
GIXRD	Haz de rayos X con incidencia rasante
ICP-AES	Espectroscopía por plasma acoplado inductivamente
NREL	Laboratorio nacional de energía renovable
PDF	Archivos de difracción de polvos
SEM	Microscopio electrónico de barrido
XRD	Difracción de rayos X

# Introducción

Nuestro entorno se transforma y se pone en movimiento gracias al uso de energía, la cual ha contribuido al desarrollo y bienestar social. Sin embargo, la conversión de energía utilizando métodos convencionales (como la conversión en una planta termoeléctrica) se ha asociado con el calentamiento global y otros efectos involucrados, por la emisión de residuos dañinos para el planeta. El problema que genera la conversión de energía mediante métodos convencionales, se puede solucionar con el aprovechamiento de fuentes de energía que no generen residuos dañinos.

Los recursos naturales por su naturaleza son: renovables, no renovables e ilimitados. Dentro del desarrollo tecnológico, el hombre ha utilizado los recursos naturales renovables, los no renovables, y en menor escala los ilimitados. Uno de los recursos renovables es la energía potencial que adquiere el agua cuando es evaporada, ya que ésta se condensa y se puede almacenar a cierta altura sobre el nivel del mar. Ésta puede ser aprovechada a través de un proceso de conversión, hasta obtener energía eléctrica, para su posterior transmisión y distribución hacia los lugares de consumo. Debido a que la energía renovable que actualmente es aprovechada es inferior a las necesidades, se utilizan otras fuentes de energía. Los hidrocarburos son una de las principales fuentes de energía no renovable; éstos se han originado por la descomposición de organismos animales y vegetales durante millones de años. De la misma manera que la energía potencial, uno de los principales usos de la energía de los hidrocarburos es para convertirla en energía eléctrica y transmitirla hacia los lugares de consumo.

Los recursos ilimitados son aquellos que abundan sobre la tierra, como la energía solar. La cual llega a la tierra en forma de radiación electromagnética y es posible aprovecharla con fines de conversión a través de captadores de radiación. Los principales captadores que se investigan para el uso de la energía solar son los calentadores y las celdas solares, que se fundamentan en el efecto fototérmico y fotovoltaico, respectivamente.

Las celdas solares son dispositivos que convierten la radiación electromagnética, proveniente del sol en energía eléctrica y se pueden instalar en el lugar donde se requiere energía, sin generar residuos dañinos para el planeta. Desde que se construyeron las primeras celdas solares de silicio, en 1954; la tecnología fotovoltaica ha seguido en constante investigación y desarrollo. En el año 2014, en el 91 % de las celdas solares que se manufacturaron, con fines comerciales, se utilizó silicio como absorbedor de radiación ([www.ise.fraunhofer.de](http://www.ise.fraunhofer.de)). Sin embargo, el alto costo y la cantidad de años que se requiere para recuperar la inversión han impedido el uso de las celdas solares a gran escala. En la búsqueda de nuevos materiales absorbedores de radiación, que permitan reducir los costos de las celdas solares, sobresalen materiales como el telurio de cadmio (CdTe) o el diselenuro de cobre, indio y galio ( $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ),  $(\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2)$  o (CIGS). Debido al alto coeficiente de absorción que tiene el  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  es suficiente un espesor de 2 a 3  $\mu\text{m}$  para aprovechar un alto porcentaje de radiación solar y construir celdas solares denominadas de película delgada. Sin embargo, para poder producir celdas solares de película delgada en forma masiva y en área grande, aún es necesario desarrollar métodos más económicos para la síntesis de este material.

En este trabajo se realizó investigación y desarrollo tecnológico para construir celdas solares con el absorbedor de  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ . Para la síntesis se utilizó el proceso de electrodeposición simultáneo sobre un sustrato con una película conductora de molibdeno (Mo). Posteriormente, en la película de  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  se realizó un proceso de selenización. En este proceso, entre las películas de Mo y  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ , creció la película de selenuro de molibdeno ( $\text{MoSe}_2$ ). La celda solar fue terminada con el crecimiento de las películas de sulfuro de cadmio (CdS), óxido de zinc (ZnO) y óxido de zinc impurificado con aluminio ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ ).

El contenido de la tesis se ha dividido en cuatro capítulos. El capítulo 1 corresponde a los antecedentes y objetivos del proyecto. En el capítulo 2 se analiza el marco teórico necesario para un mejor análisis de los resultados. En el capítulo 3 se analizan los equipos y los procedimientos para el crecimiento y la caracterización de los materiales, así como, los necesarios para la caracterización de la celda solar. En el capítulo 4 se analizan y se discuten los efectos de los parámetros de depósito en las características de las películas de Mo, ZnO y  $\text{ZnO}:\text{Al}$ . También se analizan y se discuten los resultados del proceso de electrodeposición y selenización, así como, de la construcción y caracterización de las celdas solares. En el capítulo 5 se plasman las conclusiones de la investigación y el trabajo a futuro. En anexo A, se discute sobre las técnicas de EDX e ICP-AES para medir la composición atómica, y en el Anexo B sobre la seguridad al trabajar con selenio.

# Capítulo 1. Antecedentes

## 1.1 Resumen

En este capítulo se da un panorama general del desarrollo y la situación actual de las celdas solares que utilizan el absorbedor de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , y en particular de aquellas donde el absorbedor se sintetiza por electrodeposición simultánea. La principal estructura utilizada para manufacturar las celdas solares, consiste en la síntesis de las siguientes películas de materiales: Mo,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , CdS, ZnO y ZnO:Al, crecidas en ese orden sobre un sustrato de vidrio. Diversos grupos de investigación han construido celdas solares en área pequeña, obteniendo eficiencias superiores al 20 %. El crecimiento del absorbedor se ha llevado a cabo mediante el proceso de evaporación simultánea de precursores en alto vacío. Este proceso se considera de alto costo, principalmente, por el costo de la infraestructura y el bajo porcentaje de aprovechamiento de los precursores. El proceso de electrodeposición simultánea de precursores se considera como una alternativa, económicamente factible, para el crecimiento del absorbedor en área grande, y para construir celdas solares con la misma estructura utilizada en las celdas solares de alta eficiencia.

## 1.2 Antecedentes de las celdas solares

El principio de funcionamiento de las celdas solares se basa en el efecto fotovoltaico, el cual consiste en la conversión de la radiación solar o radiación similar a energía eléctrica mediante la unión de un material con conductividad tipo  $p$  y otro tipo  $n$ . En 1839, Edmond Becquerel observó por primera vez este efecto, en un semiconductor que estuvo en contacto con una solución electrolítica en presencia de radiación solar. Él utilizó dos electrodos, uno de ellos fue de lámina de platino cubierto con una película de cloruro de plata. Al sumergir ambos electrodos en la solución electrolítica e iluminar el electrodo cubierto con cloruro de plata, logró medir corriente eléctrica en las terminales de los electrodos (Becquerel, 1839). La corriente eléctrica se debió a las reacciones químicas y al efecto fotovoltaico que se originó en la unión entre el semiconductor y la solución. El estudio de este fenómeno ha dado origen a las celdas

solares fotoelectroquímicas. Un tipo de estas celdas solares son las celdas sensibilizadas con tinte. En éstas, la absorción de la radiación solar ocurre en las moléculas de un tinte adheridas a un medio poroso como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). La absorción de fotones excita a un electrón de la molécula del tinte a un nivel de energía mayor. El electrón excitado cae hacia la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  y es transportado fuera del sitio de generación (Green, 2002). Con este tipo de celdas solares se ha alcanzado una eficiencia de 11,9 % (Green et al., 2015).

El primer dispositivo fotovoltaico que utilizó la unión de dos materiales sólidos fue descrito por Ohl y Silver en 1941. La unión fue obtenida utilizando silicio de conductividad tipo  $p$  y silicio tipo  $n$  de alta pureza. En 1954, Daryl Chapin y colaboradores construyeron una celda solar con eficiencia de 6%, mediante la unión de silicio tipo  $p$  y tipo  $n$ . En este caso, los fotones con energía mayor a la banda prohibida de energía del silicio producen pares electrón-hueco. Éstos son separados por la barrera de potencial generada en la unión y son colectados en un par de contactos. Los fotones con energía mayor que la banda prohibida de energía, son potencialmente útiles para generar pares electro-hueco. Sin embargo, la cantidad de energía mayor a la banda prohibida de energía no es aprovechada (Chapin et al., 1954). Al año 2015, las celdas solares de silicio monocristalino han alcanzado una eficiencia de 25,6 % y las de silicio multicristalino, 20,8 % (Green et al., 2015).

Desde un inicio, el costo de la energía eléctrica obtenida mediante las celdas solares, comparado con los esquemas convencionales para la obtención de energía eléctrica (Por ejemplo, con el costo de la energía obtenida en una planta termoeléctrica), ha sido alto. El tiempo de retorno de la energía consumida en la fabricación de paneles solares depende de la tecnología del absorbedor y de la localización del sistema de conversión. De acuerdo con el Instituto Fraunhofer de Sistemas de Energía Solar ([www.ise.fraunhofer.de](http://www.ise.fraunhofer.de)), el tiempo de retorno de la energía varía entre 0,7 y 2 años. El mayor tiempo corresponde a las celdas solares con tecnología relacionada con silicio monocristalino, y el menor tiempo a las tecnologías que emplean  $\text{CdTe}$  y  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  como absorbedores de radiación. El tiempo para recuperar la inversión en un sistema de energía solar depende de varios factores, entre ellos, las regulaciones energéticas locales y los incentivos para la conversión de energía solar. Las líneas de investigación en la conversión de la energía solar en energía eléctrica buscan desarrollar tecnologías de paneles solares con corto tiempo de retorno de la inversión, por tal motivo, deben ser altamente eficientes y con métodos de fabricación económicos.

Debido al alto costo de producción de las celdas solares de silicio, se han originado investigaciones en nuevos materiales y en los procesos para manufacturar las celdas solares.

En 1975, se construyeron celdas solares con unión  $p-n$ , obtenidas por la unión de los materiales sulfuro de cobre ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y sulfuro de cadmio ( $\text{CdS}$ ) con eficiencia de 4,5 %. La estructura utilizada fue vidrio/ $\text{SnO}_x$ / $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ , las películas de los materiales fueron elaboradas por rocío químico y la celda solar fue terminada con la evaporación de contactos de  $\text{Cu}/\text{Pb}$  (Samara, 1975). Sin embargo, existió un problema tecnológico asociado con la unión  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ , ya que falla bajo polarización. La principal causa de la falla fue la generación de corto circuito, ocasionado por la formación de nódulos de cobre dentro de la película  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Se ha identificado que el semiconductor  $\text{Cu}_2\text{S}$  se descompone con muy poco estímulo energético en mezcla de dos fases, y una de ellas es de cobre (Stanbery, 2002). El sulfuro de cobre y el selenuro de cobre ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) se clasificaron como conductores superiónicos, donde el cobre puede difundirse fácilmente (Ohachi y Pamplin, 1977). El semiconductor formado por diselenuro de cobre e indio ( $\text{CuInSe}_2$ ) o (CIS) fue investigado como un material candidato a usarse en dispositivos fotovoltaicos, como un esfuerzo para resolver el problema tecnológico asociado con las celdas solares con absorbedor de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Este material fue sintetizado en 1953 (Hahn et al., 1953). Actualmente, el problema tecnológico asociado con la presencia de cobre en el absorbedor y su facilidad para difundirse se ha mitigado, un indicativo es la comercialización de celdas solares con absorbedor de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  con garantía de generación de hasta 25 años ([www.miasole.com](http://www.miasole.com)).

### 1.3 Propiedades del absorbedor de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

El absorbedor de  $\text{CuInSe}_2$  es un semiconductor que corresponde a la categoría de compuestos calcopíricos, nombre adaptado del mineral  $\text{CuFeSe}_2$  y también utilizado para los compuestos terciarios con fórmula general  $A^I B^{III} C_2^{VI}$ , donde:  $A = \text{Cu, Ag}$ ;  $B = \text{Al, Ga, In, Tl}$ ;  $C = \text{S, Se, Te}$  (Jaffe y Zunger, 1983). En la estructura calcopírica, cada átomo  $C$  se encuentra tetraédricamente coordinado a dos átomos  $A$  y dos átomos  $B$ , el átomo  $C$  se ubica en el centro del tetraedro con los cationes en cada esquina (Rau y Schock, 2013). Para formar la estructura calcopírica de  $\text{CuInSe}_2$ , se parte de la estructura atómica del selenuro de zinc ( $\text{ZnSe}$ ), se dobla la celda unitaria  $(\text{ZnSe})_2$ , y se reemplazan los dos átomos divalentes de  $\text{Zn}$  por un átomo monovalente de cobre y un átomo trivalente de indio (Do y Mahanti, 2014). Al utilizar galio como átomo trivalente es posible obtener el diselenuro de cobre y galio ( $\text{CuGaSe}_2$ ) o (CGS). Con la combinación de átomos trivalentes se forma la estructura  $A^I B_{(1-x)}^{III} M_x^{III} C_2^{VI}$  o  $A^I (B^{III}, M^{III}) C_2^{VI}$ , y a este caso corresponde el semiconductor  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ . En la Figura 1.1 se muestran las estructuras atómicas de  $\text{ZnSe}$  y  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (Rau y Schock, 2013).

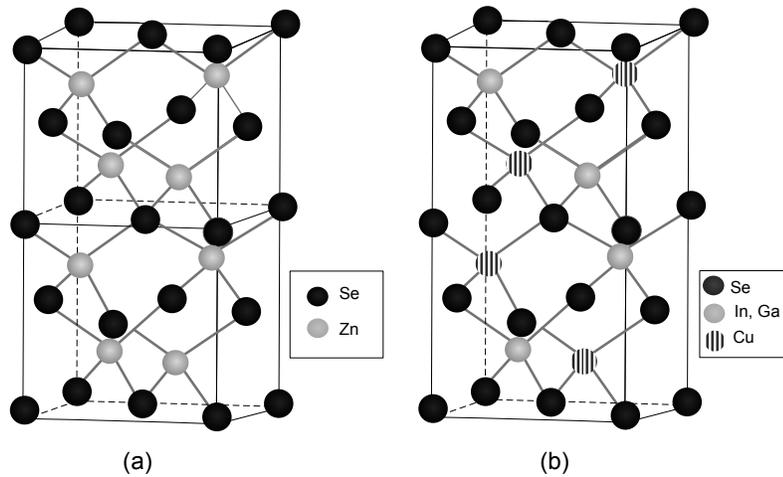


Figura 1.1 Estructuras atómicas de (a) ZnSe (Dos celdas unitarias) y (b) Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (Una celda unitaria).

Los semiconductores CuInSe<sub>2</sub> y CuIn<sub>(1-x)</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> son de banda prohibida de energía directa (Jaffe y Zunger, 1983). La banda prohibida de energía del semiconductor CuIn<sub>(1-x)</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> depende del contenido de galio y varía entre la banda de energía del CuInSe<sub>2</sub>,  $E_{g(\text{CIS})} = 1,04 \text{ eV}$ , y la del CuGaSe<sub>2</sub>,  $E_{g(\text{CGS})} = 1,68 \text{ eV}$ . La banda prohibida de energía como función de contenido de galio se determina mediante la ecuación 1.1 (Wei et al., 1998)

$$E_g(x) = (1 - x)E_{g(\text{CIS})} + xE_{g(\text{CGS})} - bx(1 - x) \quad 1.1$$

donde  $b$  es un coeficiente de ajuste que refleja los cambios en la banda prohibida de energía, originados por las alteraciones en los parámetros de red y en la estructura electrónica que se producen conforme se aumenta el contenido de Ga. Éste tiene valores en el rango de 0,15 a 0,24 eV (Wei y Zunger, 1995). El valor de este coeficiente también depende del contenido de cobre en la película: éste, es mayor para películas pobres en cobre, con respecto a películas estequiométricas, por lo tanto, las películas pobres en cobre tendrán mayor banda prohibida de energía (Han et al., 2005). Al aumentar el contenido de Ga en el semiconductor Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, el máximo de la banda de valencia disminuye, mientras que el mínimo de la banda de conducción aumenta (Wei, et al., 1998).

En las celdas solares de silicio, para obtener silicio con conductividad tipo  $p$  o tipo  $n$  se utilizan átomos de otro elemento como impurificantes. La impurificación tipo  $p$  en el semiconductor Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> es el resultado de defectos intrínsecos. Las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> usadas como absorbedor en las celdas solares tienen una composición que no es estequiométrica. Las relaciones de composición del absorbedor con las que se han obtenido los

mejores resultados, en términos de eficiencia de la celda solar, tienen valores de  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx 0,3$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx 0,9$  (Repins et al., 2008; Jackson et al., 2011; Chirilă et al., 2013). Se cree que, principalmente, las vacancias de Cu forman un nivel aceptador en la banda prohibida de energía, siendo éste, el principal responsable de la conductividad tipo  $p$  (Zhang et al., 1998). Para el semiconductor  $\text{CuInSe}_2$  se ha calculado y comparado la energía de activación de los niveles aceptadores y donadores (Rincón y Márquez, 1999).

#### 1.4 Celdas solares de $\text{CuInSe}_2$

En 1973, se sintetizó el material policristalino de  $\text{CuInSe}_2$  tipo  $p$  y tipo  $n$ , y se planteó la construcción de celdas solares mediante la homounión  $p\text{-CuInSe}_2/n\text{-CuInSe}_2$ . El material fue producido mediante fundición de un compuesto estequiométrico. La conductividad del material se cambió de tipo  $n$  a tipo  $p$  al recocer los cristales tipo  $n$  en vapor de selenio, y la unión  $p-n$  fue producida por la difusión de indio en muestras de  $\text{CuInSe}_2$  tipo  $p$  (Parkes, et al., 1973).

En 1975, se reportó la fabricación de celdas solares mediante la heterounión de los materiales  $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ . El semiconductor  $\text{CuInSe}_2$  fue obtenido mediante solidificación controlada de una fundición casi estequiométrica compuesta por cobre, indio y selenio. Las principales propiedades que se reportaron de esta unión fueron: (i) gran apertura óptica debido a la banda prohibida de energía del CdS,  $E_{g(\text{CdS})} = 2,42$  eV, (ii) banda prohibida de energía directa del semiconductor  $\text{CuInSe}_2$ ,  $E_{g(\text{CIS})} = 1,01$  eV, (iii) alta movilidad de portadores minoritarios en el material tipo  $p$ ,  $\mu_e = 300$  a  $700$   $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , y (iv) baja resistividad eléctrica del semiconductor  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\rho = 0,5$   $\Omega$  cm. La eficiencia lograda con esta unión fue de 12 % (Wagner et al., 1975).

Debido a que la banda prohibida de energía del semiconductor de  $\text{CuInSe}_2$  tiene un valor inferior al valor ideal,  $E_{g(\text{ideal})} = 1,55$  eV (Benmir y Aida, 2013), se propuso añadir galio al  $\text{CuInSe}_2$  para obtener el semiconductor  $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ . En 1987, se fabricó la heterounión  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{ZnCdS}$ . El semiconductor fue preparado por evaporación simultánea de cobre, indio, galio y selenio sobre un sustrato caliente. Con este semiconductor se obtuvo mayor voltaje a circuito abierto con respecto al obtenido con  $\text{CuInSe}_2$ . Sin embargo, el desempeño de las celdas solares con alto contenido de Ga fue caracterizado por un pobre factor de forma. La eficiencia lograda fue de 10,2 % con una relación de composición donde  $x = 0,23$  (Chen et al., 1987).

## 1.5 Celdas solares de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

El semiconductor Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> tiene un coeficiente de absorción superior a 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup> para la energía de fotones mayor a 1,5 eV (Stanbery, 2002). Con este coeficiente es suficiente un espesor de 2 a 3 μm para aprovechar un alto porcentaje de la radiación solar. Por lo anterior, es posible construir la estructura de la celda solar con un espesor menor que 5 μm; estas celdas se denominan de película delgada.

El absorbedor de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> se considera como el más prometedor en la tecnología de las celdas solares de película delgada. Las líneas de investigación en celdas solares con este absorbedor se han enfocado en: (i) aumentar la eficiencia sintetizando el absorbedor con el método de evaporación simultánea en alto vacío (Chirilă et al., 2013), (ii) crear estructuras que no involucren CdS (Lindahl et al., 2013), (iii) desarrollar métodos de bajo costo para sintetizar el absorbedor en área grande (Bhattacharya et al., 2012), y (iv) trasladar los resultados que se han obtenido a un desarrollo industrial (Britt et al., 2008). Dentro de las principales desventajas del procesamiento del absorbedor de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> por medio de la evaporación de precursores en alto vacío se encuentran: la baja eficiencia de aprovechamiento de los materiales y el alto costo de la infraestructura (Hibberd et al., 2010).

En 2013, existían más de 20 compañías que utilizaban el semiconductor Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> o CuInSe<sub>2</sub> como absorbedor de la radiación solar en la fabricación de paneles solares (Jäger-Waldau, 2013). Algunas de estas compañías que ofrecen paneles solares con el semiconductor CdS (como material tipo *n*), la tecnología para elaborar el absorbedor y la eficiencia del panel solar son: (i) Miasolé, pulverización catódica con 16,3 % ([www.miasole.com](http://www.miasole.com)), (ii) Solopower, electrodeposición en capas con 13 % ([www.solopower.com](http://www.solopower.com)), y (iii) Solibro, evaporación con 13,2 % ([www.solibro-solar.com](http://www.solibro-solar.com)). También existen compañías como Solar Frontier que ofrece paneles libres de cadmio. Esta compañía utiliza el semiconductor CuInSe<sub>2</sub>, sintetizado mediante pulverización catódica y ha reportado paneles con 13,8 % de eficiencia ([www.solar-frontier.com](http://www.solar-frontier.com)). De acuerdo con el Instituto Fraunhofer de Sistemas de Energía Solar ([www.ise.fraunhofer.de](http://www.ise.fraunhofer.de)), en 2013 hubo una producción total de 38,7 GWp entre todas las tecnologías de las celdas solares; el 91 % de la producción fue de celdas que usan silicio monocristalino y policristalino, y el 9,0 % fue de la tecnología de película delgada. De ésta, 2,0 puntos porcentuales correspondieron a la que utiliza al semiconductor Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> o CuInSe<sub>2</sub> como absorbedor.

## 1.6 Celdas solares por electrodeposición de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$

Los resultados obtenidos en las celdas solares con el absorbedor de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , indican que este absorbedor es el de mayor expectativa para desarrollar celdas solares de película delgada a gran escala. Sin embargo, aún es necesario encontrar una técnica de crecimiento para el absorbedor en área grande que sea económicamente factible. Los principales métodos que se consideran factibles son los métodos electroquímicos y los métodos a base de partículas de precursores (Hibberd et al., 2010). Con ambos métodos se han logrado eficiencias en el rango de 13 a 14 % (Kapur et al., 2003; Basol et al., 2009). En los procesos a base de partículas de precursores es necesario evaporar las sustancias añadidas en el proceso de adecuación reológica de los precursores, ya sea como pasta, tinta o solución, dejando residuos que son difíciles de ser eliminados en la etapa de selenización. Lo anterior, afecta la eficiencia de la celda solar (Kaelin et al., 2005). Por tal motivo, se considera que los procesos electroquímicos son los más prometedores, ya que durante el proceso de electrodeposición (ED) simultáneo de cobre, indio, galio y selenio, se obtiene una película que electrocristaliza obteniéndose el semiconductor  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .

La síntesis del semiconductor  $\text{CuInSe}_2$  mediante el proceso de ED simultáneo de cobre, indio y selenio, se reportó en 1983 (Bhattacharya, 1983). A partir de entonces, las estrategias para obtener los semiconductores  $\text{CuInSe}_2$  y  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  por ED se han diversificado, quizá por la dificultad que ha representado el ED simultáneo de tres o más elementos. Dentro de las principales estrategias para obtener el semiconductor  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  por ED se encuentran: (i) ED en capas de elementos, (ii) ED en capas de selenuros de elementos, (iii) ED simultáneo de elementos, y (iv) la combinación de las anteriores. Algunas estrategias de ED empleadas y los resultados que se han logrado en función de la eficiencia de la celda solar son: (i) cuando el semiconductor se obtuvo mediante ED en capas de elementos o compuestos binarios se logró una eficiencia de 14,17 % ( Aksu y Pinarbasi, 2011; Basol et al., 2009), (ii) con ED simultáneo de Cu, In, Ga y Se, 6,4% (Calixto et al., 2006), (iii) con ED simultáneo de Cu, In, Ga y Se seguido de capas de Cu e In, 10,9 % (Bhattacharya et al., 2012), (iv) con ED simultáneo de Cu, In y Ga, 9,3% (Ribeaucourt et al., 2011), y (v) con ED simultáneo de Cu, In, Ga y Se seguido de capas de In y Ga por evaporación, 15,4% (Bhattacharya et al., 2000). En todos los casos, el semiconductor fue sometido a un proceso de selenización para mejorar las características eléctricas y estructurales. En la Tabla 1.1 se muestran los parámetros eléctricos de las celdas mencionadas, también se muestran los parámetros de las mejores celdas que han sido reportadas empleando evaporación simultánea en alto vacío y con ED en capas de precursores.

Tabla 1.1 Parámetros eléctricos de las celdas solares con el absorbedor de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>.

Síntesis absorbedor	de	$V_{ca}$ (mV)	$J_{cc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$ (%)	$\eta$ (%)	Referencia
Evaporación		757	34,8	79,1	20,8	(Jackson et al. 2014)
Evaporación		736	35,1	78,9	20,4	(Chirilă et al., 2013)
Evaporación		740	35,4	77,5	20,3	(Jackson et al., 2011)
ED + evaporación		666	30,51	76,5	15,4	(Bhattacharya et al., 2000)
ED simultáneo		770	23,2	63,4	11,3	(Lincot et al., 2004)
ED simultáneo		458	23,74	61,1	6,22	(Calixto et al., 2006)
ED simultáneo		456	32,8	62,3	9,3	(Ribeaucourt et al., 2011)
ED en capas		582	37,66	64,62	14,17	(Aksu y Pinarbasi, 2011)
ED en capas		427	38,67	66,07	10,93	(Bhattacharya et al., 2012)

Los resultados anteriores indican que se han obtenido mejores eficiencias al sintetizar el absorbedor mediante capas de precursores. A pesar de ello, se considera que el ED simultáneo de Cu, In, Ga y Se tiene ventajas sobre el ED en capas de precursores, entre ellas: (i) se utiliza una sola solución electrolítica con iones de los elementos precursores, mientras que en el ED por capas se utiliza una solución electrolítica por cada capa, y (ii) la película obtenida por ED simultáneo electrocristaliza con la fase principal del compuesto Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Por tal motivo, el proceso de selenización para recristalizar y crecer el grano del absorbedor obtenido por ED simultáneo debería ser menos riguroso, ya que no se deben mezclar, por difusión, los elementos de las capas, como ocurre en el proceso para obtener el semiconductor Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> a partir del ED en capas de precursores. Para desarrollar las celdas solares de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> a gran escala mediante ED simultáneo aún existen aspectos que deben ser investigados, entre ellos: (i) tener entendimiento del mecanismo de incorporación de galio e indio, (ii) establecer un control preciso de la estequiometría de la película, (iii) implementar nuevas técnicas de selenización/cristalización, (iv) optimizar y formular estándares en los parámetros del baño electrolítico, y (v) establecer la estrategia que permita electrodepositar el semiconductor con composición homogénea y morfología uniforme a lo largo de la película (Saji et al., 2011; Dale y Peter, 2011). Hasta ahora, se ha encontrado que al emplear una solución reguladora de pH se

provee estabilidad al proceso de ED, no se obtienen óxidos o hidróxidos en la solución y se tiene la posibilidad de incorporar mayor porcentaje de galio en la película (Bhattacharya y Fernández, 2003). La composición y morfología de las películas han sido analizadas en función de la concentración molar de los precursores, y se ha identificado que las películas tienen microfracturas al término del proceso de ED cuando se obtienen a partir de una solución electrolítica con baja concentración de  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$ , y  $\text{GaCl}_3$ , y con alta concentración de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  (Fernández y Bhattacharya, 2005). El pH de la solución, el potencial del electrodo de trabajo (ET), y el tipo de material a utilizar en el electrodo de referencia (ER) y en el electrodo auxiliar (EA) para lograr un ED simultáneo con la celda electrolítica de electrodos verticales; han sido establecidos (Fernández y Bhattacharya, 2005). También se ha investigado sobre diversos electrolitos soporte y agentes acomplejantes, para encontrar un potencial común que permita reducir los iones con la composición utilizada en las celdas solares de alta eficiencia; generalmente, se han realizado estudios empleando voltamperometría cíclica (Ribeaucourt et al., 2011; Jun Liu et al., 2011; Valderrama et al., 2010). El mecanismo de la electrocristalización del semiconductor  $\text{CuInSe}_2$  durante el proceso de ED, ha sido discutido (Chassaing et al., 2010; Huang et al., 2013), y también el mecanismo de la incorporación de Ga al semiconductor  $\text{CuInSe}_2$  (Lai et al., 2011).

Las principales líneas de investigación en el proceso de ED simultáneo de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  se enfocan en: (i) establecer la estrategia de ED para obtener una morfología compacta, y sin rugosidad (Liu et al., 2011), (ii) establecer la estrategia de ED para obtener la película con la composición deseada (Calixto et al., 2006; Fernández y Bhattacharya, 2005), (iii) analizar el efecto de la temperatura de la solución y la cristalinidad del sustrato en la composición de la película (Jie et al., 2010; Huang et al., 2012), y (iv) utilizar una señal de potencial pulsada en el ET para mejorar la morfología de la película (Fu et al., 2009a).

### **1.7 Proceso de selenización de las películas de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$**

Las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  que se obtienen a través del proceso de ED simultáneo son poco compactas y con estructura poco cristalina, de tal manera que no tienen las propiedades para utilizarlas en celdas solares. El proceso de selenización es necesario para transformar la película en una más cristalina, con granos grandes y con morfología compacta. El proceso de selenización consiste en un tratamiento térmico en atmósfera de selenio donde se produce la recrystalización de la película y se forman nuevos granos libres de defectos. También se produce el crecimiento de grano, donde éstos crecen y los límites entre ellos se reducen. El mecanismo

mediante el cual se produce el crecimiento de grano se ha identificado como sinterización por la presencia de selenio (Lincot et al., 1994).

El proceso de selenización se lleva a cabo en una cámara al vacío, con temperatura y presión controladas, hasta obtener las características estructurales y morfológicas deseadas. Existen factores que limitan las condiciones de selenización; por ejemplo, el valor de la temperatura está limitado por el vidrio que comúnmente se utiliza como sustrato. De los elementos que constituyen la película, el selenio tiene mayor presión de vapor (Rockett, 2008) y tiene tendencia a evaporarse de la película durante el proceso. Por tal motivo, el proceso se realiza con la atmósfera que rodea a la película rica en selenio, se pueden usar como precursores de selenio el ácido selenoso ( $H_2Se$ ) o el vapor de selenio elemental. Debido a que el  $H_2Se$  es considerado altamente tóxico y que requiere equipo con diseño especial para manejarlo (Liang et al., 2012) se prefiere utilizar la evaporación de selenio elemental.

### 1.7.1 Selenización de las películas obtenidas por electrodeposición simultáneo

En 1983, Bhattacharya sintetizó las primeras películas de  $CuInSe_2$  elaboradas por ED simultáneo; éstas fueron catalogadas como microcristalinas y se convirtieron a policristalinas al realizar un tratamiento térmico donde se logró la recristalización y crecimiento de grano, se utilizó atmósfera de gas argón a la temperatura de 600 °C. En 1988, se reportó la fabricación de celdas solares con el absorbedor de  $CuInSe_2$  obtenido por ED simultáneo. Las películas de  $CuInSe_2$  fueron tratadas térmicamente al vacío a una temperatura entre 300 y 400 °C por 20 min., en todos los casos se observó pérdida de selenio. Después de la recristalización y crecimiento de grano, se depositó la película de CdS por evaporación. La mejor eficiencia de las celdas solares fue de 5,2 %, la cual se obtuvo utilizando una película de Mo sobre vidrio como sustrato (Qiu y Shin, 1988). Este mismo grupo reportó en 1995 una eficiencia de 7%; en este caso se comparó la recristalización de la película en vacío y en atmósfera de gas argón. El mejor resultado se obtuvo cuando se utilizó argón. Se utilizó una temperatura de tratamiento en el rango de 300 a 420 °C (Qiu et al., 1995).

En 1994, se reportó un proceso de recristalización y crecimiento de grano de películas de  $CuInSe_2$  en una cámara cerrada con evaporación de selenio elemental. El proceso se realizó a la temperatura de 450 °C ( Guillemoles et al., 1994). Con este proceso, se logró la eficiencia de 6,5 % con la estructura  $CuInSe_2/CdS/ZnO$  (Lincot et al., 1994). Este mismo grupo reportó en el año 2004 una celda solar de  $Cu(In,Ga)Se_2$  con eficiencia de 11,3 % (Lincot et al., 2004). Dicha

eficiencia se considera como el valor récord en las celdas solares donde el absorbedor de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  se obtiene por ED simultáneo.

Otra alternativa para el proceso de selenización fue propuesta por un grupo de investigadores del IER (Sánchez-Juárez y Sabastián, 1994; Sebastian et al., 1995; Fernández et al., 1998). El proceso consistió en someter a un material a una temperatura cercana al punto de sublimación y mediante un gas, a determinada presión de trabajo, transportarlo a la zona de temperatura controlada donde se lleve a cabo la condensación. Este proceso se conoce como transporte de vapor químico mediante gas y al aplicarlo se obtuvo la estructura  $\text{Mo/CIS/CdS/SnO}_2$  (Sebastian, et al., 1995). También se recrystalizaron películas de  $\text{CuInSe}_2$  obtenidas por ED simultáneo, así como por capas de  $\text{Cu/In-Se/Cu-Se}$  (Fernández et al., 1998).

Las estrategias de selenización de las películas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  obtenidas por ED simultáneo son muy diversas, quizá tan diversas como los grupos de investigación. Las principales líneas de investigación se enfocan en: (i) analizar la influencia de las condiciones de selenización en la estructura y composición de las películas (Zhang et al., 2010), (ii) analizar la influencia del contenido de selenio en la película precursora (Kang et al., 2010), (iii) realizar el proceso de ED simultáneo de  $\text{Cu-In-Ga}$  y posteriormente el proceso de selenización (Ribeaucourt et al., 2011), y (iv) utilizar durante una etapa del proceso de selenización una mezcla de  $\text{H}_2\text{Se}$  y  $\text{Ar}$ , y posteriormente vapor de  $\text{Se}$  (Calixto et al., 2006).

Las relaciones de composición de la película, y principalmente, la relacionada al cobre, es la que más influye en las condiciones de selenización; se considera que un relación de composición de  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx 0,9$ , tiene un porcentaje de cobre de  $\approx 22\%$ . Se ha establecido, que para obtener el crecimiento de grano con este porcentaje de cobre, la muestra se debe tratar a una temperatura mayor a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  (Schlenker et al., 2004). También se ha determinado que con películas ricas en cobre, es decir, con relación de  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) > 1$  se obtiene mejor cristalinidad con respecto a las películas pobres en cobre, donde  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) < 1$  (Jiang Liu et al., 2012). Existen investigaciones que indican que después del proceso de selenización se han encontrado fases ricas en galio cerca del sustrato y fases pobres en galio cerca de la superficie (Botha et al., 2006). La obtención de fases ricas en galio entre el absorbedor y el molibdeno mejora la adhesión de la película (Jensen et al., 1993). Sin embargo, la presencia de fases ricas en galio cerca del contacto inferior impide alcanzar un alto voltaje a circuito abierto en la celda solar (Kamada et al., 2008).

### 1.7.2 Selenización de las películas obtenidas por capas de precursores

Para obtener el semiconductor de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  a partir de capas de precursores, obtenidas ya sea por ED, pulverización catódica o evaporación, se utiliza un proceso de cristalización que depende del arreglo de las capas. El proceso se implementa en dos o tres etapas, cada una a diferente temperatura, y en cada valor de temperatura se promueve una reacción en particular, hasta obtener la estructura de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (Li et al., 2011; Hsu et al., 2013). Se ha encontrado que para obtener el semiconductor de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  a partir de capas de precursores se requiere una temperatura de cristalización de  $560\text{ }^\circ\text{C}$  (Liu et al., 2010). Las principales líneas de investigación en el proceso de selenización para obtener el semiconductor  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  mediante capas de precursores se enfocan en: (i) analizar los mecanismos de reacción entre los precursores (Liu et al., 2010), (ii) analizar la influencia del arreglo de las capas de los precursores (Kamada et al., 2008), y (iii) comparar entre usar Se elemental y  $\text{H}_2\text{Se/Ar}$  como fuentes precursoras de selenio (Alberts, 2002).

### 1.8 Estructura de las celdas solares con el absorbedor de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$

La estructura más común de las celdas solares con el absorbedor de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  se muestra en la Figura 1.2. La construcción consiste en un arreglo de películas delgadas de materiales sobre un sustrato, los espesores típicos también se muestran.

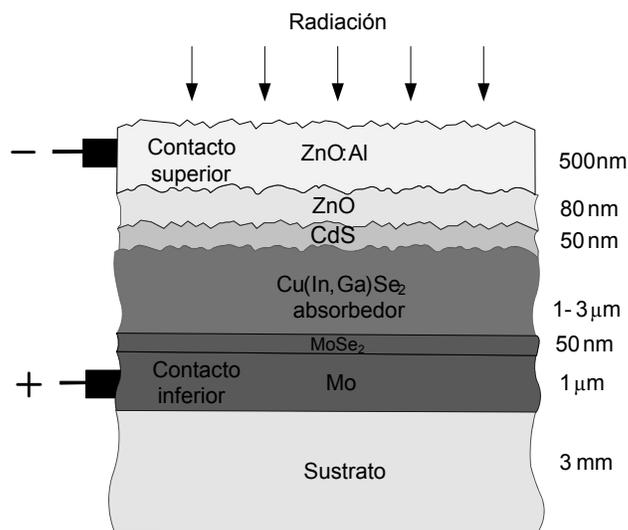


Figura 1.2 Estructura de las celdas solares con absorbedor de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .

La construcción de las celdas solares inicia en el sustrato, el cual puede ser rígido o flexible. La gama de materiales que se han propuesto como sustrato abarca a los materiales

polímeros, cerámicos, aceros y materiales amorfos. En aplicaciones de celdas solares de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  se ha obtenido una eficiencia de 20,3 % empleando vidrio como sustrato (Jackson et al., 2011), 20,4% empleando poliimida (Chirilă et al., 2013), 17,9 % empleando titanio (Yagioka y Nakada, 2009), y 17,4 % con acero inoxidable (Contreras et al., 1999). En todos los casos, para el crecimiento del absorbedor, se utilizó evaporación de precursores en alto vacío. Durante la manufactura de la celda solar, algunos de los elementos que componen el sustrato se difunden hacia el absorbedor a través del contacto inferior. El sodio que se difunde, a partir de sustratos de vidrio, beneficia la cristalización de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (Al-Thani et al., 2001), y el hierro encontrado en sustratos de acero inoxidable tiene un efecto perjudicial para la eficiencia de las celdas solares, a tal grado que, al emplear acero inoxidable como sustrato es conveniente el uso de barreras para evitar la difusión de hierro y de fuentes de sodio que beneficien la cristalización (Sato et al., 2003).

El molibdeno y otros elementos conductores como: plata, oro, wolframio, tantalio, cromo y manganeso son materiales que se han propuesto para el contacto inferior (Orgassa et al., 2003). El molibdeno es el elemento con el que se han obtenido los mejores resultados en cuanto a la eficiencia de las celdas solares (Repins et al., 2008; Jackson et al., 2011; Chirilă et al., 2013). La película de Mo se obtiene por pulverización catódica de corriente directa.

Dentro de las características específicas de la película de Mo para aplicarla como contacto inferior se encuentran: (i) formar un contacto óhmico, funcionar como barrera que obstaculice la difusión de impurezas del sustrato, y tener alta reflectancia para minimizar pérdidas ópticas (Orgassa et al., 2003), (ii) tener buena adherencia al sustrato y baja resistividad (Scofield et al., 1995), y (iii) tener una morfología granular fibrosa (Al-Thani et al., 2001). Las características anteriores deben conservarse aún después de la etapa de selenización. El crecimiento de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  por ED simultáneo está fuertemente influenciado por las características del contacto inferior; a éstas se ha atribuido la obtención de microfracturas en la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (Bhattacharya y Fernández, 2003) y también la obtención de fases secundarias (Calixto et al., 2006).

El CdS es un semiconductor de conductividad tipo *n*, con banda prohibida de energía de 2,42 eV (M. T. S. Nair et al. 1994). El CdS depositado por baño químico es el material que a la fecha se utiliza en las celdas solares de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  de alta eficiencia (Chirilă et al., 2013). Hay una gran variedad de razones por las que se utiliza el semiconductor CdS mediante depósito por baño químico, entre ellas se encuentran: (i) optimizar el alineamiento de bandas, (ii) producir un ataque químico en la superficie del absorbedor antes de que inicie el

crecimiento de la película, (iii) cubrir la superficie del absorbedor minimizando las imperfecciones en la unión metalúrgica, y (iv) proveer protección al absorbedor durante el crecimiento de las películas de ZnO y ZnO:Al, que generalmente se crecen por pulverización catódica (Contreras et al., 2002; Furlong et al., 1998). Una de las desventajas de este material es que la banda prohibida de energía es de 2,42 eV, que se considera relativamente baja, de tal manera que una cantidad importante de la radiación solar es absorbida antes de que alcance el Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Otra desventaja es la toxicidad del material, ya que puede provocar problemas de salud. Aunque se han realizado diversos esfuerzos por remplazar al CdS por otros materiales como el óxido de zinc (ZnO), selenuro de zinc (ZnSe), sulfuro de indio (In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) (Chelvanathan et al., 2010), este semiconductor continua utilizándose en las celdas solares de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> de alta eficiencia. En el IER se ha investigado el crecimiento de este semiconductor por depósito de baño químico (M. T. S. Nair et al., 1994; P. K. Nair et al., 1998), con resultados reconocidos (Hodes, 2002).

El ZnO es un semiconductor con banda prohibida de energía de 3,37 eV (Chen et al., 1998). La película de ZnO se coloca entre las películas de CdS y ZnO:Al, para eliminar corto circuito entre el contacto inferior y el contacto superior de la celda solar. Se ha demostrado que con esta película: (i) aumenta el voltaje a circuito abierto, (ii) mejora el factor de forma, e (iii) impacta favorablemente en la eficiencia de la celda solar (Jahagirdar et al., 2006). También hay estudios que indican que la película de ZnO tiene un efecto despreciable en las características de la celda solar (Scheer et al., 2012). Se requiere que la película de ZnO sea altamente resistiva con valores de  $\approx 10^5 \Omega \text{ cm}$  y con una alta transmitancia (Ishizuka et al., 2005). Dentro de las técnicas que se utilizan para obtener la película de ZnO, la técnica de pulverización catódica por radiofrecuencia se ha popularizado en celdas solares de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, quizá debido al gran número de variables que pueden ser manipuladas para controlar el crecimiento de la película. La película de ZnO también ha sido propuesta para formar la unión con el semiconductor CuInSe<sub>2</sub> en lugar de CdS. Sin embargo, se ha encontrado que el zinc puede difundirse hacia el CuInSe<sub>2</sub> y ser la causa de la disminución de los valores del factor de forma y del voltaje a circuito abierto de la celda solar (Olsen et al., 1996).

La conductividad del semiconductor ZnO se puede producir por la creación de dopantes intrínsecos, por ejemplo, vacancias de oxígeno, y también por la impurificación extrínseca, por ejemplo, un metal con un electrón más en el lugar del Zn (Ellmer, 2000). La principal forma de lograr la conductividad en el material es por impurificación extrínseca. Existen diversos elementos que se han utilizado para dopar al ZnO, con el fin de obtener contactos conductores transparentes; entre los elementos que se han utilizado se encuentran: Al, Ga, B, Si, e In; con

todos ellos, se ha logrado obtener resistividades de  $\approx 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  (Ellmer, 2000). En celdas solares de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  se ha utilizado la impurificación de  $\text{ZnO}$  con aluminio como contacto transparente; la principal forma de obtenerlo es a partir de blancos de óxido de zinc con alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) con la relación de 98/2 % en peso y la película se obtiene mediante pulverización catódica de radiofrecuencia.

### **1.9 Problemática para el desarrollo de las celdas solares de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ mediante electrodeposición simultánea**

El proceso de ED ha sido utilizado a nivel industrial para obtener películas metálicas o semiconductoras sobre una superficie; dentro de las funciones de las películas se encuentran: (i) proteger contra la oxidación y corrosión, (ii) dar una mejor apariencia estética, (iii) otorgar características optoelectrónicas, eléctricas y magnéticas, y (iv) formar parte de la estructura de las celdas solares de película delgada. Este proceso, es considerado de bajo costo, de poca inversión y que puede utilizarse para sintetizar el absorbedor de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  mediante ED simultáneo o mediante ED en capas de precursores. Las principales dificultades para sintetizar el absorbedor de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  utilizando el proceso de ED simultáneo, y manufacturar celdas solares han sido identificadas; algunas de ellas son:

- Los iones de cobre, indio, galio y selenio tienen diferente potencial de reducción, situación que complica un proceso de ED simultáneo con las relaciones de composición utilizadas en las celdas solares de alta eficiencia (Bamiduro et al., 2011; Xia et al., 2008).
- Para manufacturar celdas solares, con buenos resultados en términos de eficiencia, es necesario ajustar la composición del absorbedor mediante evaporación en alto vacío (Bhattacharya et al., 2000).
- La baja eficiencia en celdas solares ha sido atribuida a la generación de microfracturas en el absorbedor durante el proceso de ED y que no son reducidas durante el proceso de ajuste de la composición por evaporación (Bhattacharya y Fernández, 2003).
- Las celdas solares de  $\text{CuInSe}_2$  tienen cambios en la respuesta espectral y se cree que éstos se relacionan con los cambios en la composición del absorbedor. La falta de uniformidad en la composición del absorbedor también se produce empleando agitación durante el proceso de ED (Kampmann et al., 2000).
- En el proceso de ED simultáneo de iones de cobre, indio y galio se han identificado gradientes en la composición, principalmente, variación en el contenido de galio, (Ribeaucourt et al., 2011).

Se considera que aún es necesario realizar investigación y desarrollar la tecnología para obtener resultados de mayor impacto y potencializar la producción de las celdas solares mediante ED simultáneo. Las principales líneas de investigación en el desarrollo de las celdas solares, con el semiconductor  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  elaborado por ED simultáneo, han sido planteadas (Saji, et al., 2011), entre ellas se encuentran:

- Optimizar el contenido y la distribución de galio en la película.
- Alcanzar la homogeneidad en la composición y morfología a lo largo de la película.
- Desarrollar tratamientos de selenización / cristalización más convenientes y novedosos.

En el IER se han desarrollado trabajos para sintetizar los semiconductores  $\text{CuInSe}_2$  y  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  empleando ED simultáneo y ED en capas de precursores. También, se ha colaborado con el National Renewable Energy Laboratory (NREL) para desarrollar celdas solares a partir de electrodepositar el absorbedor de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . Se identifica en las publicaciones conjuntas, que los mejores resultados en términos de la eficiencia de las celdas solares en área pequeña se han obtenido cuando el absorbedor se ha sintetizado por ED simultáneo, y su composición y cristalinidad fue mejorada por evaporación de indio, galio y selenio en alto vacío (Fernández et al., 1996; Bhattacharya y Fernández, 2003).

### 1.10 Objetivo general del proyecto de tesis

Establecer una metodología para obtener cada una de las películas de los materiales que conforman las celdas solares con estructura vidrio/Mo/MoSe<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS/ZnO/ZnO:Al. Sintetizar el absorbedor mediante el proceso de electrodeposición simultáneo sobre un sustrato de vidrio con una película conductora de Mo. Realizar en las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  un proceso de selenización donde se obtenga la recristalización, el crecimiento de grano, y el crecimiento de la película de MoSe<sub>2</sub>. Terminar la construcción de las celdas solares con el crecimiento de las películas de CdS, ZnO y ZnO:Al. Caracterizar la celdas solares e implementar estrategias para mejorar la eficiencia.

#### 1.10.1 Objetivos particulares

Obtener películas de Mo cuyas características sean: (i) el espesor de 1  $\mu\text{m}$ , (ii) la estructura con crecimiento preferencial en el plano (110), (iii) la resistividad de  $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ , y (iv) que permanezca adherida al sustrato durante los procesos de ED, selenización y baño químico.

Obtener películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  sobre un sustrato de molibdeno utilizando el proceso de ED simultáneo de precursores, con las relaciones de composición  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx 0,3$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx 0,9$ . Establecer la metodología para obtener las películas sin microfracturas y con morfología compacta en un espesor de  $1 \mu\text{m}$ .

Diseñar e implementar un equipo para realizar el proceso de selenización de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , donde se produzca la recristalización y crecimiento de grano sin pérdida de selenio. Analizar los distintos factores que influyen en el proceso de selenización. Implementar el proceso de depósito por baño químico para crecer la película de CdS utilizando una de las metodologías desarrolladas en el IER.

Obtener películas de ZnO cuyas características sean: (i) el espesor de  $\approx 80 \text{ nm}$ , (ii) la estructura con el plano de difracción principal en la dirección (002), (iii) la resistividad en iluminación de  $\approx 1 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$  o mayor, y (iv) la transmitancia de 90% o mayor, en longitudes de onda en el rango de 500 a 800 nm.

Obtener películas de ZnO:Al cuyas características sean: (i) el espesor de  $\approx 200 \text{ nm}$ , (ii) la estructura con el plano de difracción principal en la dirección (002), (iii) la resistividad del orden  $\approx 1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  o menor, y (iv) la transmitancia de 90% o mayor, en el rango de longitudes de onda de 500 a 800 nm.

Emplear las siguientes técnicas de caracterización: difracción de rayos X, microscopio electrónico de barrido, espectroscopia de emisión atómica, energía dispersa de rayos X, fotorrespuesta y efecto Hall para analizar las películas de los materiales. También medir la curva J-V y eficiencia cuántica de las celdas solares.



## Capítulo 2. Marco teórico

### 2.1 Resumen

En este capítulo se mencionan los principios del proceso de electrodeposición y sobre semiconductores. También se analiza el modelo eléctrico de las celdas solares. En los principios del proceso de electrodeposición se analiza el proceso de electrodeposición simultáneo del semiconductor de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , y el modelo eléctrico de la celda electrolítica. En los principios sobre semiconductores se analiza la homounión y heterounión entre semiconductores, y la unión entre un metal y un semiconductor. En el análisis del modelo eléctrico de las celdas solares se muestran los resultados de simulaciones para conocer el efecto de las resistencias en serie y paralelo de la celda solar en la curva J-V, y también se analiza el efecto de la corriente de saturación inversa.

### 2.2 Fundamentos del proceso de electrodeposición

Al colocar un compuesto iónico en agua se producen interacciones entre el compuesto y los dipolos del agua. Si la fuerza de interacción es mayor que la energía de enlace iónico del compuesto se produce la disolución y los iones se hidratan. Durante la hidratación, los extremos negativos de la molécula del agua rodean a los cationes. El proceso de ED consiste en producir una transferencia de carga hacia un catión hidratado. El proceso se puede representar mediante la ecuación 2.1 o en su forma simple mediante la ecuación 2.2 (Pandey et al., 1996).



En la Figura 2.1 se muestran los principales pasos que se llevan a cabo durante el proceso de ED y crecimiento de la película (Pandey et al., 1996). El proceso de ED ocurre de la manera siguiente: (i) se produce el transporte de cationes hidratados desde el seno de la

solución hasta la interfase entre el metal y la solución, (ii) se lleva a cabo la transferencia de carga hacia el catión mediante el proceso de la ecuación 2.2 y el catión se convierte en un átomo adsorbido o quimiadsorbido en la superficie, y (iii) se obtiene la película mediante la difusión del átomo a un sitio de crecimiento (ruta A), o mediante la formación de grupos de átomos y crecimiento (ruta B).

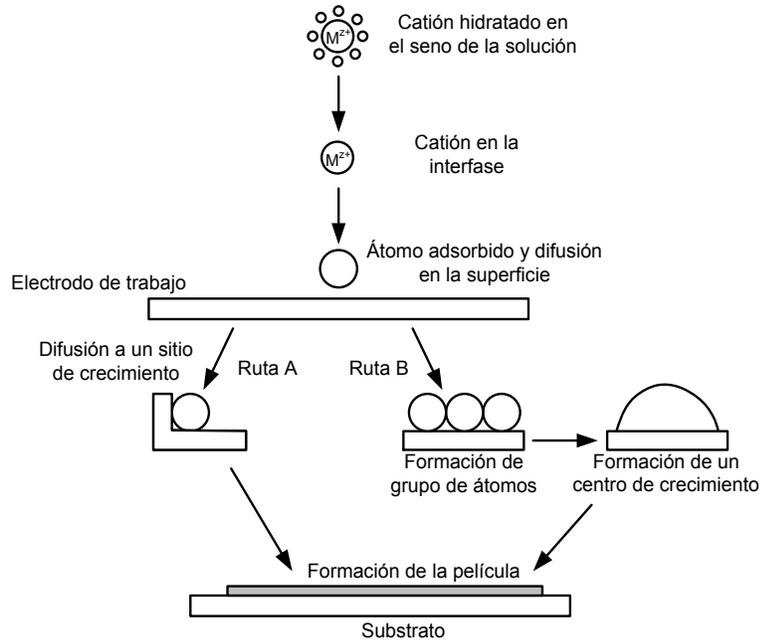


Figura 2.1 Proceso de ED y crecimiento de las películas.

Dentro del proceso de ED de materiales, el ED de cobre se considera como el más investigado, lo anterior debido a que se usa el proceso oxidación-reducción electroquímica para la purificación de este metal. El ED de cobre se ha analizado mediante simulación Monte Carlo (Harinipriya y Subramanian, 2008), en función del cambio en la energía libre, desde la deshidratación del ion hasta la difusión en la superficie. Se considera que existen 4 subprocesos en los que existe cambio en la energía libre: (i) en la deshidratación del ion durante el proceso de transporte desde el seno de la solución hasta la superficie del ET, (ii) durante el proceso de transferencia de carga, (iii) durante el proceso de difusión superficial del átomo hacia posiciones donde es más sencilla la adhesión, y (iv) durante el trabajo electrostático que se realiza al mover el ion en la interfase. La suma del cambio en la energía libre de los cuatro subprocesos es el cambio en la energía libre durante el proceso de ED de cobre.

### 2.2.1 Potencial electroquímico

El crecimiento de películas delgadas mediante el proceso de ED, se lleva a cabo a través de un intercambio de materia entre fases con temperatura ( $T$ ) y presión ( $p$ ), constantes. Una de las fases es un conductor eléctrico, generalmente llamado ET y la otra la solución electrolítica que contiene las especies precursoras que formarán la película sobre el ET. El equilibrio electroquímico entre las fases está dado por un mínimo de la energía libre o energía libre de Gibbs ( $G$ ). El cambio de la energía libre debido al intercambio de materia se expresa mediante la ecuación 2.3 (Milchev, 2002)

$$dG = \sum_{\alpha} \sum_i \left( \frac{\partial G^{\alpha}}{\partial n_i^{\alpha}} \right)_{T,p,n_j^{\alpha} \neq i} dn_i^{\alpha} = 0 \quad 2.3$$

donde,  $n_i^{\alpha}$  es el número de partículas de la especie  $i$  en la fase  $\alpha$ . La ecuación anterior, indica que el cambio en la energía libre al extraer una cantidad infinitesimal  $i$  de una fase es compensado por el cambio en la energía libre, al incorporar la misma cantidad  $i$  en otra fase.

El potencial electroquímico  $\tilde{\mu}_i^{\alpha}$  de una especie  $i$  con  $n$  partículas en una fase  $\alpha$ , se representa en función de la energía libre, mediante la ecuación 2.4.

$$\tilde{\mu}_i^{\alpha} = \left( \frac{\partial G^{\alpha}}{\partial n_i^{\alpha}} \right)_{T,p,n_j^{\alpha} \neq i} \quad 2.4$$

De esta manera el equilibrio termodinámico en un sistema cerrado, de contenido fijo y que en su conjunto es eléctricamente neutro se representa por las igualdades de los potenciales electroquímicos de las especies en sus diferentes fases (Milchev, 2002).

El cambio en la energía libre, originado al transferir materia eléctricamente cargada entre dos fases, puede ser expresado como la suma de dos contribuciones al potencial electroquímico ( $\tilde{\mu}_i^{\alpha}$ ): una contribución dada por el potencial químico ( $\mu_i^{\alpha}$ ) y la otra por el potencial eléctrico ( $z_i F \varphi^{\alpha}$ ); donde  $F$  es la constante de Faraday,  $z_i$  es la carga de la especie  $i$ , y  $\varphi^{\alpha}$  es el potencial eléctrico de la fase  $\alpha$ . Dichas contribución pueden ser expresadas por la ecuación 2.5, (Bard et al., 2012).

$$\tilde{\mu}_i^{\alpha} = \mu_i^{\alpha} + z_i F \varphi^{\alpha} \quad 2.5$$

En función del potencial químico estándar ( $\mu_i^{\alpha 0}$ ) la ecuación 2.5 se representa por la ecuación 2.6

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{\alpha 0} + RT \ln a_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha \quad 2.6$$

donde  $R$  es la constante de los gases ideales,  $T$  la temperatura absoluta y  $a_i^\alpha$  la actividad de la especie  $i$  en la fase  $\alpha$  (Bard et al., 2012).

### 2.2.2 Equilibrio termodinámico y supersaturación electroquímica

En un sistema electroquímico formado al insertar un electrodo de metal (M) en una solución con iones metálicos ( $M^{z+}$ ), ambos con potencial químico diferente y con actividad en la solución ( $a^{sol}$ ), se producirá una transferencia de electrones momentánea impulsada por la diferencia en los potenciales químicos. Los electrones fluirán de una región con alto potencial químico a otra de bajo potencial, es decir, de baja electronegatividad a alta electronegatividad (Parr et al., 1978). El equilibrio termodinámico se logra cuando el potencial electroquímico de equilibrio de los iones en la solución ( $\tilde{\mu}_\infty^{sol}$ ) y el de los átomos del electrodo conductor ( $\tilde{\mu}_\infty^M$ ) se igualan,  $\tilde{\mu}_\infty^{sol} = \tilde{\mu}_\infty^M$ ; en esta situación, no hay transferencia de electrones y no se produce el crecimiento de una película sobre el electrodo. El equilibrio termodinámico origina una separación de cargas y produce un gradiente de potencial de equilibrio  $E_\infty$  en la interfase entre el electrodo y la solución, dado por  $E_\infty = \varphi_\infty^M - \varphi_\infty^{sol}$ . En la interfase, el gradiente de potencial actúa como una barrera para el flujo de carga.

La supersaturación electroquímica es la fuerza termodinámica para lograr la transformación de fase y producir un crecimiento de una película sobre el electrodo. La supersaturación se logra cuando el potencial electroquímico de las especies en la solución  $\tilde{\mu}^{sol}$ , es mayor que el potencial electroquímico de equilibrio  $\tilde{\mu}_\infty^M$ , del electrodo M. La principal forma para obtener la saturación electroquímica, es mantener el potencial electroquímico de la solución  $\tilde{\mu}^{sol}$  en su valor de equilibrio  $\tilde{\mu}_\infty^{sol}$  y polarizar el electrodo M, para reducir su potencial electroquímico de equilibrio. Lo anterior, se logra al aplicar un potencial  $E_M$  en el electrodo M, con valor negativo con respecto al potencial de equilibrio  $E_\infty$ . La diferencia entre el potencial de equilibrio y el potencial aplicado, se conoce como sobrepotencial electroquímico ( $\eta_p$ ) y la supersaturación se define mediante la ecuación 2.7, (Bard et al., 2012).

$$\Delta\mu = z_+ F (E_\infty - E_M) = z_+ F \eta_p \quad 2.7$$

Si en el electrodo existe sobrepotencial, se rompe el equilibrio termodinámico y se produce el proceso de transferencia de electrones, representado en la ecuación 2.2. Por lo tanto, se inicia un proceso de nucleación y electrocristalización de la película sobre el electrodo.

### 2.2.3 Ecuación de Nernst

Al establecer las relaciones de equilibrio termodinámico entre el electrodo y la solución mediante las ecuaciones 2.8 a 2.11 se obtiene la ecuación de 2.12, conocida como ecuación de Nernst

$$\tilde{\mu}_{\infty}^M = \tilde{\mu}_{\infty}^{sol} \quad 2.8$$

$$\mu_{\infty}^M + z_+ F \varphi_{\infty}^M = \mu_{\infty}^{sol} + z_+ F \varphi_{\infty}^{sol} \quad 2.9$$

$$\mu_{\infty}^M + z_+ F \varphi_{\infty}^M = \mu^{sol,0} + RT \ln a_{\infty}^{sol} + z_+ F \varphi_{\infty}^{sol} \quad 2.10$$

$$z_+ F (\varphi_{\infty}^M - \varphi_{\infty}^{sol}) = \mu^{sol,0} - \mu_{\infty}^M + RT \ln a_{\infty}^{sol} \quad 2.11$$

$$E_{\infty} = E^o + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{\infty}^{sol} \quad 2.12$$

donde,  $\mu_{\infty}^M$  y  $\mu_{\infty}^{sol}$ , son los potenciales químicos en equilibrio de los átomos del metal M y de los iones en la solución, respectivamente, y  $\mu^{sol,0}$  es el potencial químico estándar de los iones en la solución. La ecuación de Nernst relaciona el potencial estándar de reducción  $E^o$  que es igual a  $(\mu^{sol,0} - \mu_{\infty}^M)/z_+ F$  de  $M^{z+}$  con el potencial de equilibrio  $E_{\infty}$  que es igual a  $\varphi_{\infty}^M - \varphi_{\infty}^{sol}$  del electrodo M y la solución con iones  $M^{z+}$  a una actividad  $a_{\infty}^{sol}$ . Para una situación, donde se aplica un potencial al electrodo para reducir el ion  $M^{z+}$ , la ecuación de Nernst se define en términos de las actividades de los reactantes  $a_{M^{z+}}$  y los productos  $a_M$ , tal como se muestra en la ecuación 2.13 (Pandey, et al., 1996).

$$E_M = E^o + \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad 2.13$$

Debido a que el potencial de equilibrio del electrodo depende de las actividades de los reactantes y productos, el ED de la especie  $M^{z+}$  puede llevarse a cabo en un potencial que depende de la actividad iónica de las especies. Cabe hacer mención que, la ecuación de Nernst no hace referencia a los modos de transporte iónico de las especies, desde el seno de la solución hacia la interfase del electrodo. Para el caso de ED de compuestos, se asume que la razón a la cual los iones son consumidos por la reacción de transferencia de carga, es igual a la razón a la que los iones arriban a la zona de transferencia de carga.

En la Figura 2.2 se representa la zona de transferencia de carga ( $x = 0$ ). Los iones son transportados hasta esta zona, desde el seno de la solución para ser reducidos en el ET. Por lo anterior, los términos de actividad de los reactantes y productos en la ecuación de Nernst deben ser referidos a la zona de transferencia de carga, en lugar de ser referidos al seno de la solución, tal como lo expresa la ecuación 2.14 (Pandey et al.,1996).

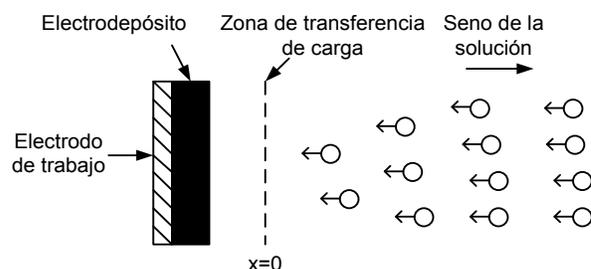


Figura 2.2 Representación del proceso de transporte de masa desde la solución hasta la zona de transferencia de carga.

$$E_{\infty} = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_{x=0}^{z+}}}{a_{M_{x=0}}} \quad 2.14$$

Al iniciar el proceso de ED en un sustrato de material diferente a la película, el sustrato adquiere propiedades eléctricas diferentes, lo cual implica que las características de la película cambian durante el proceso de ED.

#### 2.2.4 Electrodeposición simultáneo del semiconductor $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

En el ED simultáneo de compuestos, se deben encontrar los parámetros de depósito que promuevan la reducción de las especies iónicas sobre el ET con la composición atómica deseada. De esta manera, el transporte de las especies desde el seno de la solución a la zona de transferencia de carga, también debe ser acorde con la composición. Una vez que se inicia el proceso de reducción del compuesto, se origina un movimiento de iones desde el seno de la solución hasta el ET. Este proceso se denomina transferencia de masa, y los modos de transferencia de masa son: (i) migración, es el movimiento de partículas originado por influencia del campo eléctrico; (ii) difusión, es el movimiento de partículas originado por gradientes de concentración; y (iii) convección, es el transporte hidrodinámico de partículas. Para electrodepositar el compuesto de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  estos mecanismos de transferencia de masa deben ser uniformes en la superficie del ET, y ser constantes durante el proceso de ED.

Para electrodepositar en forma simultánea los iones  $A^{m+}$  y  $B^{n+}$ , el potencial en los electrodo para A y B puede ser escrito mediante las ecuaciones 2.15 y 2.16.

$$E_A = E_A^o + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_{A^{m+}}}{a_A} \quad 2.15$$

$$E_B = E_B^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{B^{n+}}}{a_B} \quad 2.16$$

Si una vez que se ha establecido el potencial de reducción, se produce algún fenómeno que afecte el transporte de las especies hacia la zona de transferencia de carga, se producirá el ED de los elementos, pero no con la composición deseada. Si los mecanismos de transporte de las especies hasta la zona de transferencia de carga no son uniformes a lo largo de la superficie del electrodo, se obtendrá una película con composición no homogénea. Algunos de los fenómenos que pueden afectar el transporte de las especies son: (i) el agotamiento electrolítico de la solución, (ii) el cambio en las características del electrodo, (iii) la variación de temperatura y (iv) el flujo por convección natural en la solución. Por lo anterior, el proceso para reducir compuestos semiconductores por ED simultáneo está gobernado, principalmente, por el proceso de transporte de las especies iónicas desde el seno de la solución hacia la zona de transferencia de carga. Si se asume que hay una relación directa entre la razón de transferencia de carga y la densidad de corriente que se demanda durante el proceso de ED, se puede analizar el proceso de transferencia de carga al analizar la densidad corriente.

Para el caso del proceso de ED del compuesto de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , se busca electrodepositar en forma simultánea los átomos de Cu, In, Ga y Se con: (i) relación de composición específica, (ii) composición homogénea a lo largo de la superficie del ET, (iii) morfología uniforme, y (iv) sin microfracturas. El proceso de ED del compuesto  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , se ha considerado como difícil (Hibberd et al., 2010; Chassaing et al., 2010; Bamiduro et al., 2011). Las reacciones de transferencia de carga que ocurren en el ET han sido formuladas (Bhattacharya et al., 2012), las cuales se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Reacciones de transferencia de carga que ocurren en el ET durante el proceso de ED simultáneo para obtener las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>.

Reacción
$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu(s)}$
$\text{In}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{In(s)}$
$\text{Ga}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{Ga(s)}$
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^{+} + 4e^{-} \rightarrow \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{SeO}_3^{-} + 5\text{H}^{+} + 4e^{-} \rightarrow \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{SeO}_3^{2-} + 6\text{H}^{+} + 4e^{-} \rightarrow \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$

### 2.3 Modelo eléctrico de la celda electrolítica

En el modelo eléctrico de la celda electrolítica, el ET se modela como un conductor sin rugosidad, con forma de película delgada, de área infinita, de espesor despreciable y sobre un sustrato aislante. También se considera que el ET tiene una carga negativa distribuida  $q_M^-$  por unidad de superficie.

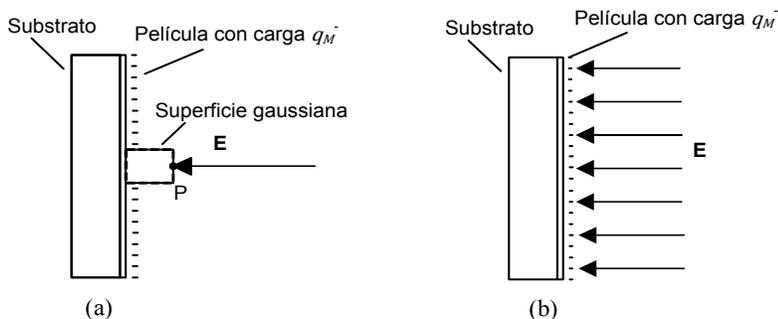


Figura 2.3 ET, (a) modelado como una película con carga  $q_M^-$  sobre un sustrato aislante y (b) con un campo eléctrico en la superficie.

En la Figura 2.3 (a) se muestra un punto P fuera del ET. Para calcular la intensidad del campo eléctrico en el punto P, originada por la carga del ET, se aplica la ley de Gauss bajo las siguientes consideraciones: (i) se forma una superficie gaussiana, que consiste de un cilindro con la base dentro del conductor, (ii) no pasa flujo de campo eléctrico por la base ni por los lados de la superficie gaussiana, (iii) el área de la superficie gaussiana por donde hay flujo de campo eléctrico es  $A$ , y (iv) la carga total en la superficie perpendicular al cilindro es  $q_M^- A$ . De esta

manera, al aplicar la ley de Gauss, de la ecuación 2.17, se encuentra que la intensidad del campo eléctrico en el punto P, está dado por la ecuación 2.18

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{A} = \frac{Q_{net}}{\epsilon} = \frac{q_M^- A}{\epsilon} \quad 2.17$$

$$\vec{E} = -\frac{q_M^-}{\epsilon} \quad 2.18$$

donde,  $\epsilon$  es la permitividad eléctrica del medio. La dirección del campo eléctrico se elige en la dirección de la fuerza que se produce sobre una carga de prueba positiva. Es este caso, la dirección del campo eléctrico es hacia la distribución de la carga negativa sobre el ET. Si el área de la superficie gaussiana se hace coincidir en toda la superficie de la película, se puede modelar la distribución del campo eléctrico en la superficie como se muestra en la Figura 2.3 (b).

Si a la película con carga se le acerca un cuerpo conductor con cargas libres, tanto positivas como negativas, se produce en el cuerpo conductor una separación de cargas. De acuerdo con la ley de Coulomb, las cargas positivas seguirán la dirección del campo, y las negativas la dirección contraria. La separación de las cargas seguirá, hasta que la intensidad del campo eléctrico originado en el cuerpo conductor iguale o cancele a la intensidad del campo eléctrico producido por la película. Para lo anterior, la magnitud de la carga  $q_S^+$  que se separa en el cuerpo conductor, será igual a la carga que origina el campo eléctrico en la película y que interactúa con el cuerpo conductor. De esta manera, la distribución de la carga en el centro del cuerpo conductor se representa en la Figura 2.4 (a).

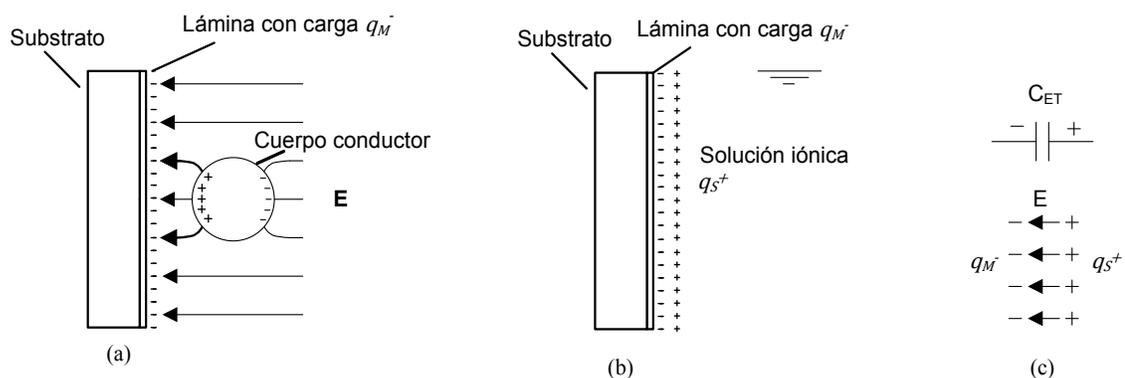


Figura 2.4 Interacción entre el ET y un objeto conductor, (a) cuerpo conductor entorno al ET, (b) cuerpo conductor como una solución iónica y (c) campo eléctrico en la interfase entre el metal y la solución.

Si el ET se coloca dentro de una solución iónica, se obtiene el equilibrio termodinámico mencionado en la sección 2.2.2. De esta manera, el gradiente de potencial eléctrico que se forma entre el metal y la solución, tendrá la configuración mostrada en la Figura 2.4 (b). La magnitud de la carga  $q_S^+$  que se separa en la solución es igual a la carga en la película, es decir,  $q_M^- = q_S^+$ . La región que ocupa la carga  $q_M^-$ , así como la carga  $q_S^+$  se define como interfase metal-solución y el arreglo de cargas que existe en la interfase, se conoce como doble capa eléctrica. La distribución de las cargas en la interfase metal-solución es análoga a un capacitor. De esta manera las líneas del campo eléctrico quedan definidas sólo en la interfase, tal como se muestra en la Figura 2.4 (c), donde  $C_{ET}$  es la capacitancia equivalente entre el electrodo y la solución. La carga en el electrodo se considera uniformemente distribuida en la superficie y consiste de electrones. Modelos como el de Helmholtz y Gouy-Chapman, se han propuesto para la distribución de la carga en la solución (Pandey, 1996).

### 2.3.1 Celda electrolítica de dos electrodos y el modelo eléctrico equivalente

En una celda electrolítica de dos electrodos (ET y EA), se genera la interfase metal-solución, tanto en el ET como en el EA. Un esquema de la distribución de cargas, así como un modelo eléctrico equivalente, se muestra en la Figura 2.5. El modelo del EA corresponde a un conductor, que puede ser una malla de Pt.

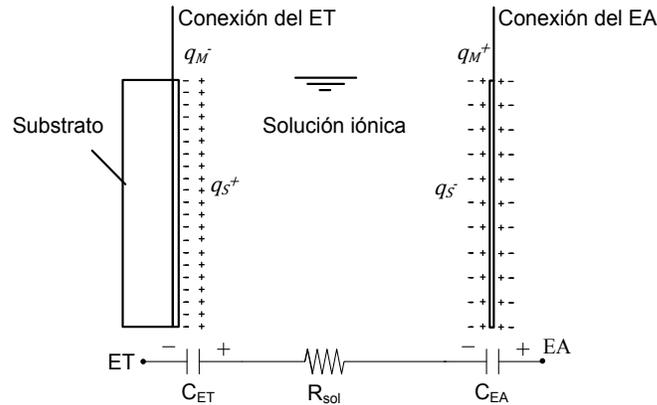


Figura 2.5 Representación de la interfase entre el metal y la solución en una celda electrolítica de dos electrodos y el modelo eléctrico equivalente.

En el modelo,  $R_{sol}$  es la resistencia de la solución entre el ET y el EA. Si el potencial del ET se controla mediante una fuente y éste se lleva a un valor suficientemente menor, para originar el proceso de transferencia de carga, se establecerá una dinámica de movimiento de carga en los electrodos y en la vecindad de éstos. A medida que se promueve la transferencia de carga, se

origina en el ET una corriente eléctrica de la conexión eléctrica del ET a su superficie ( $i_{ET}$ ). También se produce una corriente eléctrica a través de la interfase entre la solución y el EA hacia la conexión eléctrica del EA ( $i_{EA}$ ), de tal manera que  $i_{ET} = i_{EA}$ . En la Figura 2.6 se muestra un esquema con la dirección del flujo de electrones y un ejemplo de las posibles reacciones en ambos electrodos.

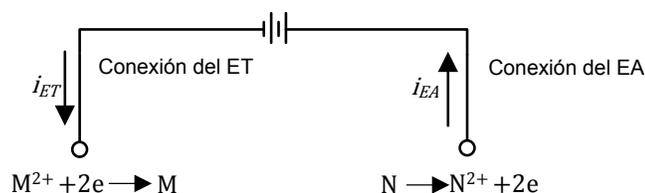


Figura 2.6 Conexión de una celda electrolítica con dos electrodos y las posibles reacciones que ocurren.

Dos de las reacciones que pueden ocurrir, y que dependen del potencial del ET y del EA, son: la generación de hidrógeno en el ET, ecuación 2.19 y también oxígeno en el EA, ecuación 2.20. La generación de hidrógeno en el ET es indeseable durante el proceso de ED debido a que impide la reducción de iones sobre la superficie.



### 2.3.2 Celda electrolítica de tres electrodos y el modelo eléctrico equivalente

En una celda electrolítica de tres electrodos, se utiliza un sistema de control en lazo cerrado para regular el potencial del ET con respecto al ER. La carga equivalente a la utilizada en el proceso de reducción en el ET circula por el EA. De esta manera, mediante la corriente en el EA se mantiene un potencial fijo entre el ET y el ER. El modelo eléctrico de la celda electrolítica con tres electrodos, se muestra en la Figura 2.7. El potencial del EA se mantiene mediante una fuente independiente a la que origina el sobrepotencial electroquímico del ET.

En la implementación de una celda electrolítica, se considera que no todo el flujo de electrones que llega al ET contribuye al proceso de reducción, se cree que parte del flujo de electrones pasa del ET a la solución sin producir reacción de reducción y llega hasta el EA. Para tal situación, el modelo eléctrico equivalente de la celda electrolítica se muestra en la Figura 2.8.

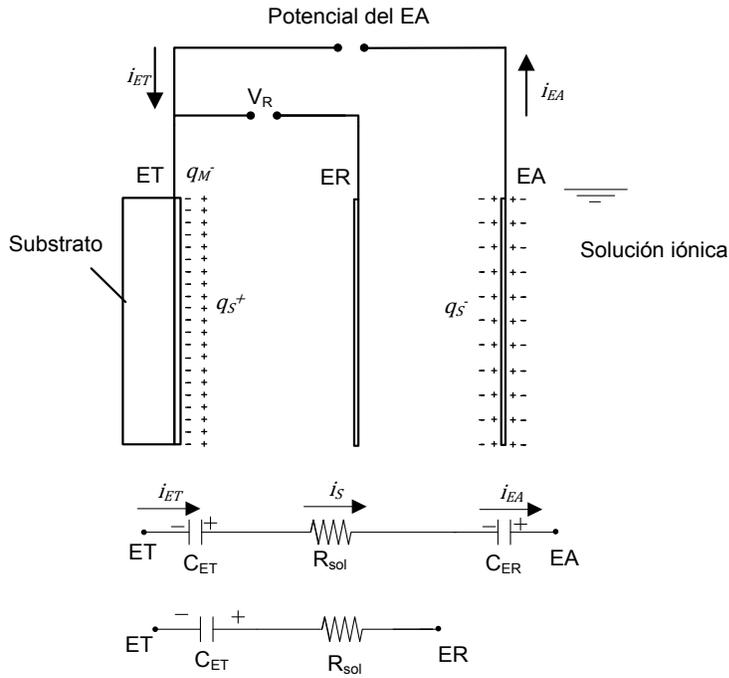


Figura 2.7 Esquema de la celda electrolítica de tres electrodos y el modelo eléctrico equivalente.

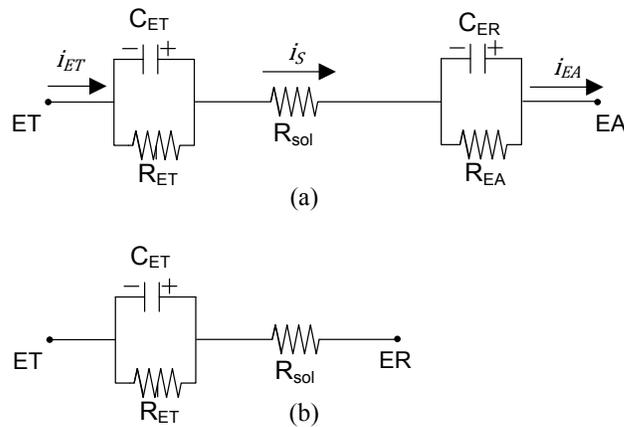


Figura 2.8 Modelo eléctrico equivalente de una celda electrolítica de tres electrodos, (a) modelo entre el ET y el EA, y (b) modelo entre el ET y el ER.

Los modelos de la interfase metal-solución, obtenidos durante el proceso de ED de películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  mediante impedancia electroquímica, sugieren un modelo de la interfase como el representado en la Figura 2.9 (Fu et al., 2009b), donde  $C_{dl}$  es la capacitancia de la doble capa,  $R_{sol}$  es la resistencia de la solución electrolítica,  $R_{ct}$  es la resistencia en la zona de transferencia de carga y  $W_o$  es la impedancia Warburg. La impedancia Warburg se asocia a los fenómenos de adsorción y de transporte de masa (Taylor y Gileadi, 1995).

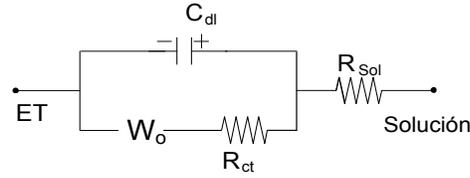


Figura 2.9 Modelo de la interfase metal-solución durante el proceso de ED.

### 2.3.3 Campo eléctrico y potencial entre el ET y el ER

Para modelar la distribución del campo eléctrico y el potencial que existe entre el ET y el ER se considera que el ET se encuentra en posición vertical y que cruza al eje  $x$  en  $-x_1$ , como se muestra en la Figura 2.10. En la Figura 2.10 (a) se muestra que la carga  $q_M^-$  en la superficie del ET se modela como uniformemente concentrada, en una distancia desde  $-x_1$  hasta  $x = 0$ ; mientras que, la carga en la solución  $q_S^+$  se modela como uniformemente concentrada, desde una distancia  $x = 0$  hasta  $x_2$ . La electroneutralidad se mantiene a través de la interfase, de tal manera que,  $q_M^- + q_S^+ = 0$ . Se considera que antes de  $-x_1$  se encuentra el ET con carga cero y potencial constante. Después de  $x_2$  se encuentra la solución con carga neta igual a cero. En  $x_3$  se considera que se localiza el ER sin distribución de carga o flujo de corriente comparado con el ET.

Con la distribución de la carga es posible calcular el campo eléctrico con la ley de Gauss, mediante ecuación 2.21.

$$\frac{dE}{dx} = \frac{Q_{net}}{\varepsilon} \quad 2.21$$

Al aplicar la ecuación 2.21, a la distribución de carga en el electrodo y en la solución, se obtiene la distribución del campo eléctrico, que se muestra en la Figura 2.10 (b) y cumple con las ecuaciones 2.22 y 2.23.

$$E(x) = -\frac{q_M^-}{\varepsilon}(x + x_1) \text{ para } -x_1 \leq x \leq 0 \quad 2.22$$

$$E(x) = -\frac{q_S^-}{\varepsilon}(x_2 - x) \text{ para } 0 \leq x \leq x_2 \quad 2.23$$

De esta manera la máxima intensidad del campo eléctrico, se encuentra en  $x = 0$ , donde  $E_m$  es igual a  $-\frac{q_M^-}{\varepsilon}$ .

El potencial se puede calcular mediante la ecuación de Poisson,  $-\frac{d\phi}{dx} = \frac{dE}{dx}$ , en este caso se considera que, el ET está a un potencial de -1.0 V con respecto al ER. La distribución del potencial en la vecindad del ET, se muestra en la Figura 2.10 (c) y cumple con las ecuaciones 2.24 y 2.25.

$$\varphi(x) = \frac{q_M^-}{2\epsilon} (x + x_1)^2 - 1.0 \text{ para } -x_1 \leq x \leq 0 \quad 2.24$$

$$\varphi(x) = \frac{q_S^+}{\epsilon} \left(x_2 - \frac{x}{2}\right) x + \frac{q_S^+}{2\epsilon} x_1^2 - 1.0 \text{ para } 0 \leq x \leq x_2 \quad 2.25$$

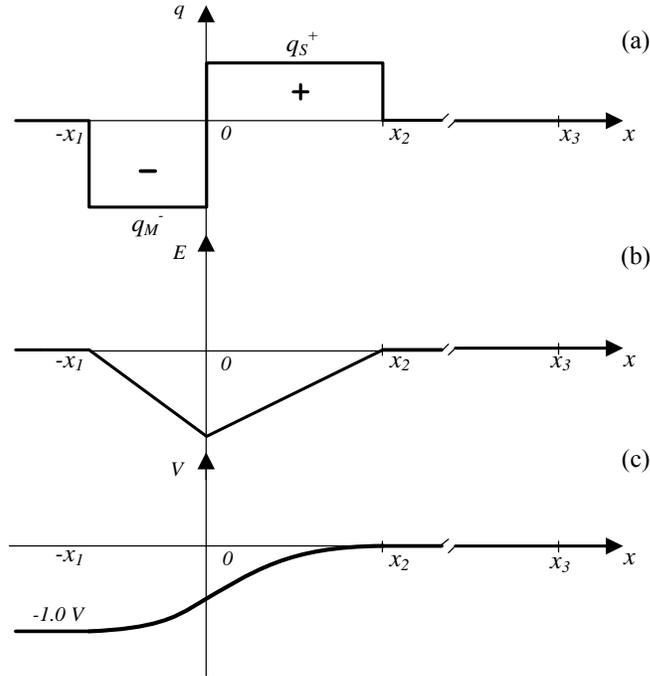


Figura 2.10 Esquema de la distribución de carga, campo eléctrico y potencial entre el ET y la solución, (a) concentración de carga eléctrica, (b) campo eléctrico y (c) potencial entre el ET y la solución.

### 2.3.4 Campo eléctrico y potencial entre el ET y el EA

En la Figura 2.11 se muestra la distribución de carga, el campo eléctrico y la distribución de potencial entre el ET y el EA. El ET se encuentra localizado en  $x_1$ , el ER en  $x_4$  y el EA en  $x_7$ . El valor de  $-1,0 \text{ V}$ , corresponde al valor del potencial que se utiliza en el ET con respecto al ER, para realizar el proceso de ED simultáneo. El valor de  $-1,6 \text{ V}$ , es el valor del potencial en el EA con respecto al ER; éste se ha medido con un multímetro durante el proceso de ED simultáneo de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . Este potencial es el que utiliza el potencióstato para regular el potencial de  $-1,0 \text{ V}$  en el ET.

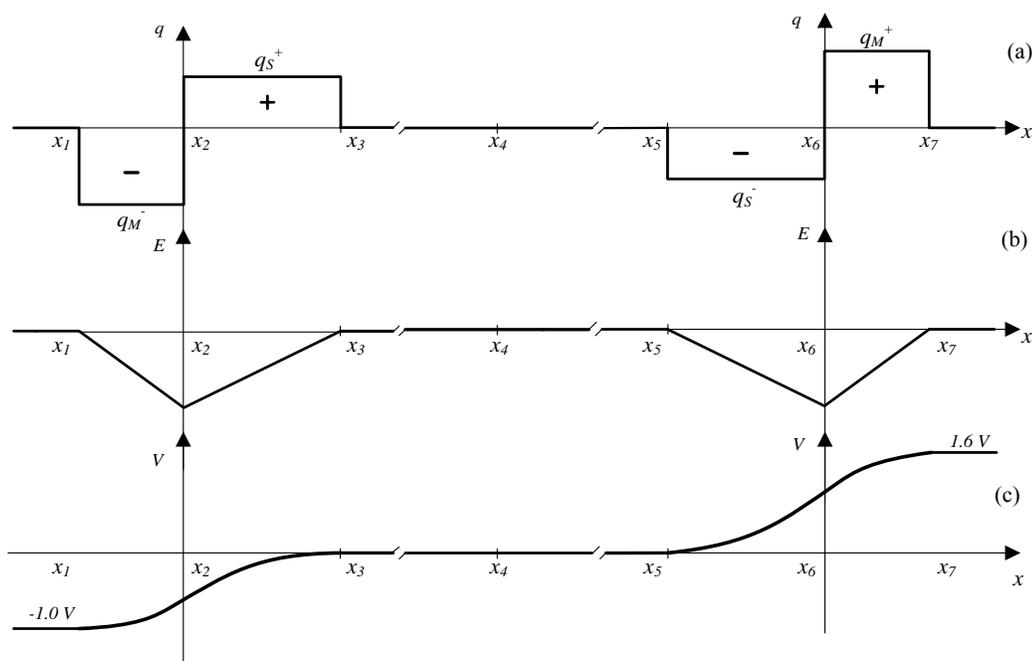


Figura 2.11 Esquema de la distribución de carga, campo eléctrico y potencial entre el ET y el EA, (a) concentración de carga eléctrica, (b) campo eléctrico y (c) potencial entre el ET y el EA.

De acuerdo con los modelos anteriores se asume que la distribución de la carga eléctrica, campo eléctrico y potencial entre el ET y el ER deben ser uniforme a lo largo de la superficie del ET. Si lo anterior se logra, la película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  tendrá composición homogénea, morfología compacta y mínima rugosidad.

## 2.4 Antecedentes sobre semiconductores

La tecnología para la conversión de energía solar a energía eléctrica se basa en la unión entre materiales semiconductores. En estos materiales, existe una banda prohibida de energía ( $E_g$ ) entre la distribución de estados permitidos. A una temperatura de 0 K la banda prohibida de energía separa la banda de valencia (completamente llena de electrones) y la banda de conducción (completamente vacía de electrones). A  $T > 0$  K un número de estados electrónicos son ocupados por electrones en la banda de conducción (electrones libres) y un número de estados son ocupados en la banda de valencia (huecos libres). En un semiconductor intrínseco por cada electrón que arriba a la banda de conducción se origina un hueco en la banda de valencia. La probabilidad  $F(E)$  de localizar un electrón en un estado de energía  $E$ , dentro de banda de conducción, está dada por la distribución de Fermi-Dirac representada por la ecuación 2.26, y es función de la energía y la temperatura (Sze, 2007)

$$F(E) = \frac{1}{\left[1 + e^{\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)}\right]} \quad 2.26$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $E_F$  es el nivel de energía de Fermi, que es equivalente al potencial electroquímico de los electrones. De esta manera, la probabilidad de ocupar un estado a una energía  $E$ , igual a la energía del nivel de Fermi es de 50 %. Para el caso del semiconductor intrínseco el nivel de energía de Fermi se localiza a  $E_{Fi} = \frac{E_g}{2}$ .

Además de la temperatura, otra fuente de estímulo para que los electrones arriben a la banda de conducción es exponer el semiconductor a radiación, con una energía de fotones mayor a la banda prohibida de energía. Los electrones y los huecos libres pueden responder a estímulos de un campo eléctrico o a gradientes de concentración, de tal manera que una corriente eléctrica puede fluir en el semiconductor. El equilibrio de electrones y huecos en las bandas de valencia y de conducción se puede modificar por dopantes extrínsecos que generan estados adicionales dentro de la banda prohibida de energía. Los semiconductores extrínsecos son clasificados en función de la conductividad eléctrica como tipo  $n$  o tipo  $p$  si los electrones o huecos son los portadores de carga mayoritarios, respectivamente.

#### 2.4.1 Homounión de semiconductores

Una homounión se obtiene si dos semiconductores con la misma banda prohibida de energía, uno con conductividad tipo  $n$  y otro tipo  $p$  entran en contacto. El semiconductor tipo  $n$ , tiene mayor potencial químico de electrones con respecto al semiconductor tipo  $p$ . Cuando los semiconductores entran en contacto, los electrones libres fluyen del semiconductor con potencial químico mayor al que tiene el potencial químico menor y los huecos en sentido contrario (Parr et al., 1978), es decir, del lado  $n$  al lado  $p$ . El movimiento de los electrones y huecos origina una separación de carga, generando un campo eléctrico y una zona de agotamiento en la unión. En la Figura 2.12 (a) se representa un semiconductor tipo  $n$ , y otro tipo  $p$  antes del contacto. Los huecos libres en el semiconductor tipo  $p$  se representan con  $+$  y los electrones libres en el semiconductor tipo  $n$  con  $-$ . En equilibrio termodinámico, el potencial electroquímico total de los electrones o nivel de energía de Fermi  $E_F$  es el mismo en el lado  $n$  y en el lado  $p$ . En el caso de electrones en sólidos, el nivel de energía de Fermi es especificado relativo al nivel de vacío y se representa por  $\Phi$ ; esta cantidad también es conocida como función trabajo (Sze, 2007). En la Figura 2.12 (b) se representanta la unión de los semiconductores, con la zona agotamiento de carga y el potencial de contacto en la unión.

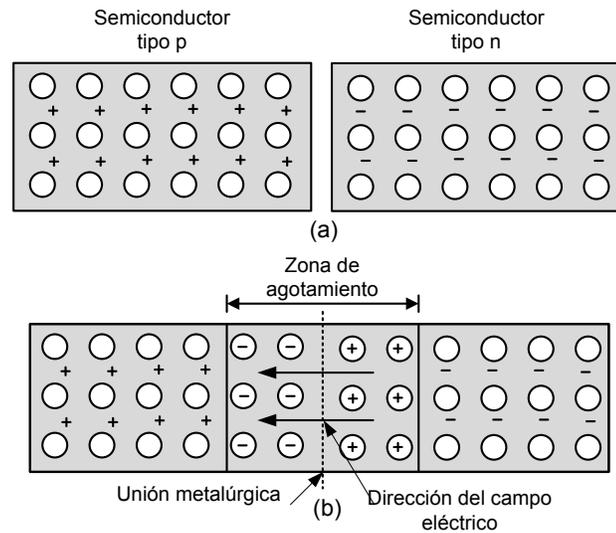


Figura 2.12 Esquema de la unión de un semiconductor con conductividad tipo  $p$  y otro tipo  $n$ , (a) antes de la unión y (b) en equilibrio termodinámico.

En la Figura 2.13 (a) se muestra el diagrama de bandas de energía de un semiconductor con conductividad tipo  $p$  y otro tipo  $n$  antes del contacto.  $E_V$ , representa el máximo de la banda de valencia;  $E_C$ , el mínimo de la banda de conducción;  $E_g$ , la banda prohibida de energía del semiconductor;  $\Phi$ , el nivel de energía de Fermi respecto al nivel de vacío;  $\chi$ , la afinidad electrónica del semiconductor; y  $E_F$ , el nivel de energía de Fermi. En una homounión ideal se asume que: (i) existe una unión abrupta, es decir, hay un cambio brusco de iones donadores a iones aceptadores, (ii) baja inyección, es decir, la densidad de portadores minoritarios inyectados es pequeña comparada con la densidad de portadores mayoritarios, (iii) no existe generación o recombinación en la zona de agotamiento, por lo tanto, la corriente de electrones y huecos es constante a lo largo de la zona de agotamiento, y (iv) que se cumple la aproximación de Boltzmann; de esta manera, la concentración de electrones y huecos en el material tipo  $n$  y tipo  $p$  se pueden calcular por las ecuaciones 2.27 y 2.28, respectivamente (Sze, 2007).

$$n_n = n_i e^{\left(\frac{E_F - E_i}{kT}\right)} \quad 2.27$$

$$p_p = n_i e^{\left(\frac{E_i - E_F}{kT}\right)} \quad 2.28$$

Donde  $p_p$  y  $n_n$  son la concentración de huecos en el material tipo  $p$  y de electrones en el material tipo  $n$ , respectivamente, y  $n_i$  es la concentración intrínseca.

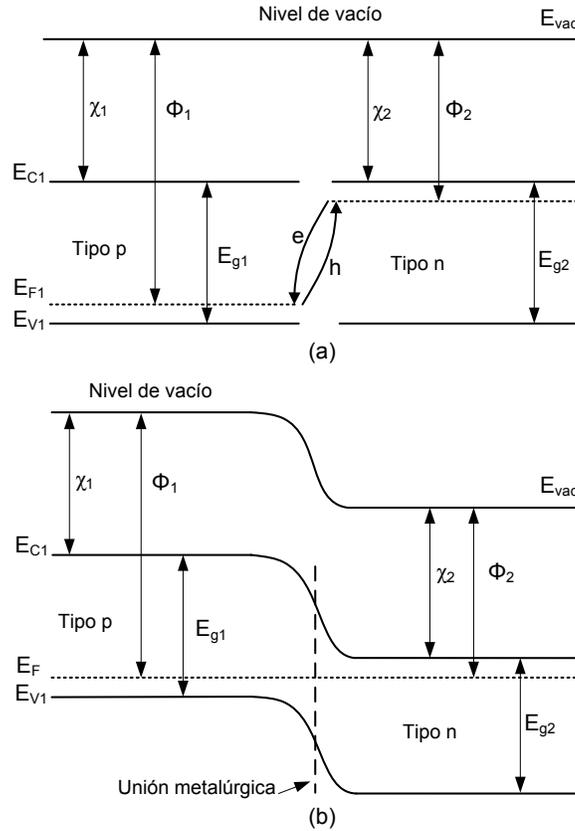


Figura 2.13 Diagrama de bandas de energía de la homounión de semiconductores, uno con conductividad tipo  $n$  y otro tipo  $p$ , (a) antes de la unión y (b) en equilibrio termodinámico.

La posición del nivel de energía de Fermi  $E_{F_n}$  y  $E_{F_p}$ , para una situación fuera de equilibrio, en un semiconductor tipo  $n$  y tipo  $p$ , respectivamente, se calcula conociendo la concentración de portadores mediante las ecuaciones 2.29 y 2.30 (Sze, 2007).

$$E_{F_n} = E_i + kT \ln \frac{n_n}{n_i} \quad 2.29$$

$$E_{F_p} = E_i - kT \ln \frac{p_p}{n_i} \quad 2.30$$

La concentración de portadores en el semiconductor tipo  $n$  o tipo  $p$  puede ser calculada si se conoce la conductividad eléctrica  $\sigma$  y la movilidad eléctrica de portadores  $\mu_n$  o  $\mu_p$ , mediante las ecuaciones 2.31 y 2.32.

$$n_n = \frac{\sigma}{q\mu_n} \quad 2.31$$

$$p_p = \frac{\sigma}{q\mu_p} \quad 2.32$$

En la Figura 2.13 (b) se muestra el diagrama de bandas de energía de un semiconductor tipo  $p$  y otro tipo  $n$  en equilibrio termodinámico, con el nivel de energía de Fermi constante a través de la unión.

La diferencia de potencial  $V_i$ , que se genera en la zona de agotamiento, está dada por la diferencia de las funciones trabajo de los semiconductores y se calcula mediante la ecuación 2.33 (Sze, 2007)

$$qV_i = |\Phi_1 - \Phi_2| \quad 2.33$$

donde  $\Phi_1$  y  $\Phi_2$  son los valores de la posición del nivel de energía de Fermi en los semiconductores 1 y 2 con respecto al vacío, y  $q$  es la magnitud de la carga elemental.

El voltaje a circuito abierto que se obtiene de la celda está dado por la ecuación 2.34, donde  $J_T$  es la corriente total, y  $J_o$  es la corriente de saturación inversa.

$$V_{ca} = \frac{kT}{q} \left( \frac{J_T}{J_o} - 1 \right) \quad 2.34$$

La corriente de saturación inversa se calcula mediante la ecuación 2.35

$$J_o = \frac{qD_p p_n}{L_p} + \frac{qD_n n_p}{L_n} \quad 2.35$$

donde  $D_p$  y  $D_n$  son los coeficientes de difusión de huecos y electrones, respectivamente.  $L_p$  y  $L_n$  son las longitudes de difusión de huecos y electrones, respectivamente.  $p_n$  y  $n_p$  son las concentraciones de huecos en el material tipo  $n$  y de electrones en el material tipo  $p$ , respectivamente. De esta manera las características eléctricas de los materiales que generan la unión  $p - n$ , determinan el voltaje a circuito abierto que se obtiene de la celda solar.

#### 2.4.2 Heterounión de semiconductores

En la Figura 2.14 (a) se muestra el diagrama de bandas de energía de dos semiconductores aislados de distinto tipo y con diferente banda prohibida de energía. Al colocar ambos semiconductores en contacto, se genera un proceso de transferencia de carga, bajo el mismo principio que se lleva a cabo en la homounión. La principal diferencia de la heterounión con respecto a la homounión, es que pueden no coincidir los mínimos de las bandas conducción y los máximos de las bandas de valencia, cuyas diferencias se representan por  $\Delta E_C$  y  $\Delta E_V$ , respectivamente. La diferencia entre los mínimos de las bandas de conducción se puede

calcular de acuerdo con el modelo de Anderson (Yu et al., 1992), empleando la diferencia entre las afinidades electrónicas de los semiconductores. En la Figura 2.14 (b) se muestra el diagrama de bandas de energía de la heterounión (Sze, 2007), donde se identifica la generación de un pico en la unión originado por la diferencia de los mínimos en las bandas de conducción de ambos semiconductores.

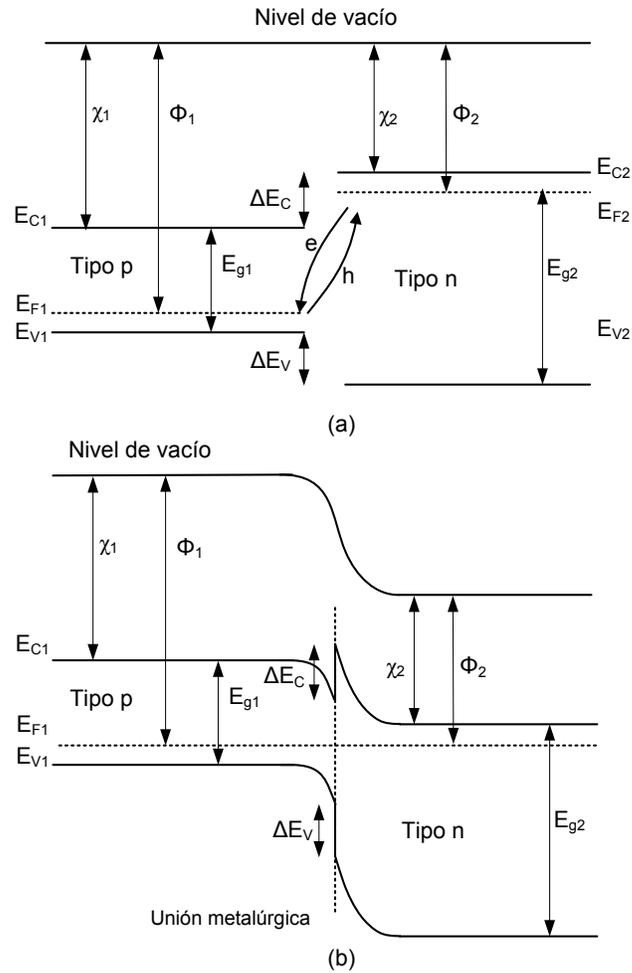


Figura 2.14 Diagrama de bandas de energía de una heterounión de semiconductores, uno con conductividad tipo *p* y otro tipo *n*, (a) antes de la unión y (b) en equilibrio termodinámico.

Para el caso de la heterounión, la diferencia de potencial  $V_i$  que se genera en la zona de agotamiento debido al balance de cargas, también se calcula mediante la ecuación 2.33.

### 2.4.3 Unión entre un metal y un semiconductor

Dependiendo de la naturaleza de los materiales, la unión del metal con el semiconductor puede generar un contacto óhmico o uno rectificante. En aplicaciones de celdas solares se desea que la unión entre ambos materiales produzca un contacto óhmico para coleccionar los portadores de carga separados en la unión. En la Figura 2.15 (a) se muestra el diagrama de bandas de energía de un metal y un semiconductor tipo  $p$  sin contacto. El caso que se muestra corresponde a un semiconductor con una función trabajo mayor a la del metal.

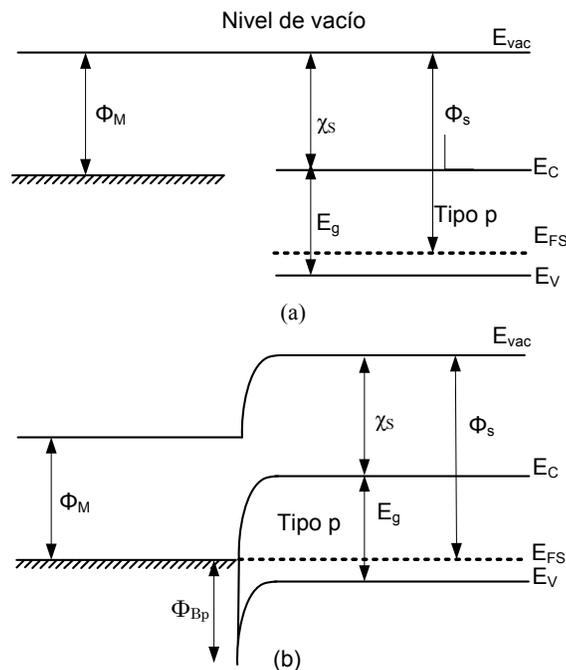


Figura 2.15 Diagrama de bandas de energía de la unión entre un metal y un semiconductor, (a) antes de la unión y (b) en equilibrio termodinámico.

En la Figura 2.15 (b) se muestra el diagrama de bandas de energía de la unión entre el metal y el semiconductor. El equilibrio termodinámico se logra mediante la transferencia de electrones, del metal hacia el semiconductor. Como consecuencia de la transferencia de electrones, se iguala el nivel de Fermi y se genera una barrera de potencial en la unión denominada barrera Schottky  $\Phi_{Bp}$ . La altura de la barrera se calcula mediante la ecuación 2.36 (Sze, 2007).

$$\Phi_{Bp} = \chi_s + E_g - \Phi_M \quad 2.36$$

El término dado por  $\chi_s + E_g$  también se conoce como potencial de ionización y representa la energía desde el máximo de la banda de valencia hasta el nivel de vacío. Para formar un contacto óhmico se requiere que la barrera Schottky  $\Phi_{Bp}$  sea cero o negativa (Spies et al., 2009).

#### 2.4.4 Unión entre Mo y Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

En celdas solares con estructura de vidrio/Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS/ZnO/ZnO:Al se busca formar un contacto óhmico entre el Mo y el Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Si se considera un potencial de ionización para el Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> de 5,65 eV (Spies et al., 2009) y una función trabajo para el Mo de 4,7 eV (Sze, 2007) se calcula mediante la ecuación 2.32 una barrera Schottky  $\Phi_{Bp}$  de 0,95 eV. Investigaciones en la unión entre el Mo y el Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> indican que no es posible formar un contacto óhmico entre los materiales mencionados (Spies et al., 2009; Keszler y Wager 2008). Sin embargo, es bien conocido que en la unión entre el Mo y el Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> se forma un contacto óhmico, lo anterior, se atribuye a la formación de MoSe<sub>2</sub> durante el proceso de formación del absorbedor (Hsiao et al., 2013). Se cree que el contacto óhmico se forma en la estructura MoSe<sub>2</sub>/ Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> y un flujo de portadores se lleva a cabo por efecto túnel entre la interfase Mo/MoSe<sub>2</sub> (Spies et al. 2009).

#### 2.4.5 Unión $p - n$ en las celdas solares de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> y efecto fotovoltaico.

El efecto fotovoltaico es el principio de funcionamiento de las celdas solares, el cual se produce cuando una unión  $p - n$  se pone a la radiación solar; éste se produce en tres pasos esenciales: (i) que exista un absorbedor de radiación solar donde se generen pares electrón-hueco; para la generación se requiere que la energía del fotón incidente sea mayor a la brecha prohibida de energía del absorbedor; en este caso se utiliza el semiconductor de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> de conductividad tipo  $p$  como absorbedor, (ii) que exista la separación de los electrones y huecos generados; para ello se requiere la formación de la unión de un material con conductividad tipo  $p$  y otro tipo  $n$ ; al unirlos se genera un campo eléctrico en la unión que separa las cargas; en este caso se utiliza la heterounión del semiconductor de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> tipo  $p$  con el semiconductor CdS tipo  $n$ , y (iii) que exista la colección de los portadores generados como corriente eléctrica, para ello se requiere la colocación de contactos óhmicos; en este caso el contacto que se utilizó en el absorbedor fue Mo y el contacto que utilizó en el CdS fue ZnO:Al. Como semiconductor que facilita la formación de un contacto óhmico entre el Mo y Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> se utilizó el MoSe<sub>2</sub>. También se utilizó el semiconductor ZnO entre el CdS y el ZnO:Al para evitar la formación de corto circuito entre el Mo y el ZnO:Al. En la Figura 2.16 se

muestra una unión  $p - n$  en iluminación, por lo tanto no existe el equilibrio termodinámico y se genera un campo eléctrico en la unión por efecto fotovoltaico.

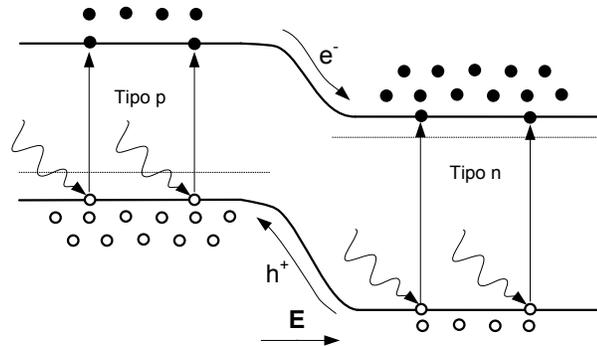


Figura 2.16 Unión  $p - n$  de bajo iluminación.

Los modelos de las uniones antes mencionados son ideales y representan una herramienta útil para predecir las características de las uniones. Sin embargo, en la unión  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$  se ha calculado la diferencia de energía entre las bandas de conducción entre los semiconductores  $\text{CuInSe}_2$  y  $\text{CdS}$  empleando la teoría de las afinidades electrónicas de los semiconductores y el valor es  $\Delta E_c \approx -0,28 \text{ eV}$  (Wei y Zunger, 1993). Se ha encontrado que el valor mencionado tiene discrepancia con el valor obtenido mediante estudios de fotoemisión y mediante primeros principios, al obtenerse mediante estos últimos un valor de  $\Delta E_c \approx +0,31 \text{ eV}$  (Wei y Zunger, 1993); el signo positivo indica que la energía de la banda de conducción es mayor en el semiconductor de mayor banda prohibida de energía. Otro estudio posterior también ha determinado un valor de  $\Delta E_c \approx +0,30 \text{ eV}$  para la unión  $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$  (Schmid et al., 1996). De esta manera, los cálculos de la estructura de bandas de energía a partir de la afinidad electrónica no son útiles para analizar la unión  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ .

El perfil típico de la estructura de bandas de energía de una celda solar con estructura vidrio/ $\text{Mo}/\text{MoSe}_2/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$  se muestra en la Figura 2.17 (Chirilă et al., 2011; Spies et al., 2009). La diferencia de energía entre las bandas de conducción entre los semiconductores  $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ , depende del método de depósito de cada material y es la causa del cruce entre las curvas  $J-V$  en iluminación y en oscuridad (Gloeckle et al., 2003).

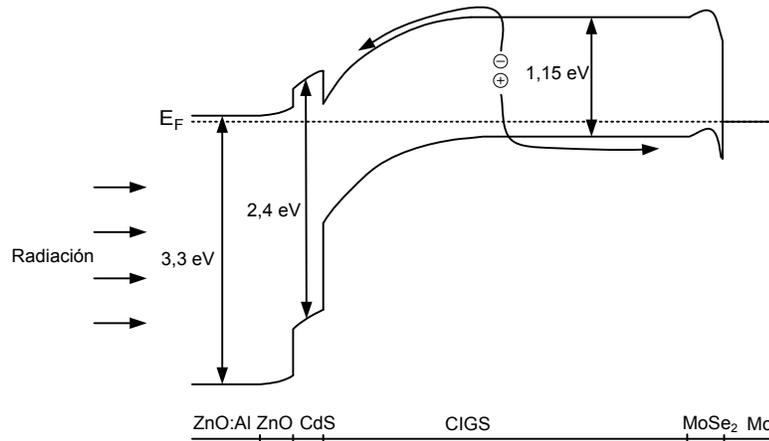


Figura 2.17 Perfil típico del diagrama de bandas de energía de una celda solar de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  sin polarización.

## 2.5 Modelo eléctrico de la celda solar

La celda solar ideal se puede modelar como una fuente de corriente fotogenerada  $I_G$ , en paralelo con un diodo. Sin embargo, en la práctica no existe tal celda ideal, por tal motivo, una resistencia en serie  $R_S$  y otra en paralelo  $R_P$  complementan el circuito eléctrico equivalente de la celda solar; éste se muestra en la Figura 2.18. Los parámetros que se pueden medir en las terminales de la celda solar son el voltaje y la corriente en las terminales,  $V_T$  e  $I_T$ , respectivamente. Al graficar la densidad de corriente en las terminales  $J_T$ , con respecto al voltaje en las terminales se obtiene la curva característica de la celda solar, conocida como J-V.

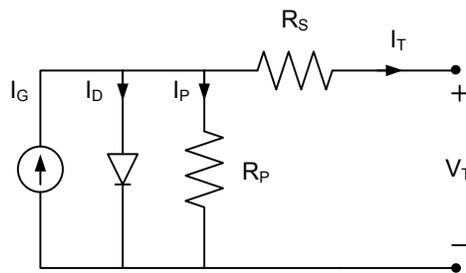


Figura 2.18 Diagrama del circuito eléctrico equivalente de la celda solar.

La densidad de corriente en las terminales de la celda solar en función del voltaje en las terminales y de los parámetros del modelo eléctrico se representa mediante la ecuación 2.37

$$J_T(V_T) = +J_o \left\{ \exp \left( \frac{q(V_T + J_T R_S)}{A_c k T} \right) - 1 \right\} + \frac{V_T + J_T R_S}{R_p} - J_G \quad 2.37$$

donde,  $q$  es la magnitud de la carga elemental,  $A_c$  el factor de calidad del diodo,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta y  $J_o$  la densidad de corriente de saturación inversa del diodo. Para la celda solar de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> con 20,3 % de eficiencia, se han publicado los siguientes parámetros del modelo eléctrico:  $A_c = 1,38$ ,  $R_p = 880 \Omega \text{ cm}^2$ ,  $R_s = 0,21 \Omega \text{ cm}^2$ ,  $J_o = 4,2 \times 10^{-11} \text{ A cm}^{-2}$  y  $J_T = 35,7 \text{ mA cm}^{-2}$  (Jackson et al., 2011). Si se considera el caso ideal donde  $R_s = 0$  y  $R_p = \infty$ , la corriente a corto circuito  $J_{cc}$  y el voltaje en terminales en circuito abierto  $V_{ca}$  se pueden calcular mediante las ecuaciones 2.38 y 2.39.

$$J_{cc} = J_G \quad 2.38$$

$$V_{ca} = \frac{A_c k T}{q} \ln \left( \frac{J_G}{J_o} - 1 \right) \quad 2.39$$

La eficiencia de la celda solar se calcula con la máxima potencia entregada por la celda ( $J_m V_m$ ), relativa a la densidad de potencia del espectro solar. Para fines de cálculo, la densidad de potencia del espectro solar normalizada se considera  $P_s = 1000 \text{ W/m}^2$ ; de esta manera, el porcentaje de eficiencia de la celda solar se calcula mediante la ecuación 2.40.

$$\eta = \frac{J_m V_m}{P_s} \times 100 \quad 2.40$$

El factor de forma ( $FF$ ) de la celda solar describe la relación de la máxima potencia obtenida de la celda solar con respecto al producto de la corriente a corto circuito y el voltaje a circuito abierto; éste se calcula mediante la ecuación 2.41.

$$FF = \frac{J_m V_m}{V_{ca} J_{cc}} \times 100 \quad 2.41$$

Otra característica de la celda solar es el porcentaje de eficiencia cuántica externa, la cual se obtiene al medir la respuesta de la corriente a corto circuito y se compara con el flujo de fotones incidentes, y representa el porcentaje de fotones a determinada longitud de onda que son convertidos en pares electrón-hueco y son colectados como corriente eléctrica. También para la celda de 20,3 % de eficiencia se han publicado:  $V_{ca} = 730 \text{ mV}$ ,  $FF = 77,7 \%$ , y un porcentaje de eficiencia cuántica externa mayor a 90 %, para longitudes de onda entre 500 y 1000 nm (Jackson et al., 2011).

### 2.5.1 Simulación del modelo eléctrico de la celda solar

El modelo eléctrico de la celda solar representado por la ecuación 2.37, fue simulado para un área de  $1 \text{ cm}^2$ . Los parámetros del modelo que se utilizaron como base fueron los publicados para la celda de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  con 20,3 % de eficiencia (Jackson et al., 2011); los parámetros fueron variados para ver el efecto en la curva J-V. El efecto de la resistencia en serie en la forma de la curva J-V se muestra en la Figura 2.19. Se identifica que cerca del voltaje a circuito abierto, la curva J-V se deforma debido al aumento de la resistencia. Al aumentar la resistencia en serie de  $0,23 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  a  $10 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ , la eficiencia disminuyó de 20,3 % a 11,0 %. Una forma de estimar el valor de la resistencia en serie, es mediante la pendiente de la curva J-V en el punto del voltaje a circuito abierto.

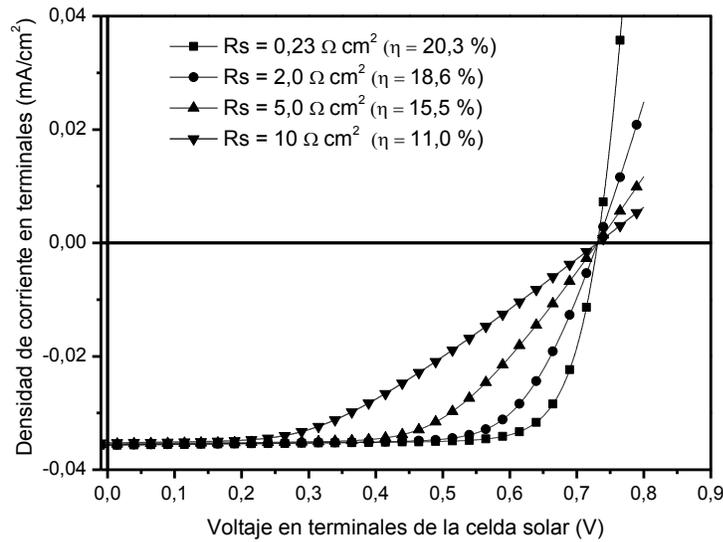


Figura 2.19 Efecto de la resistencia en serie en la curva J-V.

La resistencia en paralelo se relaciona con los defectos de la manufactura de la celda solar. Una resistencia en paralelo baja produce un camino alternativo para la corriente fotogenerada, produciendo pérdidas de potencia. En la Figura 2.20 se muestra el efecto de disminuir la resistencia en paralelo; los resultados indican que el voltaje a circuito abierto disminuye afectando a la eficiencia de la celda solar. Al disminuir la resistencia en paralelo de  $880 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  a  $10 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ , la eficiencia disminuyó de 20,3 % a 3,1 %.

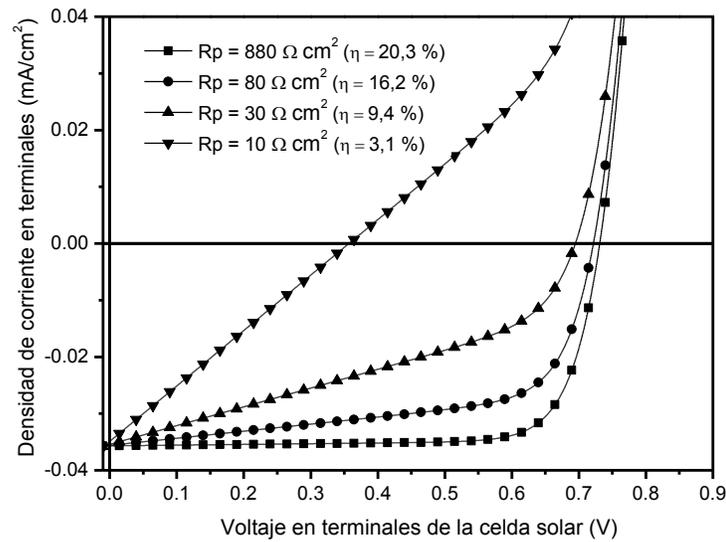


Figura 2.20 Efecto de la resistencia en paralelo en la curva J-V.

La densidad de corriente de saturación inversa del diodo es función de las características eléctricas de los materiales de la unión. Al variar  $J_o$  se obtuvieron los resultados que se muestran en la Figura 2.21; se identifica que al aumentar  $J_o$  se afecta el voltaje a circuito abierto y a la eficiencia de la celda solar. Al aumentar  $J_o$  de  $4 \times 10^{-11}$  a  $4 \times 10^{-5}$  A cm<sup>-2</sup> la eficiencia de la celda solar disminuyó de 20,3 % a 5 %. De esta manera una de las causas de bajo voltaje en las terminales de la celda solar se relaciona con las características eléctricas de los materiales que conforman la unión  $p - n$ .

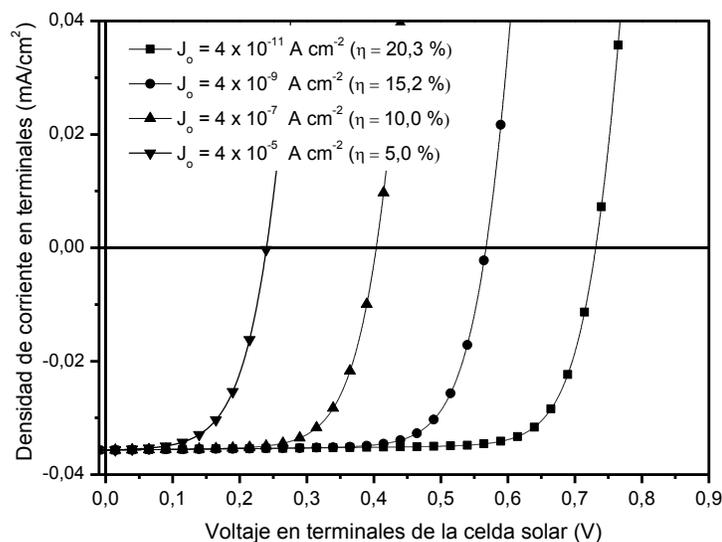


Figura 2.21 Efecto de la densidad de corriente de saturación inversa en la curva J-V.

## 2.6 Límites de eficiencia de las celdas solares de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$

El cálculo del límite de la eficiencia en las celdas solares ha sido un tema de análisis y de expectativa. En el trabajo publicado por Shockley y Queisser en 1961, basado en la generación de un par electrón-hueco por fotón que se absorbe en la celda solar, se realiza un balance entre el número de electrones extraídos de la celda solar como corriente eléctrica, por unidad de tiempo, con respecto al número de los fotones absorbidos y emitidos por la celda solar. Derivado del análisis, se obtuvo un límite de conversión fotovoltaica de 31% para un dispositivo iluminado por un cuerpo negro a 6 000 K. Las pérdidas de energía que existen en las celdas solares son independientes de la tecnología de la celda solar y se deben a distintos factores, las principales son:

- Pérdidas debido a la no absorción de fotones con larga longitud de onda.
- Pérdida debido a la termalización del exceso de energía de los fotones.
- Pérdida debido a la reflexión.
- Pérdida debido a la absorción incompleta debido al espesor finito del absorbedor.
- Pérdida debido a la recombinación.
- Pérdida debido a la sombra que producen los electrodos.
- Pérdida debido al factor de forma.

En las celdas solares con estructura de calcopirita que usan el absorbedor de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , se ha estimado una eficiencia máxima de 28% (Siebentritt, 2011). Para lo anterior, se consideraron las características de los materiales empleados en las capas transparentes y el proceso de recombinación.

# Capítulo 3. Equipos y procedimientos

## 3.1 Resumen

En este capítulo se exponen los principales equipos y procedimientos utilizados para el crecimiento y la caracterización de los materiales, y para la caracterización de la celda solar. Los equipos utilizados para el crecimiento de los materiales fueron: pulverización catódica, para las películas de Mo, ZnO y ZnO:Al; celda electrolítica, para la película de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>; cámara de selenización, para recrystalizar y crecer el grano de la película de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>; y depósito por baño químico, para la película de CdS. Durante la selenización también se creció la película de MoSe<sub>2</sub>. Los equipos empleados para caracterizar los materiales fueron: difracción de rayos X, para determinar la estructura; microscopio electrónico con sensor de energía dispersa de rayos X, para la morfología y composición atómica, respectivamente; espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente, para la composición atómica; espectrofotómetro, para la reflectancia y transmitancia; efecto Hall, para la movilidad y densidad de portadores con medida de la resistividad por el método de Van Der Paw; y fuente de voltaje y medidor corriente eléctrica, para calcular la resistividad. Para caracterizar la celda solar se midió la curva J-V en oscuridad e iluminación en un sistema de medición de curvas J-V. Ésta también se midió en iluminación en un sistema integrado de pruebas fotovoltaicas y en este sistema se obtuvo la curva de eficiencia cuántica.

## 3.2 Equipos para crecer los materiales

Para obtener los materiales que conforman la celda solar existen diversas técnicas, las reportadas en este trabajo son las que comúnmente se utilizan para la manufactura de las celdas solares con el absorbedor de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> de alta eficiencia, a excepción del proceso de síntesis del absorbedor. Los equipos utilizados tienen instrumentos de medición con unidades de medida específicas; éstas se reportaron tal como fueron leídas.

### 3.2.1 Pulverizador catódico

La pulverización catódica (sputtering, por su nombre en inglés) es un proceso de depósito que se utiliza para obtener películas delgadas de diversos materiales; el proceso puede ser reactivo o no reactivo. El proceso no reactivo, utiliza iones de gas argón ( $\text{Ar}^+$ ), los cuales son acelerados por un campo eléctrico hacia el material que se desea pulverizar. El material a pulverizar es la terminal negativa del campo eléctrico (cátodo). Cuando la pulverización ocurre, se genera un plasma entorno al cátodo, los átomos del material se desprenden y se depositan sobre un sustrato, creciendo sobre éste una película. El campo eléctrico puede ser constante con alimentación de corriente directa o variable con señal de radiofrecuencia. Cuando se utiliza un gas diferente al argón, con el objetivo de originar reacciones químicas entre los átomos desprendidos del blanco y el gas, se trata de un proceso de pulverización catódica reactivo.

La película de Mo se depositó con un equipo de pulverización catódica de corriente directa, modelo Balzer BAE 250. El cátodo del equipo está diseñado para soportar un blanco circular de 5,08 cm de diámetro. En este equipo se puede variar la distancia entre el blanco y el sustrato, presión de depósito, presión de vacío, y corriente de depósito. Sin embargo, la presión de depósito solo puede ajustarse en valores discretos, de tal manera que, este parámetro no se ajustó con precisión. El blanco de Mo, fue de 99,8 % de pureza y de 0,5 mm de espesor. Previo al depósito, la cámara se llevó a un vacío de al menos  $1 \times 10^{-5}$  mbar. La presión de depósito fue controlada al suministrar gas argón, el flujo de gas fue controlado con una válvula tipo aguja. Mediante la pulverización del blanco se depositaron películas de Mo sobre un sustrato de vidrio; el espesor de la película fue controlado con la duración del proceso.

Las películas de ZnO y ZnO:Al se depositaron con un equipo de pulverización catódica con señal de radiofrecuencia a 13,56 MHz, ensamblado por la empresa MVS System. El cátodo del equipo está diseñado para soportar un blanco circular de 7,62 cm de diámetro. En este equipo se puede variar la potencia de depósito, presión de depósito y distancia del cátodo al sustrato; al no existir una superficie paralela entre el blanco y el sustrato, se reporta la distancia promedio entre ellos. En cada depósito, la cámara fue llevada a un vacío de al menos  $1 \times 10^{-5}$  Torr. Se utilizó flujo de gas argón para establecer la presión de depósito, la cual fue controlada mediante una servoválvula. Para obtener las películas de ZnO y ZnO:Al se utilizó un blanco de ZnO y uno de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente; éste último con relación de 98/2 % en peso. La pureza de ambos blancos fue de 99,999% y fueron de 6 mm de espesor. Para analizar la transmitancia y las características eléctricas de las películas de ZnO y ZnO:Al, se crecieron

éstas sobre un sustrato de vidrio. El espesor de la película fue controlado con la duración del proceso.

En la Figura 3.1 se muestra el esquema de los dos equipos de pulverización. El equipo de pulverización de corriente directa tiene un sólo cátodo, en el cual, se colocó el blanco de Mo. El equipo de pulverización de radiofrecuencia tiene dos cátodos, en uno de los cuales se colocó el blanco de ZnO, y en el otro, el de ZnO:Al. De esta manera, con el equipo de radiofrecuencia se logró realizar el depósito de la película de ZnO y ZnO:Al sin sacar la estructura de la celda del vacío. Para uniformizar el crecimiento de las películas se utilizó rotación del sustrato a  $\approx 5$  revoluciones por minuto en ambos equipos.

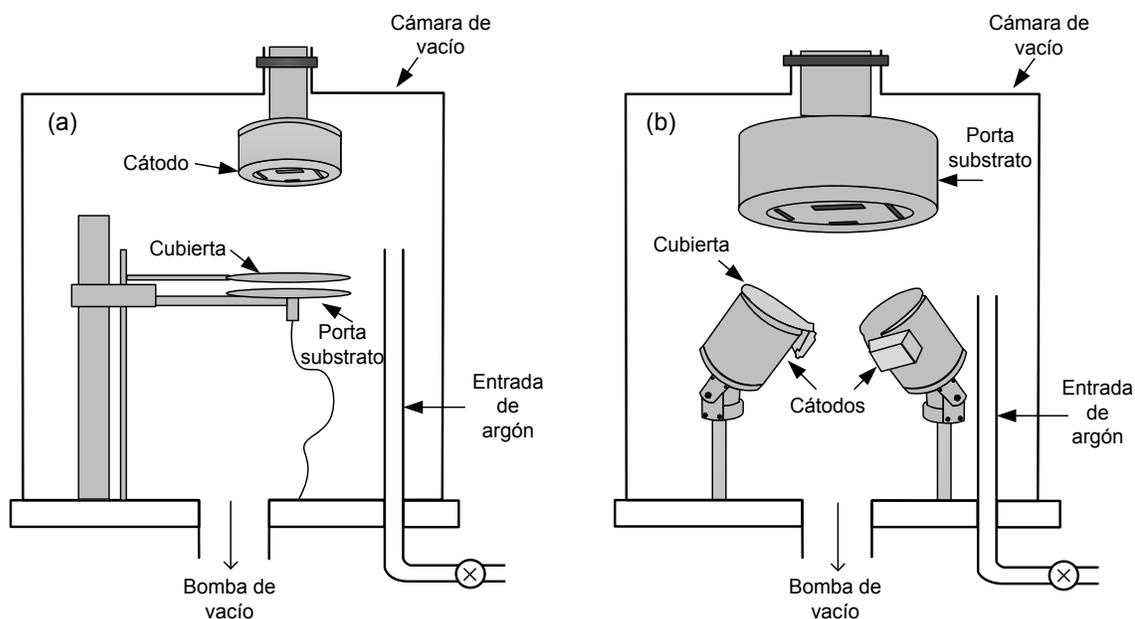


Figura 3.1 Esquemas de los equipos de pulverización catódica, (a) Balzer BAE 250 y (b) MVS System.

### 3.2.2 Celda electrolítica

La celda electrolítica consiste en un recipiente que contiene la solución con los iones de los elementos que se desea reducir y tres electrodos: ET, ER y EA. Se utilizó el potenciostato Princeton Applied Research modelo 263A controlado con el software Power Suite, con el cual se reguló el potencial eléctrico aplicado al ET, con respecto al ER con un sistema de control de potencial en lazo cerrado que ajusta la corriente en el EA. La película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  se obtuvo por reducción de los iones sobre el ET; la composición buscada de la película se obtuvo cuando se combinaron una serie de parámetros en la celda electrolítica. Los principales fueron:

(i) el potencial del ET con respecto al ER, (ii) la concentración de iones en la solución, (iii) la temperatura de la solución, (iv) las dimensiones y la distancia entre los electrodos, (v) la resistividad del ET, y (vi) el pH de la solución.

Para preparar la solución electrolítica se utilizó el conocimiento que se ha generado durante las colaboraciones entre el IER de la UNAM y el NREL (Fernández et al., 1996; Bhattacharya y Fernández, 2003; Fernández y Bhattacharya, 2005). La composición de la solución electrolítica fue la misma para la mayor parte de los experimentos: se utilizaron 3,5 mM de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 4,9 mM de  $\text{InCl}_3$ , 5,6 mM de  $\text{GaCl}_3$  y 7,7 mM de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . También se utilizaron 10 gramos de  $\text{LiCl}$  y 10 gramos de hydrion buffer pH 3, disueltos en 1 000 ml de agua desionizada. La solución se formó añadiendo un aditivo a la vez. La composición de la solución fue adaptada para obtener la composición deseada en las películas de acuerdo a lo indicado en el capítulo 4. El ET fue un sustrato de vidrio con una película de Mo de  $1\mu\text{m}$  de espesor, y con resistividades de  $4$  a  $8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ . El ER y el EA fueron de malla de platino. La temperatura de la solución electrolítica fue la del ambiente; cuando la temperatura utilizada fue diferente se indica en los resultados. El potencial aplicado al ET fue de  $-1.0 \text{ V}$ ; cuando se aplicó un potencial diferente se indica en los resultados.

Para llevar a cabo el proceso de ED simultáneo se construyó una celda electrolítica de electrodos en posición vertical, tal como se describe en trabajos de investigación en el área de síntesis de semiconductores por ED (Fernández et al., 1998; Bamiduro et al., 2011; Septina et al., 2013). Sin embargo, tras una serie de experimentos, cuyos resultados se muestran en el capítulo 4, fue necesario diseñar un nuevo recipiente para la celda electrolítica con conectores laterales, de tal manera que los electrodos se colocaron en posición horizontal.

En la Figura 3.2 se muestra el esquema del recipiente de la celda electrolítica que se diseñó; éste tiene tres conectores laterales: uno para la entrada del ER y dos para el EA. El ET se insertó por la entrada superior del recipiente de tal manera que también se colocó en posición horizontal.

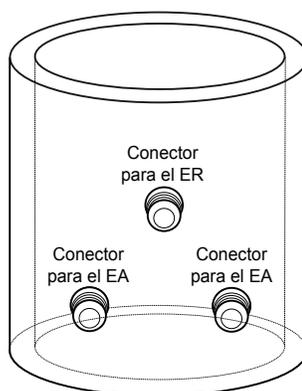


Figura 3.2 Esquema del recipiente de la celda electrolytica con conectores laterales.

### 3.2.3 Cámara para la selenización

El equipo para la selenización fue diseñado y construido para realizar el proceso de recristalización y crecimiento de grano de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . En la Figura 3.3 se muestra el esquema del equipo, el cual consiste en una cámara donde se puede hacer vacío; dentro de ella se coloca un soporte para colocar la muestra y otro para colocar selenio. El vacío se realizó mediante una bomba mecánica, la cual alcanzó presiones de  $\approx 10^{-3}$  Torr. Para alcanzar la presión atmosférica, a partir de la presión de vacío, se controló la entrada de aire mediante una válvula tipo aguja. Mediante un sensor de presión y otro de temperatura fue posible conocer la presión de la cámara y la temperatura de la muestra. También tiene conexiones para el suministro y extracción de gas; en este caso, durante el proceso se utilizó flujo de nitrógeno.

Con el equipo se trabajó con los siguientes límites de operación: (i) la temperatura en la muestra de hasta  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , (ii), la presión de la cámara se controló en el rango de  $0,1$  Torr hasta  $500$  Torr al suministrar nitrógeno, (iii) el menor tiempo en alcanzar la temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  a partir de la temperatura ambiente fue de  $\approx 12$  min. y éste dependió de la fuente de temperatura, y (iv) el menor tiempo en disminuir la temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $100\text{ }^\circ\text{C}$  fue de  $\approx 100$  min. con la fuente de la temperatura desenergizada.

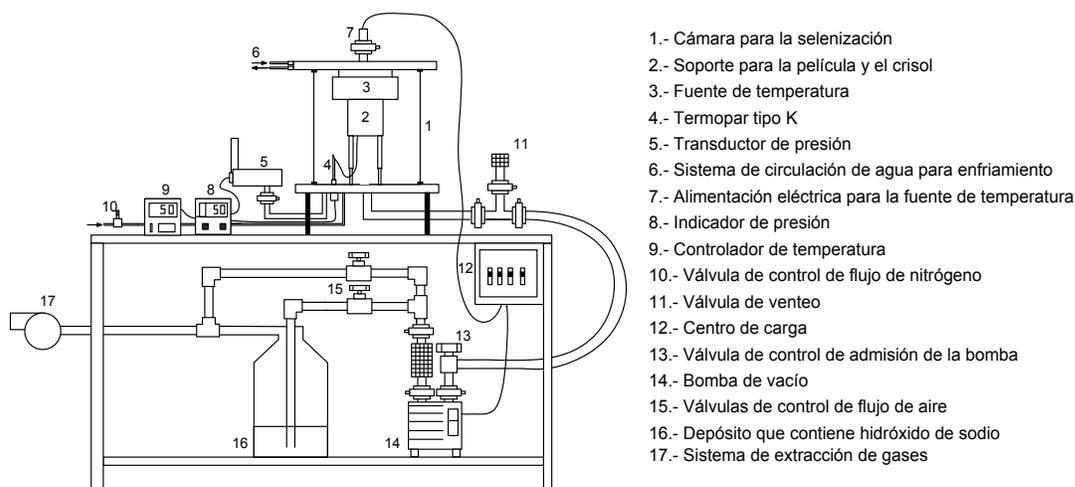


Figura 3.3 Esquema del equipo para realizar el proceso de selenización.

El procedimiento para realizar el proceso de selenización empleando el sistema descrito consiste en los siguientes pasos:

- 1.- Colocar la muestra y el selenio en polvo sobre el soporte.
- 2.- Realizar vacío hasta alcanzar una presión de  $\approx 10^{-3}$  Torr.
- 3.- Programar en el controlador de temperatura la temperatura de recocido, el tiempo de recocido, y las rampas del incremento y del decremento de la temperatura.
- 4.- Abrir la válvula reguladora de flujo de nitrógeno hasta alcanzar la presión de selenización.
- 5.- Ejecutar el programa del controlador de temperatura.
- 6.- Controlar manualmente la presión por medio de la válvula reguladora del flujo de nitrógeno.
- 7.- Esperar a que se ejecute el programa del controlador de temperatura.

En la Figura 3.4 se muestran dos esquemas de la cámara para la selenización que se diseñaron. El mostrado en Figura 3.4 (a) es el que también se muestra en el equipo para realizar el proceso de selenización de la Figura 3.3 y tiene como característica que la fuente de la temperatura y el termopar están dentro de la cámara. El termopar se colocó justo a un lado de la muestra buscando precisión en la lectura. El soporte donde se colocó la muestra fue construido de acero inoxidable. La profundidad a la que se colocó el evaporador del selenio se ajustó mediante la inserción de cilindros circulares. La desventaja de esta cámara fue que los

materiales de la fuente de temperatura, del soporte de la muestra y del termopar se degradaron, y generaron contaminación que fue evidente durante los procesos de selenización.

En la Figura 3.4 (b) se muestra una alternativa con respecto a la cámara mostrada en la Figura 3.4 (a). Para construir la cámara, el soporte de la película y el soporte del selenio se utilizó cuarzo. La cámara es de forma circular y está cerrada en uno de sus extremos. La fuente de temperatura y el termopar se colocaron en el exterior. De esta manera se controló la contaminación dentro la cámara. La desventaja es que el termopar está afuera de la cámara, de tal manera que, puede existir una desviación en la medición de la temperatura.

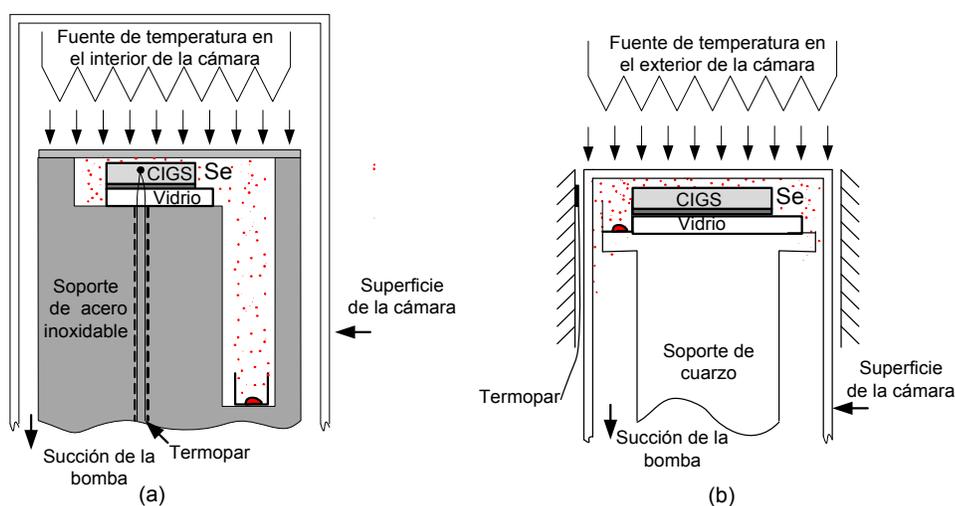


Figura 3.4 Esquemas de las cámaras utilizadas en el equipo de selenización (a) con soportes de acero inoxidable y la fuente de temperatura en el interior, y (b) con soportes de cuarzo y la fuente de temperatura en el exterior.

La cantidad de selenio utilizado en el proceso de selenización fue fundamental. En los primeros experimentos se evaporaron 3 mg de selenio, sin embargo, no fue posible visualizar el crecimiento de grano hasta que la cantidad se elevó a 200 mg.

### 3.2.4 Baño químico

El proceso de depósito por baño químico se implementó para crecer la película del semiconductor CdS (Este semiconductor ha sido ampliamente investigado en el IER de la UNAM). El crecimiento del semiconductor se realizó con base en el procedimiento desarrollado por el grupo de investigación del IER (M. T. S. Nair et al., 1994; P. K. Nair et al., 1998). Éste consistió en preparar la solución en un vaso de precipitado utilizando los reactivos que se indican en la Tabla 3.1. La estructura vidrio/Mo/MoSe<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> se colocó en el vaso de

precipitado y éste se colocó en un baño con recirculación de agua que controla la temperatura del baño a 80 °C. La duración del proceso fue de 45 min para obtener una película con espesor de  $\approx 60$  nm. Las características eléctricas de la película dependen de la fuente de cadmio; se han reportado movilidades entre 1,94 y 4,64  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  y resistividades de  $8,0 \times 10^1$  a  $3,8 \times 10^3 \Omega \text{cm}$  medidas por efecto Hall (Khallaf et al., 2008).

Tabla 3.1 Reactivos utilizados para el crecimiento de la película de CdS.

Reactivo	Concentración	Volumen (ml)
Nitrato de cadmio: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,1M	20
Citrato de sodio: $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.0 M	12
Hidróxido de amonio: $\text{NH}_4\text{OH}$	28 – 30%	1,6
Tiourea: $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	0,1 M	4
Agua desionizada		43,4

### 3.3 Equipos para caracterizar los materiales y la celda solar

Para analizar las características de los materiales que conforman la celda solar y establecer la estrategia de crecimiento en la estructura de la celda solar, se crecieron películas de cada material con diferentes parámetros de depósito. Las películas formadas fueron caracterizadas por diferentes métodos, de acuerdo con la función que deben cumplir en la estructura de la celda solar.

#### 3.3.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) es una de las principales técnicas para el estudio y análisis de la estructura de sustancias cristalinas. Se fundamenta en la dispersión elástica que sufre un haz de radiación al interactuar con los átomos que forman un plano cristalino de la muestra. El haz difractado se ha definido como un haz compuesto de una gran cantidad de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente (Cullity y Stock 1978). Durante la dispersión elástica el haz de radiación conserva su energía  $h\nu$ , y por lo tanto, su longitud de onda  $\lambda$ . La ley de Bragg establece que si dos o más haces difractados por planos cristalinos paralelos se refuerzan mutuamente, se satisface que la diferencia del camino óptico ( $2d \sin \theta$ ) recorrido por esos haces, debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente, esto es,  $2d \sin \theta = n \lambda$ , donde  $d$  es la distancia entre planos y  $n$  es el orden

de difracción. El espectro de difracción de rayos X es el conjunto de picos de difracción donde se cumple la ley de Bragg.

Para analizar las películas mediante la técnica de difracción de rayos X se utilizó el difractómetro Rigaku modelo DMAX-2000 con radiación  $K_{\alpha}$  del cobre ( $\lambda_{Cu} = 1,5405 \text{ \AA}$ ) a 40 kV y el haz de rayos X fue con incidencia rasante (GIXRD, por sus siglas en inglés). Con esta técnica fue posible identificar y analizar la estructura cristalina de los materiales en función de los parámetros de depósito. Esta técnica se utilizó para analizar las películas de Mo, ZnO y ZnO:Al crecidas sobre vidrio, y también para analizar la estructura vidrio/Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> sin selenizar y selenizada. El ángulo de incidencia de haz fue entre 0,1° y 2,5°, y se especifica en cada espectro de difracción. La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación del espectro de difracción de rayos X, que se obtiene de la muestra, con los espectros disponibles en un banco de archivos de difracción de polvos (PDF, por sus siglas en inglés) del centro internacional de datos de difracción (ICDD, por sus siglas en inglés). El tamaño del cristal reportado corresponde al calculado por el software que se utiliza en el difractómetro.

### 3.3.2 Microscopio electrónico de barrido

En el microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se hace incidir un haz de electrones sobre la muestra. Durante el proceso de interacción del haz con la muestra se producen electrones absorbidos, electrones transmitidos, electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, y además, se produce radiación electromagnética con longitud de onda diversa, entre ella la de los rayos X. Mediante el uso de sensores de electrones o de radiación es posible obtener información de la muestra. Con un sensor de electrones secundarios se obtienen micrografías de la morfología y con un sensor de energía dispersa de rayos X (EDX, por sus siglas en inglés) es posible medir la composición atómica. La técnica de EDX para cuantificar la composición es no destructiva y permite cuantificar la composición en forma puntual. Los microscopios empleados fueron el SEM Hitachi modelo S-5500 que tiene un detector de electrones secundarios y un detector de energía dispersa de rayos modelo X Broker XFlash 5010, y el SEM Hitachi modelo SU1510 que tiene un detector de electrones secundarios y un detector de energía dispersa de rayos modelo X INCA-x-act.

La caracterización mediante el detector de electrones secundarios se utilizó para analizar la morfológica de la película de Mo. También se empleó para analizar la morfología de la estructura vidrio/Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, sin selenizar y selenizada. Las micrografías con escala de 5

$\mu\text{m}$  o mayor se obtuvieron con el SEM SU1510 y las micrografías de mayor resolución se obtuvieron con el SEM S-5500.

En las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  se estimó la composición atómica mediante EDX. Para cuantificar la composición se utilizó el método que tiene el software de cada equipo, se aplicó un voltaje de aceleración de electrones a 25 kV, y se utilizó la emisión de energía de los niveles  $K_\alpha$  para el cobre, selenio y galio, y  $L_\alpha$  para el indio. La composición se cuantificó en una superficie de  $60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ . Las lecturas de la composición se utilizaron para analizar la composición de las películas antes y después de aplicar el proceso de selenización. También se utilizaron para analizar la composición a lo largo de la película y para comparar las lecturas en películas obtenidas con diferentes condiciones de ED. Para analizar los gradientes de la composición en la película se obtuvieron lecturas de composición en varios puntos sobre los ejes de un sistema coordenado. El sistema coordenado se definió en el centro de la película hasta la distancia  $\pm L$  en el eje  $x$  y hasta la distancia  $\pm H$  en el eje  $y$ . Para comparar la composición entre películas se tomó la lectura en el centro de éstas.

En las lecturas de la composición atómica de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , mediante la técnica EDX, se encontró también contenido de oxígeno y carbono, los cuales fueron suprimidos de los resultados. La presencia oxígeno se debe, principalmente, al mecanismo de incorporación de galio, ya que se cree que éste se incorpora como  $\text{GaO}_3$  en estado amorfo o pobremente cristalino (Ribeaucourt, et al., 2011; Lai et al., 2011). Con respecto al contenido de carbono, se considera que es producto de la contaminación que se produce durante el proceso de ED.

### 3.3.3 Espectroscopía de emisión atómica

La espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES, por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis químico para medir la composición atómica de una muestra, la cual utiliza la longitud y la intensidad de la radiación emitida por un plasma. La longitud de la onda de la línea espectral atómica indica la identidad del elemento, mientras que la intensidad o número de cuentas emitidas a esa longitud de onda es proporcional a la cantidad de átomos del elemento. Esta técnica es destructiva y arroja la composición promedio de toda la muestra. Esta técnica fue utilizada para medir la composición de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , la muestra se disolvió en ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y se puso en solución, el porcentaje de ácido fue de 5%. El equipo de ICP-AES fue calibrado con una solución estándar de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada con 5% de  $\text{HNO}_3$ , con 1 006, 1 009, 1 000 y 1 000  $\mu\text{g/ml}$  de átomos de Cu, In, Ga y Se, respectivamente. Las lecturas mediante ICP-AES se utilizaron para ajustar

la composición de la solución electrolítica para obtener películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  con relaciones de composición de  $\text{Ga/(In+Ga)} \approx 0,3$  y  $\text{Cu/(In+Ga)} \approx 0,9$ .

De acuerdo con la comparación entre las técnicas de EDX e ICP-AES para medir la composición, cuyos resultados se encuentran en el Anexo A, se considera a la técnica de EDX como la menos exacta, debido a que no se dispone de un estándar y se utiliza el método de cuantificación que tiene el software del detector de EDX. En este trabajo la mayoría de las lecturas de composición se obtuvieron mediante EDX, cuando las lecturas se obtuvieron por ICP-AES se especifica en los resultados. Ambas técnicas son aceptadas para cuantificar la composición en películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (Perkins et al., 2010).

### 3.3.4 Efecto Hall y resistividad

El efecto Hall consiste en aplicar un campo magnético en una muestra que tiene un flujo de portadores de carga. El campo magnético se aplica en forma perpendicular a la dirección del flujo de portadores; la fuerza inducida sobre los portadores genera una diferencia de potencial, en dirección perpendicular tanto a la dirección de portadores como a la dirección del campo magnético. La principal característica de la prueba es que se puede obtener la movilidad, la densidad y el tipo de portadores de la muestra. Esta prueba se aplicó a las películas de  $\text{ZnO:Al}$ . Un esquema representativo de la medición se muestra en la Figura 3.5 (a). Para las mediciones se utilizó el controlador Hall, Van Der Pauw modelo H-50. Con el mismo equipo es posible medir la resistividad eléctrica mediante la técnica de Van Der Pauw.

También se midió la resistividad en oscuridad e iluminación, en este caso, se aplicó un potencial a un par de electrodos y se midió la corriente eléctrica, esta técnica se aplicó a las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{CdS}$ . En la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  se colocó un contacto transparente de  $\text{ZnO:Al}$  en la superficie de la película y el otro contacto fue la película de  $\text{Mo}$ . En las películas de  $\text{ZnO}$  y  $\text{CdS}$  se utilizaron dos contactos de pintura de plata. Para aplicar el potencial se utilizó una fuente de voltaje Keithley 230 y para medir la corriente un multímetro Keithley 619. El potencial aplicado para las películas de  $\text{ZnO}$  y  $\text{CdS}$  fue de 10 V y para la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  fue de 0,005 V. Para la iluminación se utilizó una lámpara de tungsteno-halógeno con una radiación de  $1\ 000\ \text{W/m}^2$  en la superficie de la muestra. Con las lecturas del voltaje y de la corriente se calculó la resistencia eléctrica, y con la geometría de los contactos y de la película se calculó la resistividad. Los esquemas de las pruebas mencionadas se muestran en la Figura 3.5 (b) y (c). Para las películas de  $\text{ZnO}$  y  $\text{CdS}$  se verificó el tipo de conductividad mediante el método de punta caliente.

También se caracterizó la resistividad mediante el método de 4 puntas, cuyo esquema de medición se muestra en la Figura 3.5 (d). En este método se utilizó un par de puntas por las que circula corriente eléctrica y otro par para medir el voltaje. Esta técnica se utilizó para medir la resistividad de la película de Mo. Mediante el método de cuatro puntas se logró medir la resistencia de cuadro ( $R_{\square}$ ) y con el espesor de la película se determinó la resistividad. Para la medición del espesor se utilizó un perfilómetro Alpha-step 100. Las lecturas de la resistividad que se reportan, fueron verificadas con al menos otro de los métodos mencionados.

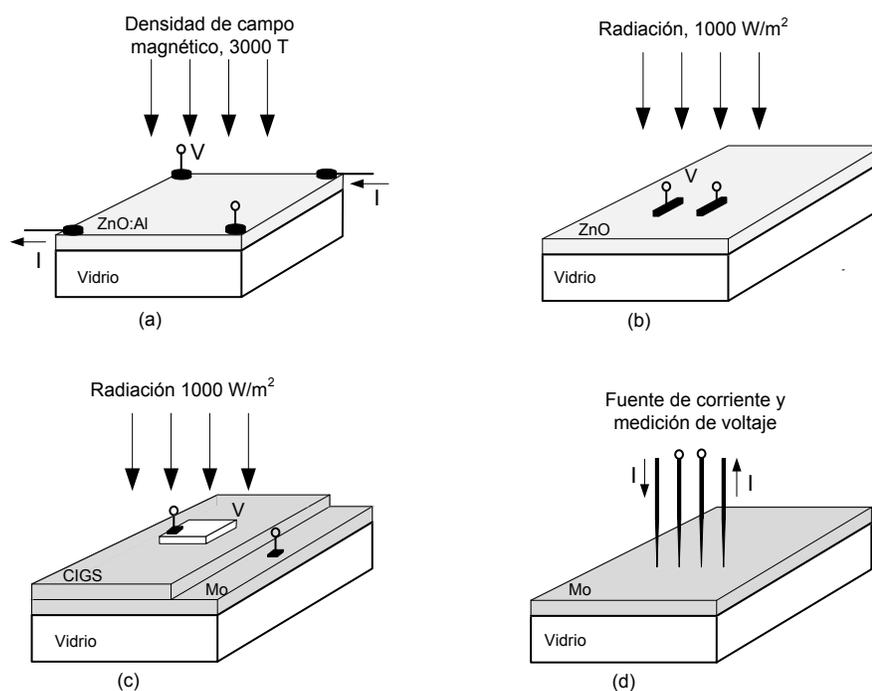


Figura 3.5 Esquemas de las conexiones utilizadas para las pruebas eléctricas (a) medición de la resistividad y efecto Hall, (b) y (c) resistividad en oscuridad e iluminación y (d) resistividad mediante el método de cuatro puntas.

### 3.3.5 Espectrofotómetro UV-VIS-IR

La medición de la transmitancia y la reflectancia se realizó con un espectrofotómetro Jasco V-670, en un intervalo de longitudes de onda entre los 250 y 2 500 nm. La transmitancia de las estructuras ZnO:Al/vidrio, ZnO/vidrio y CdS/vidrio se realizó con referencia a una pieza de vidrio con las mismas características que el vidrio que se utilizó como sustrato. Para medir la reflectancia se empleó como referencia un espejo de aluminio.

### 3.3.6 Simulador solar

En la caracterización eléctrica de la celda solar se utilizaron dos equipos. El primero fue un medidor de curvas J-V, el cual utiliza una fuente de voltaje Keithley 230 y un multímetro Keithley 619. Para la iluminación se utilizó una lámpara de tungsteno-halógeno. La distancia de la fuente de radiación a la celda solar se ajustó para que la irradiancia en la superficie de la celda solar fuera de  $1\ 000\ \text{W/m}^2$ . En este caso la distribución de la irradiancia de la lámpara difiere de la distribución solar de acuerdo con la función de distribución de Planck. El equipo tiene un sistema de adquisición de datos para obtener la curva J-V. En los contactos de la celda solar se aplicó un voltaje con polarización de valores negativos y positivos, y se midió la corriente eléctrica resultante. El segundo equipo fue un sistema integrado de pruebas fotovoltaicas. En este equipo la distribución de la irradiancia se apega a la distribución solar, con éste se realizaron mediciones a aire masa de 1,5 (AM 1,5). Este equipo se calibró con una celda solar de silicio monocristalino que ante la irradiancia de  $1\ 000\ \text{W/m}^2$  produce un  $V_{ca} = 596\ \text{mV}$  y una  $I_{cc} = 129\ \text{mA}$ . En este equipo se obtuvo la curva J-V desde el voltaje de circuito abierto hasta el voltaje cero. Con este equipo también se obtuvo el factor de forma de la celda solar y la curva de eficiencia cuántica.

### 3.4 Diagrama de la secuencia de los procesos para construir las celdas solares

En la Figura 3.6 se muestra el diagrama de la secuencia de los procesos para construir las celdas solares. El sustrato fue vidrio transparente con dimensiones de  $2\ \text{cm} \times 3,5\ \text{cm}$  y  $4\ \text{mm}$  de espesor. Éste fue limpiado con esponja y jabón neutro, posteriormente se aplicó agua desionizada y fue secado con flujo de aire caliente. Inmediatamente después de la limpieza, fue llevado a la cámara de pulverización donde se depositó la película de Mo. Sobre la película de Mo se realizó el crecimiento de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . El contacto eléctrico para el proceso de ED simultáneo se realizó en una superficie de  $2\ \text{cm} \times 0,5\ \text{cm}$ . De esta manera, las dimensiones de la estructura vidrio/Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> fueron de  $2\ \text{cm} \times 3\ \text{cm}$ . El proceso de selenización se implementó utilizando el equipo construido para este propósito. Al realizar el proceso de selenización a la temperatura de  $550\ ^\circ\text{C}$  se obtuvo la película de  $\text{MoSe}_2$  entre las películas de Mo y  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . Después de selenizar la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , se creció la película de CdS mediante depósito por baño químico.

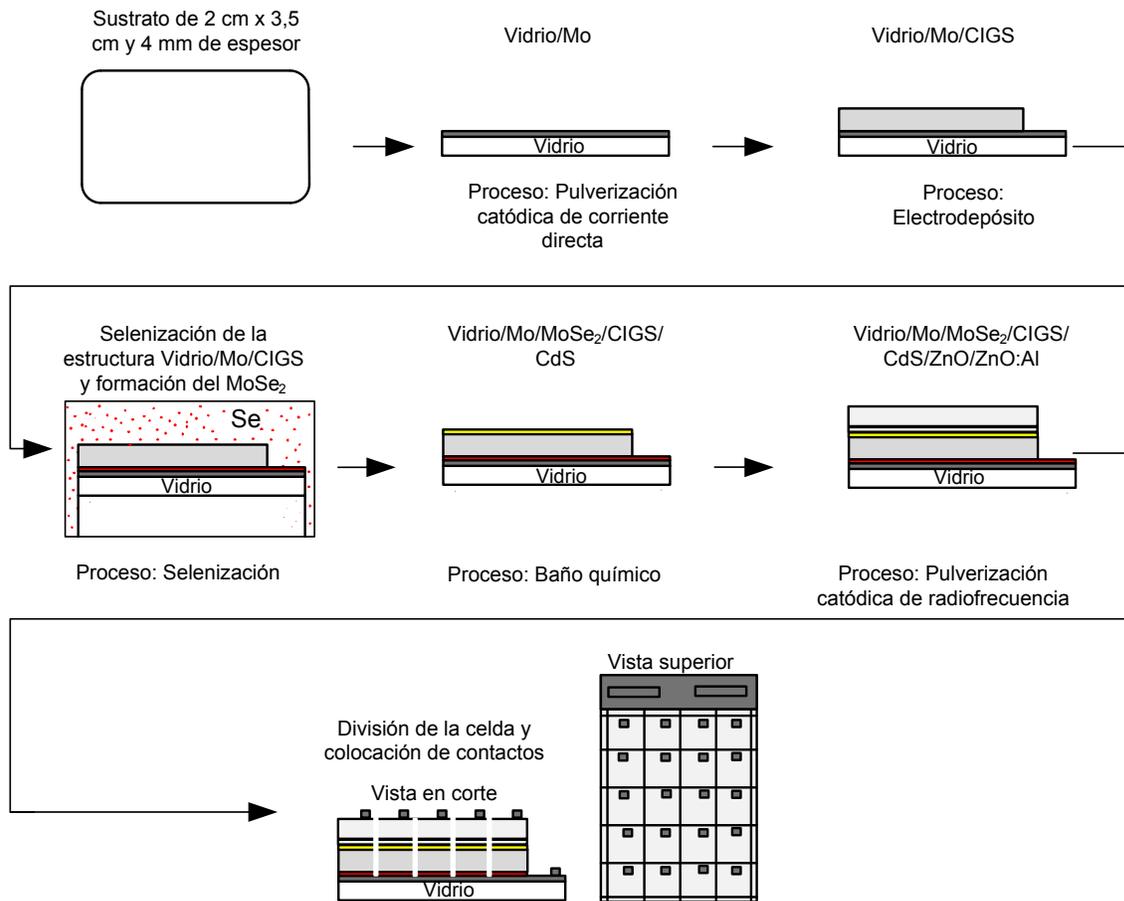


Figura 3.6 Secuencia de los procesos para construir las celdas solares con estructura vidrio/Mo/MoSe<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS/ZnO/ZnO:Al.

Para terminar la manufactura de la celda solar se depositaron las películas de ZnO y de ZnO:Al mediante el proceso de pulverización catódica de radiofrecuencia. Una vez conformada la celda solar en dimensiones de 2,0 cm x 3,0 cm se dividió la superficie para obtener 20 celdas con área de  $\approx 20 \text{ mm}^2$ . En el contacto superior se colocó un punto de pintura de plata para proteger la superficie durante la medición y para colocar un cable. En el contacto inferior se procedió a aplicar un proceso de tallado mecánico hasta remover la película de MoSe<sub>2</sub> y establecer un punto de conexión sobre la película de Mo.

# Capítulo 4. Obtención de los materiales, análisis y discusión de los resultados

## 4.1 Resumen

En este capítulo se analizan y discuten los resultados de la investigación para construir celdas solares con el absorbedor de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . La estructura de la celda solar consiste en un arreglo de películas delgadas de los siguientes materiales: Mo,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , CdS, ZnO y ZnO:Al crecidos en ese orden sobre un sustrato de vidrio. El proceso para construir la celda solar se inició con el depósito de la película de Mo, por pulverización catódica, sobre un sustrato de vidrio. Sobre la película de Mo se depositó la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  por ED simultáneo; esta película fue sometida a un proceso de selenización, donde se originó el crecimiento de la película de  $\text{MoSe}_2$ , obteniendo la estructura vidrio/Mo/ $\text{MoSe}_2$ / $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . Posteriormente, se creció la película de CdS empleando depósito por baño químico. La manufactura de la celda solar se terminó con el crecimiento de las películas de ZnO y ZnO:Al por pulverización catódica de radiofrecuencia. Para establecer la estrategia de crecimiento se realizaron depósitos de las películas variando los parámetros del proceso de crecimiento, excepto para la película de CdS.

Las películas de Mo, ZnO y ZnO:Al se depositaron variando la presión de depósito, la corriente de depósito para el caso de la película de Mo, y la potencia de depósito para las películas de ZnO y ZnO:Al. Los depósitos fueron realizados con dos distancias entre el cátodo y el sustrato. En las películas de Mo se analizó la resistividad, reflectancia, estructura, morfología, y adhesión al sustrato. En las películas de ZnO y ZnO:Al se analizó la resistividad, transmitancia y estructura.

Las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  se depositaron por ED simultáneo; el análisis de este proceso se inició utilizando una celda electrolítica con electrodos en posición vertical. Al

caracterizar la composición y morfología de las películas se identificó falta de homogeneidad en la composición y falta de uniformidad en la morfología. Para homogenizar la composición de las películas se diseñó una celda electrolítica, donde los electrodos se colocaron en posición horizontal. Con la celda electrolítica de electrodos horizontales se obtuvieron películas con composición más homogénea y morfología más uniforme con respecto a las que se obtuvieron con la celda electrolítica con electrodos en posición vertical. También se inició con una composición de la solución electrolítica, y después de una serie de experimentos y lecturas de la composición de las películas mediante ICP-AES, se obtuvo la composición de la solución electrolítica para depositar películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  casi estequiométricas, con las relaciones de composición utilizadas en las celdas solares de alta eficiencia. Para la celda electrolítica con electrodos en posición vertical, se realizó un análisis del flujo por convección natural que se genera en el ET durante el proceso de ED. También se caracterizó el efecto de la corriente de depósito en la incorporación de galio. Para la celda electrolítica con electrodos en posición horizontal, se caracterizó la composición de las películas en función: (i) del potencial aplicado al ET, (ii) de la temperatura en la solución, (iii) de la degradación iónica de la solución, (iv) de la distancia entre el ET y el ER, y (v) de la resistencia del ET. Con el análisis de la morfología de las películas, se estableció un mecanismo de evolución de la morfología que se produce durante el crecimiento de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  por ED simultáneo. También se estableció una estrategia para el proceso de ED; éste se realizó con la aplicación de perturbaciones mecánicas periódicas al ET. Con esta estrategia se obtuvieron películas con la composición que se ha reportado en las celdas solares de alta eficiencia, sin microfracturas y con una morfología más compacta con respecto a las que se obtienen mediante ED convencional.

El proceso de selenización de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  se realizó en dos etapas. En la primera etapa, se realizó un tratamiento térmico sin evaporación de selenio; en esta etapa, se analizó el efecto que tienen: la temperatura del tratamiento, la presión en la cámara, la rapidez del incremento de la temperatura, la rapidez del decremento de la temperatura y la duración del proceso de tratamiento en la composición y estructura de las películas. En la segunda etapa, el proceso se realizó evaporando selenio en polvo; en esta etapa se buscaron estrategias para mantener la composición de las películas, que éstas fueran más cristalinas y con un tamaño de grano mayor comparado con las películas sin selenizar.

Una vez que se establecieron los procesos de ED y selenización del semiconductor  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , se realizó el depósito del semiconductor CdS mediante baño químico. Para el CdS se utilizó uno de los métodos que se han desarrollado el IER, a base de citrato de sodio como agente complejante. Posteriormente, se crecieron las películas de ZnO y ZnO:Al. En la

caracterización eléctrica de las celdas solares se obtuvieron las curvas J-V y eficiencia cuántica. De acuerdo con el resultado obtenido en la caracterización de las celdas solares, se implementaron acciones enfocadas en mejorar la morfología de las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Al final de la investigación se compararon los resultados de celdas solares donde el absorbedor se elaboró por ED y selenización, y por evaporación.

## **4.2 Obtención de las películas de Mo, ZnO y ZnO:Al**

Las películas de Mo y ZnO:Al se usan como contactos y son una parte fundamental en la estructura de las celdas solares, éstas deben formar una unión óhmica con la película donde se produce el flujo de portadores. En los contactos se colecta la corriente fotogenerada en la celda solar. La película de ZnO es ampliamente utilizada como capa que elimina la generación de corto circuito entre las películas de Mo y ZnO:Al.

### **4.2.1 Crecimiento de las películas de Mo**

Para las celdas solares por ED es deseable que el sustrato sea de alta disponibilidad, bajo costo, y que haya sido parte de la estructura de las celdas solares de alta eficiencia. Uno de los sustratos empleados en las celdas solares de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> de alta eficiencia es el vidrio. Por tal motivo, los depósitos de Mo se realizaron sobre un sustrato de vidrio.

#### **4.2.1.1 Efecto de la presión de depósito**

El efecto de la presión de depósito en las características de las películas de Mo fue analizado al realizar películas con presiones de depósito en el rango de  $22 \times 10^{-3}$  a  $5,4 \times 10^{-3}$  mbar. La corriente entre el cátodo y el sustrato fue de 75 mA. El depósito se realizó con distancias entre el cátodo y el sustrato de 7,2 y 5,5 cm. El espesor de las películas fue de  $\approx 500$  nm. Al utilizar la distancia de 7,2 cm, el crecimiento de las películas fue de 15,6 y 9,6 nm/min para las presiones de  $22 \times 10^{-3}$  y  $5,4 \times 10^{-3}$  mbar, con una evolución de la razón de crecimiento considerada como lineal con respecto a la presión de depósito. Con la distancia de 5,5 cm las razones de crecimiento fueron de 14,28 y 12,32 nm/min, para los mismos valores de presiones. En la Figura 4.1 se muestra el efecto de la presión de depósito en la resistividad y en el tamaño del cristal para las dos distancias. El tamaño del cristal corresponde al plano (110). En ambas distancias, se identifica que la resistividad disminuye y el tamaño del cristal aumenta, al disminuir la presión de depósito. Se considera que al disminuir la presión de depósito los átomos de Mo desprendidos del blanco se mueven con mayor libertad en el trayecto hacia el sustrato, favoreciendo la cristalización de las películas.

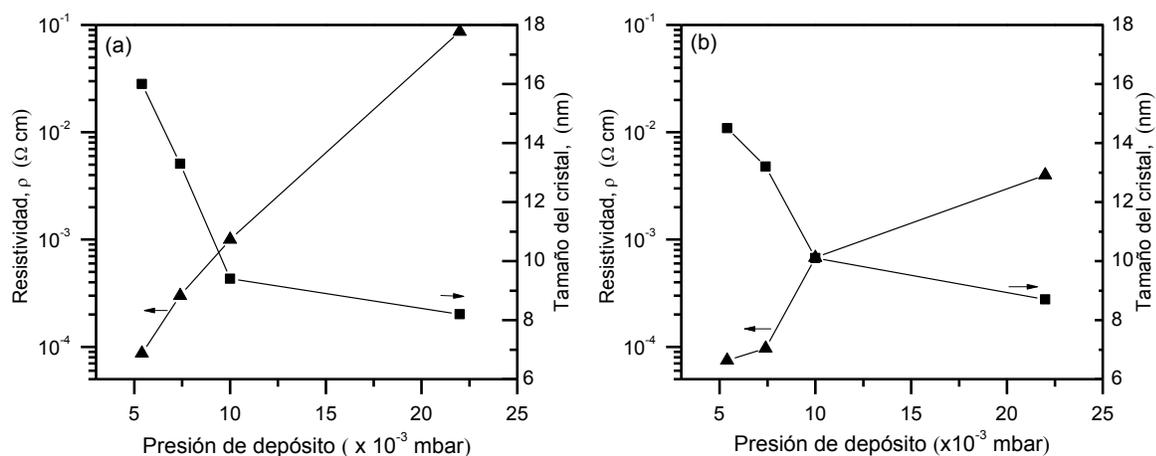


Figura 4.1 Efecto de la presión de depósito en la resistividad y en el tamaño del cristal de las películas de Mo, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 7,2 y (b) 5,5 cm.

En la Figura 4.2 se muestran las mediciones de la reflectancia especular de las películas. Se identifica que el porcentaje de la reflectancia aumenta al disminuir la presión de depósito, con un comportamiento similar para ambas distancias.

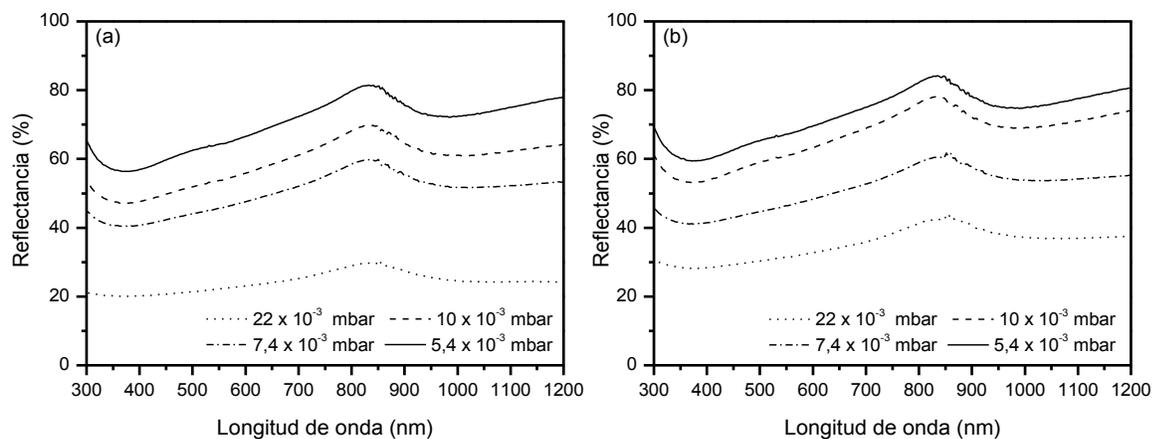


Figura 4.2. Efecto de la presión de depósito en la reflectancia de las películas de Mo, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 7,2 y (b) 5,5 cm.

El espectro de difracción de rayos X de las películas se muestra en la Figura 4.3. La estructura principal corresponde a Mo con  $a = b = c = 3,1472 \text{ \AA}$  de acuerdo con PDF#42-1120. También se identifica un pico de difracción en  $2\theta = 19,45^\circ$ , aunque sólo es un pico de difracción se ha relacionado con la estructura hexagonal del  $\text{MoO}_3$  de acuerdo con PDF#21-0569. En las películas preparadas con ambas distancias, al disminuir la presión de depósito, se identifica

que existe una tendencia a que el crecimiento de la película sea hacia el plano (200) y es más evidente al utilizar la distancia de 5,5 cm.

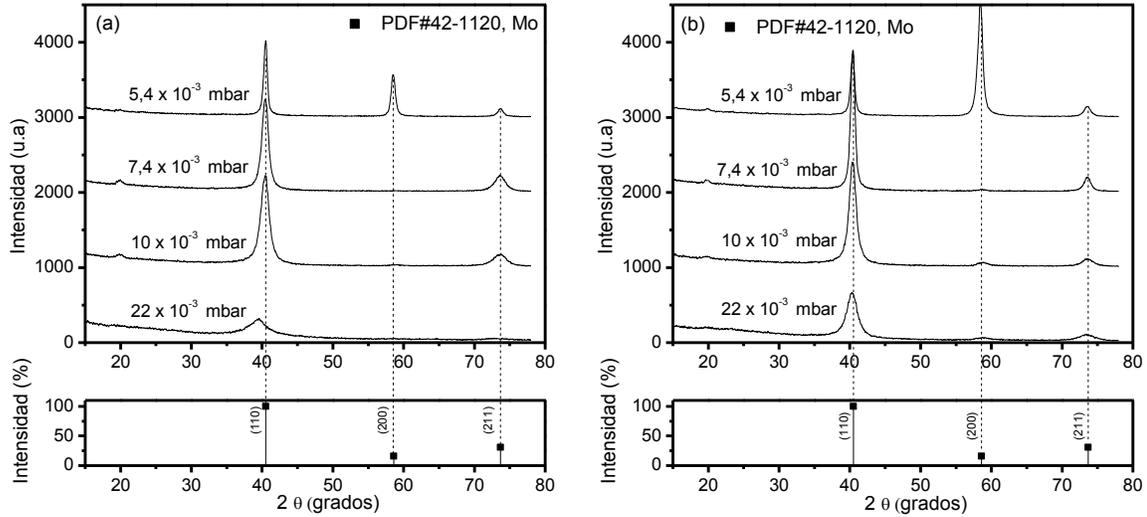


Figura 4.3 Espectro de difracción de rayos X de las películas de Mo, obtenidas en función de la presión de depósito con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 7,2 y (b) 5,5 cm. Se utilizó haz rasante a  $1,5^\circ$ .

En el rango de presiones utilizadas, y para las dos distancias entre el cátodo y el sustrato, se identifica que existe mayor efecto en las características de la película al cambiar la presión de depósito con respecto al cambio de la distancia. Los resultados indican que al disminuir la presión de depósito, aumenta el tamaño del cristal y la reflectancia de la película, y disminuye la resistividad. Otros estudios también han relacionado las características de la película de Mo con la presión de depósito. Por ejemplo, se ha encontrado que: (i) el porcentaje de reflectancia en la película de Mo se relaciona con la porosidad de la película (Yoon, et al., 2011), (ii) existe una relación entre el crecimiento de la película de MoSe<sub>2</sub> durante el proceso de selenización y la presión de depósito de la película de Mo; el espesor de la película de MoSe<sub>2</sub> fue mayor cuando la presión de depósito de la película de Mo fue mayor (Yoon et al., 2010), (iii) al aumentar la presión de depósito aumenta el contenido de oxígeno en la película de Mo, principalmente como MoO<sub>3</sub> (Al-thani et al. 2008), y (iv) se obtiene menor eficiencia en las celdas solares de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> preparadas por ED simultáneo cuando el contacto de Mo es más reflectivo (Jubault et al., 2011).

#### 4.2.1.2 Efecto de la corriente de depósito

En el sistema de pulverización de corriente directa, la potencia durante el proceso de depósito está determinada por el voltaje y la corriente entre el cátodo y el sustrato. En este sistema, el voltaje es fijo, con la posibilidad de variar la corriente de depósito en el rango de 0 a 150 mA. Con la finalidad de analizar la influencia de la corriente de depósito en las características de las películas se realizaron depósitos de Mo utilizando corrientes entre 55 y 85 mA. La presión de depósito se mantuvo en  $7,4 \times 10^{-3}$  mbar. Se emplearon distancias entre el cátodo y el sustrato de 7,2 y 5,5 cm. Cuando la distancia entre el cátodo y el sustrato fue de 7,2 cm, el crecimiento de las películas fue de 10,41 y 8,14 nm/min para las corrientes de 85 y 55 mA, respectivamente, con una evolución de la razón de crecimiento considerada como lineal con respecto a la corriente de depósito. Para la distancia de 5,5 cm el crecimiento de las películas fue de 15,6 y 8,3 nm/min, para los mismos valores de corriente. En la Figura 4.4 se muestran los resultados de las mediciones de la resistividad y del tamaño del cristal de las películas. Para el rango de corriente utilizado, se considera que existe poca variación de la resistividad. La variación de la resistividad fue más evidente cuando se utilizó la distancia entre el cátodo y el sustrato de 5,5 cm, posiblemente, debido a que a menor distancia existe mayor efecto de la temperatura del plasma sobre el sustrato. Se identifica que la resistividad disminuye y el tamaño del cristal aumenta, al aumentar la corriente de depósito.

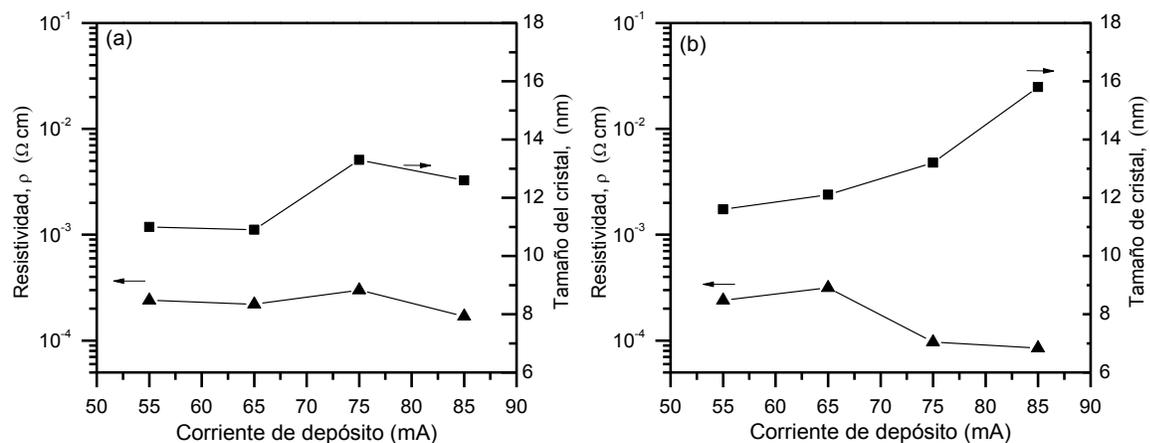


Figura 4.4 Efecto de la corriente de depósito en la resistividad y en el tamaño del cristal de las películas de Mo, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 7,2 y (b) 5,5 cm.

En la Figura 4.5 se muestran las mediciones de la reflectancia especular de las películas. Para la distancia de 7,2 cm se identifica una variación mínima en la reflectancia. Lo anterior, se relaciona con la mínima variación en la resistividad que se registró en las películas. Por el

contrario, a la distancia de 5,5 cm las películas presentan un cambio apreciable en la reflectancia. Se identifica un aparente aumento en la reflectancia al aumentar la corriente de depósito.

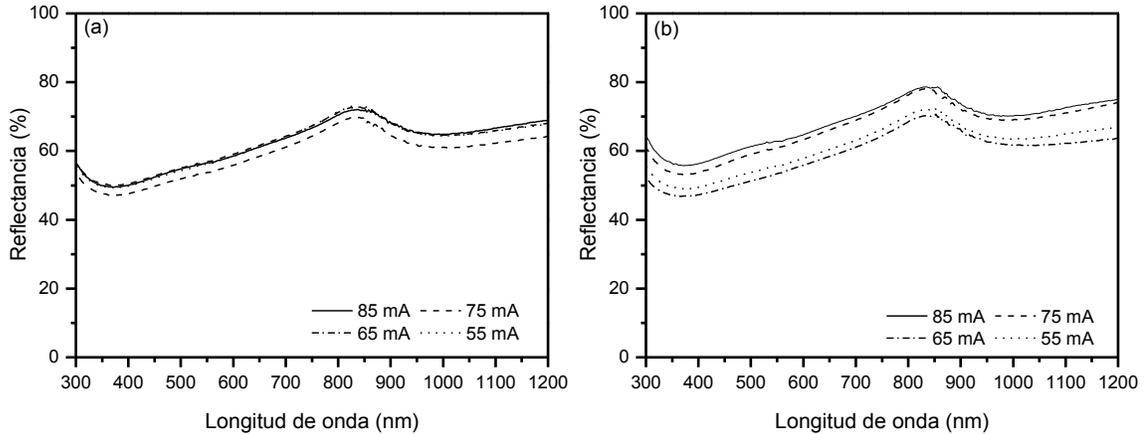


Figura 4.5 Efecto de la corriente de depósito en la reflectancia de las películas de Mo, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 7,2 y (b) 5,5 cm.

En la Figura 4.6 se muestra el espectro de difracción de rayos X de las películas de Mo obtenidas al variar la corriente de depósito. La estructura principal de las películas también corresponde a Mo con un pequeño pico de difracción en  $2\theta = 19,45^\circ$ , que se ha relacionado con  $\text{MoO}_3$ . En este caso, ante los valores de corriente utilizados, no se identifica un crecimiento de la película de Mo hacia el plano (200).

Al disminuir la distancia entre el cátodo y el sustrato aumenta el campo eléctrico, y con éste, la aceleración que adquiere el ion de argón que arriba al blanco con mayor energía, transmitiéndola al átomo que se desprende del blanco, además, el desvío de los átomos en la trayectoria al sustrato se considera menor. Por tal motivo, al disminuir la distancia, las películas tienen mayor razón de crecimiento, tamaño del cristal y reflectancia, así como menor resistividad.

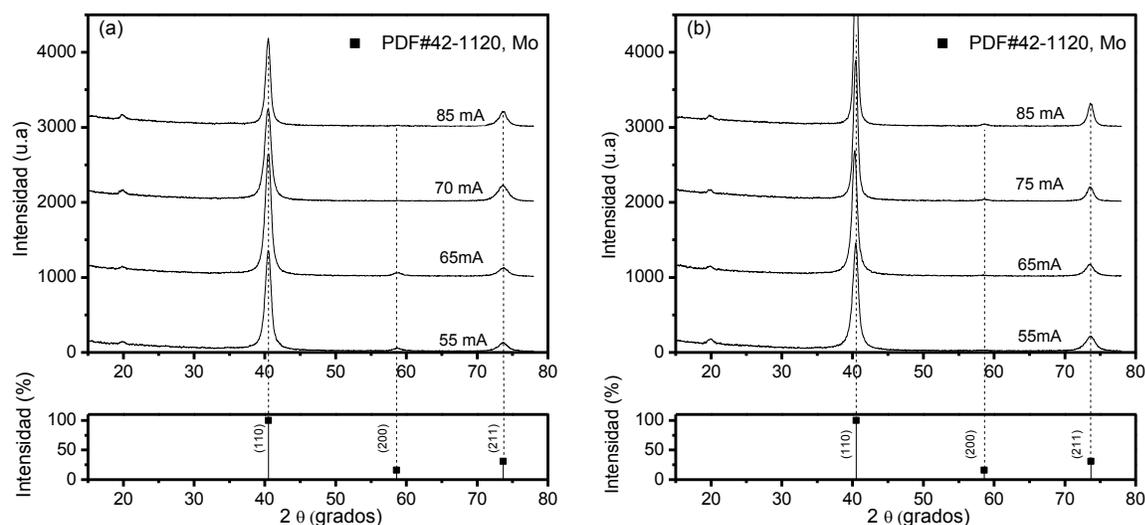


Figura 4.6 Espectro de difracción de rayos X de las películas de Mo, obtenidas en función de la corriente de depósito con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 7,2 y (b) 5,5 cm. Se utilizó haz rasante a  $1,5^\circ$ .

De los resultados anteriores, se puede establecer que la resistividad de las películas de Mo disminuye al aumentar la corriente de depósito, y al disminuir la presión de depósito y la distancia entre el cátodo y el sustrato. Al poner en práctica lo anterior, con la finalidad de obtener películas de Mo más conductoras, se usó la corriente de 100 mA, la distancia de 4,5 cm y la presión de  $4,0 \times 10^{-3}$  mbar. De esta manera, el crecimiento de la película fue de 42 nm/min y la resistividad de  $5 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ . La resistividad obtenida es comparable con los valores publicados en la literatura (Jubault et al., 2011; Assmann et al., 2005).

#### 4.2.1.3 Morfología

En la Figura 4.7 se muestran micrografías de la superficie de las películas de Mo en función de la presión de depósito; las micrografías corresponden a las películas cuyas características de resistividad, reflectancia y estructura se muestran en las Figuras 4.1 (a), 4.2 (a) y 4.3 (a), respectivamente. Al relacionar la morfología de las películas de Mo con las características anteriores, se puede establecer que, la morfología de la película mostrada en la Figura 4.7 (a), es más compacta, con estructura más cristalina y con granos de mayor tamaño con respecto a la película que se muestra en la Figura 4.7 (d). Por lo anterior, la resistividad fue menor y la reflectancia mayor.

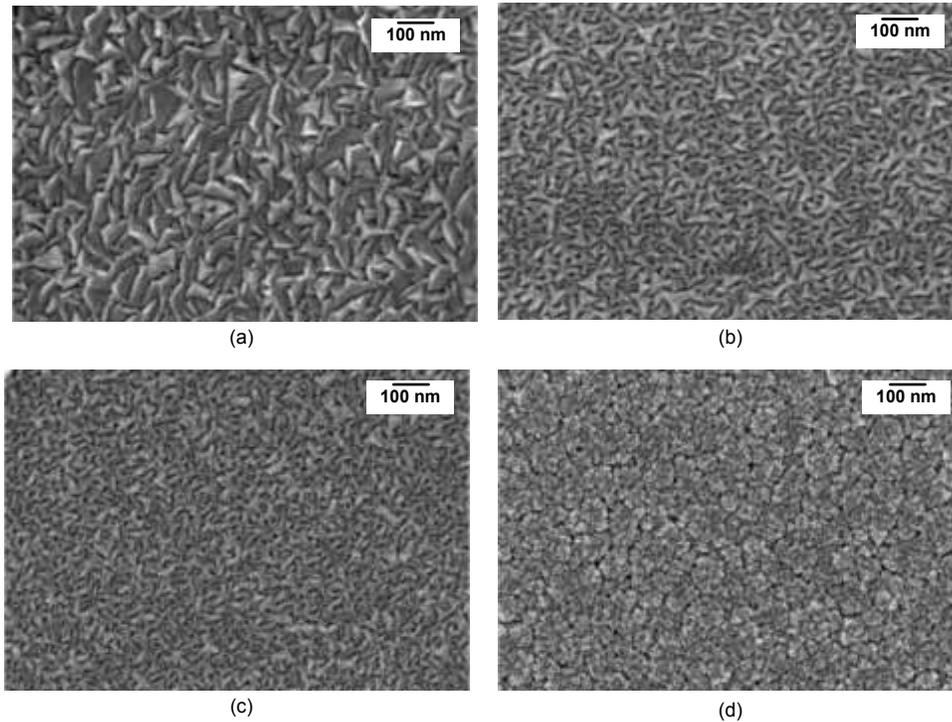


Figura 4.7 Micrografías de las películas de Mo, obtenidas con presiones de depósito de (a)  $5,4 \times 10^{-3}$ , (b)  $7,4 \times 10^{-3}$ , (c)  $10 \times 10^{-3}$  y (d)  $22 \times 10^{-3}$  mbar.

En la Figura 4.8 se muestran micrografías de la película de Mo, ésta fue obtenida con una corriente de depósito 100 mA, con la distancia entre el cátodo y el sustrato de 4,5 cm y la presión de depósito  $4,0 \times 10^{-3}$  mbar. Se identifica que la película es uniforme, que ha cristalizado formando granos columnares compactos y en forma perpendicular a la superficie del sustrato; estos granos se aproximan como circulares con 100 nm de diámetro.

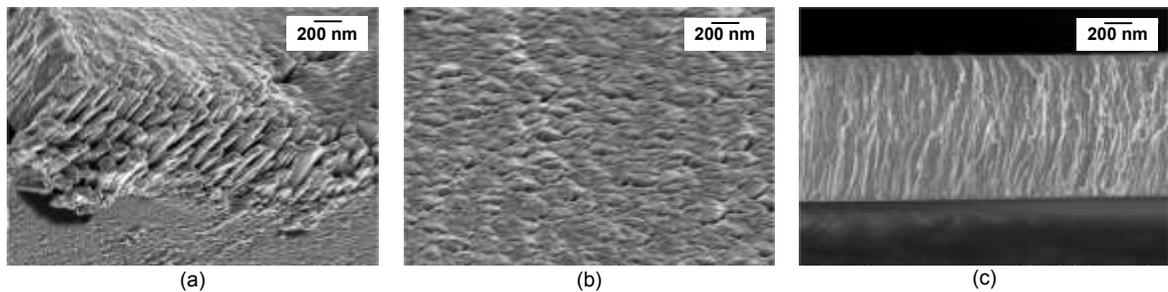


Figura 4.8 Micrografías de la película de Mo, (a) morfología de perfil al inicio del crecimiento, (b) morfología de la superficie y (c) morfología de perfil en corte.

#### 4.2.1.4 Adherencia

La adherencia de las películas de Mo al sustrato es otro factor que debe ser analizado. Las películas de Mo que se obtuvieron con la distancia entre el cátodo y el sustrato de 4 cm, presión de depósito de  $3 \times 10^{-3}$  mbar y corriente de depósito mayor a 80 mA, se autodestruyeron durante los primeros minutos después de ser sacadas de la cámara de vacío. Este fenómeno ha sido identificado y se ha relacionado con el esfuerzo residual en la película (Assmann et al., 2005). En la Figura 4.9 se muestra una fotografía que muestra el patrón de autodestrucción de las películas. La destrucción se inició en la parte central del depósito hacia la periferia, indicando que la película tuvo mayor esfuerzo residual en la parte central, quizá originado por una mayor temperatura durante el proceso de crecimiento. Otro factor que causa baja adhesión de las películas de Mo es la suciedad del sustrato.



Figura 4.9 Patrón de autodestrucción de las películas de Mo por esfuerzo residual.

Aunque la película de Mo no muestre evidencia visual sobre la adhesión, existen métodos para determinar el grado de adhesión, uno de ellos se implementa mediante una cinta adhesiva, que al adherirla sobre la película y al retirarla arroja información cualitativa sobre la adhesión. Se considera que, si al retirar la cinta queda la película adherida al sustrato pasa la prueba de adhesión (Scofield et al., 1995; Salomé et al., 2010; Jubault et al., 2011). Al poner en práctica el método anterior se identificó que, la adherencia de la película de Mo aumenta al disminuir la corriente de depósito, y al aumentar la presión de depósito y la distancia entre el cátodo y el sustrato. Para elaborar las celdas solares con absorbedor de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  obtenido por ED simultáneo sobre la película de Mo, es necesario que la película se mantenga adherida al sustrato durante los procesos de electrodeposición, selenización y baño químico; la mejor forma de evaluar la adhesión de las películas de Mo fue someterlas a dichos procesos.

Existe un método que se ha implementado para mejorar la adherencia de las películas de Mo y que sean de baja resistividad, éste se implementa con un depósito en dos etapas: en la primera etapa se crece una película bajo condiciones donde se fomenta la adherencia al sustrato, y en la segunda etapa se crece una película bajo condiciones donde se fomenta baja resistividad (Scofield et al., 1995; Yoon et al., 2011). Al implementar este método se obtuvieron películas de Mo adheridas al sustrato. Se observó que conforme la primera película es más resistiva y tiene más espesor existe mejor adherencia. Por lo anterior, las variables de depósito utilizadas en la primera etapa de la película se pueden elegir de acuerdo con la robustez deseada del contacto. En la Figura 4.10 se muestran dos gráficos que relacionan las variables para depositar películas de Mo en dos etapas. Las películas obtenidas con los parámetros de depósito indicados se implementaron con éxito cumpliendo con las expectativas de adherencia y con resistencia de  $5 \Omega/\square$  para un espesor de película de  $1\mu\text{m}$ . Las películas de Mo depositadas permanecieron adheridas al sustrato después de llevar a cabo los procesos de electrodeposición, selenización y baño químico. Con los parámetros de la Figura 4.10 (a) y bajo condiciones de selenización mencionadas en la sección 4.4 se convirtió toda la película de Mo en  $\text{MoSe}_2$ ; por tal motivo, se adaptaron los parámetros del crecimiento de la película a los mostrados en la Figura 4.10 (b). En estos parámetros, se utilizó una presión de depósito de  $5,4 \times 10^{-3}$  mbar para la película de baja resistividad. Con lo anterior, la película de Mo fue más compacta y de mayor tamaño de grano. Con los cambios en las características de la película de Mo, la película de  $\text{MoSe}_2$  obtenida durante el proceso de selenización tuvo un crecimiento de  $\approx 100$  nm.

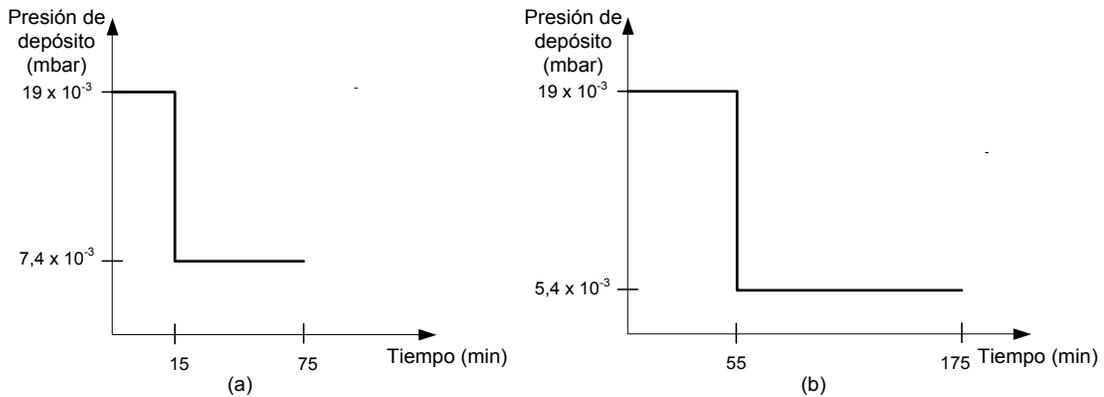


Figura 4.10 Relaciones de la presión de depósito con respecto a la duración del proceso para obtener películas de Mo en dos etapas, con corrientes de (a) 75 y (b) 35 mA.

En los resultados obtenidos sobre el crecimiento de las películas de Mo se identifica que la presión de depósito tiene un efecto considerable en la resistividad, reflectancia y estructura de las películas. En las celdas solares se desea que el contacto inferior sea conductivo y

reflectivo pero también con cierto grado de porosidad, de tal manera que exista difusión de sodio hacia el absorbedor que beneficia a la cristalización (Scofield et al., 1995). El impacto de las características del Mo, es tal que, en celdas solares de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> elaboradas por evaporación en alto vacío, se ha demostrado que al depositar sobre contactos de Mo obtenidos a 0,6 mTorr se logra una eficiencia de 13,13 %, mientras que al depositar sobre contactos obtenidos a 8 mTorr la eficiencia lograda es de 16,96 %; se cree que el principal factor que afecta en los resultados de la eficiencia es la microestructura de la película (Alleman et al., 2000).

#### **4.2.2 Crecimiento de las películas de ZnO**

Para el crecimiento de las películas de ZnO se utilizó el equipo de pulverización de corriente directa y el equipo de pulverización de radiofrecuencia. En el equipo de pulverización de corriente directa se obtuvo la película de ZnO al utilizar un blanco de Zn y una atmósfera reactiva, la cual se obtuvo al mezclar Ar y O<sub>2</sub> durante el proceso de pulverización. En el equipo de pulverización por radiofrecuencia se utilizó un blanco de ZnO con la atmósfera no reactiva al emplear Ar durante el proceso. Debido a que el equipo de radiofrecuencia tiene dos cátodos, tal como se muestra en el esquema de la Figura 3.1, se tiene la posibilidad de realizar los depósitos del ZnO y ZnO:Al en secuencia, por tal motivo, se analizó el efecto de los parámetros de depósito en el crecimiento de las películas de ZnO con el equipo de radiofrecuencia.

##### **4.2.2.1 Efecto de la presión de depósito**

Para analizar el efecto de la presión de depósito en las características de las películas de ZnO, se depositaron películas con presiones de depósito en el rango de 14 a 2 mTorr. La potencia de depósito se mantuvo en 220 W y las pruebas se realizaron para las distancias entre el cátodo y el sustrato de 15 y 10 cm. La duración del proceso fue contralada hasta obtener un espesor de  $\approx 80$  nm. Las películas crecidas con la distancia entre el cátodo y el sustrato de 15 cm y con presiones de 14 y 2 mTorr, tuvieron razones de crecimiento de 3,33 y 4,66 nm/min, respectivamente, con la evolución de la razón de crecimiento considerada como lineal con respecto a la presión de depósito. Al disminuir la distancia a 10 cm, las razones de crecimiento aumentaron a 3,75 nm/min y a 7,19 nm/min para los mismos valores de presión de depósito. En la Figura 4.11 (a) y (b) se muestra el efecto de la presión de depósito sobre la transmitancia de las películas para las distancias entre el cátodo y el sustrato de 15 y 10 cm, respectivamente. Cuando la distancia fue de 10 cm, la transmitancia promedio para longitudes de onda entre 500 y 800 nm fue mayor. Por ejemplo, para la presión de depósito de 6 mTorr y la distancia de 15

cm el porcentaje de la transmitancia fue de 84,62 %, y para la distancia de 10 cm fue de 88,25 %. Los resultados de la transmitancia obtenidos están en el rango de los publicados para este tipo de material (Ishizuka et al., 2005).

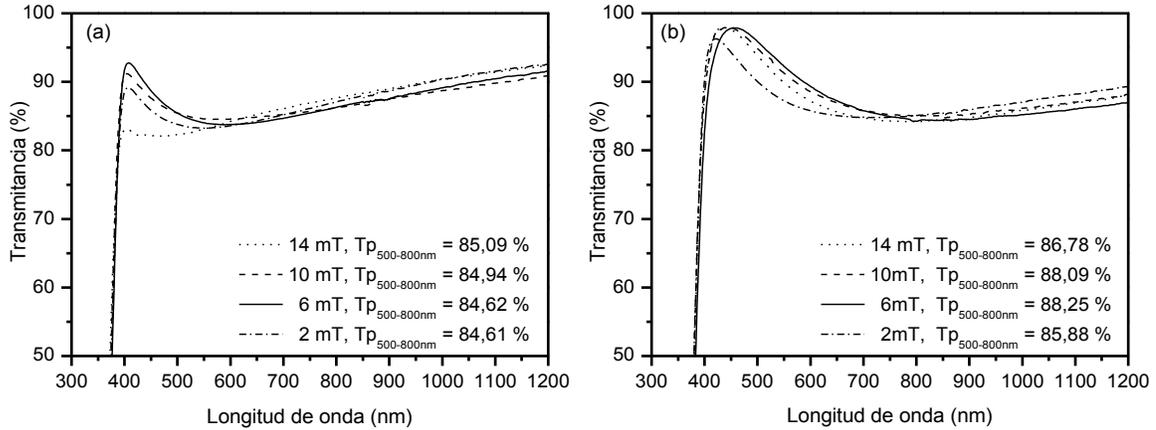


Figura 4.11 Efecto de la presión de depósito en la transmitancia de las películas de ZnO, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm.

En la Figura 4.12 se muestran las lecturas de la resistividad de las películas de ZnO cuya transmitancia se muestra en la Figura 4.11. Las lecturas mostradas en la Figura 4.12 (a) corresponden a la resistividad en oscuridad e iluminación de las películas obtenidas con la distancia de 15 cm. Se identifica que la resistividad en oscuridad es mayor a  $10^6 \Omega \text{ cm}$ . La película de ZnO fue fotosensible al iluminarla con una lámpara de tungsteno-halógeno con  $1000 \text{ W/m}^2$ , su resistividad disminuyó de 1 a 2 órdenes de magnitud para las películas depositadas a presiones de 2, 6 y 10 mTorr, y disminuyó en 3 órdenes de magnitud para la película que se depositó a 14 mTorr. Las lecturas mostradas en la Figura 4.12 (b) corresponden a las lecturas de resistividad en oscuridad e iluminación de las películas de ZnO obtenidas con la distancia de 10 cm. Se identifica un valor de resistividad en oscuridad del orden de  $10^8 \Omega \text{ cm}$ , cuando la presión de depósito fue de 2 mTorr, y ésta disminuye a valores de  $10^4 \Omega \text{ cm}$  para presiones de 10 y 6 m Torr, y el valor aumenta a  $10^5 \Omega \text{ cm}$  para la presión de 14 mTorr. Las películas depositadas a la distancia de 10 cm también fueron fotosensibles, su resistividad en iluminación disminuyó entre 1 y 2 órdenes de magnitud con respecto al valor de la resistividad en oscuridad.

La fotoconductividad del ZnO ha sido ampliamente estudiada; se cree que tanto el tipo de material como la fotoconductividad bajo iluminación son causadas por vacancias de oxígeno al originar éstas un nivel donador en la banda prohibida de energía (Lany y Zunger, 2005;

Markevich et al., 2007), también por la ubicación de Zn en sitios intersticiales de la estructura (Janotti y Van de Walle, 2009). La fotoconductividad en el ZnO ha originado aplicaciones de este material como fotointerruptor (Yuan et al., 2011).

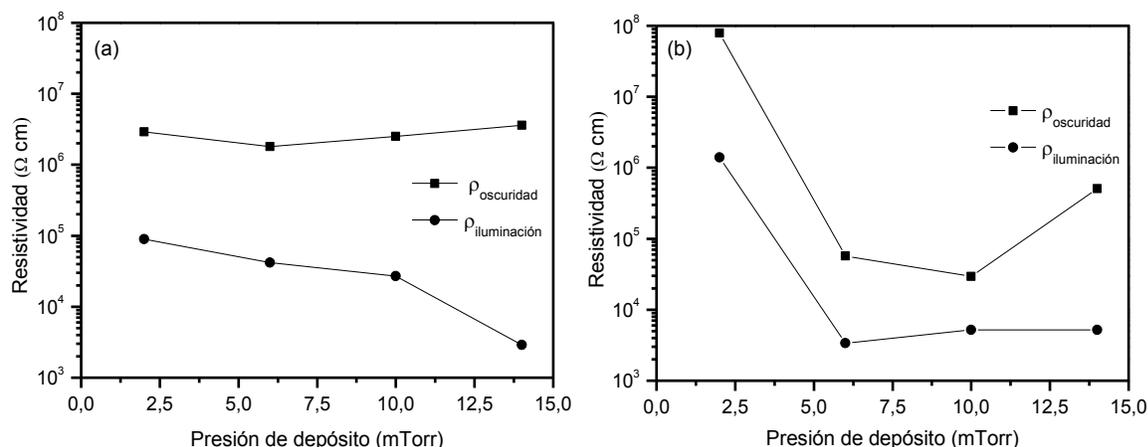


Figura 4.12 Efecto de la presión de depósito en la resistividad en oscuridad e iluminación de las películas de ZnO, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm.

En la Figura 4.13 se muestra el espectro de difracción de rayos X de las películas de ZnO, cuya transmitancia se muestra en la Figura 4.11. Los picos de difracción ubicados en  $34,4^\circ$  y  $62,8^\circ$  corresponden a los planos (002) y (103) de la estructura hexagonal de ZnO de acuerdo con PDF#36-1451, con  $a = b = 3,24982$  y  $c = 5,20661 \text{ \AA}$ . Con referencia al plano (002), el tamaño del cristal de las películas crecidas con la distancia de 15 cm fue de 14,1, 16,5, 17,1 y 15,8 nm para las presiones de 2, 6, 10 y 14 mTorr, respectivamente. Cuando la distancia fue de 10 cm el tamaño del cristal fue de 12,6, 14,7, 17,9 y 16,7 nm para las presiones de 2, 6, 10 y 14 mTorr, respectivamente.

La difracción preferencial en el plano (002), observado en todas las muestras de las películas de ZnO, indica un crecimiento través del eje  $c$ , perpendicular a la superficie del sustrato. El crecimiento preferencial en este eje es deseable para aplicaciones de celdas solares, y es comúnmente encontrado en el crecimiento de las películas de ZnO mediante el proceso de pulverización catódica (Camacho et al., 2011; Choi y Kim, 2008). El crecimiento preferencial obtenido mediante la técnica de pulverización en el plano (002) ha sido asociado con una menor energía superficial de obtención (Na y Park, 2010).

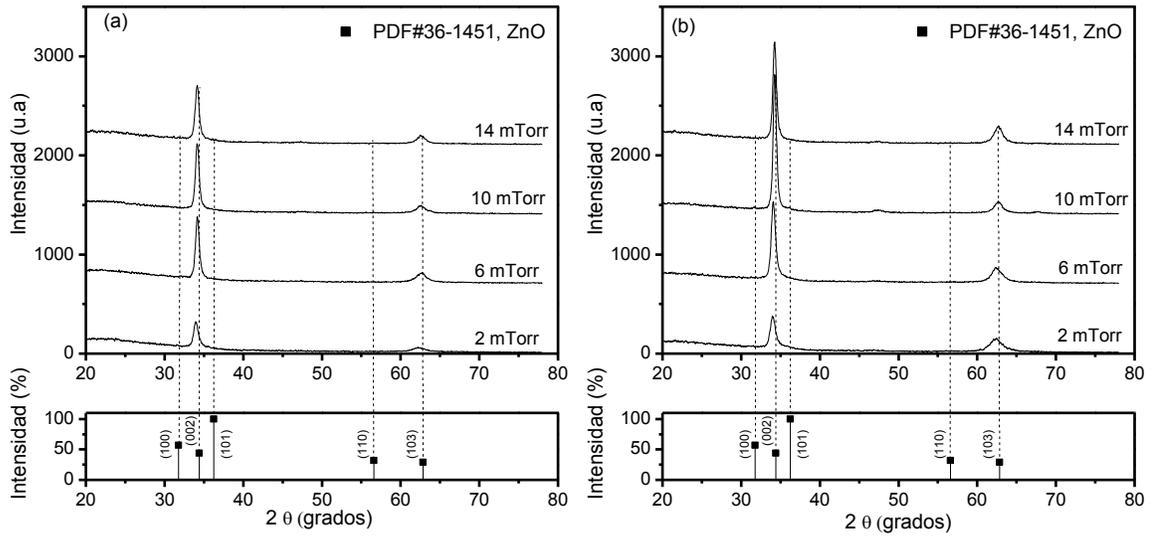


Figura 4.13 Espectro de difracción de rayos X de las películas de ZnO, obtenidas en función de la presión de depósito con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm. Se utilizó haz rasante a  $0,5^\circ$ .

#### 4.2.2.2 Efecto de la potencia de depósito

Otra variable analizada en el depósito de las películas de ZnO fue la potencia de depósito, se realizaron películas con potencias en el rango de 180 hasta 290 W. Las pruebas se efectuaron para las distancias entre el cátodo y el sustrato de 15 y 10 cm. La presión de depósito fue de 6 mTorr. La duración del proceso fue contralada hasta obtener un espesor de  $\approx 80$  nm. En la Figura 4.14 (a) y (b) se muestran las lecturas de la transmitancia para las películas de ZnO en función de la potencia y con las distancias de 15 y 10 cm, respectivamente. Las películas crecidas con la distancia de 15 cm y con las potencias de 180 y 290 W tuvieron razones de crecimiento de 4,33 y 7,08 nm/min, respectivamente. La razón de crecimiento se consideró lineal con respecto a la potencia de depósito. Al disminuir la distancia a 10 cm las razones de crecimiento fueron 5,33 y 10,41 nm/min, para los mismos valores de potencia. Con la distancia de 15 cm se identifica que la transmitancia promedio para las longitudes de onda en el rango de 500 y 800 nm tiene un valor de  $\approx 85$  %. Al disminuir la distancia a 10 cm, el promedio de la transmitancia aumentó para el mismo rango de longitudes onda, de esta manera, a 290 W la transmitancia fue de 90,43 %.

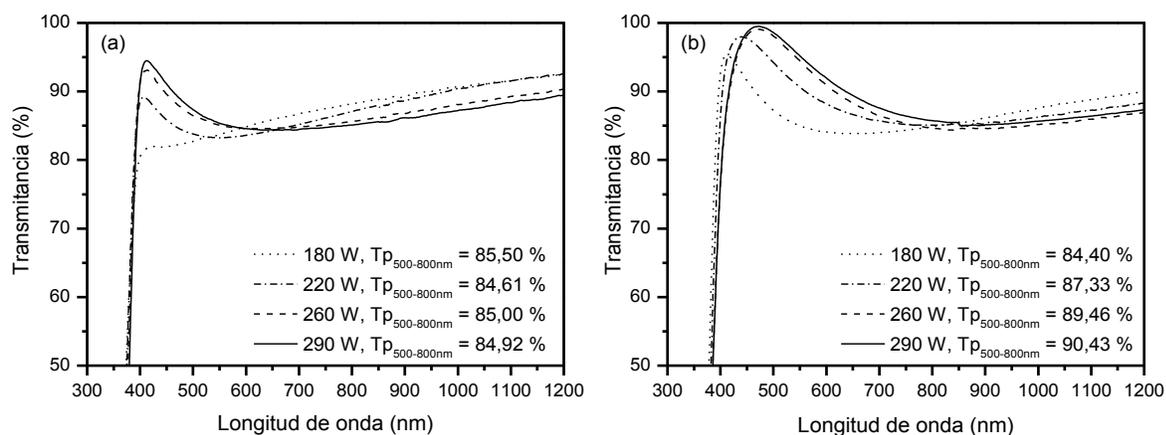


Figura 4.14 Efecto de la potencia de depósito en la transmitancia de las películas de ZnO, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm.

En la Figura 4.15 se muestra la resistividad de las películas de ZnO cuya transmitancia se muestra en la Figura 4.14. Se identifica que para ambas distancias la resistividad en oscuridad es mayor a  $10^6 \Omega \text{ cm}$  y alcanza valores de hasta  $10^8 \Omega \text{ cm}$ . En iluminación, los valores de resistividad se encuentran entre  $10^4$  y  $10^6 \Omega \text{ cm}$ .

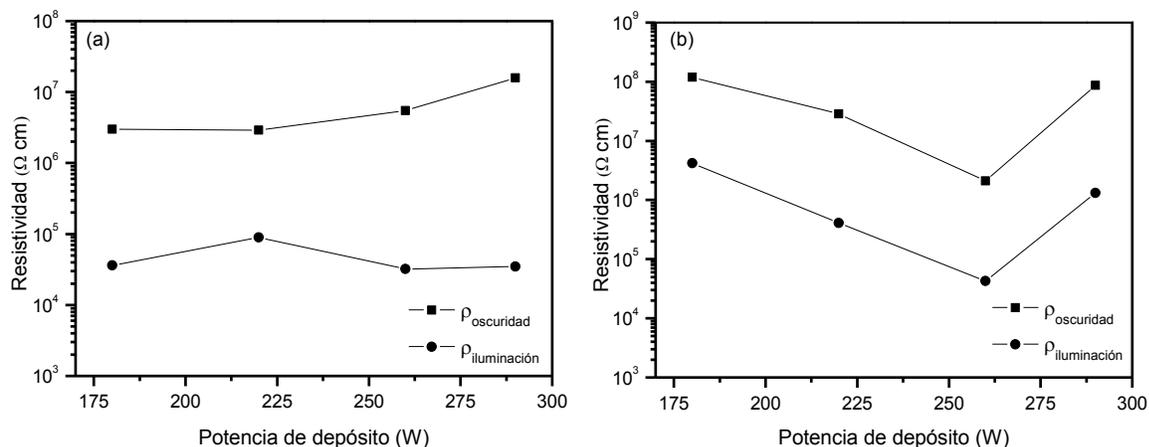


Figura 4.15 Efecto de la potencia de depósito en la resistividad en oscuridad e iluminación de las películas de ZnO, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm.

Los espectros de difracción de rayos X de las películas de ZnO se muestran en la Figura 4.16. Las películas corresponden a la estructura hexagonal del ZnO de acuerdo con PDF#36-1451. Con referencia al plano (002), las películas crecidas a la distancia de 15 cm tuvieron un tamaño del cristal de 14,1, 14,1, 13,6 y 13,0 nm para las potencias de 180, 220, 260 y 290 W;

respectivamente. Para la distancia de 10 cm, el tamaño del cristal fue de 13,3, 12,6, 13,0 y 14,8 nm, para los mismos valores de potencia. Con la distancia de 10 cm se identifica mayor crecimiento en el plano (103), lo cual indica que disminuye la dirección preferencial de crecimiento en el eje c, perpendicular al plano del sustrato.

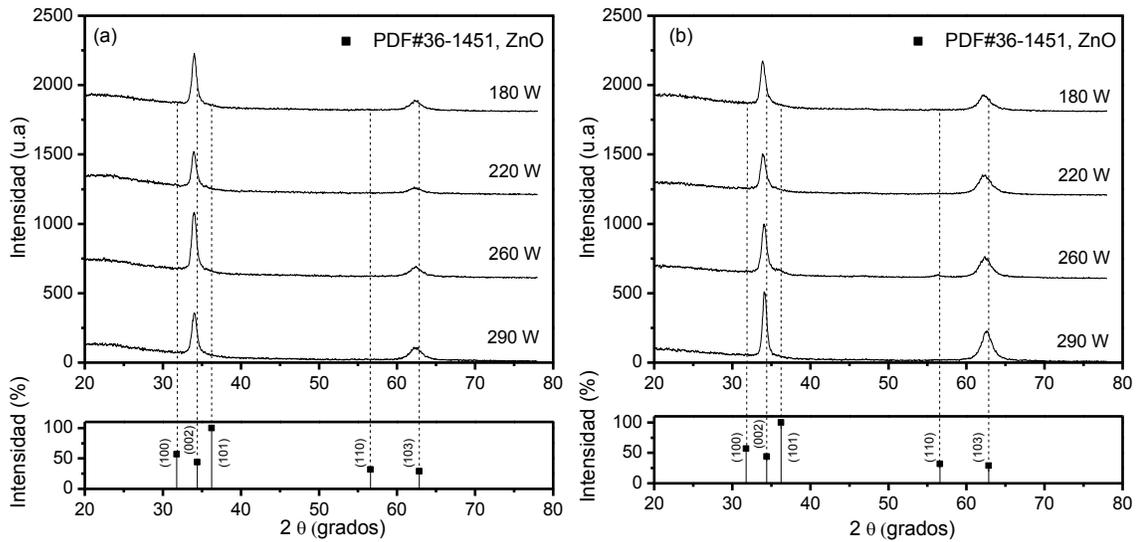


Figura 4.16 Espectro de difracción de rayos X de las películas de ZnO, obtenidas en función de la potencia de depósito con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm. Se utilizó haz rasante a  $0,5^\circ$ .

#### 4.2.3 Crecimiento de las películas de ZnO:Al

En la película de ZnO:Al los iones de  $Al^{2+}$  reemplazan a los de  $Zn^{2+}$  formando un nivel poco profundo en la banda prohibida de energía del ZnO, mediante el cual, se puede excitar un electrón a la banda de conducción a temperatura ambiente (Zhan et al., 2010). Es deseable que las películas de ZnO:Al tengan movilidad, densidad de portadores y transmitancia alta. Las características de la película ZnO:Al que se han utilizado en las celdas solares de  $Cu(In,Ga)Se_2$  con 20% de eficiencia, son: densidad de portadores de  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , movilidad de  $13 \text{ cm}^2/\text{V s}$ , y la resistencia de la bicapa ZnO/ZnO:Al de  $69 \Omega/\square$  (Repins et al., 2009).

##### 4.2.3.1 Efecto de la presión de depósito

El efecto de la presión de depósito en las características de las películas de ZnO:Al fue analizado en el mismo rango de presiones y distancias usado en las películas de ZnO. Las películas obtenidas tuvieron un espesor de  $\approx 200 \text{ nm}$ . Para analizar el efecto de la presión de

depósito la potencia fue de 200 W. Las películas crecidas con la distancia de 15 cm, y presiones de 14 mTorr y 2 mTorr tuvieron razones de crecimiento de 6,52 y 8,60 nm/min, respectivamente, con un crecimiento considerado como lineal con respecto a la presión de depósito. Al disminuir la distancia a 10 cm, las razones de crecimiento aumentaron a 7,44 y 9,20 nm/min, respectivamente. En la Figura 4.17 (a) y (b) se muestra la transmitancia de la película de ZnO:Al en función de la presión de depósito y con distancias de 15 y 10 cm, respectivamente. Los resultados muestran que la transmitancia tiene un porcentaje mayor a 95 % en el rango de 500 a 800 nm para presiones de 14 y 10 mTorr para las dos distancias, y disminuye para presiones de 6 y 2 mTorr. Los valores de la transmitancia obtenidos son comparables a los publicados para este semiconductor (Zhang et al., 2011).

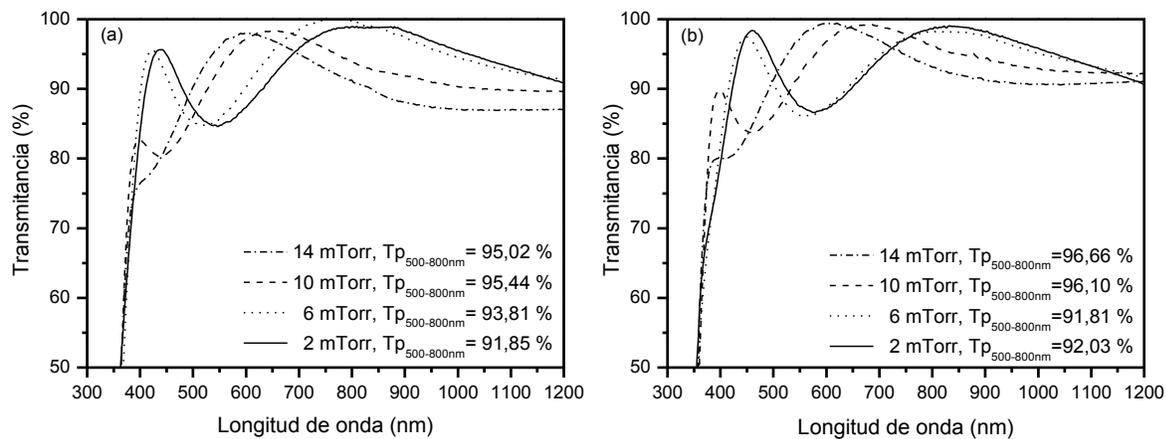


Figura 4.17 Efecto de la presión de depósito en la transmitancia de las películas de ZnO:Al, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm.

Los valores de la resistividad ( $\rho$ ), movilidad ( $\mu_n$ ) y densidad de portadores de carga ( $n_n$ ) de las películas ZnO:Al se muestran en la Figura 4.18. Los resultados de la Figura 4.18 (a) corresponden a las películas de ZnO:Al crecidas con la distancia de 15 cm. Se identifica que la resistividad disminuye y la movilidad aumenta al disminuir la presión de depósito; en cambio, la densidad de portadores muestra un valor máximo cuando la presión de depósito fue de 6 mTorr. Los resultados de la Figura 4.18 (b) corresponden a las películas crecidas con la distancia de 10 cm; la tendencia de los resultados es la misma que la obtenida para la distancia de 15 cm. Se considera que el efecto del reemplazo de Zn por Al influye en los cambios de resistividad, movilidad y densidad de portadores.

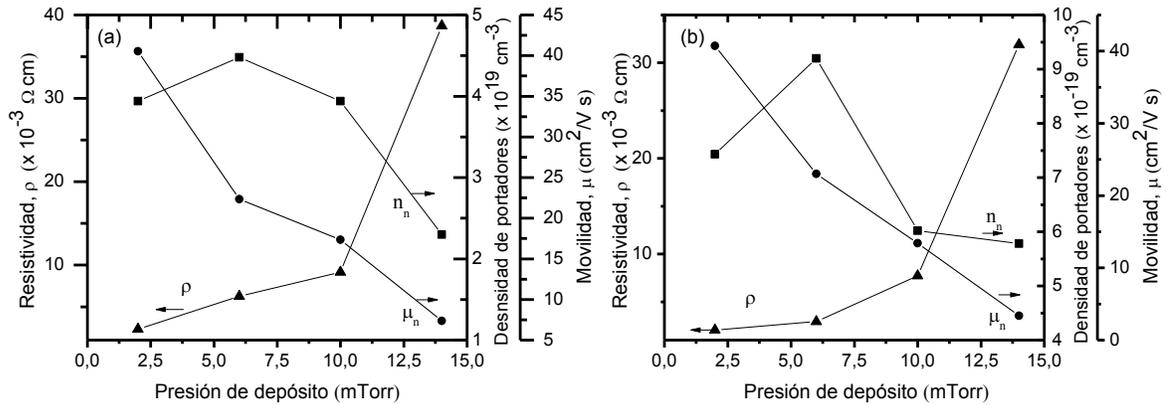


Figura 4.18 Efecto de la presión de depósito en la resistividad, movilidad y densidad de portadores de las películas de ZnO:Al, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm.

En la Figura 4.19 (a) y (b) se muestran los espectros de difracción de rayos X de las películas de ZnO:Al depositadas con las distancias de 15 y 10 cm, respectivamente. Los picos de difracción ubicados en  $34,4^\circ$  y  $62,8^\circ$  corresponden a los planos (002) y (103) de la estructura hexagonal del ZnO con respecto al PDF#36-1451 con  $a = b = 3,24982$  y  $c = 5,20661 \text{ \AA}$ . La intensidad del pico de difracción del plano (002) sugiere un crecimiento preferencial en el eje c perpendicular al sustrato. Las películas de ZnO:Al crecidas por pulverización catódica presentan estos dos pico de difracción principales. Para las películas de ZnO:Al también se asocia la dirección preferencial de crecimiento con menor energía superficial de obtención. Con referencia al plano (002), el tamaño del cristal para las películas crecidas con la distancia de 15 cm fue de 10,0, 18,3, 18,3 y 15,0 nm, para las presiones de 14, 10, 6, 2 mTorr; respectivamente. Cuando la distancia fue de 10 cm el tamaño del cristal fue de 18,3, 17,7, 10,0 y 15,2 nm para los mismos valores de presión. En ambas distancias existe un cambio notable en el crecimiento preferencial al utilizar la presión de 2 mTorr, este cambio coincide con el menor valor de resistividad.

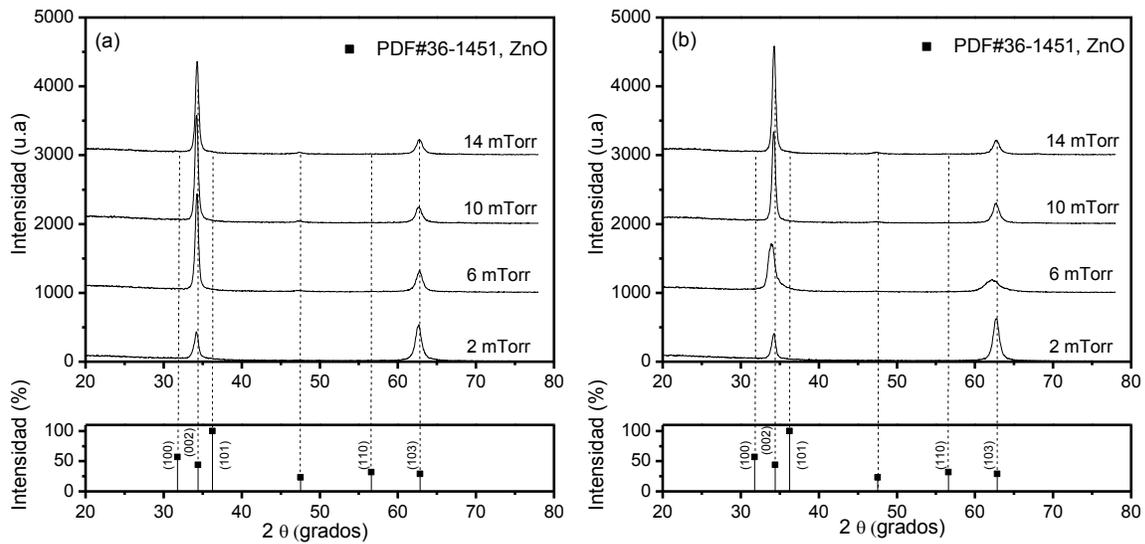


Figura 4.19 Espectro de difracción de rayos X de las películas de ZnO:Al, obtenidas en función de la presión de depósito con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm. Se utilizó haz rasante a  $0,5^\circ$ .

#### 4.2.3.2 Efecto de la potencia de depósito

Con la finalidad de analizar el efecto de la potencia de depósito en las características de las películas de ZnO:Al se realizaron películas con potencias de 160, 200, 240 y 280 W; las distancias entre el cátodo y el sustrato fueron de 15 y 10 cm, y la presión de depósito de 6 mTorr. El espesor de las películas fue de  $\approx 200$  nm. Las películas crecidas con la distancia de 15 cm y con las potencias de 160 y 280 W, tuvieron razones de crecimiento de 6,70 y 12,75 nm/min, respectivamente, con la razón de crecimiento considerada como lineal con respecto a la potencia de depósito. Al disminuir la distancia del cátodo al sustrato a 10 cm las razones de crecimiento aumentaron a 7,14 y 14,71 nm/min, para los mismos valores de potencia. En la Figura 4.20 se muestra la medición del porcentaje de la transmitancia, para longitudes de onda en el rango de 500 hasta 800 nm. Los valores más altos se encuentran para la distancia de 10 cm, alcanzando una transmitancia superior a 95 % para todos los valores de potencia.

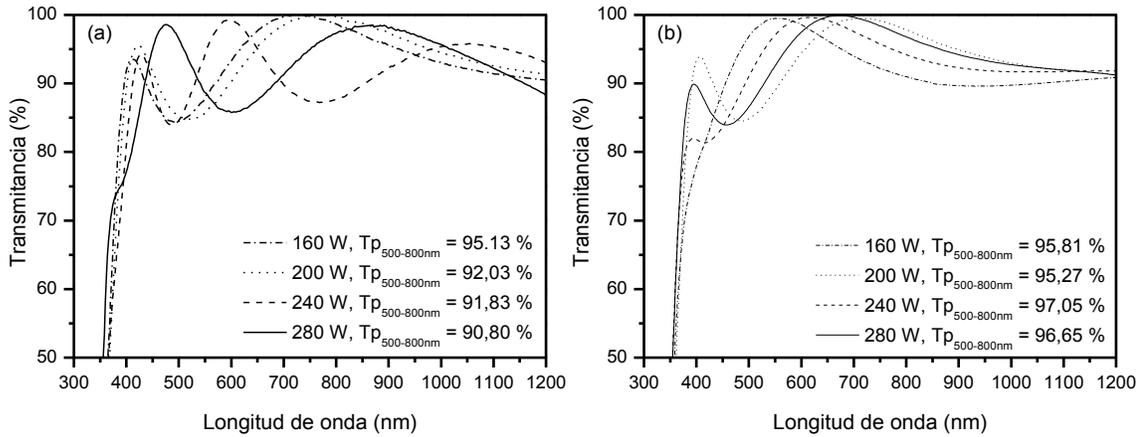


Figura 4.20 Efecto de la potencia de depósito en la transmitancia de las películas de ZnO:Al, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm.

En la Figura 4.21 (a) y (b) se muestran los valores de la resistividad ( $\rho$ ), movilidad ( $\mu_n$ ) y densidad de portadores de carga ( $n_n$ ) de las películas de ZnO:Al obtenidas con distancias de 15 y 10 cm, respectivamente. Para las dos distancias se identifica que la resistividad disminuyó y la movilidad aumentó cuando aumentó la potencia de depósito. Se cree que lo anterior se debe a efectos del reemplazo de Zn por Al.

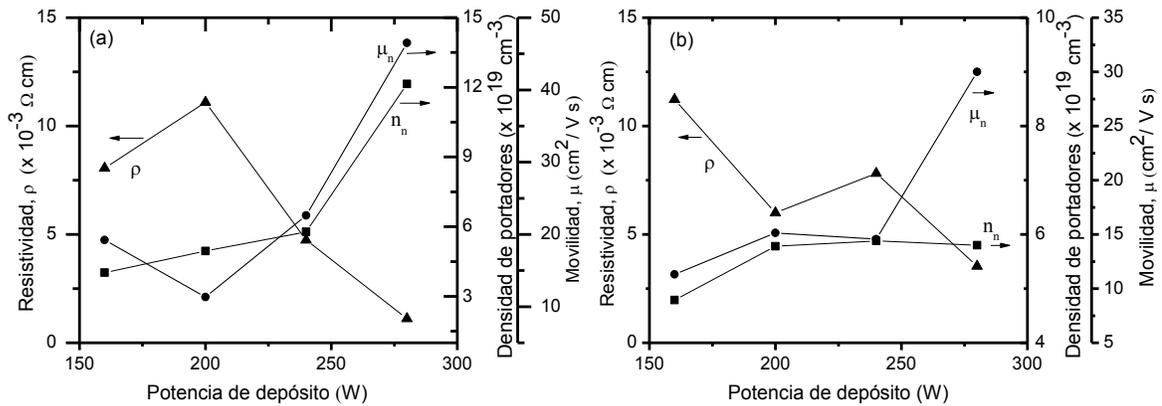


Figura 4.21 Efecto de la potencia de depósito en la resistividad, movilidad y densidad de portadores de las películas de ZnO:Al, obtenidas con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm.

Los espectros de difracción de las películas de ZnO:Al crecidas con diferente potencia de depósito se muestran en la Figura 4.22; se identifica que los picos de difracción también corresponden a la estructura del ZnO de acuerdo con PDF#36-1451. Con referencia al plano (002), el tamaño del cristal para las películas crecidas con la distancia de 15 cm fue de 17,6,

18,3, 17,4 y 16,0 nm, para las potencias de depósito de 160, 200, 240 y 280 W; respectivamente. Para la distancia de 10 cm el tamaño del cristal fue de 19,8, 20,0, 18,8 y 18,1 nm, para los mismos valores de potencias. Las características obtenidas de las propiedades ópticas y eléctricas para las películas de ZnO:Al son acordes a las requeridas para aplicarlas a celdas solares, ya que se requiere que sean altamente transparentes en el espectro visible y con baja resistividad (Ellmer, 2000; Repins et al., 2009).

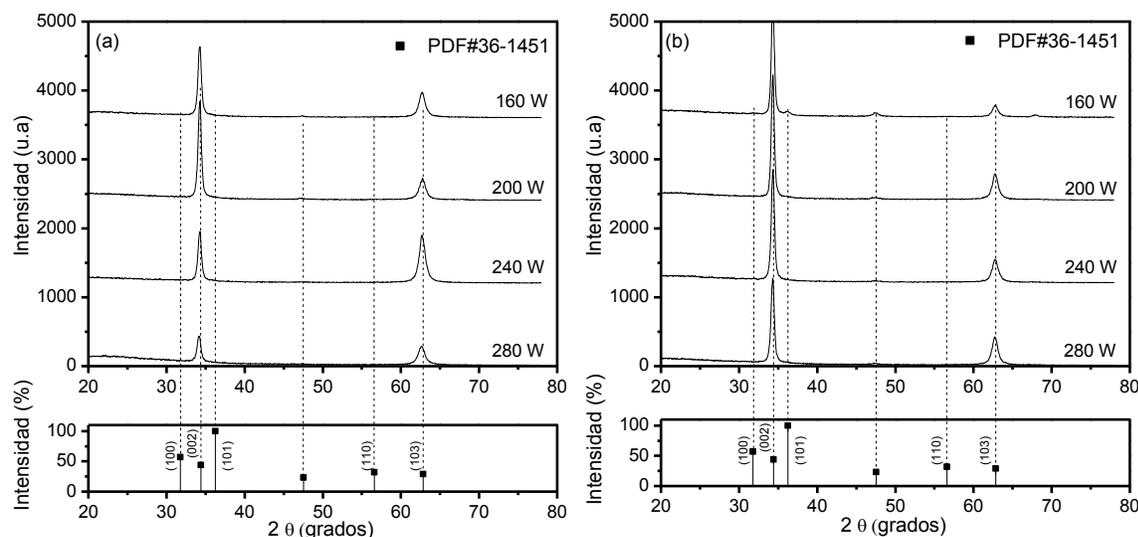


Figura 4.22 Espectro de difracción de rayos X de las películas de ZnO:Al, obtenidas en función de la potencia de depósito con las distancias entre el cátodo y el sustrato de (a) 15 y (b) 10 cm. Se utilizó haz rasante a  $0,5^\circ$ .

### 4.3 Electrodeposición de las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

Las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> fueron obtenidas por ED simultáneo. En esta parte de la investigación se utilizó el conocimiento que se ha generado durante las colaboraciones, entre el IER y el NREL, principalmente, en lo relacionado con la composición de la solución del baño electrolítico y la construcción inicial de la celda electrolítica (Fernández et al., 1998; Bhattacharya y Fernández, 2003; Fernández y Bhattacharya, 2005). Conforme se analizaron los resultados se modificó la composición de la solución y se rediseñó la celda electrolítica.

#### 4.3.1 Caracterización de la composición y morfología de las películas obtenidas con la celda electrolítica de electrodos en posición vertical

En la Figura 4.23 (a) y (b) se muestra el esquema de la celda electrolítica empleada en los experimentos preliminares de esta investigación. Los electrodos fueron colocados de manera

vertical con el EA situado enfrente del ET y el ER situado a un lado del ET. En esta configuración, la distancia entre el ET y el EA fue de 5 cm, y fue constante a lo largo de la superficie de los electrodos. La distancia promedio entre el ET y el ER fue de 3,0 cm. El área del EA fue igual, y la del ER fue la mitad con respecto al área del ET. Durante el proceso de ED se analizó la evolución de la densidad de corriente en cada experimento, con la finalidad de analizar la cinética de obtención de la película, la máxima densidad de corriente fue de 1,66 mA/cm<sup>2</sup> con valores típicos entre 1,4 y 1,5 mA/cm<sup>2</sup>. Las dimensiones de la película depositada fueron de  $2L = 2H = 2$  cm.

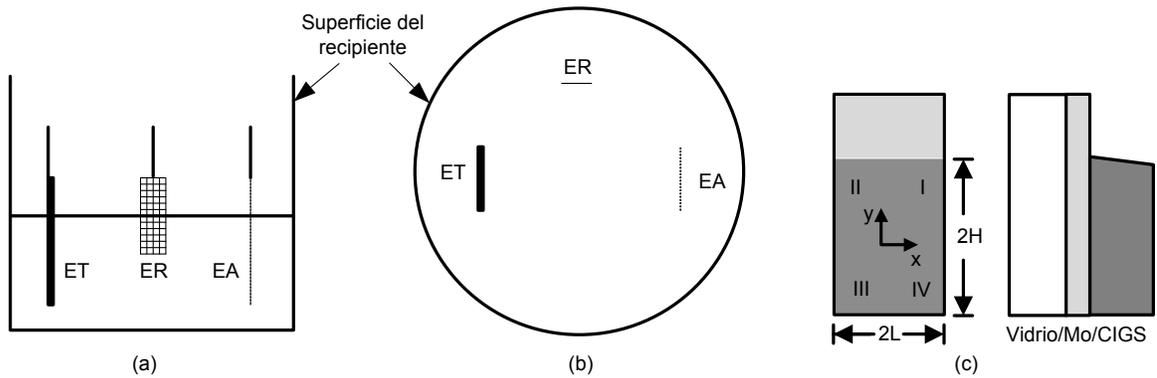


Figura 4.23 Esquema de la colocación de los electrodos en la celda electrolítica convencional, (a) vista lateral, (b) vista superior y (c) zonas de caracterización de la película de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>.

En las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> que se obtuvieron se analizó su apariencia física y se observó que el color de la película tenía variaciones, ésta presentaba zonas de color gris claro en la zona obtenida cerca de la superficie de la solución y el color evolucionaba a gris oscuro en la película que se obtuvo a mayor profundidad. Para investigar el origen de la falta de uniformidad se caracterizó la composición atómica y se analizó la morfología de las películas en cuatro zonas definidas por los cuadrantes de la Figura 4.23 (c). La Tabla 3.1 muestra los resultados de la medición de la composición atómica y las relaciones la composición de Ga/(In+Ga) y Cu/(In+Ga). Los porcentajes de la composición varían significativamente. Aparentemente, el porcentaje de indio mantiene su valor y los porcentajes de galio, cobre y selenio tienen mayor variación. También se identifica que cuando el porcentaje de galio es menor, el porcentaje de cobre y selenio aumenta, y viceversa.

Tabla 4.1 Composición atómica de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , caracterizada en cuatro zonas de acuerdo con la Figura 4.23 (c).

Cuadrante	Composición atómica (%)					
	Cobre	Galio	Selenio	Indio	Ga/(In+Ga)	Cu/(In+Ga)
I	20,57	10,94	51,97	16,50	0,40	0,75
II	20,37	10,75	52,20	16,69	0,39	0,74
III	22,74	8,23	53,26	16,78	0,33	0,91
IV	22,89	8,90	52,80	16,42	0,35	0,90

En la Figura 4.24 se muestran micrografías de la superficie de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  en cada uno de los cuadrantes. En el cuadrante I, el crecimiento de la película es en forma de granos con frontera definida, prácticamente libre de microfracturas. En los cuadrantes III y IV se aprecia mayor cantidad de microfracturas con respecto a los cuadrantes I y II.

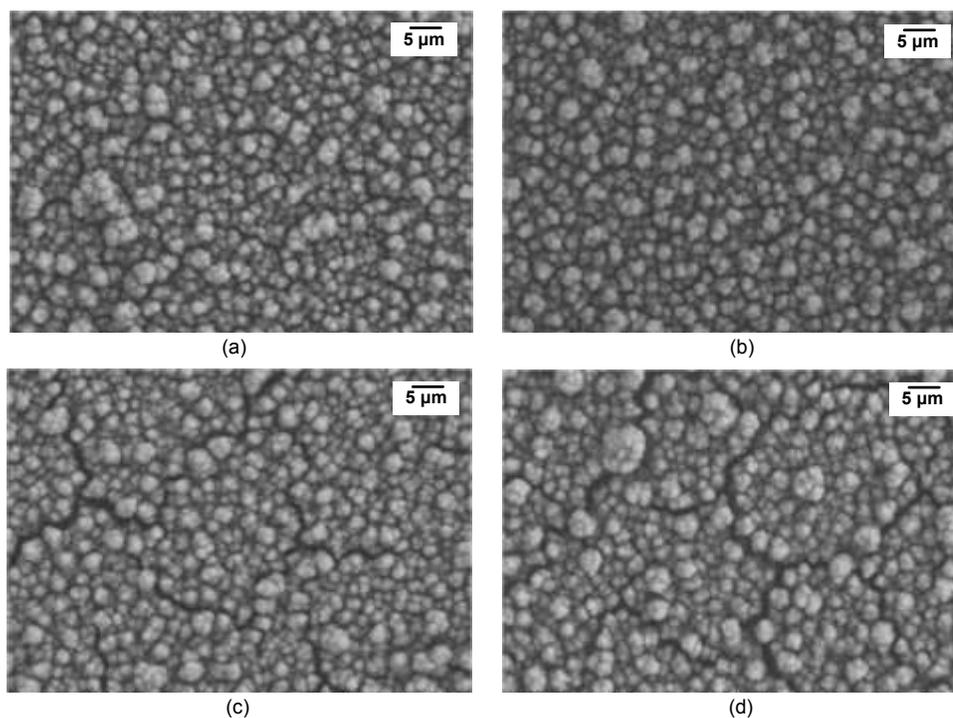


Figura 4.24 Micrografías de la superficie de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica convencional, (a) cuadrante II, (b) cuadrante I, (c) cuadrante III y (d) cuadrante IV.

La falta de uniformidad en las películas de  $\text{Cu-In-Se}$  y  $\text{Cu-Ga-In}$  obtenidas por ED simultáneo ya ha sido reportada. En celdas solares de  $\text{CuInSe}_2$ , donde, el absorbedor se obtuvo

por el proceso de ED simultáneo, se han asociado los cambios en la respuesta espectral de la celda solar, a los cambios de la composición en el absorbedor, y estos también se presentan empleando agitación durante el proceso de ED (Kampmann et al. 2000). En el ED de Cu, Ga e In se ha reportado variación en el contenido de galio a lo largo de una distancia de 2,5 cm (Ribeaucourt, et al. 2011). De esta manera, uniformizar la composición de las películas obtenidas mediante ED simultáneo es aún un problema que requiere solución (Dale y Peter 2011).

Las microfracturas que se generan durante el proceso de ED, se han relacionado con la composición del baño electrolítico (Fernández y Bhattacharya 2005). Sin embargo, por los resultados mostrados en la Figura 4.24, se cree que hay otros factores que intervienen en la obtención de las microfracturas, ya que hay zonas en la película como en los cuadrantes I y II que tienen menor cantidad de microfracturas con respecto a los cuadrantes III y IV.

#### **4.3.2 Caracterización de la composición y morfología de las películas obtenidas con la celda electrolítica tipo Hull**

Con el propósito de investigar la causa de la falta de homogeneidad en la composición atómica, la falta de uniformidad en la morfología y el origen de las microfracturas en las películas, se utilizó la celda electrolítica tipo Hull (McColm y Evans, 2001). Este tipo de celda electrolítica permite analizar el efecto que provoca la posición relativa y la distancia entre los electrodos en la composición atómica y en la morfología de las películas.

En la Figura 4.25 se muestra la geometría de la celda electrolítica tipo Hull con las tres configuraciones de electrodos que se utilizaron. La principal diferencia entre ellas es la posición del ER. El área del EA fue igual a la tercera parte, y la del ER fue igual a la cuarta parte con respecto al área del ET. Las dimensiones de la película obtenida fueron de  $2L = 7,0$  y  $2H = 3,5$  cm. En las películas obtenidas con la celda electrolítica tipo Hull se caracterizó la composición, morfología y estructura. También se caracterizó el espesor de la película obtenida con la celda electrolítica de la configuración A.

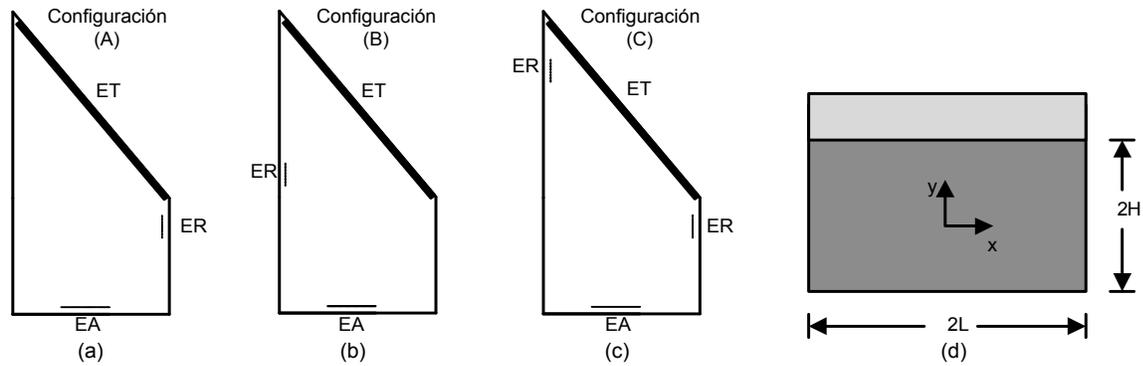


Figura 4.25 Vista superior del esquema de la celda electrolytica tipo Hull con el ER en tres diferentes posiciones, (a) el ER es colocado a un lado del ET, (b) el ER es colocado enfrente del ET, (c) dos electrodos de referencia colocados a los lados del ET y (d) posición del eje coordenado sobre el ET.

#### 4.3.2.1 Configuración A

En la celda electrolytica de la configuración A, el ER está a un lado del ET en  $x = +L$ . La distancia entre los electrodos ET y ER, y entre ET y EA no fue uniforme. En la Figura 4.26 (a) y (b) se muestran las lecturas de la composición atómica y las relaciones de composición de la película, caracterizadas sobre el eje  $x$ . En la Figura 4.27 se muestran las micrografías de la superficie, caracterizadas en  $x = -L$ ,  $x = 0$  y en  $x = +L$ .

En  $x = +L$ , la película presentó adherencia al Mo, las relaciones de la composición atómica fueron  $Ga/(In+Ga) = 0,28$  y  $Cu/(In+Ga) = 0,64$ , y la morfología de la superficie se caracterizó por tener granos bien definidos y libres de microfracturas. En  $x = 0$ , la composición de la película tuvo variaciones con respecto a  $x = +L$ , el porcentaje de cobre y selenio aumentaron, mientras que el de indio disminuyó, y la morfología de la superficie de la película tuvo microfracturas. En  $x = -L$ , las tendencias de la composición que se identificaron en  $x = 0$  con respecto a  $x = +L$  se mantuvieron; la falta de homogeneidad en la composición se refleja en el cambio de la relación de composición de  $Cu/(In+Ga)$  a lo largo de la película; también se identificó que la película se desprendió en forma de polvo al tocar la superficie y el análisis de EDX mostró molibdeno en la composición, indicando que la película puede ser de menor densidad de masa o más delgada.

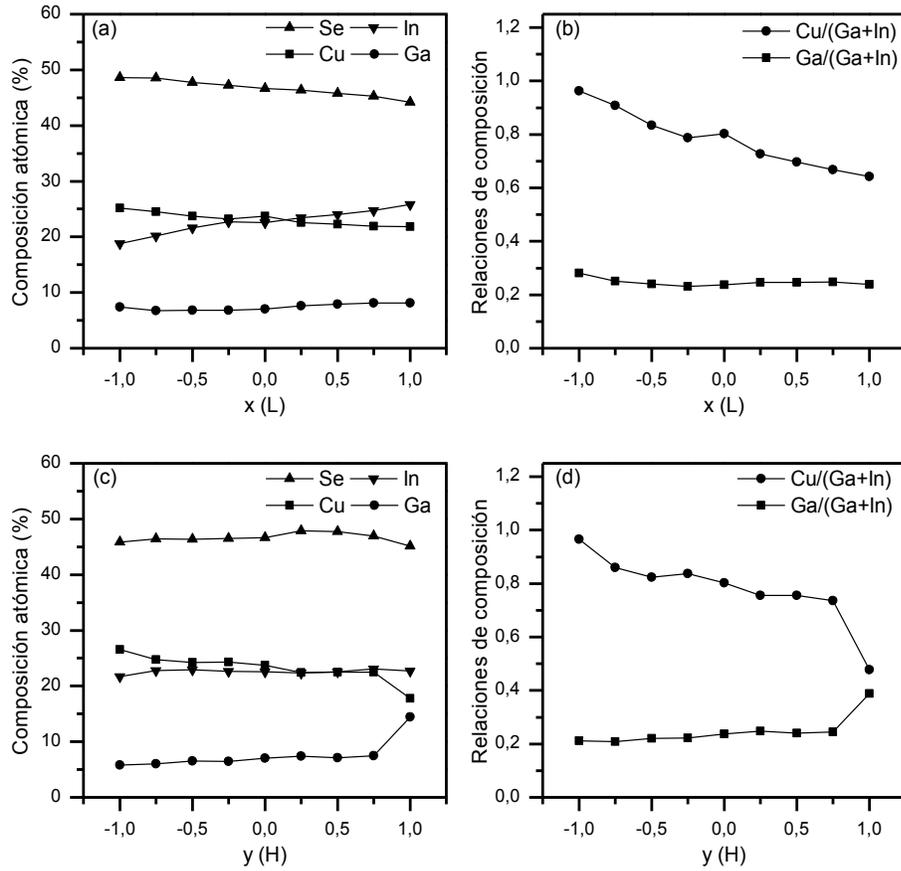


Figura 4.26 Composición atómica de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración A, (a) composición en el eje  $x$ , (b) relaciones de  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  para el eje  $x$ , (c) composición en el eje  $y$ , y (d) relaciones de  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  para el eje  $y$ .

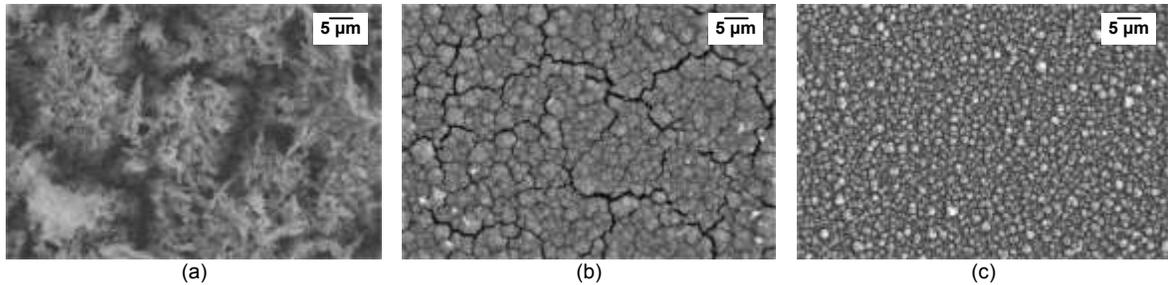


Figura 4.27 Micrografías de la superficie de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración A, caracterizadas en (a)  $x = -L$ , (b)  $x = 0$  y (c)  $x = +L$ .

En la Figura 4.28 (a) y (b) se muestran micrografías del perfil de la película, caracterizadas en  $x = -L$  y  $x = +L$ , respectivamente. En la Figura 4.29 se muestra la medición del espesor de la película a lo largo el eje  $x$ . El espesor de la película varía de  $7,9 \mu\text{m}$  en  $x = -L$  hasta  $2,6 \mu\text{m}$  en  $x = +L$ . Al examinar los resultados de la morfología de la superficie y de perfil, y por la poca adherencia que se identificó en la superficie de la película en  $x = -L$ , se puede establecer que la densidad de masa de la película obtenida en  $x = -L$  con respecto a  $x = +L$  es menor.

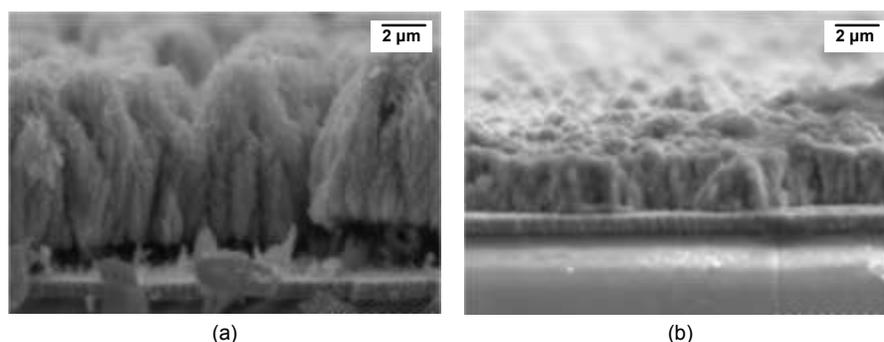


Figura 4.28 Micrografías del perfil de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración A, caracterizadas en (a)  $x = -L$  y (b)  $x = +L$ .

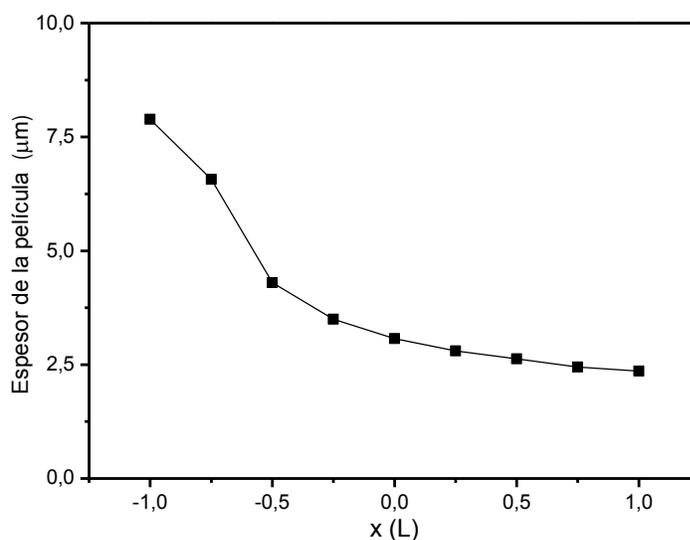


Figura 4.29 Gráfica del espesor, a lo largo del eje  $x$ , de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración A.

Al analizar la posición de los electrodos en la celda electrolítica tipo Hull y los resultados de la composición y morfología de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , se identifica que la falta de

uniformidad está relacionada con la distribución de la intensidad del campo eléctrico en la superficie del ET. Al existir falta de uniformidad en la intensidad del campo eléctrico, existe falta de uniformidad en los mecanismos de transporte de las especies iónicas desde el seno de la solución hacia la zona de transferencia de carga. De esta manera, se considera que la falta de uniformidad en el transporte de especies, es la principal causa de la variación en la composición y morfología de la película en el eje  $x$ . En esta configuración, se cree que la mayor transferencia de carga se produce donde se forma la película con mayor densidad de masa, es decir, en  $x = +L$ . La densidad de la corriente que se mide con el potencióstato es un reflejo de la transferencia de carga total y un indicativo de la cinética de la reacción. La densidad de corriente promedio para la obtención de la película fue de  $0,8 \text{ mA/cm}^2$ . En la Figura 4.26 (c) y (d) se muestran los resultados de la lectura de la composición y las relaciones de composición para el eje  $y$ , la discusión de estos resultados se realiza en la sección 4.3.3.2.

En la Figura 4.30 se muestran los espectros de difracción de rayos X de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , los cuales se caracterizaron en la zona donde  $x = -L$  y  $x = +L$ . Las diferencias que se han identificado en la composición atómica y en la morfología de la película se reflejan poco en los espectros de difracción. En ambos casos, se identifican tres picos de difracción principales, por lo ancho de los picos pueden corresponder con diversas estructuras, sin embargo, por la composición se han relacionado con la estructura tetragonal de  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  de acuerdo con PDF#35-1102, con  $a = b = 5.736$  y  $c = 11.448 \text{ \AA}$ . También se identifican dos picos de difracción que corresponden a la estructura cúbica de la película de Mo de acuerdo con PDF#42-1120. Para la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , el tamaño del cristal con respecto al plano (112) fue de  $8,8 \text{ nm}$  y  $10,5 \text{ nm}$  en  $x = +L$  y  $x = -L$ , respectivamente. En el pico principal del espectro de difracción obtenido en la zona  $x = -L$ , se identifica mayor asimetría; se cree que debido a la composición atómica, ésta puede estar relacionada con la presencia de fases de  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . La intensidad del pico de difracción principal de Mo indica que la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  es de menor espesor en  $x = +L$ , con respecto a  $x = -L$ .

#### 4.3.2.2 Configuración B

En la celda electrolítica de la configuración B, el EA y el ET se mantuvieron en la misma posición con respecto a la configuración A, y el ER se colocó a una distancia promedio de  $5 \text{ cm}$  con respecto al ET. En la Figura 4.31 (a) y (b) se muestran las lecturas de la composición atómica y las relaciones de composición de la película, caracterizadas sobre el eje  $x$ .

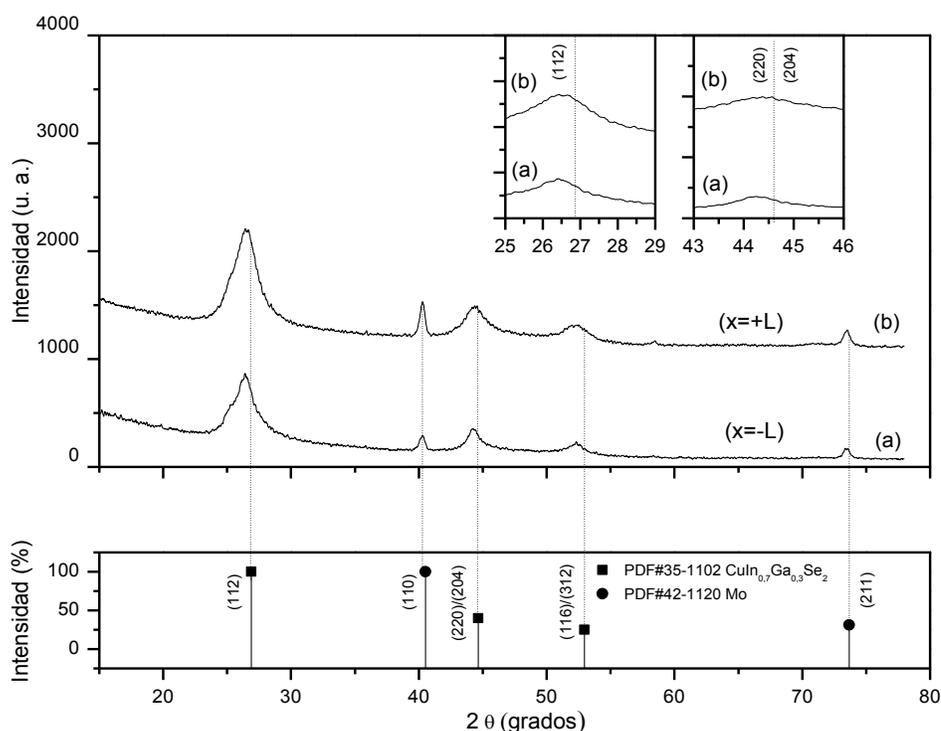


Figura 4.30 Espectros de difracción de rayos X de la película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración A, caracterizadas en (a)  $x = -L$  y (b)  $x = +L$ . Se utilizó haz rasante a  $1,5^\circ$ .

En la Figura 4.32 se muestran las micrografías de la superficie de la película, caracterizadas en  $x = -L$ ,  $x = 0$  y en  $x = +L$ ; respectivamente. La composición atómica, las relaciones de composición y la morfología muestran un patrón similar al encontrado en la configuración A. En la composición, el porcentaje de cobre y selenio aumentaron, mientras que el porcentaje del indio disminuyó en  $x = -L$  con respecto a  $x = +L$ . La película presentó adherencia en  $x = +L$  pero se desprendió con facilidad en el resto de la superficie. Por otro lado, la densidad de corriente para obtener la película fue de  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  y fue menor comparada con la obtenida para la configuración A. En general, las películas que se obtuvieron con esa densidad de corriente mostraron una morfología con apariencia de polvo. En la Figura 4.31 (c) y (d) se muestran los resultados de las lecturas de composición atómica y las relaciones de composición para el eje y, la discusión de estos resultados se realiza en la sección 4.3.3.2.

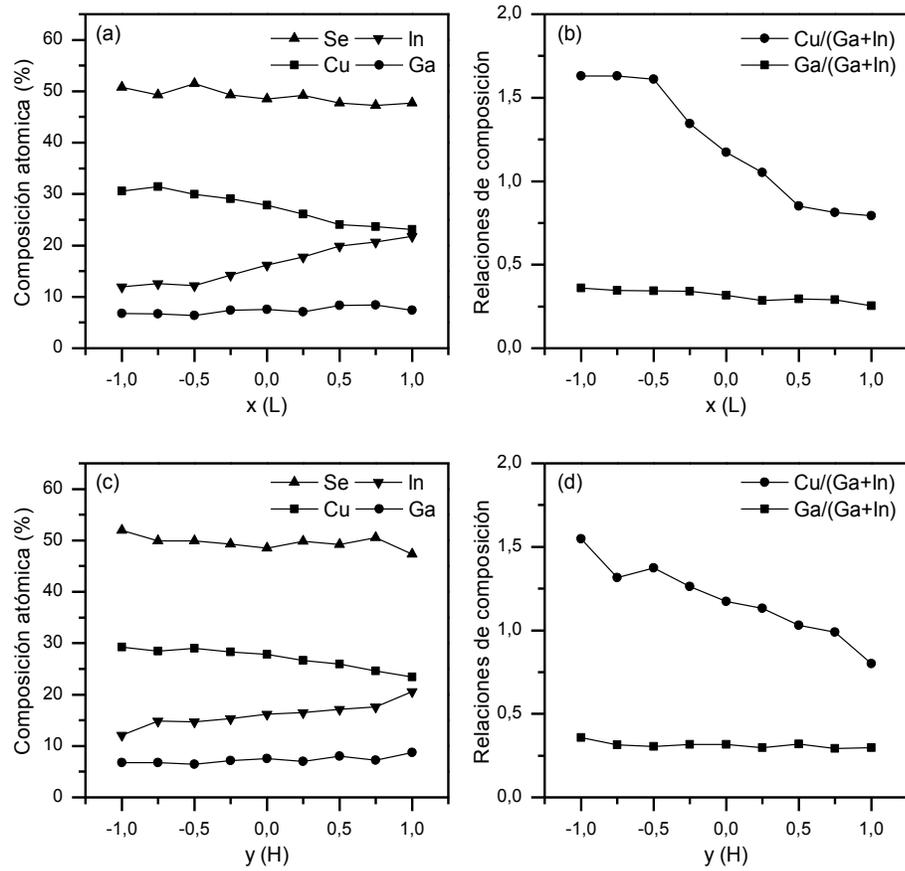


Figura 4.31 Composición atómica de la película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración B, (a) composición en el eje x, (b) relaciones de  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  para el eje x, (c) composición en el eje y, y (d) relaciones de  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  para el eje y.

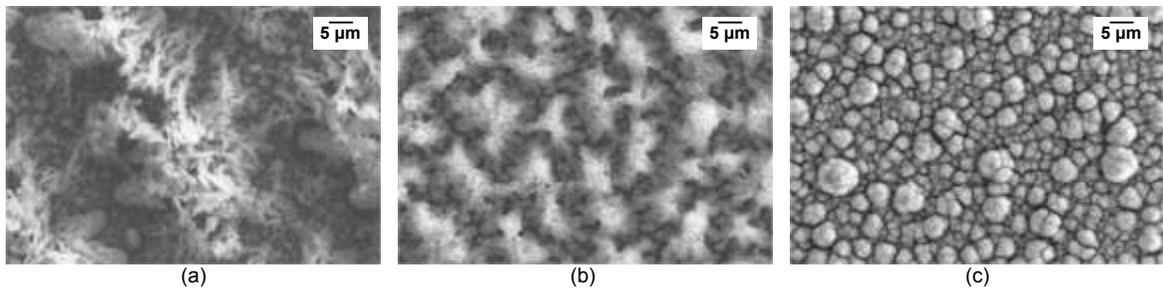


Figura 4.32 Micrografías de la superficie de la película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración B, caracterizadas en (a)  $x = -L$ , (b)  $x = 0$  y (c)  $x = +L$ .

### 4.3.2.3 Configuración C

En la celda electrolítica de la configuración C, el ER se dividió en dos partes iguales, se colocó una en cada lado del ET y ambas fueron conectadas a un mismo potencial. En la Figura 4.33 (a) y (b) se muestran los resultados de las lecturas de la composición atómica y las relaciones de composición de la película caracterizados para el eje  $x$ .

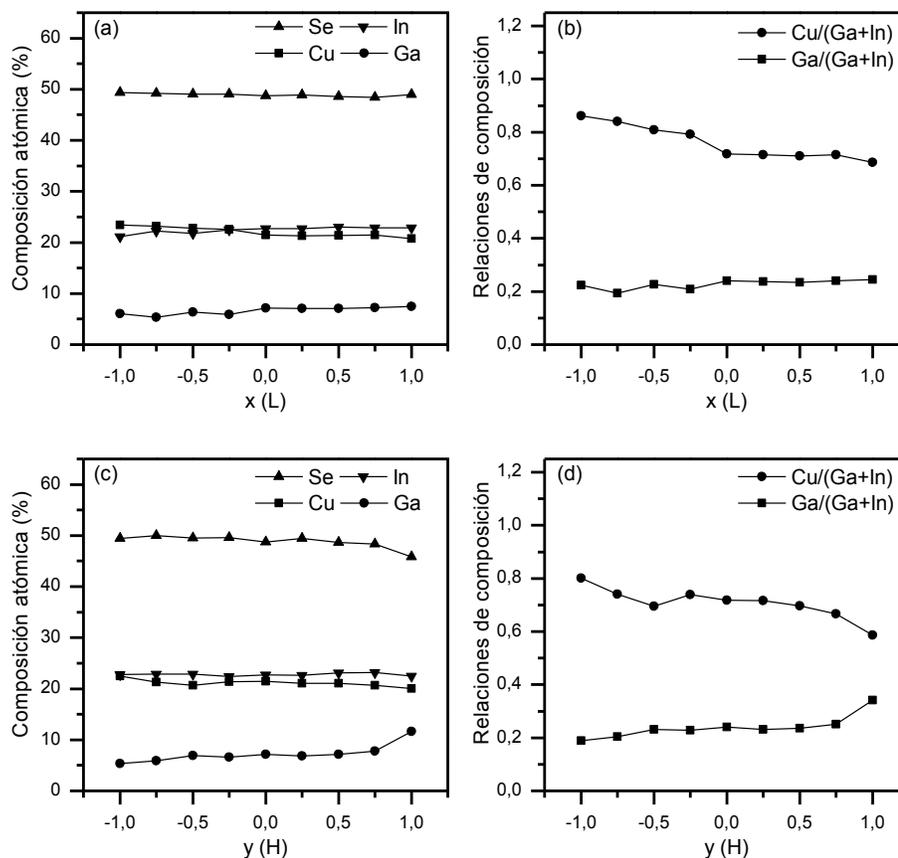


Figura 4.33 Composición atómica de la película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración C, (a) composición en el eje  $x$ , (b) relaciones de  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  para el eje  $x$ , (c) composición en el eje  $y$ , y (d) relaciones de  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  para el eje  $y$ .

En la Figura 4.34 se muestran las micrografías de la morfología de la superficie caracterizadas en  $x = -L$ ,  $x = 0$  y en  $x = +L$ ; respectivamente. De acuerdo con la composición atómica y las relaciones de composición, con esta configuración se obtiene menor variación de la composición a lo largo del eje  $x$ . Sin embargo, la variación en la composición sigue una tendencia similar a la encontrada en la celda electrolítica de las configuraciones A y B. La discusión los resultados para eje  $y$  se realiza en la sección 4.3.3.2.

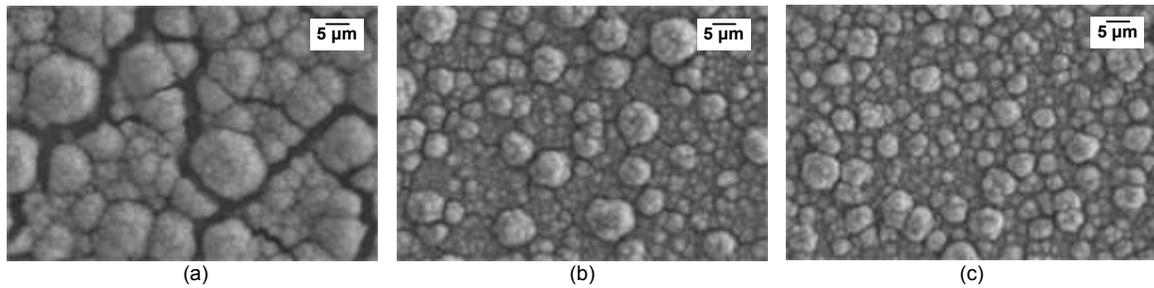


Figura 4.34 Micrografías de la superficie de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración C, caracterizadas en (a)  $x = -L$ , (b)  $x = 0$  y (c)  $x = L$ .

En el desarrollo de estos experimentos se observó que con el ET y el EA en posición fija, la densidad de corriente disminuyó cuando disminuyó la distancia del ER con respecto al EA. Lo anterior, se debe a que el potencióstato es un sistema de control en lazo cerrado, que mantiene el potencial entre ET y el ER mediante la corriente en el EA. Cuando el ER y el EA están cerca, la densidad de corriente necesaria para regular el potencial en el ET es pequeña, y por lo tanto, la densidad de reducción de iones. Por tal motivo, se obtienen películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ricas en cobre y con una morfología polvosa.

### 4.3.3 Diseño de la celda electrolítica

Con los resultados obtenidos en las celdas electrolíticas de las configuraciones A, B y C se diseñaron las celdas electrolíticas de las configuraciones de D y E, la vista superior del esquema de estas celdas se muestra en la Figura 4.35. El objetivo fue uniformizar la intensidad del campo eléctrico en la superficie del ET, y con ello, homogenizar la composición y uniformizar la morfología de las películas.

#### 4.3.3.1 Configuraciones D y E

La celda electrolítica de la configuración D es una modificación de la configuración C; sus características son: la distancia entre el ET y el EA es uniforme y se utilizan dos ER conectados al mismo potencial. En la celda electrolítica de la configuración E, el ER se coloca enfrente del ET, y el área del ER es igual a la del ET. Las dimensiones de las películas obtenidas con estas celdas electrolíticas fueron de  $2L = 7$  y  $2H = 3,5$  cm. Con ambas estructuras se obtuvieron resultados similares. Las mediciones de la composición atómica de la película obtenida con la celda electrolíticas de la configuración D y las relaciones de composición de  $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$  y  $\text{Cu}/(\text{Ga}+\text{In})$  se muestran en la Figura 4.36.

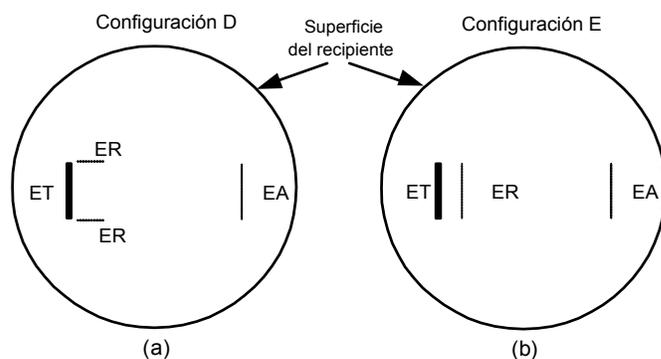


Figura 4.35 Vista superior del esquema de las celdas electrolíticas con (a) el ER en los lados del ET y (b) el ER enfrente del ET.

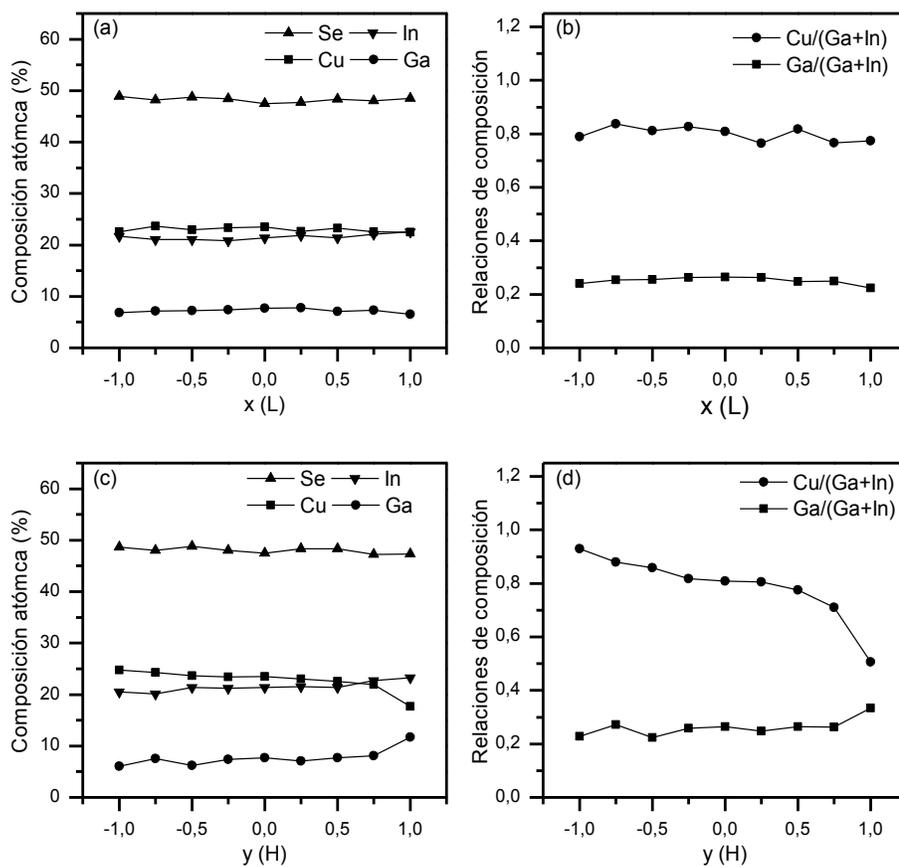


Figura 4.36 Composición atómica de la película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración D, (a) composición en el eje x, (b) relaciones de  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  para el eje x, (c) composición en el eje y, y (d) relaciones de  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  para el eje y.

Con el arreglo de los electrodos propuesto en la celda electrolítica de la configuración D, mejora la homogeneidad en la composición de la película para el eje  $x$ , al ser comparada con los resultados de las celdas electrolíticas de las configuraciones de A, B y C. Sin embargo, en el eje  $y$ , la composición de la película obtenida con la celda electrolítica de la configuración D mostró gradientes similares a los obtenidos en las celdas electrolíticas de las configuraciones A, B y C. Se considera que para valores mayores de  $L$ , la configuración D no es buena opción, debido a que por la posición de los electrodos, la intensidad del campo eléctrico será mayor en  $x = \pm L$  con respecto a  $x = 0$ . En la configuración E, el ER se coloca justo enfrente del ET, se considera que con esta configuración se uniformiza la intensidad del campo eléctrico en el ET. En lo sucesivo se decidió utilizar el ER enfrente del ET.

#### 4.3.3.2 Análisis de la composición y morfología en el eje $y$

Con las celdas electrolíticas de la configuración de D, la composición en el eje  $x$  fue más homogénea. Sin embargo, la composición y las relaciones de composición para el eje  $y$  que se muestran en las Figura 4.36 (c-d), 4.33 (c-d), 4.31 (c-d) y 4.26 (c-d) indican que la falta de homogeneidad en la composición atómica se ha mantenido. En general, en la composición atómica medida en el eje  $y$ , se identifica que existe un mayor porcentaje atómico de cobre en  $y = -H$  con respecto a  $y = +H$ . Por lo tanto, la relación de  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  es mayor en  $y = -H$ , con respecto a  $y = +H$ . En la Figura 4.37 se muestran micrografías de la película caracterizadas en tres distintos puntos sobre el eje  $y$ , éstas fueron obtenidas en una celda electrolítica con la configuración E. La morfología de la película tiene el mismo patrón que el observado en el eje  $x$  para las celdas electrolíticas de las configuraciones A, B y C. Con los mismos argumentos que para el eje  $x$ , se considera que la película tiene mayor densidad de masa en  $y = +H$  con respecto a  $y = -H$ .

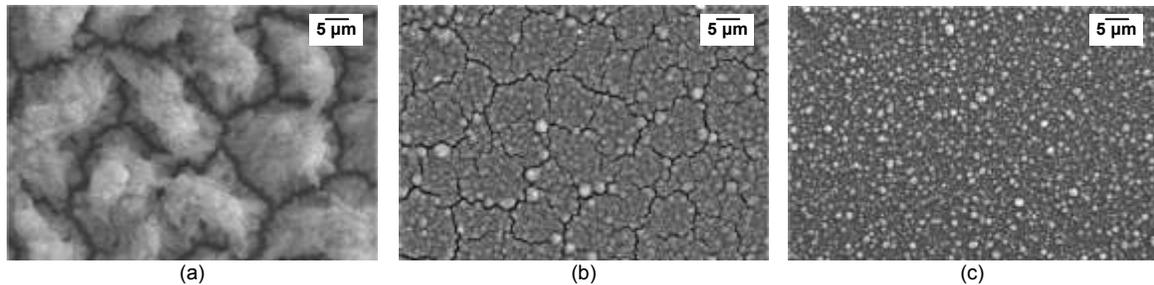


Figura 4.37 Micrografías de la superficie de la película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración E, caracterizadas en (a)  $y = -H$ , (b)  $y = 0$  y (c)  $y = +H$ .

#### 4.3.3.3 Configuraciones F, G y H

Con la finalidad de homogenizar la composición y uniformizar la morfología de las películas en el eje  $y$ , se utilizó la celda electrolítica de la configuración de E para construir las celdas electrolíticas de las configuraciones F, G y H que se muestran en la Figura 4.38. En las celdas electrolíticas se varió la distancia entre los electrodos, y el ER y el EA fueron inclinados con respecto al ET. También se cambió de sustrato, se utilizaron láminas de molibdeno y de acero inoxidable como ET pero se observó la misma tendencia en los gradientes de la composición.

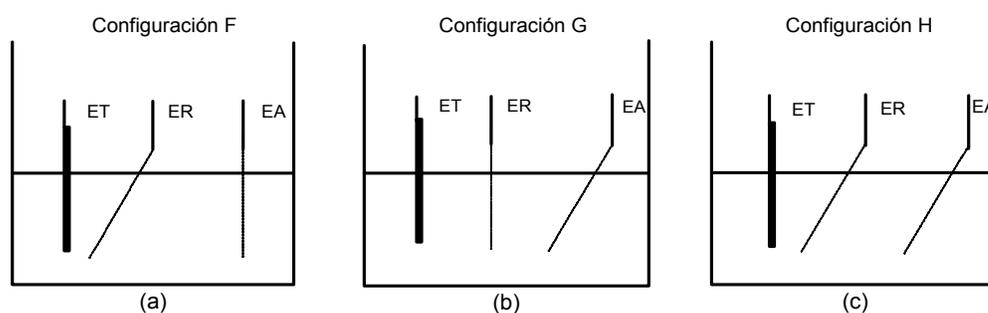


Figura 4.38 Esquema en vista lateral de las celdas electrolíticas con (a) el ER inclinado, (b) el EA inclinado y (c) el ET y el EA inclinados con respecto al ET.

En la técnica de ED de cobre se han realizado diversos estudios tanto experimentales como teóricos, utilizando celdas electrolíticas con electrodos en posición vertical, e indican que cuando se inicia el proceso de ED, la solución cerca del ET se agota de iones quedando menos concentrada y por lo tanto menos densa. Lo anterior, origina un flujo por convección natural en la solución electrolítica (Pandey et al., 1996). El flujo por convección natural, ha sido definido como inevitable y los efectos en el proceso de ED no son despreciables (Volgin y Davydov, 2004). Otros trabajos se han enfocado en visualizar el perfil de flujo por convección; se ha empleado el seguimiento de partículas para trazar las líneas de flujo (Huth et al., 1995; Kawai et al., 2007), y se ha determinado, que durante el proceso de ED existen gradientes de concentración en la solución a lo largo del eje  $y$  (Yang et al., 2008). Tomando en cuenta los resultados de esta investigación y las investigaciones mencionadas, se considera que el flujo por convección natural durante el proceso de ED de las películas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , produce variaciones en la transferencia de las especies desde el seno de la solución hasta la superficie del ET, y consecuentemente, se originan gradientes en la composición de la película. En el ED de películas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  no se identifican estudios al respecto.

#### 4.3.4 Estudio del flujo por convección natural en el proceso de electrodeposición simultáneo de las películas de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Para investigar la presencia del flujo por convección natural en la solución electrolítica durante el proceso de ED, se planeó un experimento que consistió en colocar semiesferas sobre la superficie del ET. La hipótesis fue que al interactuar el posible flujo por convección con las semiesferas se producirían efectos en la corriente libre del flujo, y estos a su vez, originarían algún efecto en las características de la película. En la Figura 4.39 (a) se muestra la región donde se colocaron las semiesferas sobre la película de Mo. En la Figura 4.39 (b) se muestra una fotografía de la película obtenida en presencia de las semiesferas. El efecto de la interacción entre el flujo por convección y las semiesferas es evidente, la película es oscura con líneas de color gris claro que parten desde la colocación de la semiesfera hasta la zona donde termina el crecimiento de la película. Se considera que la línea es debido a la presencia de una estela de flujo, originada por el efecto de la corriente por convección sobre la semiesfera. Al examinar el fenómeno anterior, fue posible trazar la dirección de las líneas de flujo sobre la superficie del ET; éstas se generan en dirección de  $+y$  en la mayor parte de la superficie del ET y adquieren dirección hacia  $\pm x$  cerca de la superficie de la solución; también se tiene una componente hacia  $-y$  en la parte inferior del ET. La distribución de las líneas de flujo por convección natural sobre la superficie del ET se muestra en la Figura 4.39 (c). Se cree que la no linealidad observada en la relación de composición de  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  a lo largo del eje  $y$  y está relacionada con las características del flujo por convección natural sobre la superficie del ET.

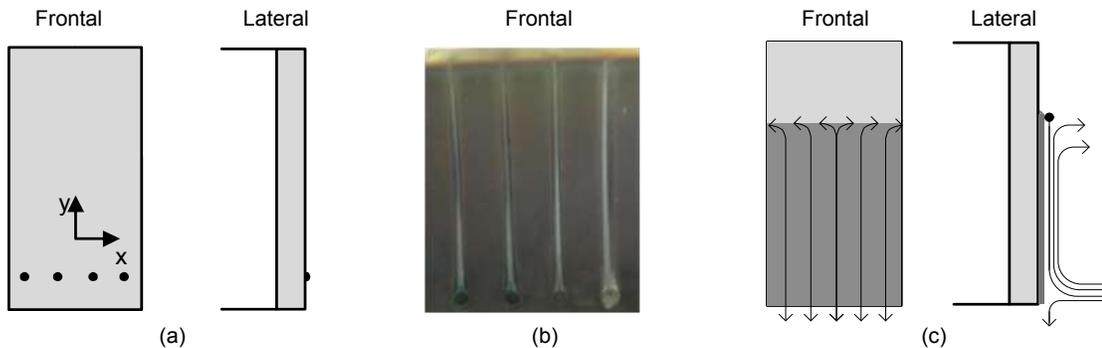


Figura 4.39 Caracterización de las líneas de flujo por convección natural sobre la superficie del ET, (a) esquema de la colocación de las semiesferas de 1,5 mm de diámetro, (b) fotografía (2,0 cm x 2,2 cm) de la película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  y (c) estimación del perfil de las líneas de flujo sobre la superficie del ET.

En la Figura 4.40 se muestra la micrografía de la zona donde se colocó la semiesfera y de la película que se obtuvo cerca a ella. La semiesfera que se utilizó fue de diversos materiales, conductores y aislantes; y en todos los casos se observó un efecto en la obtención de la película. Se identifica que en la dirección del flujo por convección existió desprendimiento de la película y éste formó un vórtice. También se identifica el efecto de la estela de flujo y de la capa límite sobre el crecimiento de la película.

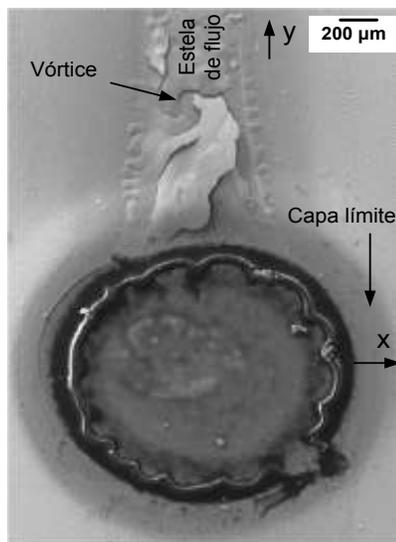


Figura 4.40 Micrografía de la superficie de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , caracterizada en la periferia de la semiesfera.

Para investigar el efecto de la capa límite en la obtención de la película, se caracterizó la composición en el eje  $x$ , indicado en la Figura 4.40; éste pasa a lo largo del espesor de la capa límite ( $\delta$ ), entre la semiesfera y la corriente libre. La composición atómica, las relaciones de composición y la evolución de la morfología se muestran en la Figura 4.41. La película obtenida en la capa límite tiene diferente composición atómica y morfología con respecto a la obtenida fuera de la capa límite. Es notable que la película obtenida cerca de la semiesfera, donde la velocidad del flujo en la capa límite es  $u \approx 0$ , tiene poco porcentaje de galio. Los porcentajes de variación en la composición de la película obtenida dentro de la capa límite, donde  $\delta = 0$ , con respecto a la película obtenida fuera de la capa límite son: el Ga disminuye en un 94%, el Cu aumenta en un 68%, el Se disminuye en un 22%, y por último el In aumenta en un 4%. El Ga y Cu son los elementos que se ven más afectados por las condiciones de flujo en la capa límite. En la caracterización de la composición por de EDX, las relaciones entre el número de cuentas para el selenio y molibdeno fueron: para  $\delta = 0 \mu\text{m}$ ,  $I_{\text{SE}} / I_{\text{Mo}} = 0,4$ ; para  $\delta = 50 \mu\text{m}$ ,  $I_{\text{SE}} / I_{\text{Mo}} = 4$ , y para

$\delta = 100 \mu\text{m}$ , no se identifican cuentas en EDX para el Mo. Con lo anterior se puede establecer que el espesor de la película aumenta cuando aumenta la velocidad de flujo en la capa límite.

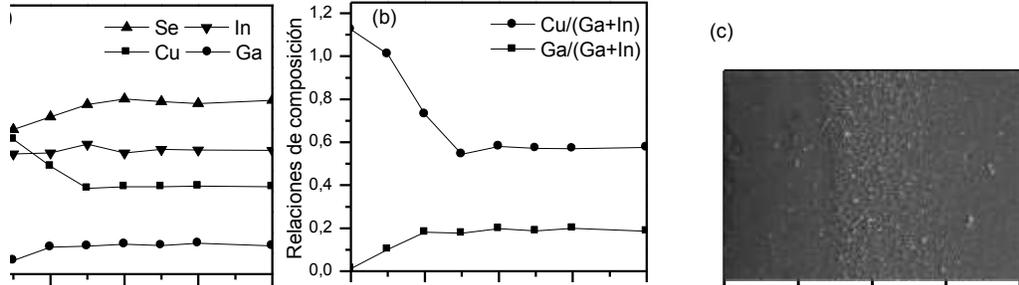


Figura 4.41 Caracterización de la película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  a lo largo de la capa límite, (a) composición atómica, (b) relaciones de  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ , y (c) micrografía de la superficie.

Al analizar los resultados de las lecturas de la composición atómica se considera que la capa límite tiene un espesor  $\delta \approx 200 \mu\text{m}$ . Sin embargo, al examinar la micrografía que se muestra en la Figura 4.41 (c), se identifica que la semiesfera perturba la morfología de la película hasta una distancia de  $\delta \approx 300 \mu\text{m}$ . Aparentemente, la película tiene granos pequeños, entre  $0 \leq \delta \leq 150 \mu\text{m}$ , y granos grandes y mayor rugosidad, entre  $150 \leq \delta \leq 300 \mu\text{m}$ ; se cree que en esta última región, la velocidad del flujo por la convección natural aumenta a un valor mayor con respecto a la velocidad de la corriente libre. A partir de la distancia de  $300 \mu\text{m}$ , los granos son más pequeños, esto debido a que después de esta distancia no hay influencia de la semiesfera en la morfología de la película. Al analizar los resultados anteriores, se identifica que la cantidad de galio en la película fue mayor cuando el crecimiento de ésta es rápido, mientras que, mayor porcentaje de cobre se incorporó cuando el crecimiento fue lento.

La composición atómica de la película también se caracterizó dentro y fuera de la estela de flujo y se encontró que existen variaciones en la composición muy significativas. En la Figura 4.42 (a) y (b) se muestra la composición y las relaciones de composición medidas a lo largo del eje  $x$ , definido en la Figura 4.39 (a), con el punto  $x = 0$  establecido fuera de la estela de flujo. Se cree que las variaciones de la composición que se registran, están relacionadas con las condiciones de la velocidad y de la presión del fluido dentro de la estela de flujo. En la Figura 4.42 (c) y (d) se muestra la composición y las relaciones de composición medidas a lo largo de un eje  $y$  y definido a lo largo de la estela de flujo. La caracterización se realizó en tres puntos antes de la ubicación de la semiesfera y en 6 puntos a lo largo de la estela de flujo. Es notable que

antes de la semiesfera la película contiene 6,4 % de galio y después de la semiesfera únicamente 2,5 %, indicando que las condiciones de flujo que existen en la estela impiden la incorporación de galio en la película.

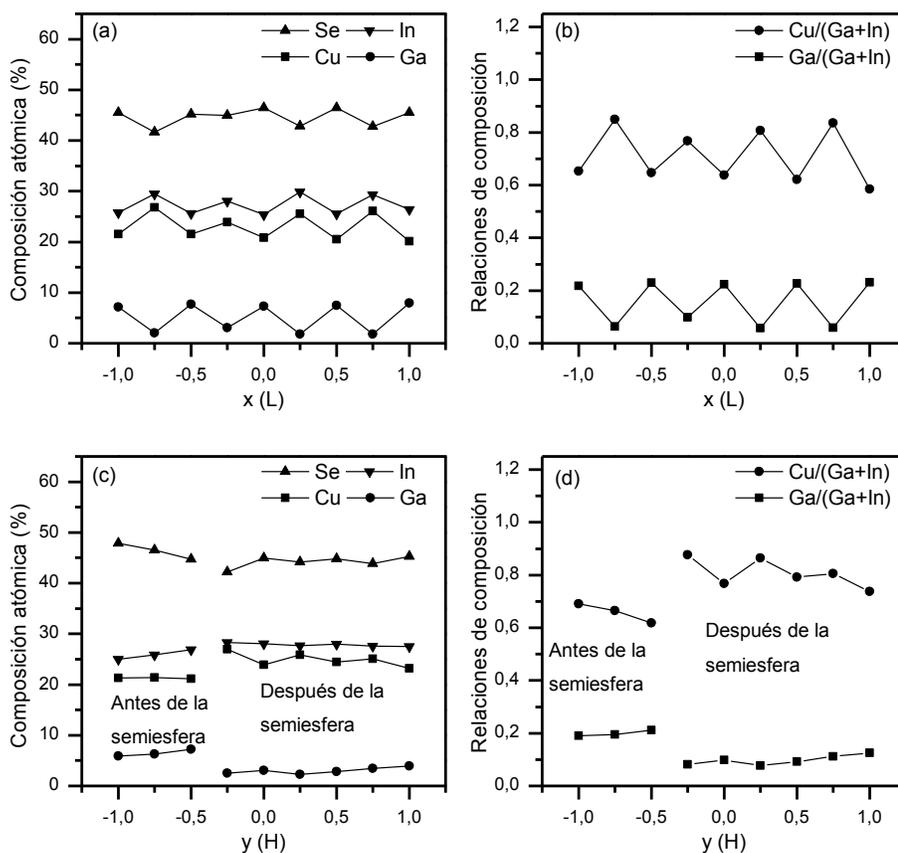


Figura 4.42 Caracterización de la película de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> dentro y fuera del efecto causado por la estela de flujo, (a) composición en el eje x, (b) relaciones Ga/(In+Ga) y Cu/(In+Ga) para el eje x, (c) composición en el eje y, y (d) relaciones de Ga/(In+Ga) y Cu/(In+Ga) para el eje y.

La morfología de la película caracterizada dentro y fuera de la estela de flujo se muestra en las micrografías de la Figura 4.43; las diferencias que se identifican en la composición no se reflejan en la morfología superficial de la película.

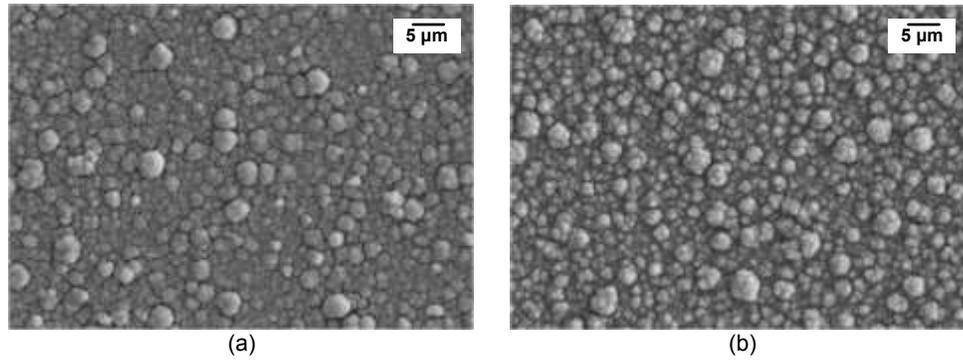


Figura 4.43 Micrografías de la superficie de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenida en presencia de la semiesfera, caracterizadas (a) dentro de la estela de flujo y (b) fuera de la estela de flujo.

Con la finalidad de visualizar el perfil de flujo por convección natural que existe en la superficie del ET durante el proceso de ED, se planteó un experimento cuyo esquema en vista superior se muestra en la Figura 4.44 (a). Se aplicó un haz de láser a la solución con longitud de onda de 470 nm. Los aglomerados de las diversas partículas que componen la solución, permiten identificar y dar seguimiento al reflejo de la luz, el cual fue grabado y las imágenes fueron procesadas mediante la técnica de velocimetría por imágenes de partículas. Con el estudio mencionado se encontró que el flujo por convección no es solamente inducido por el proceso de reducción, además, es inducido por los gradientes térmicos entre la solución y los alrededores. El perfil de la componente vertical de la velocidad fue calculado a la distancia de  $\approx 1$  mm de la superficie del ET, a lo largo del eje y que se muestra en la Figura 4.44 (b); la distancia se definió como negativa a partir del nivel de la solución hacia el fondo de la celda electrolítica. El resultado de la medición se muestra en la Figura 4.45. La dirección positiva de la velocidad, indica que el fluido sube a lo largo de la superficie del ET; lo anterior es acorde con la estimación mostrada en la Figura 4.39 (c). Los resultados también confirman que existe un flujo por convección en la superficie del ET cuya velocidad no es uniforme. Por lo anterior, se puede establecer que el flujo por convección natural produce una distribución no homogénea de iones en la superficie del ET, que origina la falta de homogeneidad en las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  crecidas con la celda electrolítica de electrodos verticales.

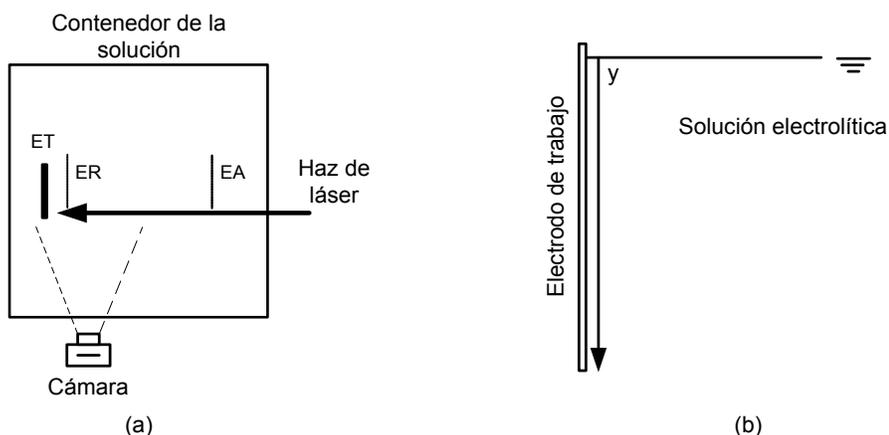


Figura 4.44 Esquema del experimento para visualizar el perfil de flujo, (a) vista superior y (b) eje de medición.

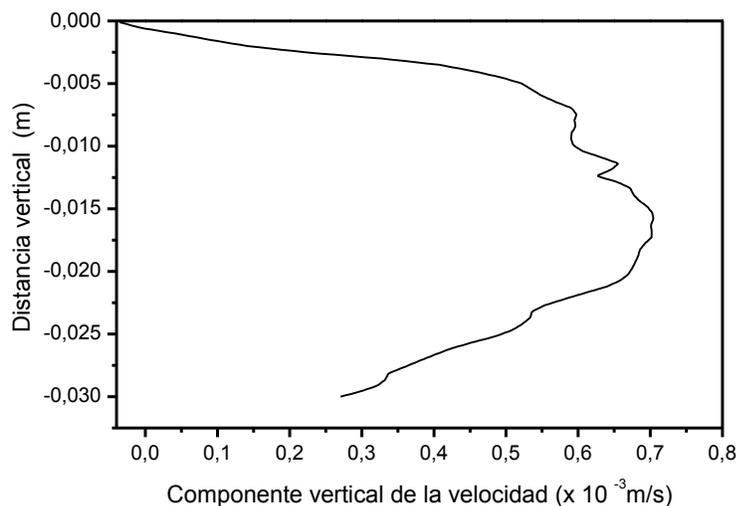


Figura 4.45 Gráfica de la componente vertical de la velocidad de la solución electrolítica a lo largo de un eje paralelo al ET.

#### 4.3.5 Caracterización de la composición y morfología de las películas obtenidas con la celda electrolítica de electrodos en posición horizontal

El análisis realizado con las celdas electrolíticas de las configuración anteriores mostró que existen variaciones en la composición atómica en el eje  $y$ , y que las variaciones en las relaciones de composición  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ , aparentan no tener una variación lineal. Se considera que los principales factores que influyen en las variaciones de la composición atómica de la película en el eje vertical son: (i) el flujo por convección natural, (ii) la variación de la presión estática, y (iii) la intensidad del campo eléctrico en la superficie del ET. Con la

finalidad de mitigar la influencia de los factores anteriores, se diseñaron las celdas electrolíticas de las configuraciones I y J, en las cuales, los electrodos se colocaron en posición horizontal con la conexión eléctrica entre el ET y el ER en lados opuestos.

#### 4.3.5.1 Configuraciones I y J

Las celdas electrolíticas de las configuraciones I y J mostradas en la Figura 4.46 tienen las siguientes características: (i) electrodos en posición horizontal, (ii) la fuerza de flotación y el peso de los iones actúan en un eje perpendicular al ET, (iii) la presión estática sobre la superficie del ET es uniforme, y (iv) la conexión eléctrica entre el ET y el ER se realiza en lados opuestos. Con ambas configuraciones se obtuvieron películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  mediante ED simultáneo, sin embargo, se seleccionó el uso de la configuración I, debido a que se consideró que con la configuración J, se pueden agregar partículas a la película por sedimentación. Las dimensiones de la película fueron  $2H = 4$  y  $2L = 3$  cm. En la Figura 4.47 se muestran los porcentajes de la composición atómica medida lo largo de los ejes  $x$  y  $y$ . Las relaciones de composición atómica para ambos ejes, se encuentran dentro de los siguientes valores  $0,22 \leq \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) \leq 0,27$  y  $0,55 \leq \text{Cu}/(\text{Ga}+\text{In}) \leq 0,60$ ; es decir, con el diseño de celdas electrolíticas propuesto se obtuvo una variación en las relaciones de composición de  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,245 \pm 0,025$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,575 \pm 0,025$ . Al comparar estos resultados con los obtenidos con la configuración D, donde las variaciones en las relaciones de la composición se encuentran en los siguientes rangos  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,275 \pm 0,055$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,71 \pm 0,21$ , se identifica que existen beneficios al utilizar las celdas electrolíticas diseñadas, debido a que se obtiene una película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  con composición atómica más homogénea.

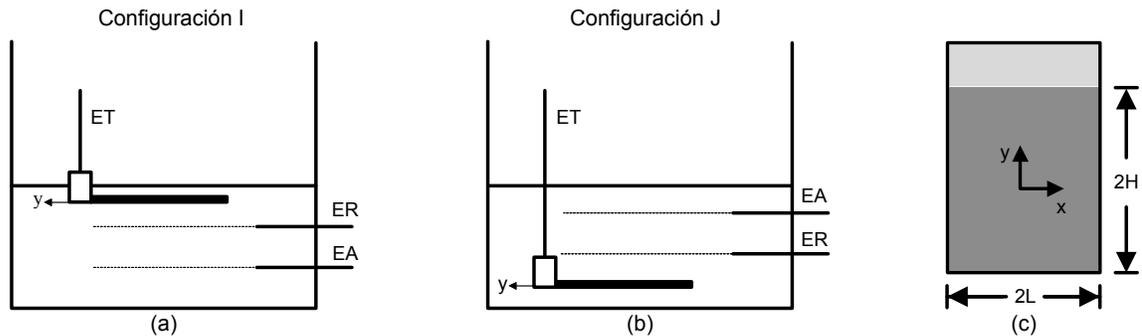


Figura 4.46 Esquemas de la celda electrolítica con los electrodos en posición horizontal, (a) el ET en la parte superior, (b) el ET en la parte inferior de la celda y (c) posición del eje coordinado sobre la película obtenida.

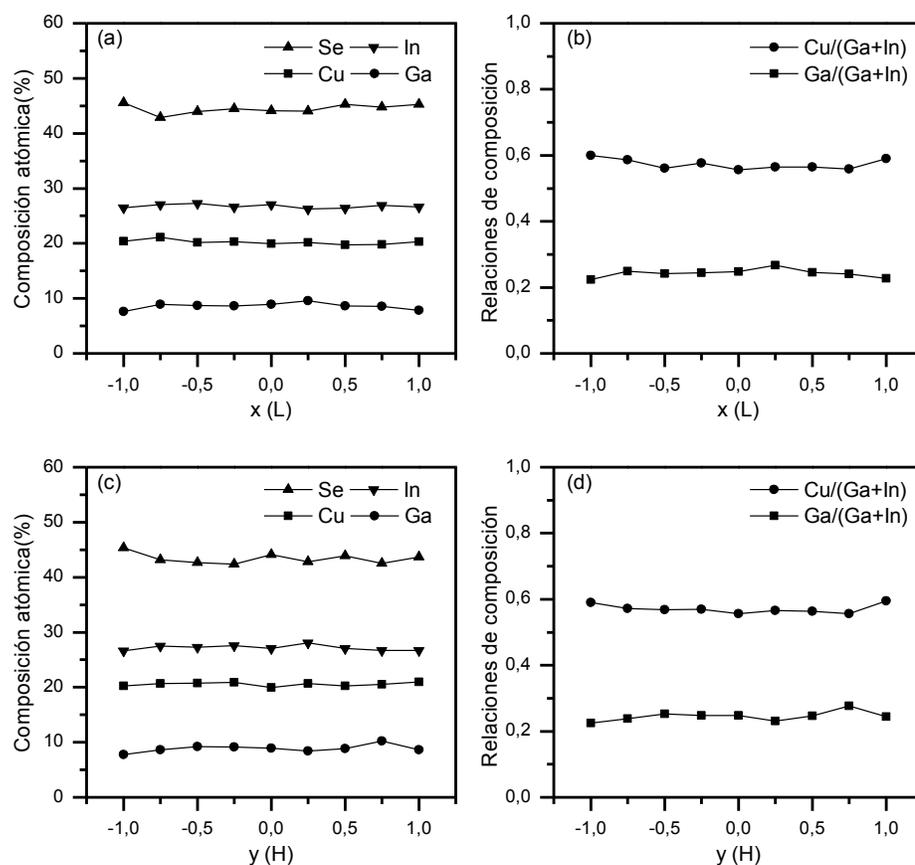


Figura 4.47 Composición atómica de la película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración I, (a) composición en el eje  $x$ , (b) relaciones de  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  para el eje  $x$ , (c) composición en el eje  $y$ , y (d) relaciones de  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  para el eje  $y$ .

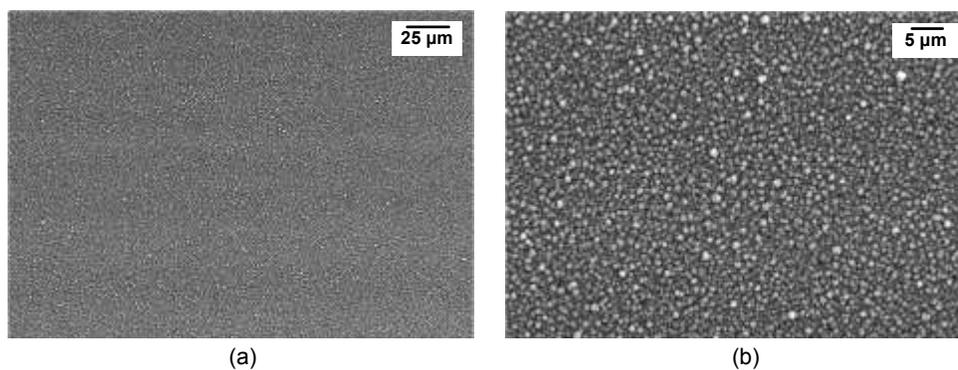


Figura 4.48 Micrografías de la superficie de la película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , obtenida con la celda electrolítica de la configuración I, caracterizadas a (a) 500 aumentos y (b) 2 000 aumentos.

En la Figura 4.48 se muestran micrografías de la superficie de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  obtenida con la celda electrolítica con electrodos horizontales, cuya configuración se muestra en la Figura 4.46 (a); la morfología contrasta con la obtenida en las configuraciones de las celda electrolíticas anteriores y consiste de granos bien definidos con fronteras entre ellos.

En la Figura 4.49 (a) se muestra el espectro de difracción de rayos X de la película obtenida con la celda electrolítica con electrodos verticales (configuración A), en la posición de  $x = 0$ . En la Figura 4.49 (b) y (c) se muestran los espectros de difracción que corresponden a las películas obtenidas con la celda electrolítica con los electrodos en posición horizontal. Para los tres casos, en el espectro de difracción se identifica baja cristalinidad, lo cual, es característico de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  obtenidas por ED. Por los picos de difracción, las películas se pueden clasificar como de estructura tetragonal con  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  como fase principal de acuerdo con PDF#35-1102. En la Tabla 4.2 se muestra el tamaño del cristal para cada espectro de difracción, así como la posición del pico de difracción principal.

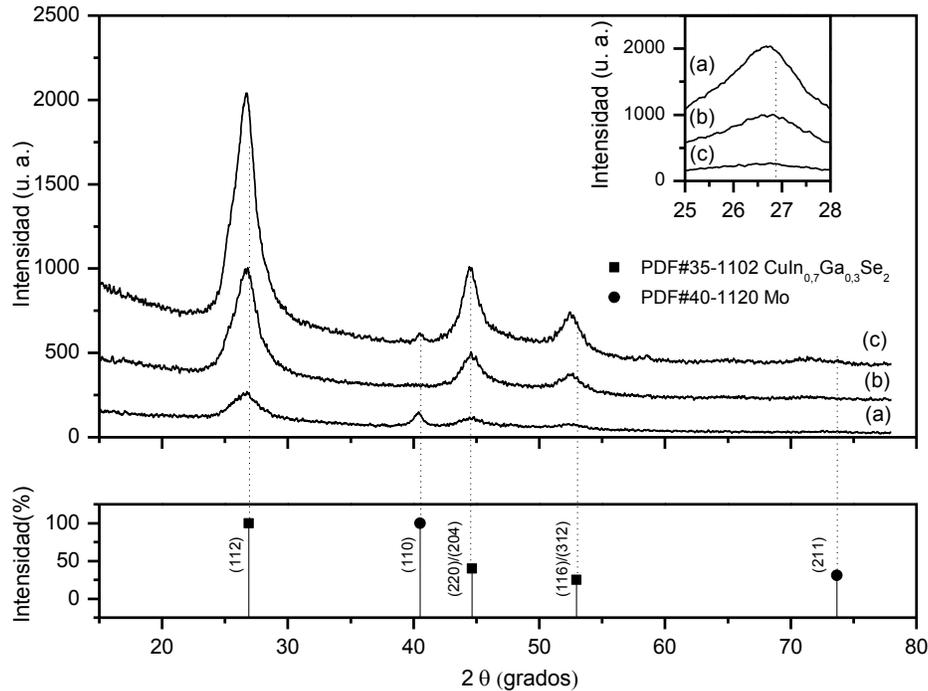


Figura 4.49 Espectro de difracción de rayos X de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenidas al variar la posición de los electrodos en la celda electrolítica, (a) con electrodos horizontales con el ET en la parte superior, (b) con electrodos horizontales con el ET en la parte inferior y (c) con electrodos verticales.

Tabla 4.2 Características estructurales de las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, obtenidas con tres diferentes celdas electrolíticas.

Configuración de celda electrolítica	Tamaño del cristal para el plano (112)/(220), (nm)	Posición del plano de difracción principal (grados)
Electrodos verticales	9,4/9,9	26,78
Electrodos horizontales con el ET en la parte superior	10,1/13,1	26,75
Electrodos horizontales con el ET en la parte inferior	8,7/9,9	26,90

#### 4.3.6 Análisis de otros factores que influyen en la composición de las películas

Con la celda electrolítica de la configuración I, se depositaron películas que tienen menos variaciones en la composición y morfología con respecto a la celda con electrodos en posición vertical. Para la celda electrolítica con electrodos en posición vertical y para la celda con electrodos en posición horizontal, se observó que existe una serie de factores que influyen en la composición de las películas, entre los cuales se encuentran: (i) el potencial aplicado al ET, (ii) la temperatura de la solución, (iii) la degradación iónica de la solución, (iv) la distancia entre el ET y el ER, y (v) la resistencia de la película de Mo. En esta parte de la investigación se analiza el efecto de los factores mencionados en la composición atómica de la película y se busca establecer la relación con la densidad de corriente de depósito. Se considera que conocer el efecto de las variables anteriores en la composición de la película es esencial para establecer la estrategia de ED. La celda electrolítica utilizada fue de electrodos horizontales con el ET en la parte superior. En cada una de las pruebas se buscó una transferencia de carga hacia el ET de 2,5 C/cm<sup>2</sup> para producir películas de 1,2 a 1,5 μm de espesor.

##### 4.3.6.1 El potencial aplicado al ET

El efecto del potencial aplicado al ET fue analizado al obtener películas con potenciales en el ET en el rango de -0,4 a -1,0 V. Las dimensiones del ET fueron de 2 cm x 3 cm. El potencial aplicado al ET no corresponde a una función escalón, después de energizar la celda electrolítica, el potencial en ET tiene una evolución de forma exponencial. De acuerdo con la lectura del potencióstato, se observó que tarda ≈ 30 s en alcanzar el 95 % del valor de estado estable. Los valores de la composición atómica obtenidos se muestran en la Figura 4.50 (a), las relaciones de composición en la Figura 4.50 (b), y la densidad de corriente demandada durante el proceso de ED en la Figura 4.50 (c).

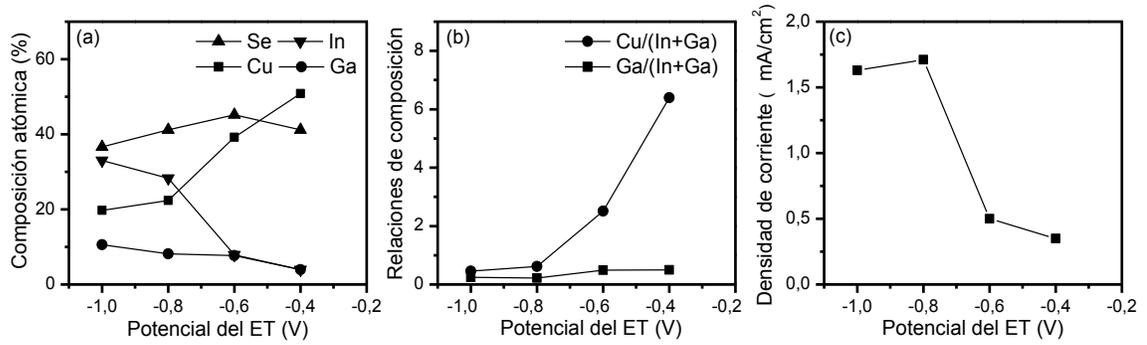


Figura 4.50 Efecto del potencial del ET en la obtención de las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, (a) composición atómica, (b) relaciones de Ga/(In+Ga) y Cu/(In+Ga) y (c) densidad de corriente de depósito.

Al aplicar el potencial de -0,4 V, la composición atómica de la película fue: cobre 50,8 %, selenio 41,2 %, indio 4,0 % y galio 4,0 %. En el espectro de difracción de rayos X de la Figura 4.51 (a) se muestra que la película obtenida a este potencial electrocristaliza formando la fase Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> con estructura tetragonal de acuerdo con PDF#47-1745.

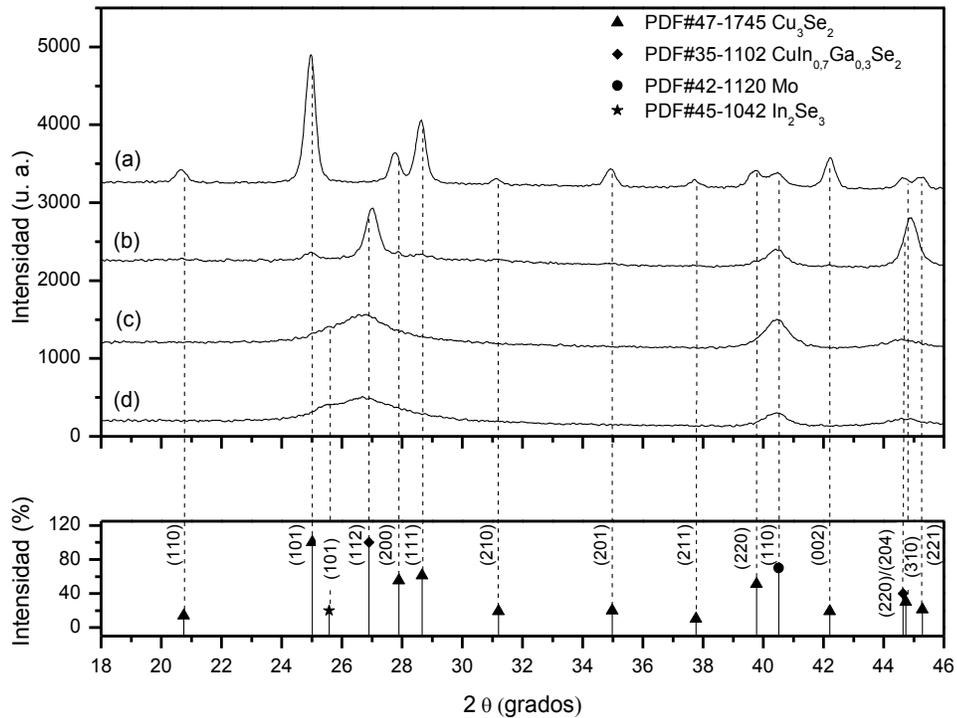


Figura 4.51 Espectros de difracción de rayos X de las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, obtenidas con diferentes potenciales en el ET, (a) -0,4, (b) -0,6, (c) -0,8 y (d) -1,0 V.

Al aplicar el potencial de -0,6 V, el porcentaje de la composición atómica de la película fue: cobre 39,2 %, selenio 45,2 %, y hubo un aumento en el porcentaje del indio a 7,9 % y galio a 7,7 %. El espectro de difracción de rayos X de la película obtenida con este potencial se muestra en la Figura 4.51 (b). La intensidad en los picos de difracción de la fase  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  disminuyeron con respecto a la obtenida a -0,4 V y apareció un pico de difracción principal ubicado en  $2\theta = 27,02^\circ$ . Por la evolución de la composición se cree que el espectro de difracción de rayos X representa la transición de la obtención de la fase  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  hacia la fase de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ; es conveniente mencionar que existen muchas otras fases que difractan entorno a este ángulo, por ejemplo:  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuIn}_{2,0}\text{Se}_{3,5}$ ,  $\text{Cu}_{(2-x)}\text{Se}_2$ , etc.

Cuando se utilizó el potencial de -0,8 V, la composición de la película fue: cobre 22,4%, selenio 41,2%, indio 28,3% y galio 8,1%. La composición obtenida muestra que con el potencial de -0,8 V, disminuye el porcentaje de cobre y aumenta el porcentaje de indio. En el espectro de difracción de rayos X de la Figura 4.51 (c) se identifica que el pico de difracción principal se ubica en  $2\theta = 26,8^\circ$  y corresponde a  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  de acuerdo con PDF#35-1102. Se identifica que el pico de difracción es más ancho con respecto al de la película obtenida a -0,6V y empieza a ser asimétrico hacia un menor ángulo, indicando que otras fases pueden estar presentes.

Al aplicar el potencial de -1,0 V, la composición atómica de la película fue: cobre 19,7%, selenio 36,7%, indio 33,0% y galio 10,6%. Al aumentar el potencial, el porcentaje de la composición de cobre e indio fueron los que tuvieron mayor cambio. En general, se identifica que la densidad de corriente aumenta al aumentar el potencial del ET con, aparentemente, un valor máximo entorno al potencial de -0,8 V. En el espectro de difracción de rayos X, de la película obtenida a -1,0 V, mostrado en la Figura 4.51 (d), se identifica otra fase que por la evolución de la composición se relacionó con  $\text{In}_2\text{Se}_3$  de acuerdo con PDF45-1042.

Si se relaciona la composición atómica de las películas  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  con la densidad de corriente demandada durante el proceso de ED, se identifica que cuando la densidad de corriente es menor, existe menos incorporación de indio y galio, y mayor incorporación de cobre y selenio. Las observaciones sobre la evolución de la composición atómica y la estructura encontradas en este trabajo al variar el potencial del ET coinciden con lo reportado (Sang et al., 2013; Calixto et al., 2006).

#### 4.3.6.2 La temperatura de la solución

En los experimentos preliminares de este trabajo sobre ED de las películas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , no se consideró el efecto de la temperatura de la solución electrolítica en la

composición de la película; ésta fluctuaba de acuerdo a las variaciones de la temperatura ambiente. Al realizar un análisis se identificó que el proceso de ED se había realizado en un rango de temperatura ambiente de 18 a 32 °C; por tal motivo, se caracterizó el efecto de la temperatura en la composición atómica de cuatro películas, obtenidas con una temperatura en la solución de 16, 22, 29 y 37 °C. Las dimensiones del ET fueron de 2 cm x 3 cm. En la Figura 4.52 (a) se muestran los valores de la composición de las películas, en la Figura 4.52 (b) las relaciones de composición y en la Figura 4.52 (c) la densidad de corriente medida durante el proceso de ED. Si se analiza la composición de la película únicamente en función de la densidad de corriente, se identifica que cuando ésta fue menor, existió menos incorporación de indio y galio, y mayor incorporación de cobre y selenio. Lo anterior coincide con los resultados obtenidos al variar el potencial del ET. En las películas obtenidas a la temperatura de 37 °C se identificó evolución de hidrógeno en el ET.

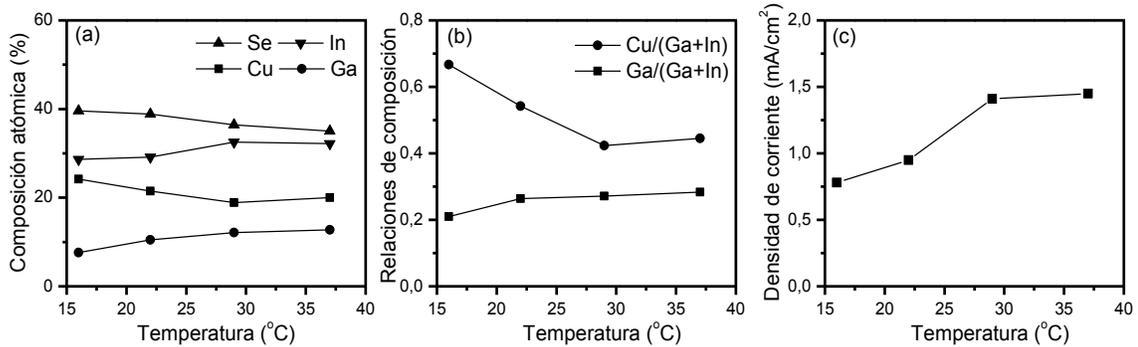


Figura 4.52 Efecto de la temperatura de la solución en la obtención de las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, (a) composición atómica, (b) relaciones de Ga/(In+Ga) y Cu/(In+Ga), y (c) densidad de corriente de depósito.

En la Figura 4.53 se muestran los espectros de difracción de rayos X de las películas obtenidas a 37 y 16 °C. Para ambos casos, la estructura corresponde a CuIn<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>Se<sub>2</sub> de acuerdo a PDF#35-1102. El pico de difracción principal de la película obtenida a 16 °C es más intenso con respecto al de la película obtenida a 37 °C. Con la película obtenida con la solución a 37 °C la densidad de corriente fue mayor; por tal motivo, se cree que la película tiene mayor densidad de masa con respecto a la que se obtiene a 16 °C.

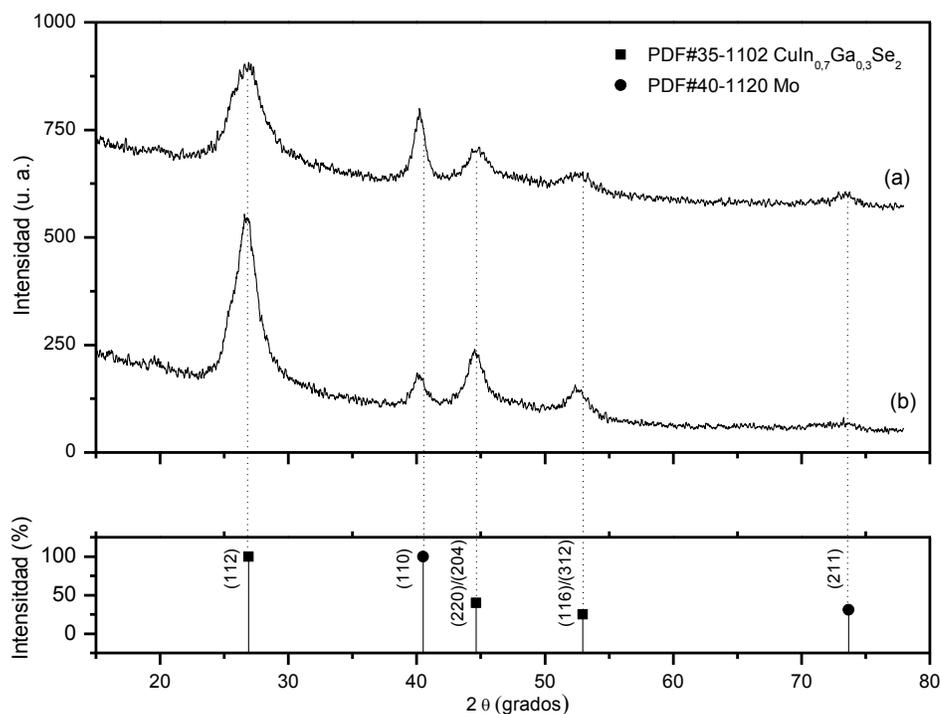


Figura 4.53 Espectro de difracción de rayos X de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenidas con diferente temperatura en la solución, (a) 37 y (b) 16 °C.

El efecto de la temperatura de la solución electrolítica en la obtención de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  por ED simultáneo con temperatura del baño entre 20 y 60 °C ha sido reportado previamente (Jie et al. 2010), se ha identificado que la cristalinidad de la película aumenta y la morfología se hace más homogénea cuando aumenta la temperatura.

#### 4.3.6.3 La degradación iónica de la solución

Para analizar el efecto de la degradación iónica de la solución electrolítica se depositaron 6 películas a partir de la misma solución. Las dimensiones del ET fueron de 2 cm x 3 cm. En la Figura 4.54 (a) se muestra la composición atómica y en la Figura 4.54 (b) las relaciones de composición para las 6 películas. Se identifica que la composición de las películas se mantiene estable en los primeros cuatro depósitos. Sin embargo, a partir del quinto depósito existe menos incorporación de galio; lo anterior, se refleja en las relaciones de composición ya que la relación de  $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$  disminuye, mientras que la relación de  $\text{Cu}/(\text{Ga}+\text{In})$  aumenta. En la Figura 4.54 (c) se muestra la densidad de corriente medida durante el proceso de ED. En este caso, la variación de la densidad de corriente durante los experimentos fue menor, comparada con la

variación que se obtuvo al modificar el potencial; se identifica que a mayor densidad de corriente existe menor incorporación de selenio y mayor incorporación de galio.

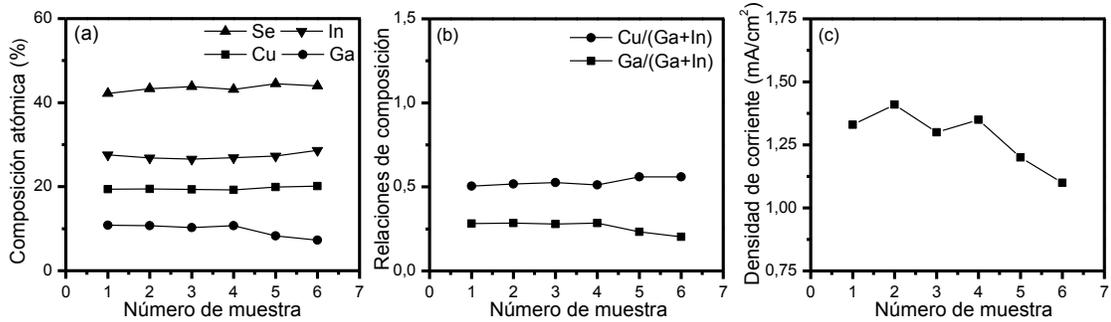


Figura 4.54 Efecto de la degradación iónica de la solución en la obtención de las películas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , (a) composición atómica, (b) relaciones de  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ , y (c) densidad de corriente de depósito.

#### 4.3.6.4 La distancia entre el ET y el ER

En este análisis se cambió la distancia del ET con respecto al ER y se mantuvo la distancia del ER con respecto al EA en 4 cm. Las dimensiones del ET fueron de 2 cm x 3 cm. En la Figura 4.55 (a) se muestra la composición atómica y en la Figura 4.55 (b) las relaciones de composición de la película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ . En la Figura 4.55 (c) se identifica que cuando la distancia entre los electrodos fue menor, la densidad de corriente durante la obtención de la película fue mayor. También cuando la densidad de corriente fue mayor se identifica mayor porcentaje de indio, y menor porcentaje de selenio y cobre en la película.

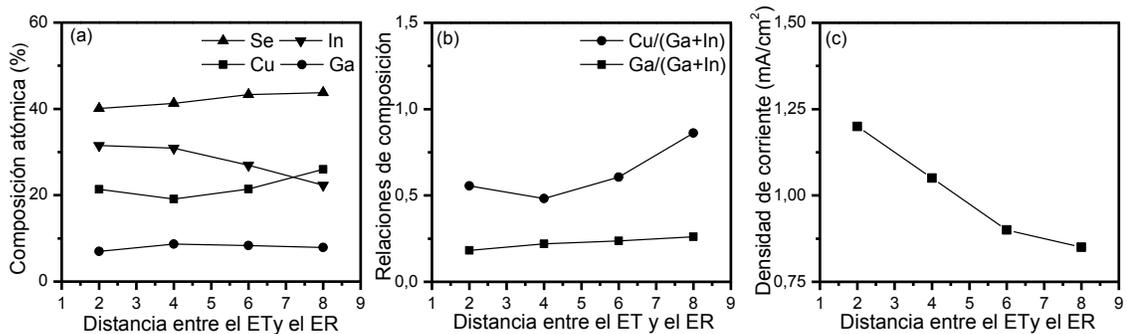


Figura 4.55 Efecto de la distancia entre el ET y el ER en la obtención de las películas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , (a) composición atómica, (b) relaciones de  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ , y (c) densidad de corriente de depósito.

#### 4.3.6.5 La resistencia de la película de Mo

También se examinó la composición de las películas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  que se obtuvieron con diferente resistencia eléctrica en la película de Mo. La resistencia eléctrica de la película de Mo se varió en el rango de 8 a  $220 \Omega/\square$ . Las dimensiones del ET fueron de 2 cm x 3 cm. En la Figura 4.56 (a) se muestran los resultados de la composición, en la Figura 4.56 (b) se muestran las relaciones composición y en la Figura 4.56 (c) se muestra el valor de la densidad de corriente demandada durante el proceso. Con la resistencia de  $220 \Omega/\square$  en la película de Mo, la película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  se obtuvo con menor densidad de corriente con respecto a la obtenida con el ET de  $8 \Omega/\square$ , y la composición fue de cobre y selenio. Conforme se disminuyó la resistencia del ET, la incorporación de galio e indio aumentó y el porcentaje de cobre disminuyó.

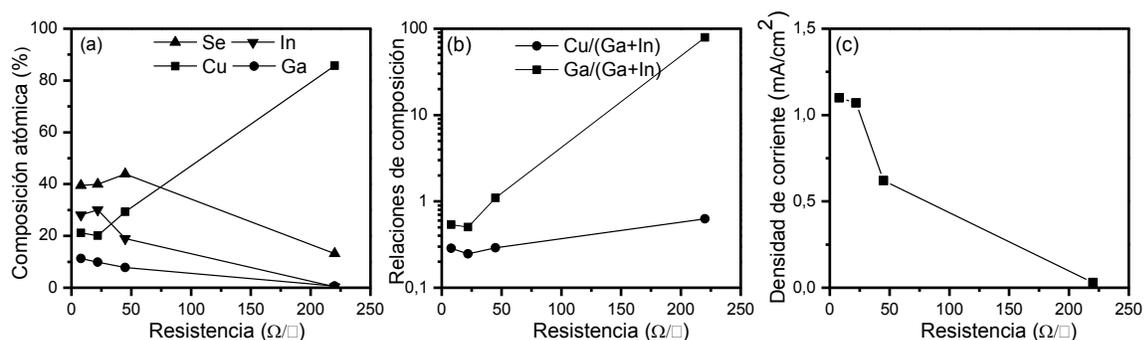


Figura 4.56 Efecto de la resistencia de la película de Mo en la obtención de las películas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , (a) composición, (b) relaciones de  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ , y (c) densidad de corriente de depósito.

En la literatura se ha reportado el efecto de la resistividad de la película de Mo en la obtención de la película de  $\text{CuInSe}_2$  y se ha establecido que la morfología de la película de  $\text{CuInSe}_2$  es más compacta cuando el contacto de Mo tiene alta resistividad (Huang, et al., 2012). Otros estudios indican que con una película de Mo de alta resistencia eléctrica se obtiene menor presencia de fases secundarias (Calixto et al., 2006).

El efecto de la concentración de los iones de Cu, In, Ga y Se en la solución electrolítica ha sido analizado por (Fernández y Bhattacharya, 2005), y se estableció que la concentración de iones también influye en la composición atómica de la película. La concentración de los iones junto con los factores analizados anteriormente, y quizá otros relacionados con el diseño de la celda electrolítica, influyen en la obtención de las películas, debido a que afectan el traslado de iones desde el seno de la solución hasta la zona de transferencia de carga.

Al analizar los distintos factores que influyen en la composición de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  obtenidas por ED simultáneo, se establece que existe una relación entre la composición de la película y la densidad de corriente demandada en el proceso de ED. Cuando se aplicó un potencial de  $-1,0$  V al ET con una resistencia de  $220 \Omega/\square$ , la cinética de obtención fue lenta con valor de  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ ; en este caso la composición de la película fue: cobre  $85,7 \%$ , selenio  $13,2 \%$  y  $1,1 \%$  de indio y galio, tal como se muestra en la Figura 4.56 (a), de tal manera, que el cobre es el elemento más susceptible a ser reducido. Con una densidad de corriente mayor, el porcentaje de cobre disminuye y el porcentaje de selenio aumenta, tal como se muestra en los resultados de la composición de la Figura 4.50 (a), donde los porcentajes de la composición de la película fueron: cobre con  $50,8\%$ , selenio  $41,2 \%$ , de indio  $4,0 \%$  y galio  $4,0 \%$ . En función de los resultados anteriores, se puede establecer que después de la reducción de los primeros átomos de cobre se produce la reducción de átomos de selenio para obtener núcleos de Cu-Se. Al incrementar la cinética de obtención, se agota la zona de transferencia de iones de cobre y selenio, y se promueve la reducción de indio y galio. De esta manera, con una densidad de corriente mayor, se incorpora mayor cantidad de átomos de indio y galio que interactúan con los núcleo de Cu-Se para obtener una película poco cristalina que de acuerdo los picos del espectro de difracción de rayos X corresponde a  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ . Lo anterior, coincide con otras investigaciones en la obtención de  $\text{CuInSe}_2$ , donde se ha concluido que las primeras fases de que se obtienen, corresponden a un compuesto relacionado con Cu-Se (Saucedo et al., 2010; Roussel et al., 2008).

Del análisis anterior, se considera que además de controlar el potencial en el ET es necesario controlar la densidad de corriente durante el proceso de ED y ésta debe ser del mismo valor entre un depósito y otro, para obtener películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  con la misma composición. También se demuestra que la modificación de alguno de los parámetros, por ejemplo: el potencial del ET, la temperatura de la solución o la distancia entre ET y el ER, se puede utilizar como variable de control para depositar películas con gradientes de composición.

#### **4.3.7 Efecto de la densidad de corriente de depósito en la incorporación de galio**

Diversos reportes señalan que a partir de una solución electrolítica con iones de Cu, In, Ga y Se, es difícil electrodepositar en forma simultánea películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , debido a la diferencia en el potencial de reducción que existe entre los iones (Saji et al., 2011; Lincot et al., 2004). Incorporar el suficiente porcentaje de galio es el principal problema. Hasta ahora, los principales estudios indican que la incorporación de galio se relaciona con: (i) la composición de la solución, (ii) el potencial de reducción y (iii) con el uso de una solución buffer (Kang et al.,

2010; Bhattacharya y Fernández, 2003; Fernández y Bhattacharya, 2005). En esta investigación, se observó que manteniendo las variables anteriores constantes, el contenido de galio es mayor cuando la densidad de corriente aumenta. Uno de los parámetros que influye notablemente en la densidad de corriente es la posición relativa de los electrodos en la celda electrolítica, por lo tanto, una adecuada configuración de la celda electrolítica es indispensable para incorporar la suficiente cantidad de galio y alcanzar la relación de composición de  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx 0,3$ . De los experimentos realizados con la celda electrolítica de electrodos en posición vertical se graficó la densidad de corriente de depósito con respecto al porcentaje de galio medido en la película; dicha gráfica se muestra en la Figura 4.57. En ella se identifica que el porcentaje de galio aumenta al aumentar la densidad de corriente. Los resultados se obtuvieron al variar la posición de los electrodos en la celda electrolítica.

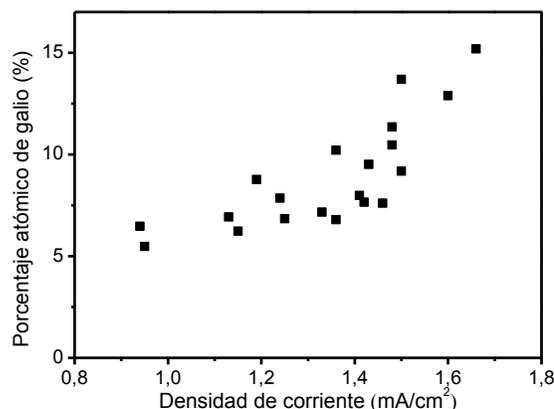


Figura 4.57 Efecto de la densidad de corriente de depósito en la incorporación de galio en las películas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ .

#### 4.3.8 Estrategia para el crecimiento de las películas de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ obtenidas por electrodeposición simultáneo

La estrategia para llevar a cabo el proceso de ED simultáneo de las películas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  se implementó una vez que se analizaron las principales variables que afectan la composición y morfología, ésta consintió en establecer los parámetros a utilizar durante el proceso. Los parámetros que se establecieron en la estrategia fueron: (i) resistencia de la película de Mo  $5 \Omega/\square$ , con un espesor de  $1 \mu\text{m}$ , (ii) distancia entre el ET y el ER de  $1,6 \text{ cm}$ , (iii) distancia entre el ER y el EA de  $4 \text{ cm}$ , (iv) temperatura de la solución de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , (v) área de la película de  $6 \text{ cm}^2$ , (vi) área del ER de  $8 \text{ cm}^2$ , (vii) área del EA de  $10 \text{ cm}^2$ , (viii) la celda electrolítica fue de electrodos horizontales como la mostrada en la Figura 4.46 (a), con  $400 \text{ ml}$

de solución, y (ix) las cantidades de los reactivos que se colocaron en la celda electrolítica y las molaridades resultantes se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Valores de referencia de los reactivos para preparar la solución del baño electrolítico para el ED simultáneo de la película de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>.

Reactivo	Peso molecular (g/mol)	Volumen (ml)	Masa (gramos)	Molaridad
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	170,42	400	0,235	0,0034
InCl <sub>3</sub>	221,16	400	0,350	0,0039
GaCl <sub>3</sub>	176,07	400	0,162	0,0023
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	128,93	400	0,500	0,0096
LiCl	42,39	400	3,500	0,2064

La molaridad de los reactivos utilizados contrasta con la reportada en otros trabajos de investigación, que utilizan los mismos reactivos (Bhattacharya et al., 2012; Long et al., 2009; Liu et al., 2011; Lee et al., 2011; Valderrama et al., 2010; Kang et al., 2010; Jie et al., 2010; Xia et al., 2008; Calixto et al., 2006). Lo anterior, se debe a que la molaridad a emplear de cada reactivo, para obtener la composición deseada en la película, es también función de los parámetros de diseño de la celda electrolítica y de las condiciones del proceso de ED; tal como ha sido analizado en la sección 4.3.6. Al realizar el proceso de ED con la solución preparada con los valores de la Tabla 4.3 y con los parámetros del proceso de ED antes mencionados, se obtienen películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> que al caracterizarlas por ICP-AES arrojaron la composición mostrada en la Tabla 4.4. La composición y las relaciones de composición Ga/(In+Ga) y Cu/(In+Ga) están dentro de los valores que se utilizan para las celdas solares de alta eficiencia obtenidas por evaporación en alto vacío (Repins et al. 2008).

Tabla 4.4 Composición atómica y relaciones de composición de la película de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, obtenida por ED simultáneo y caracterizada mediante ICP-AES.

Composición atómica				Relaciones de composición		
Cobre	Galio	Selenio	Indio	Ga/(In+Ga)	Cu/(In+Ga)	Se/(In+Ga+Cu)
20,93	8,59	54,85	15,60	0,35	0,86	1,21

#### 4.3.9 Modelo del crecimiento morfológico de las películas de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ obtenidas por electrodeposición simultáneo

En la teoría de ED de metales, se asume que la superficie del ET es homogénea, sin rugosidad y que la densidad de corriente es uniforme a lo largo de la superficie del ET (Budevski, et al., 2000). Con la celda electrolítica de electrodos horizontales, la composición de la película ha sido más homogénea con respecto a la que se obtuvo con la configuración de celda electrolítica con electrodos verticales. Sin embargo, si se considera a la superficie del ET como una superficie con rugosidad, existirá mayor intensidad de campo eléctrico en las crestas que en los valles de la superficie, por tal motivo, la carga se concentrará en las crestas del ET. Lo anterior, origina que, localmente, la densidad de corriente no sea uniforme. En general, cualquier no uniformidad en el campo eléctrico produce una no uniformidad en la densidad de corriente (Gamburg y Zangari, 2011).

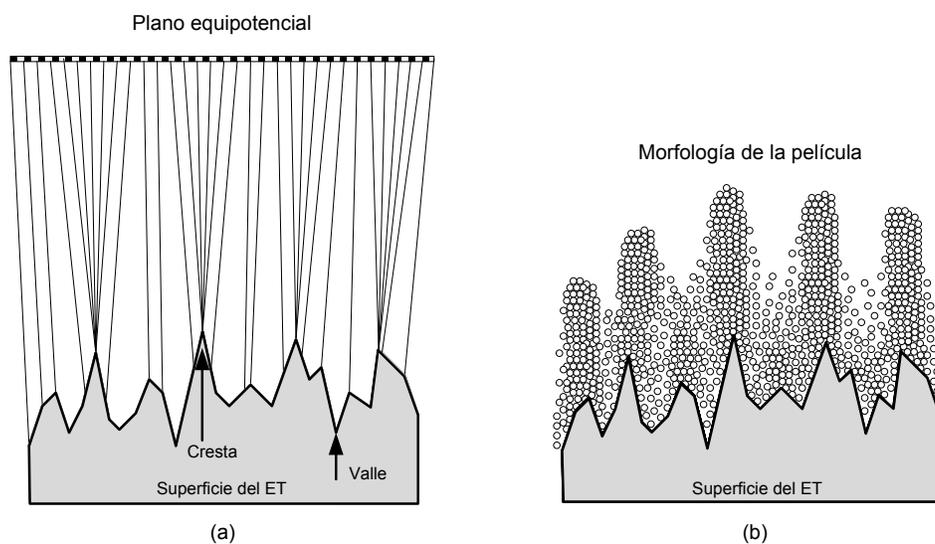


Figura 4.58 Modelo del crecimiento de las películas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , obtenidas por ED simultáneo, (a) efecto de la rugosidad del ET en la distribución del campo eléctrico y (b) efecto de la distribución del campo eléctrico en la morfología de la película.

Al analizar la morfología en las películas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  que se obtuvieron con las distintas celdas electrolíticas, se puede esquematizar el crecimiento las películas como granos que crecen de acuerdo al modelo la Figura 4.58 (a) y (b). Los puntos de mayor intensidad de campo eléctrico son las crestas del ET. De esta manera, en ellas se produce una mayor densidad de corriente durante el proceso de reducción, de tal manera que, en las crestas se origina el crecimiento de la película formando granos que crecen perpendicularmente con

respecto al ET. En los valles la densidad de corriente es menor, y por lo tanto, la densidad de iones que se reducen y la velocidad del crecimiento de la película también es menor. La morfología de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , tal como se obtuvo por ED simultáneo y que se considera que se originó en una cresta, se muestra en la micrografía de la Figura 4.59 (a), donde se puede apreciar que el grano tiene crecimiento irregular. La morfología de la película que se considera que crece en los valles, se muestra en la Figura 4.59 (b), ésta tiene una diferencia notable con respecto a la morfología de los granos que han crecido en una cresta, la cual, aparenta ser de menor densidad. Si se asocia el crecimiento en el valle con un crecimiento a baja densidad de corriente, se tendrá en el valle una película con mayor porcentaje de cobre y selenio, con respecto a la película que crece en la cresta, lo anterior de acuerdo con los resultados de la sección 3.3.6.

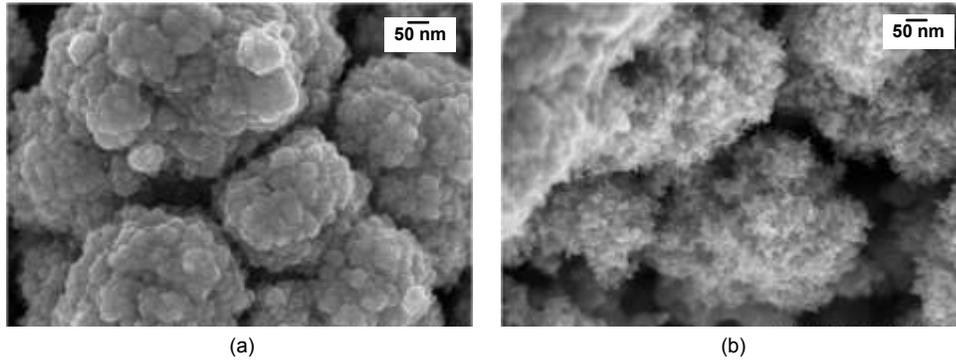


Figura 4.59 Micrografías de la superficie de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  sin realizar el proceso de selenización, (a) que crece en una cresta y (b) que crece en un valle del ET.

En la Figura 4.60 se muestran las micrografías de la superficie de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  en las que se aplicó el proceso de selenización. Al realizar el proceso de selenización se identifica un crecimiento de granos no uniforme, el cual se cree que es originado por la no homogeneidad en la composición de la película, causada por la no uniformidad de la densidad de la corriente durante el proceso de ED. Se identifica que la película que se obtiene entre granos tuvo diferente cinética de crecimiento de grano posiblemente por su mayor composición de cobre y selenio, y por lo tanto, localmente tendrá diferentes características eléctricas, estructurales y ópticas con respecto al resto de la película.

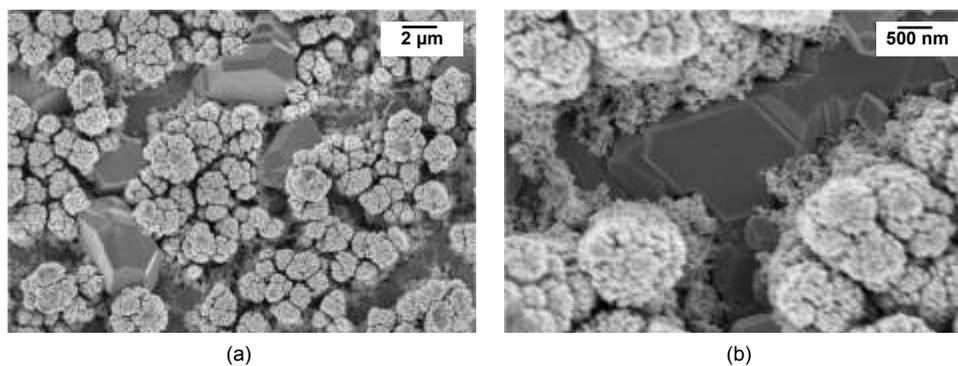


Figura 4.60 Micrográficas de la superficie de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  después de realizar el proceso de selenización, caracterizadas a (a) 5 000 aumentos y (b) 20 000 aumentos.

#### 4.3.10 Estrategias para mejorar la morfología de las películas de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ obtenidas por electrodeposición simultáneo.

La morfología de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  que han arrojado la mejor eficiencia es conocida, ésta es compacta y de granos columnares (Repins et al., 2008). La morfología obtenida durante el proceso de ED simultáneo de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ha sido definida como nódulos con crecimiento tipo coliflor (Roussel et al., 2008; Sang, et al., 2013). Para mejorar la morfología de las películas obtenidas por ED simultáneo, se han puesto en práctica distintos métodos, como el descrito en la solicitud de patente MX 212723 (Bhattacharya, et al., 1998) donde se utiliza, además de voltaje constante en el ET, una señal de corriente alterna de alta frecuencia sobrepuesta a la señal de voltaje constante. También se ha propuesto emplear agitación en la solución, pero se han reportado gradientes de espesor en la película en la dirección del flujo de la solución (Kampmann et al., 2000). Otros métodos involucran el uso de una señal de potencial en pulsos en forma periódica, donde durante un instante de tiempo se aplica un potencial de reducción al ET y durante otro instante se aplica un potencial de oxidación; se cree que durante el tiempo de oxidación se remueven los átomos que han quedado pobremente adheridos a la película con lo cual se mejora la morfología (Jadhav et al. 2013; Fu et al. 2009a). En esta investigación, con la finalidad de obtener una morfología compacta y de menor rugosidad, se realizaron depósitos de películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  utilizando en el ET una señal de potencial en pulsos. En la Figura 4.61 se muestra la evolución de la corriente al aplicar un potencial constante en el ET, también se muestran las características de la señal en pulsos. En la señal en pulsos, durante un instante de tiempo se aplicó en el ET un potencial de  $-1,0\text{ V}$  y durante otro instante se aplicó un potencial de reducción, el cual se varió desde  $-0,15\text{ V}$  hasta  $0,15\text{ V}$ . El periodo de la señal pulsada fue de 1 segundo.

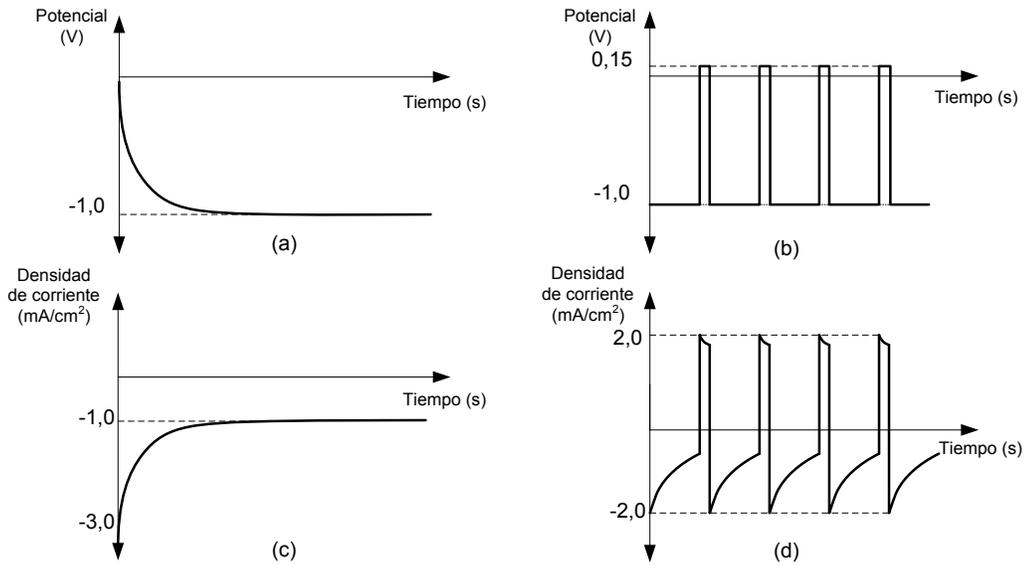


Figura 4.61 Características de la señal de potencial constante y de potencial en pulsos aplicado al ET y de la densidad de corriente de depósito, (a) potencial constante en el ET, (b) pulsos de potencial en el ET, (c) densidad de corriente con potencial constante y (d) densidad de corriente con la señal de potencial en pulsos.

En la Figura 4.62 (a) se muestra la micrografía de la superficie de la película obtenida con la señal de potencial constante, y en la Figura 4.62 (b) y (c) las micrografías características de la película obtenida con la señal de pulsos con el potencial de reducción a 0,15 y -0,15 V, respectivamente.

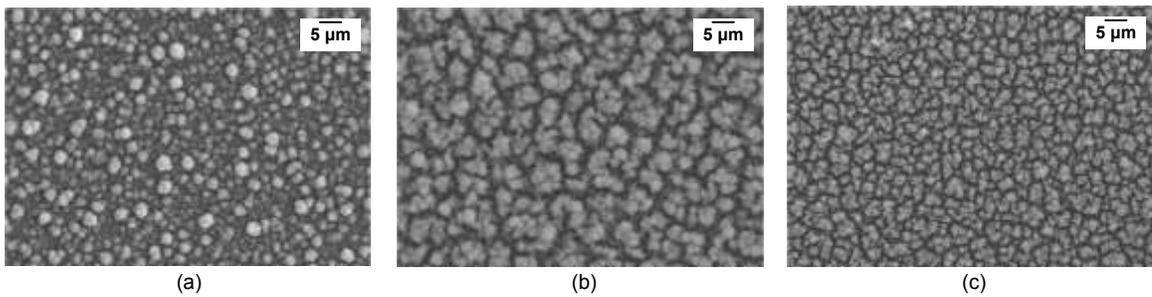


Figura 4.62 Micrografías de la superficie de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenidas con diferente señal de potencial, (a) potencial constante, (b) pulsos de potencial con potencial de reducción de 0,15 V y (c) pulsos de potencial con potencial de reducción de -0,15 V.

En la morfología de las películas obtenidas al aplicar la señal de potencial en pulsos no se aprecia un cambio favorable, ya que se identifica que el crecimiento tiene granos más aislados

con respecto al uso de la señal de potencial constante. Se considera que al emplear la señal pulsada, bajo las condiciones descritas, se remueven los átomos que se reducen en los valles originando una película de mayor rugosidad.

En esta investigación se desarrolló una alternativa que consiste en emplear una señal de potencial constante en el ET con la aplicación de perturbaciones mecánicas al ET. Con la perturbación, no se aplica un proceso de reducción a la película, sólo se rompen las condiciones de obtención de la película en estado estable y se obtiene la película con densidad de corriente en estado transitorio, las señales de potencial y corriente características se muestran en la Figura 4.63 (a) y (b). Bajo estas condiciones se obtuvieron películas de morfología más compacta con respecto a la que se produce cuando no se aplicó la perturbación mecánica. En la Figura 4.64 (a) y (c) se muestran las micrografías de la superficie y de perfil de la película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  obtenida con potencial constante en ET, y en la Figura 4.64 (b) y (d) se muestran micrografías de la película obtenida con potencial constante en el ET y con perturbaciones mecánicas cada  $0,066 \text{ C/cm}^2$  de carga transferida hacia el ET. El cambio en la morfología entre ambas estrategias de ED es evidente.

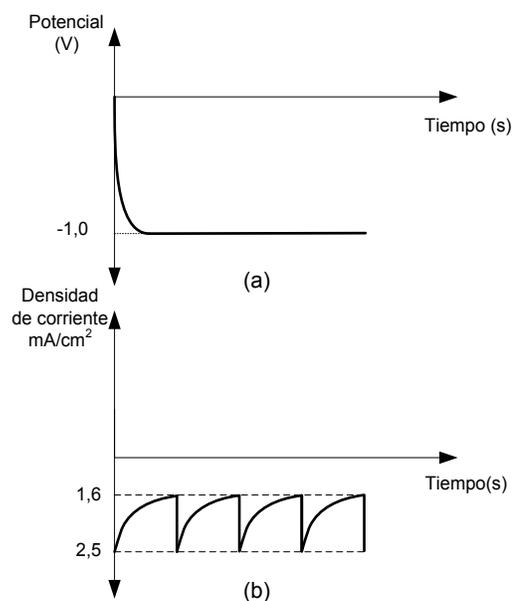


Figura 4.63 Señales de potencial y corriente obtenidas al aplicar perturbaciones mecánicas al ET, (a) señal de potencial en el ET y (b) señal de corriente.

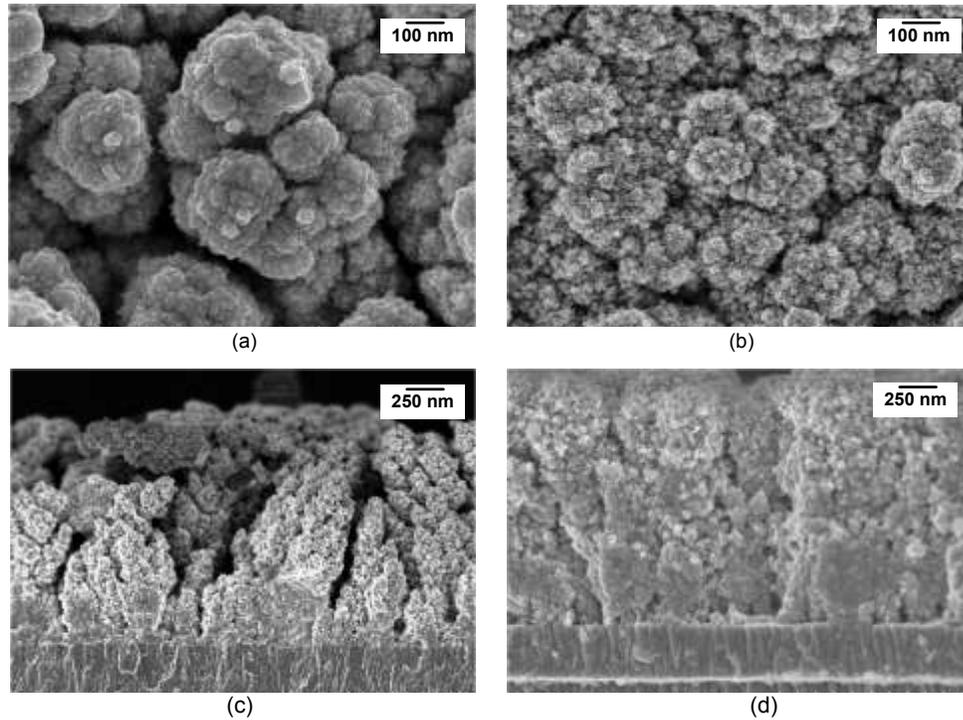


Figura 4.64 Micrografías de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenidas con (a) y (c) señal constante en el ET sin perturbación, y (b) y (d) señal constante en el ET con perturbaciones mecánicas.

#### 4.4 Selenización de las películas de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$

Para iniciar con el proceso de selenización de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  en estructura vidrio/Mo/  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  se diseñó el equipo, cuyo esquema se muestra en la Figura 3.3. Con el equipo se aumentó la temperatura de la muestra con una presión de vacío en la cámara. Los experimentos realizados determinaron la necesidad de evaporar selenio durante el proceso. Se buscó que la película selenizada mantuviera su composición, fuera más cristalina y con mayor tamaño de grano con respecto a la película sin selenizar.

##### 4.4.1 Recristalización y crecimiento de grano sin evaporación de selenio

Para analizar las condiciones del proceso de recristalización y crecimiento de grano bajo las cuales se mantiene el selenio en la película y se obtiene la estructura del semiconductor  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , se realizaron pruebas sin evaporar selenio. Las pruebas consistieron en un tratamiento térmico a diferente temperatura y a diferente presión de vacío. También se cambió la rampa del incremento y del decremento de la temperatura, así como la duración del proceso. Para estos experimentos se utilizó la cámara de selenización mostrada en la Figura 3.4 (a).

#### 4.4.1.1 Composición y estructura en función de la presión y temperatura

La composición y las relaciones de composición  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  se caracterizaron al realizar tratamientos térmicos con diferentes valores de temperatura y presión, los resultados se muestran en la Figura 4.65. El incremento y el decremento de la temperatura fue de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y la duración del proceso fue de 40 min. Los valores de la composición graficados a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  corresponden a la composición de la película sin aplicar el proceso.

Los resultados de la Figura 4.65 (a) corresponden a la composición cuando el proceso se realizó a la presión de 90 Torr. En ellos, se identifica que existió pérdida de selenio para todos los valores de temperatura, y ésta parece ser constante independientemente de la temperatura; la composición promedio de selenio en la película disminuyó 6,0 puntos porcentuales. En la Figura 4.65 (c) se muestra la composición de la película obtenida con un proceso realizado a la presión de 10 Torr, igual que para la presión de 90 Torr; en todos los valores de temperatura se midió pérdida de selenio. Sin embargo, para la temperatura de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  se obtuvo la mayor pérdida de selenio, la composición de selenio disminuyó 23,1 puntos porcentuales. Para la temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  la composición de selenio disminuyó 7,6 puntos porcentuales. Los resultados mostrados en la Figura 4.65 (e) corresponden a una película tratada con un proceso llevado a cabo a la presión de 1 Torr, igual que para las presiones de 90 y 10 Torr, se midió pérdida de selenio para todos los valores de temperatura. En las temperaturas de 350, 450 y  $550\text{ }^\circ\text{C}$  la composición de selenio disminuyó 24,1, 26,0 y 25,2, puntos porcentuales; respectivamente. Para la temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  la composición de selenio sólo disminuyó 4,2 puntos porcentuales. En la Figura 4.65 (b), (d) y (f) se muestran las relaciones de la composición de las películas tratadas a las presiones de 90, 10 y 1 Torr; respectivamente. Se identifica que existen cambios en las relaciones de composición en función de la variación en la composición de la película. Las relaciones de la composición obtenidas para la presión de 90 Torr son las que muestran menor cambio con respecto a las relaciones de composición de la película sin tratamiento térmico.

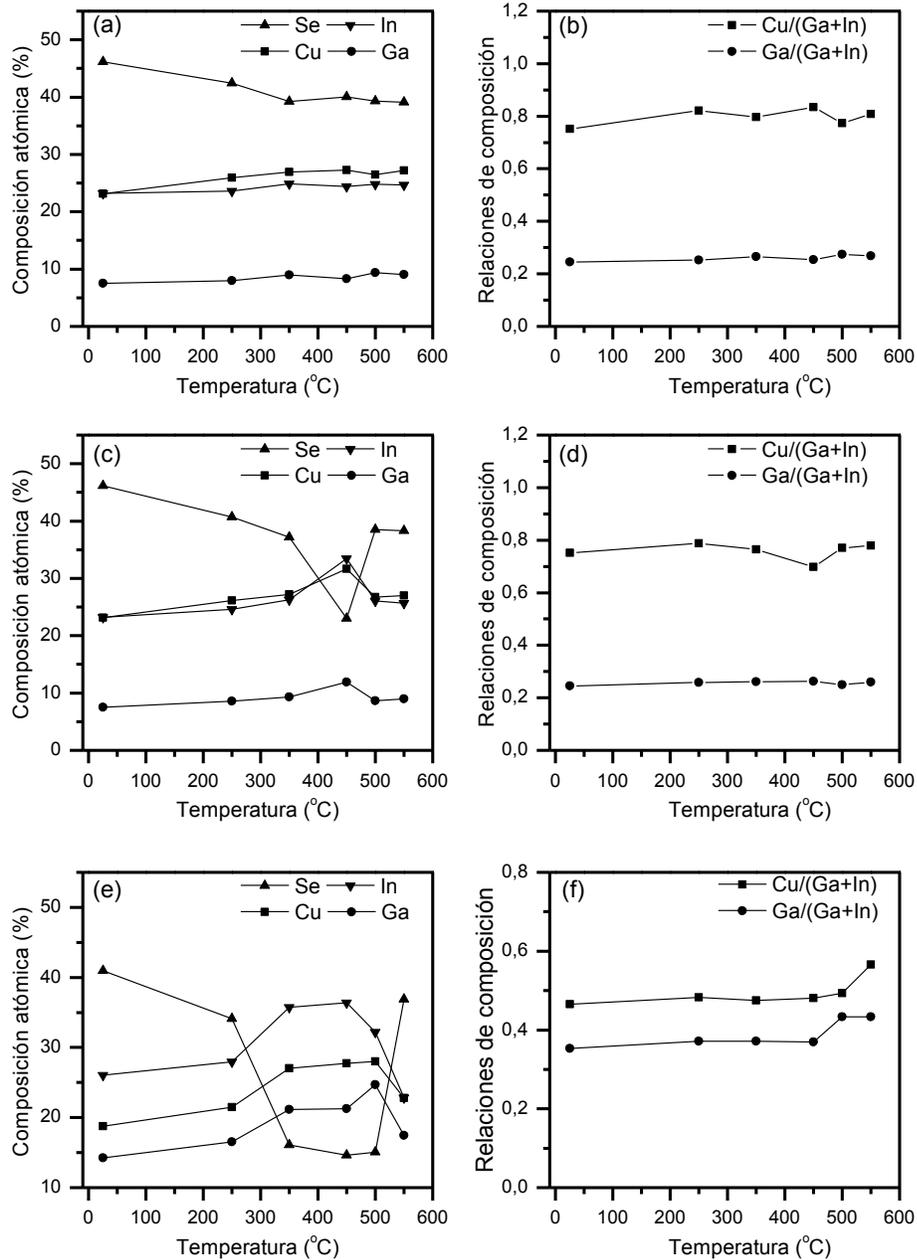


Figura 4.65 Composición y relaciones de composición de las películas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , obtenidas al variar la temperatura de tratamiento a diferentes presiones, (a) y (b) 90, (c) y (d) 10, y (e) y (f) 1 Torr.

En la Figura 4.66 se muestra el espectro de difracción de rayos X para las películas tratadas a la presión de 90 Torr y con temperaturas de 350, 450, 500 y 550 °C; también se muestra el espectro de la película sin tratamiento. Los espectros de las películas muestran tres picos principales de difracción que corresponden a los planos (112), (204)/(220) y (312)/(116)

asignados al sistema tetragonal del compuesto  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  de acuerdo con PDF#35-1102. Al estar los picos de difracción movidos hacia un menor ángulo, la estructura también puede corresponder al semiconductor  $\text{CuInSe}_2$ , lo cual indica que el Ga no se ha incorporado a la estructura. El tamaño del cristal obtenido de los resultados de la medición de difracción de rayos X para el plano (112) fue de: 13,7, 16,7, 19,1 y 19,6 nm para las temperaturas de 350, 450, 500 y 550 °C; respectivamente. Se identifica que el tamaño del cristal aumenta cuando aumenta la temperatura del proceso. En los espectros de difracción también se identifica un pico de difracción que se asocia al plano (110) de la estructura cúbica del Mo de acuerdo con el PDF#40-1120.

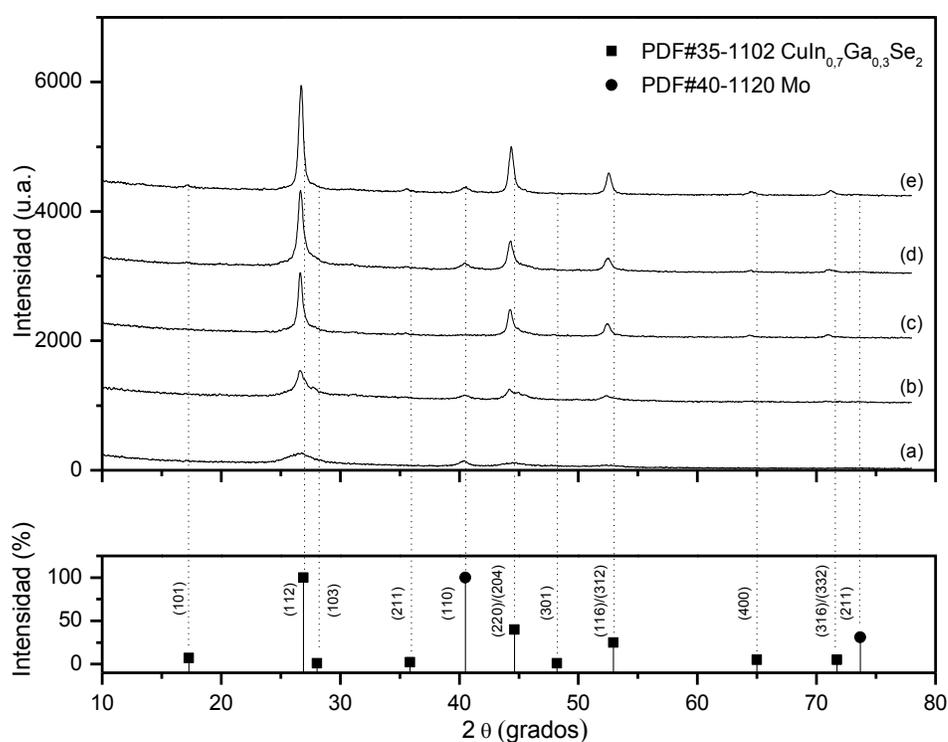


Figura 4.66 Espectro de difracción de rayos X de las películas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , (a) sin tratamiento, y con tratamiento térmico a la presión de 90 Torr, y con temperaturas de (b) 350, (c) 450, (d) 500 y (e) 550 °C. Se utilizó haz rasante a 1,5°.

El espectro de difracción de rayos X para las películas tratadas a la presión de 10 Torr y con temperaturas de 350, 450, 500 y 550 °C se muestra en la Figura 4.67, también se muestra el espectro de la película sin tratamiento. La estructura tetragonal del compuesto  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  se identifica a una temperatura de 350, 500 y 550 °C; de acuerdo con las lecturas de la composición a estas temperaturas la pérdida de selenio es menor. A la temperatura de 450 °C

se identifica un pico de difracción  $2\theta = 35,5^\circ$ , el cual fue asignado al plano (006) de la estructura CuSe de acuerdo con PFD#49-1157; a esta temperatura se registra la mayor pérdida de selenio.

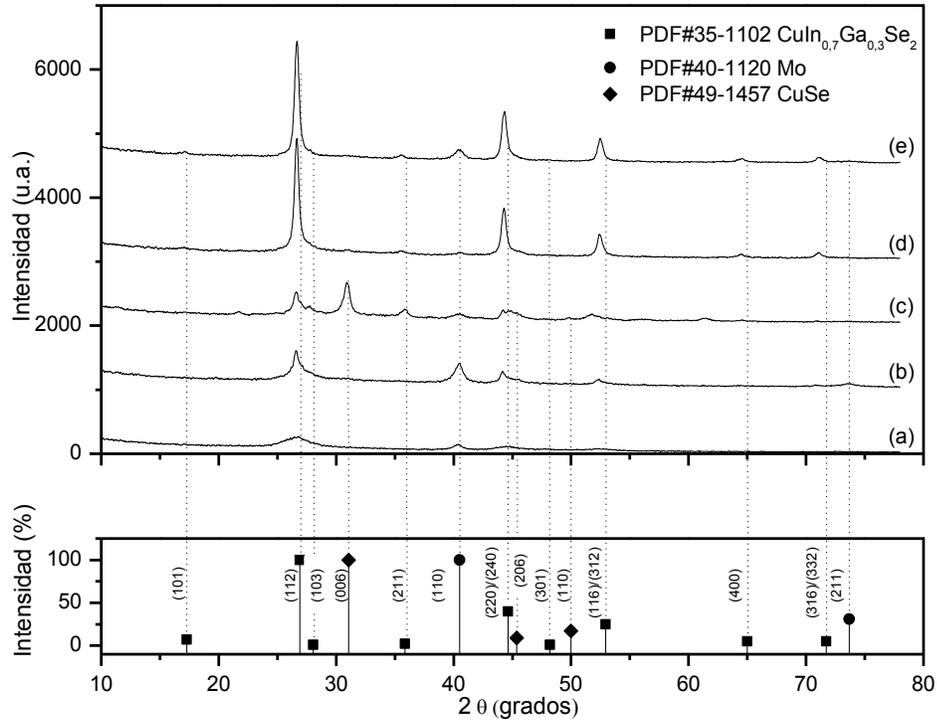


Figura 4.67 Espectro de difracción de rayos X de las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, (a) sin tratamiento, y con tratamiento térmico a la presión de 10 Torr, con temperaturas de (b) 350, (c) 450, (d) 500 y (e) 550 °C. Se utilizó haz rasante a 1,5°.

En la Figura 4.68 se muestra el espectro de difracción de rayos X de las películas tratadas a la presión de 1 Torr y con temperaturas de 350, 450, 500 y 550 °C; también se muestra el espectro de difracción de la película sin tratamiento. En este caso la estructura tetragonal del compuesto Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> sólo se identifica a la temperatura de 550 °C. A las temperaturas de tratamiento de 350, 450 y 500 °C se identifica la generación de fases diferentes a las de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, siendo la principal la relacionada con CuSe. Con los resultados anteriores, se puede establecer que cuando en la película existe pérdida de selenio, se origina el crecimiento de fases diferentes a las de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. De acuerdo con los resultados una estrategia para mantener el selenio en la película es realizar el proceso de recristalización y crecimiento de grano a una temperatura de 550 °C.

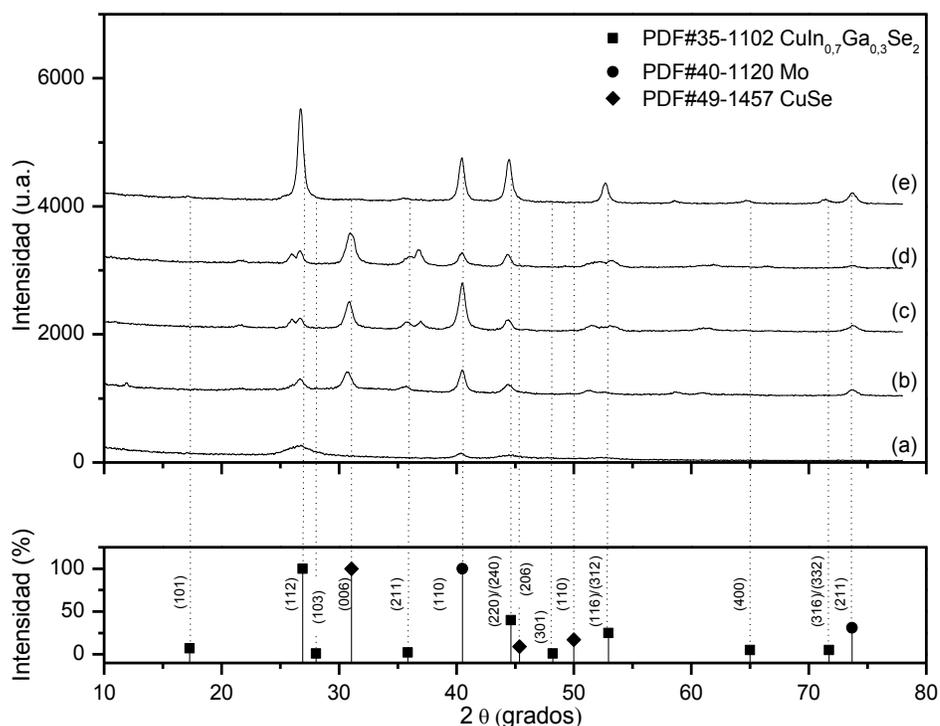


Figura 4.68 Espectro de difracción de rayos X de las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, (a) sin tratamiento, y con tratamiento térmico a la presión de 1 Torr, con temperaturas de (b) 350, (c) 450, (d) 500 y (e) 550 °C. Se utilizó haz rasante a 1,5°.

La presencia de fases relacionadas con Cu-Se es común encontrarlas en la obtención de películas de CuInSe<sub>2</sub> o Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>; se considera que esta fase funde a 523 °C, y ayuda a la coalescencia y crecimiento de grano (Tuttle et al., 1995). La presencia de fases de CuSe ha sido identificada mediante espectros Raman al realizar un proceso de tratamiento térmico a una temperatura de 400 °C (Zhongwei Zhang et al., 2010). La presencia de fases de Cu<sub>2-x</sub>Se se han identificado en películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> ricas en cobre, independientemente de la temperatura de selenización (Jiang Liu et al., 2012). La presencia de fases de CuSe o Cu<sub>2-x</sub>Se han sido encontradas en la superficie de las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, generalmente, se utiliza un tratamiento en solución de cianuro de potasio (KCN) para remover la presencia de esta fase antes de colocar la película del semiconductor CdS (Nguyen et al., 2013).

Al aplicar el tratamiento térmico a las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> a diferente temperatura y con presiones de 90 y 1 Torr se identifica que a las temperaturas de 500 y 550 °C se obtiene la estructura tetragonal, con disminución de la composición de selenio de 4,0 a 7,0 puntos porcentuales y no se identifica la generación de otras fases. Con la finalidad de ampliar el rango de presión, donde se puede obtener la estructura tetragonal se realizaron procesos de

tratamiento con valores de presiones en el rango de 0,1 a 500 Torr a una temperatura de 550 °C durante 3 min. El incremento y el decremento de la temperatura fue de 10 °C /min. En la Figura 4.69 se muestra la composición y las relaciones de composición en función de la presión de tratamiento. La composición de la película, tal como fue depositada, fue de 20,33%, 8,20%, 45,35% y 26,11% para Cu, Ga, Se e In, respectivamente, con relaciones de composición de  $Ga/(In+Ga) = 0,24$  y  $Cu/(In+Ga) = 0,59$ . La disminución promedio de la composición de selenio en las pruebas fue de 5,8 puntos porcentuales y no existió tendencia evidente de cambio en la composición en función de la presión de tratamiento.

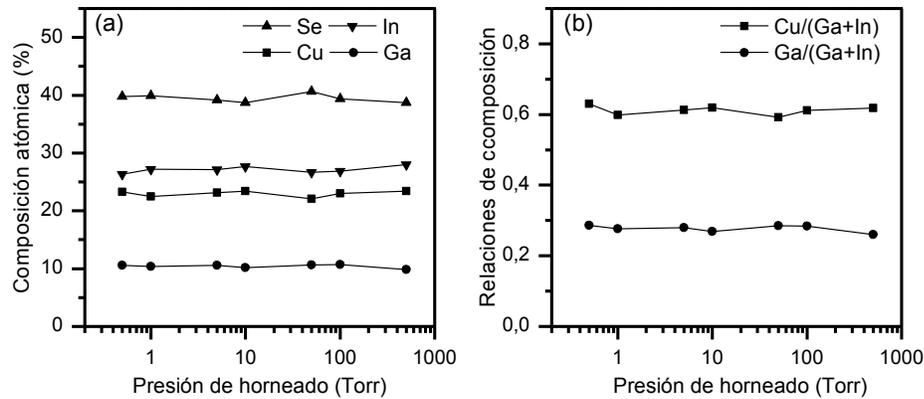


Figura 4.69 Composición y relaciones de composición de las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> en función de la presión del tratamiento térmico, (a) composición, y (b) relaciones de Ga/(In+Ga) y Cu/(In+Ga).

En los espectros de difracción de rayos X que se muestran en la Figura 4.70, se identifica que en el rango de presión de 0,5 a 500 Torr se obtiene la estructura tetragonal del compuesto Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. El tamaño del cristal de las películas fue de 16,5, 15,6 y 16,2 nm para las presiones de 0,5, 5 y 500 Torr; respectivamente. Un posible cambio en el tamaño del cristal en función de la presión de recocido no es evidente.

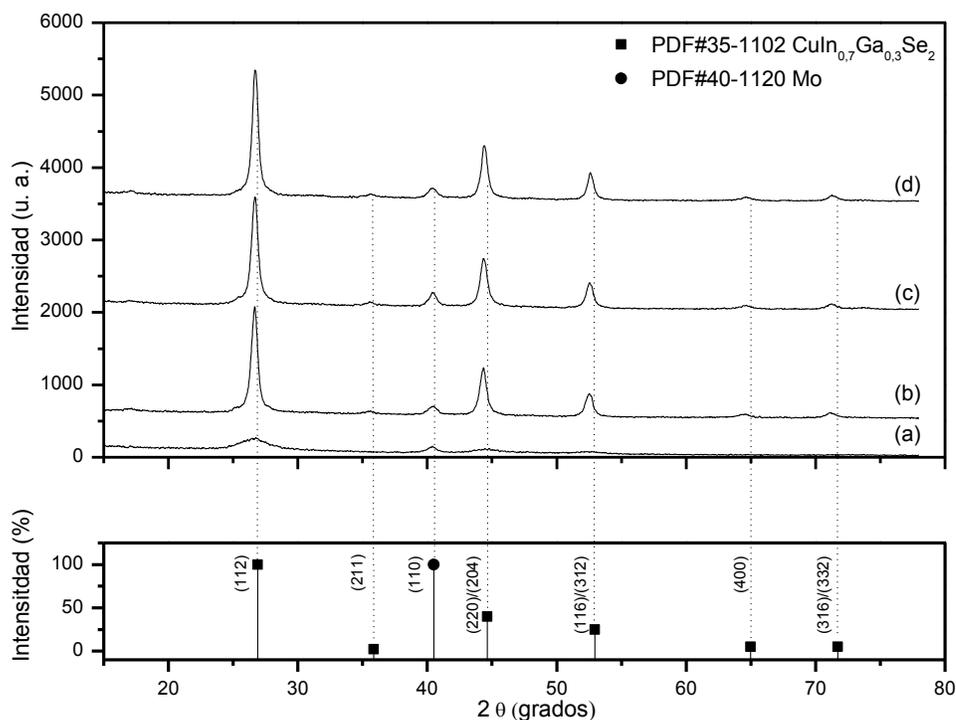


Figura 4.70 Espectro de difracción de rayos X de las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, (a) sin tratamiento y con tratamiento térmico a presiones de (b) 0,5, (c) 5 y (d) 500 Torr. Se utilizó haz rasante a 1,5°.

#### 4.4.1.2 Composición en función del incremento y decremento de la temperatura

En la Figura 4.71 se muestra la composición y las relaciones de la composición en función del incremento y decremento de la temperatura; el tiempo de tratamiento fue de 40 minutos a 90 Torr y 550 °C. La composición y las relaciones de composición de la película, tal como fue depositada, se han graficado en la posición de incremento y decremento de temperatura igual a cero. Al cambiar el incremento de la temperatura, se mantuvo el decremento en 10 °C/min y viceversa. En la Figura 4.71 (a) se identifica que al variar el incremento de la temperatura la composición de selenio disminuye en promedio 6,75 puntos porcentuales y existe una tendencia a mantener el selenio cuando el incremento de la temperatura es mayor, en la relaciones de composición no se identifica alguna tendencia. Si la pérdida de selenio se asocia a la generación otras fases, tal como se muestra en la sección 4.4.1.1, implica que cuando el incremento de temperatura es mayor existe menos generación de otras fases. En la Figura 4.71 se identifica que al variar la razón de decremento de la temperatura la composición de selenio disminuye en promedio 5,26 puntos porcentuales, y las relaciones de composición se mantienen. Al cambiar

la razón del decremento de la temperatura no se identifica alguna tendencia con respecto a la composición de selenio.

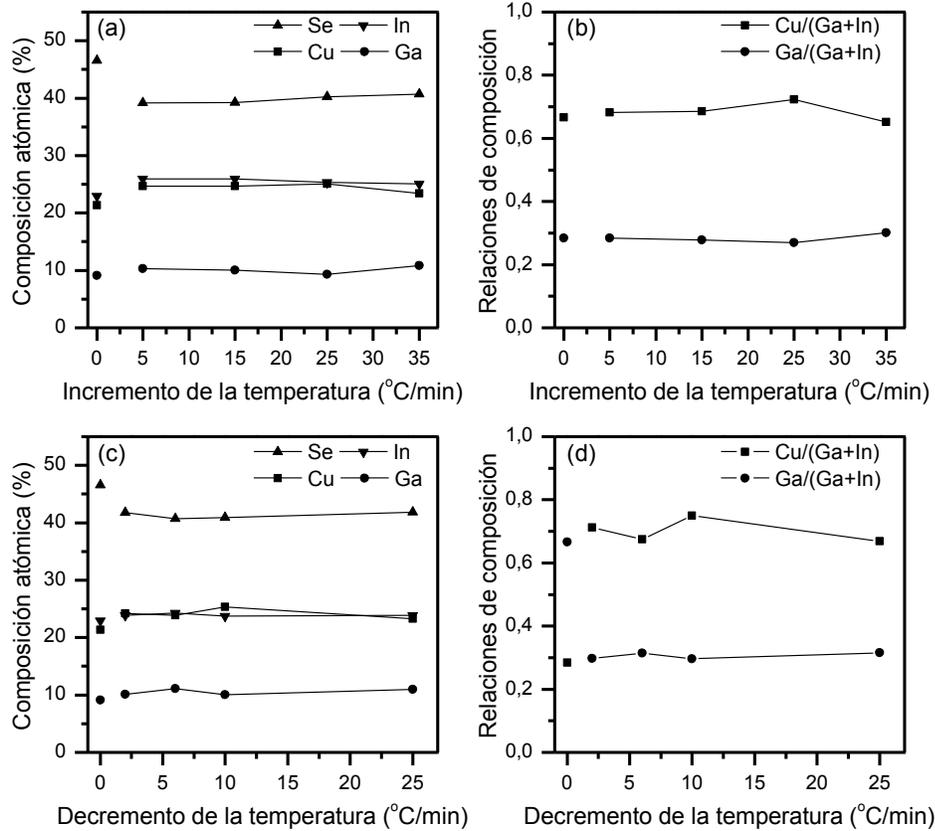


Figura 4.71 Composición y relaciones de composición de las películas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  con tratamiento térmico en función del (a) y (b) incremento, y (c) y (d) decremento de la temperatura.

#### 4.4.1.3 Composición en función de la duración del proceso de selenización

En la Figura 4.72 se muestra la composición y las relaciones de composición en función de la duración del tratamiento térmico; la prueba se realizó a 90 Torr y a  $550^{\circ}\text{C}$ , la razón de incremento y decremento de la temperatura fue de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La composición y las relaciones de composición de la película tal como fue depositada se han graficado en el tiempo igual a cero. En la Figura 4.72 (a) se identifica que la pérdida de selenio se mantiene, independientemente del tiempo del tratamiento, la composición promedio de selenio disminuyó 5,3 puntos porcentuales. También se realizaron procesos de recocido hasta por 11 horas y se observó que no se incrementa la pérdida de selenio en función del tiempo de tratamiento.

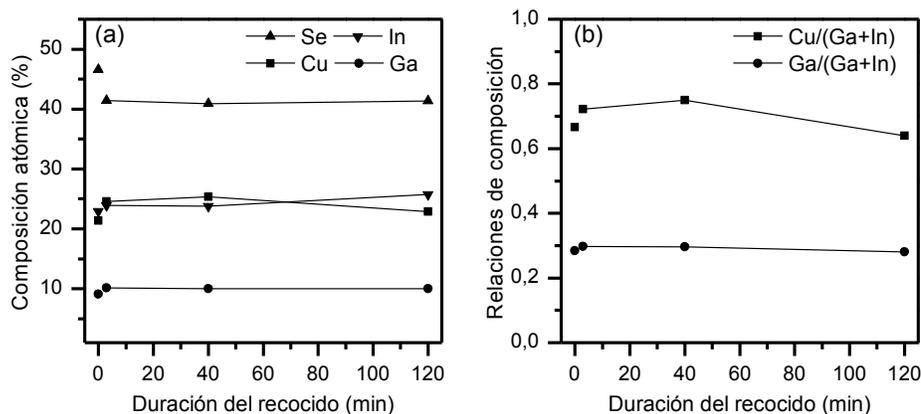


Figura 4.72 Composición y relaciones de composición de las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> en función de la duración del tratamiento térmico, (a) composición y (b) relaciones de Ga/(In+Ga) y Cu/(In+Ga).

También se implementó una estrategia de tratamiento térmico que consistió en tratar la película durante 20 minutos entre 100 y 225 °C para después incrementar la temperatura hasta 550 °C, a pesar del primer escalón de temperatura la pérdida de selenio continuó. También se buscó obtener la película de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> por ED simultáneo con mayor cantidad de selenio para compensar la pérdida durante el tratamiento, para lo anterior, fue necesario incrementar la cantidad de los iones de Se y disminuir la cantidad de iones de Cu en la solución electrolítica. Con las variaciones anteriores, la película creció con microfracturas.

Con los resultados anteriores, se establece que la temperatura a la cual se realiza el proceso de tratamiento térmico y la razón del incremento de temperatura influyen en la retención de selenio en la película, y en la obtención de la estructura tetragonal. Los mejores resultados se obtuvieron cuando el proceso se realizó a la temperatura de 550 °C con un incremento de temperatura de 35 °C/min. Otros estudios indican que un rápido incremento de la temperatura incrementa la densidad de las películas, mientras que las películas donde la disminución de la temperatura fue rápida tienen pobre adhesión con respecto a las que se enfriaron en forma lenta (Li et al., 2006). Por otra parte, mediante espectros Raman se ha concluido que un rápido incremento de la temperatura reduce la presencia de fases Cu<sub>2-x</sub>Se (Zhongwei Zhang et al., 2010).

#### 4.4.2 Selenización de las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

Para mantener la composición de la película de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> se implementó el proceso de selenización. En este proceso se evaporó selenio en polvo durante el tratamiento térmico. Los principios de seguridad al trabajar con selenio se muestran en el anexo B. En esta etapa se buscaron estrategias para mantener la composición de las películas, que éstas fueran más cristalinas, con un tamaño de grano mayor con respecto a la película sin selenizar y con morfología compacta

##### 4.4.2.1 Posición del crisol

En el soporte de selenización mostrado en la Figura 3.4 (a) se puede ajustar la distancia entre el crisol y la película. Para analizar el efecto de la posición del crisol con respecto a la película, se realizaron procesos de selenización a la temperatura de 550 °C, durante 3 min, a una presión de 90 Torr, con un incremento de temperatura de 35 °C /min y con un decremento de 10 °C/min. Las pruebas se realizaron evaporando 3 mg de selenio en polvo. Los resultados de la composición atómica y de las relaciones de composición con respecto a la distancia entre el crisol y la película se muestran en la Figura 4.73. Los valores graficados en la distancia cero corresponden a la película sin selenizar. Al analizar los resultados se determina que la posición del crisol donde se retuvo mayor cantidad de selenio fue cuando éste se colocó a una distancia de 1,0 cm con respecto a la película.

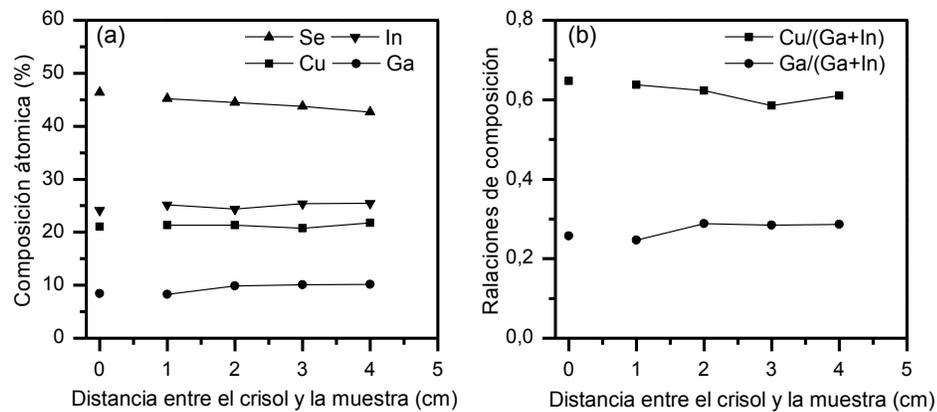


Figura 4.73 Composición y relaciones de composición de las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> en función de la posición del crisol en la cámara de selenización, (a) composición y (b) relaciones de Ga/(In+Ga) y Cu/(In+Ga).

#### 4.4.2.2 Reproducibilidad del proceso de selenización

La reproducibilidad del proceso de selenización se analizó al selenizar 5 muestras de una en una. La composición se caracterizó mediante EDX antes y después de aplicar el proceso. A partir de estos experimentos, se utilizó la cámara de selenización mostrada en la Figura 3.4 (b). La distancia entre el selenio en polvo y la película fue de 4 mm, la temperatura de selenización fue de 550 °C, la presión de 400 Torr, el proceso duró 120 minutos, se utilizaron 3 mg de selenio en polvo, el incremento de la temperatura fue de 50 °C/min y el decremento fue de 5 °C/min. En la Figura 4.74 se muestran los resultados de la composición antes y después de selenizar las muestras, se identifica que la composición de selenio disminuyó en promedio 1,5 puntos porcentuales y también se identifica un aparente incremento de indio en la muestra.

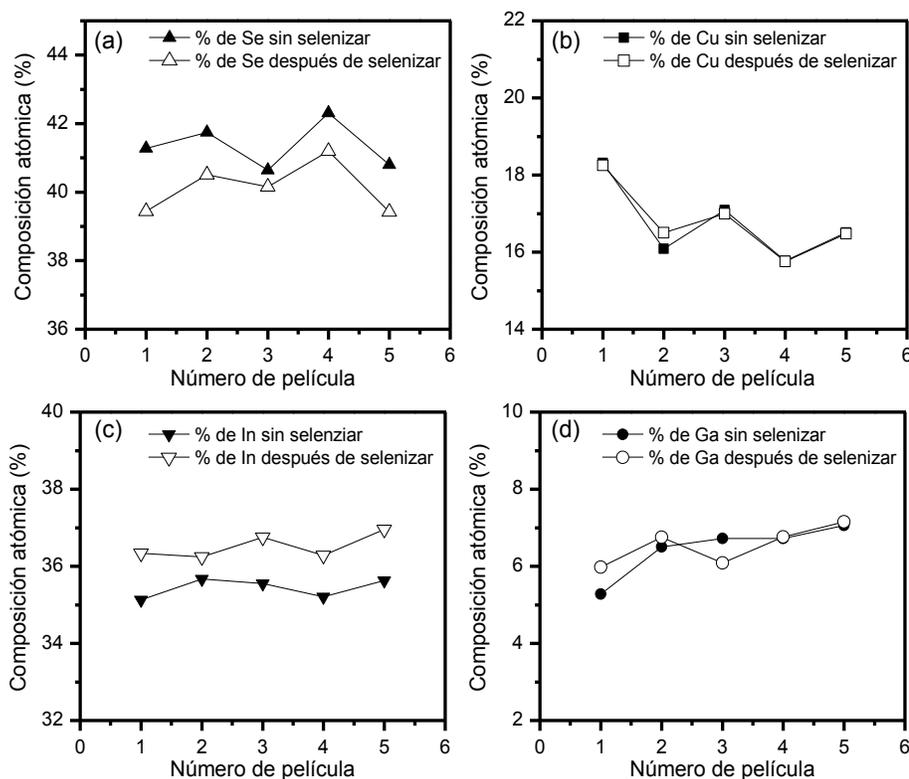


Figura 4.74 Comparación de la composición antes y después de efectuar el proceso de selenización de las películas de  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ , (a) selenio, (b) cobre, (c) indio y (d) galio.

Ante la inexactitud de las lecturas de EDX analizadas en el anexo A, se realizó la caracterización de una muestra mediante ICP-AES cuyo resultado se muestra en la Tabla 4.5. En la lectura de ICP-AES se identifica que existe un aumento de selenio en la película selenizada. El aumento de selenio que se registra se debe a la reacción del Mo con selenio para

obtener el compuesto  $\text{MoSe}_2$ , de tal manera que durante el proceso de selenización la estructura vidrio/Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> se convirtió en vidrio/Mo/MoSe<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>.

Tabla 4.5 Comparación de la composición atómica y las relaciones de composición de las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> medidas por ICP-AES sin selenizar y selenizadas.

	Composición atómica				Relaciones de composición		
	Cobre	Galio	Selenio	Indio	Ga/(In+Ga)	Cu/(In+Ga)	Se/(In+Ga+Cu)
Sin selenizar	20,93	8,59	54,85	15,60	0,35	0,86	1,21
Selenizada	21,52	7,40	55,01	15,96	0,31	0,92	1,22

#### 4.4.2.3 Obtención de la película de MoSe<sub>2</sub>

La película del semiconductor MoSe<sub>2</sub> ha sido identificada en películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> selenizadas, esta película es de conductividad tipo *p*, con una banda prohibida de energía de 1,41 eV y es necesaria para obtener un contacto óhmico entre el Mo y el Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (Kaupmees et al., 2012; Wada et al., 2001). Para identificar la estructura de la película de MoSe<sub>2</sub> se realizó el proceso de selenización de una película de Mo a 550 °C por 60 min a 300 Torr y 3 mg de Se, con el incremento de la temperatura de 35 °C/min y el decremento de 10 °C/min. Se identificó mediante el espectro de difracción de rayos X que la película obtenida en la superficie del Mo corresponde a la estructura hexagonal del semiconductor MoSe<sub>2</sub> con crecimiento preferencial en el plano (100) de acuerdo con PDF#29-0914 con  $a = b = 3,287$  y  $c = 12,925$  Å. La orientación en el plano (100) es la deseada para una mejor adhesión entre Mo y Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (Cao et al., 2011). Las características del crecimiento de la película de MoSe<sub>2</sub> y el espesor de la película dependen de las características de la película de Mo, así como de la temperatura y el tiempo del selenización (Kaupmees et al., 2012).

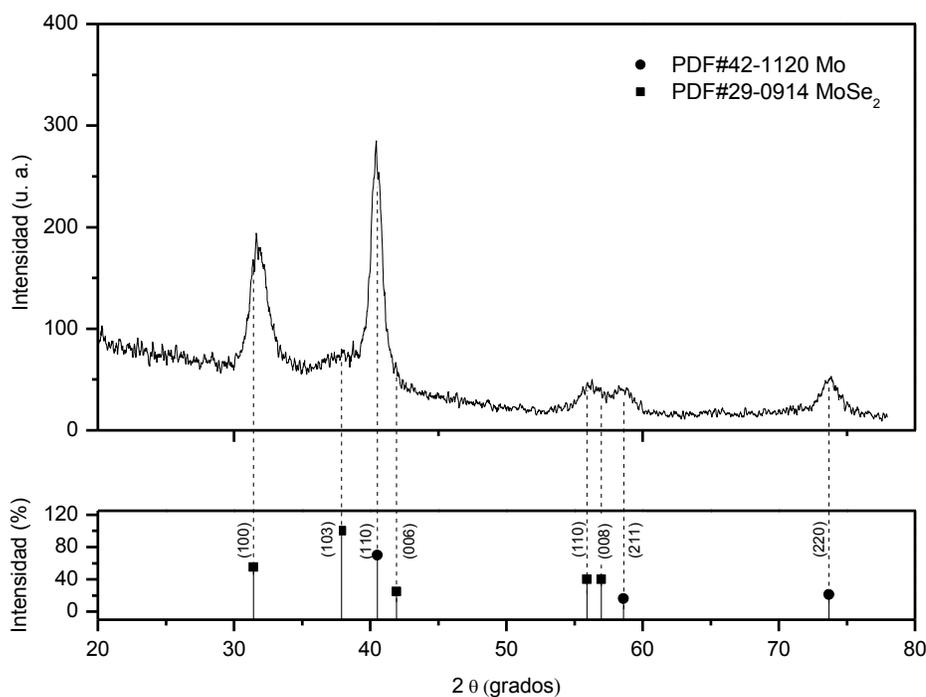


Figura 4.75 Espectro de difracción de rayos X de la película de Mo selenizada. Se utilizó haz rasante a  $0,5^\circ$ .

La identificación de la película de MoSe<sub>2</sub> al selenizar la estructura multicapa de vidrio/Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> se realizó al obtener espectros de difracción de rayos X a ángulos rasantes de  $0,1^\circ$ ,  $0,2^\circ$ ,  $0,5^\circ$ ,  $1,0^\circ$ ,  $1,5^\circ$ , y  $2,5^\circ$ . El proceso de selenización se realizó a una temperatura de  $550^\circ\text{C}$ , con duración de 120 min a 300 Torr, con evaporación de 3 mg de selenio, el incremento de la temperatura fue de  $35^\circ\text{C}/\text{min}$  y el decremento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . En la Figura 4.76 se muestran los espectros de difracción de rayos X. En el espectro de difracción obtenido con el ángulo del haz a  $0,1^\circ$  se identifica que la estructura corresponde a Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. A partir del ángulo de  $1,0^\circ$  se identifican las estructuras de MoSe<sub>2</sub> y Mo. Al analizar los resultados anteriores, se establece que el proceso de selenización cumple con mantener la composición de la película, generar una estructura tetragonal del compuesto Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> y crecer la película de MoSe<sub>2</sub>.

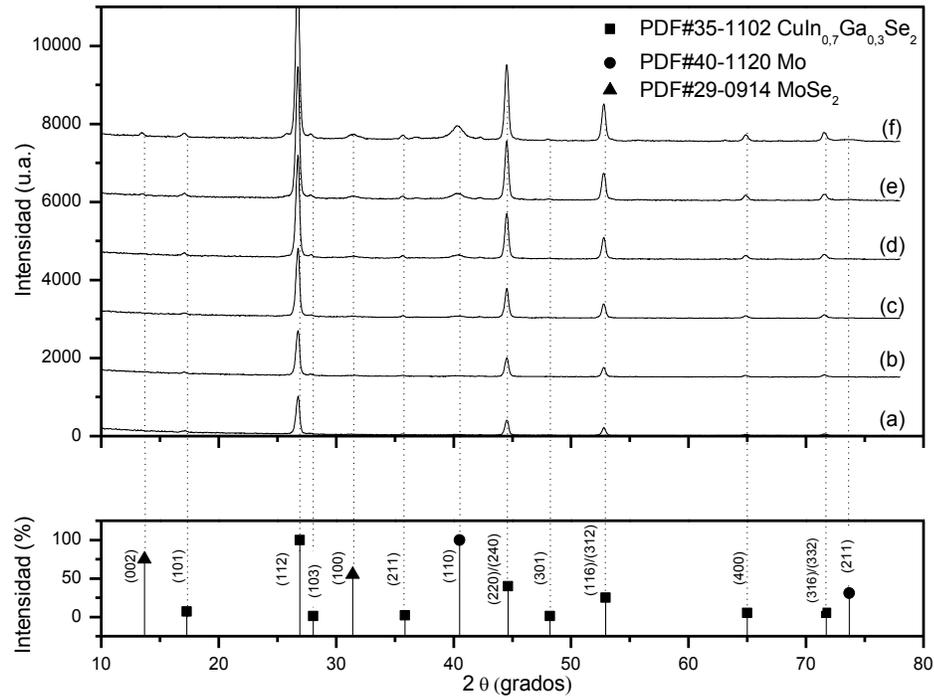


Figura 4.76 Espectros de difracción de rayos X realizados a una estructura formada por vidrio/Mo/MoSe<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> en función del ángulo del haz rasante, (a) 0,1° (b) 0,2°, (c) 0,5°, (d) 1,0°, (e) 1,5° y (f) 2,5°.

#### 4.4.2.4 Morfología de las películas

El análisis de la morfología de las películas selenizadas fue realizado en muestras con relaciones de composición de  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx 0,3$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx 0,9$ , en caso contrario, se especifican las relaciones de composición. Las micrografías de la superficie de las películas antes y después de aplicar el proceso de selenización se muestran en la Figura 4.77. En el proceso de selenización se utilizó la temperatura de 550 °C, la presión fue de 400 Torr, la duración de 180 min, con evaporación de 3 mg de selenio, el incremento de la temperatura fue de 50 °C/min y el decremento fue de 3 °C/min. La micrografía de la película sin selenizar se muestra en la Figura 4.77 (a), donde se identifica que la película tiene granos con crecimiento tipo nódulos con amplias fronteras entre ellos y con crecimiento irregular. En la Figura 4.77 (b) se muestra la película selenizada, se identifica que la película se hace más compacta hacia el nódulo, haciendo más evidente las fronteras entre ellos. En la Figura 4.77 (c) y (d) se muestran las micrografías a mayor amplificación de la película sin selenizar y selenizada; en este caso también se identifica una tendencia de la película a compactarse hacia el nódulo.

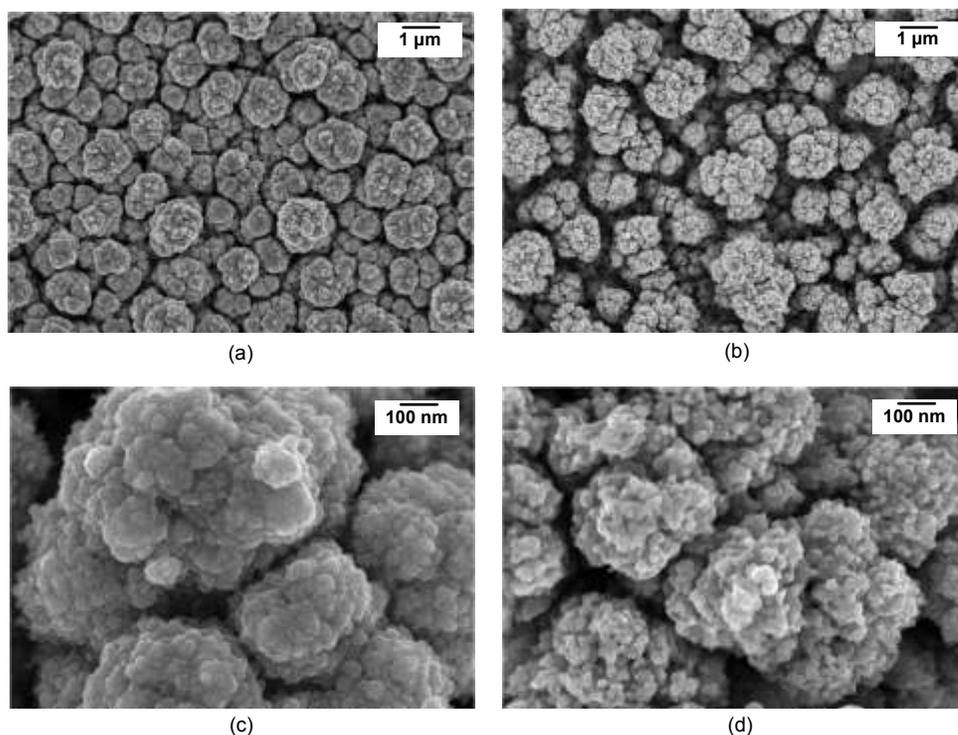


Figura 4.77 Micrografías de la superficie de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  antes y después de aplicar el proceso de selenización, (a) y (c) sin selenizar y (b) y (d) selenizadas.

En la Figura 4.78 se muestran micrografías de la película selenizada en corte lateral. Se identifica que la morfología de las películas selenizadas consiste de nódulos muy separados entre sí, que crecen sobre una película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , que es compacta con espesor de  $\approx 300$  nm. De acuerdo al análisis del proceso de ED de la sección 4.3.10, al aplicar un potencial constante en el ET, se produce un transitorio de corriente en la etapa inicial tal como se muestra en la Figura 4.61 (a) y (c); se cree que durante este transitorio se obtiene una película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  más compacta, debido a que ésta crece con mayor densidad de corriente y que esa película también es más compacta después de aplicar el proceso de selenización.

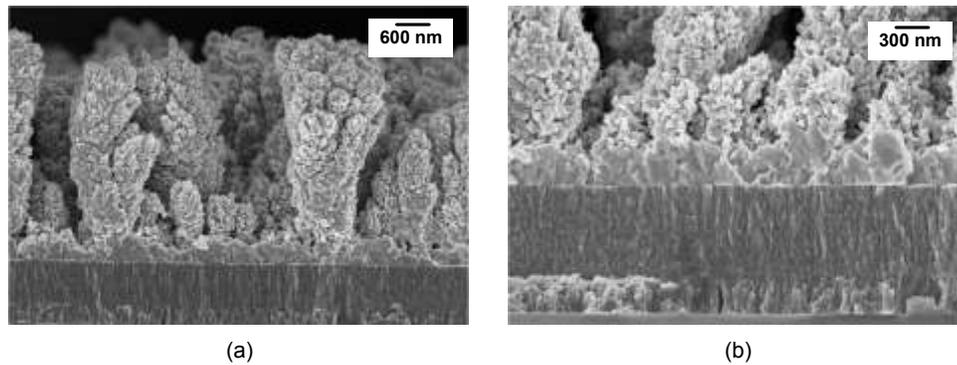


Figura 4.78 Micrografías del perfil de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  selenizada, caracterizada a (a) 15 000 aumentos (b) 30 000 aumentos.

Al analizar los resultados anteriores se cambiaron las condiciones del proceso de selenización con el objetivo de obtener una película con crecimiento compacto. Se realizaron procesos de selenización con una mayor duración y a menor presión. Los resultados obtenidos se muestran en las micrografías de la Figura 4.79 (b) y (c). En la Figura 4.79 (a) se muestra una micrografía de la película tal como fue electrodepositada. En la Figura 4.79 (b) se muestra una micrografía de una película selenizada por 11 horas; se utilizó la temperatura  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , la presión fue de 400 Torr, con evaporación de 3 mg de selenio, el incremento de la temperatura fue de  $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y el decremento fue de  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . En la Figura 4.79 (c) se muestra una micrografía de la morfología de la película selenizada manteniendo los parámetros anteriores, excepto que la presión fue de 10 Torr. Se identifica que al aumentar el tiempo de horneado, y al disminuir la presión de la cámara en los valores mencionados no fue posible lograr una película con crecimiento compacto. Se identifica un cambio en la morfología al mantener el tiempo de recocido en 11 horas y al disminuir la presión; aparentemente, el material que se encuentra entre las fronteras de los nódulos se desplaza hacia el contacto inferior pero la morfología de los nódulos principales tiene poco cambio.

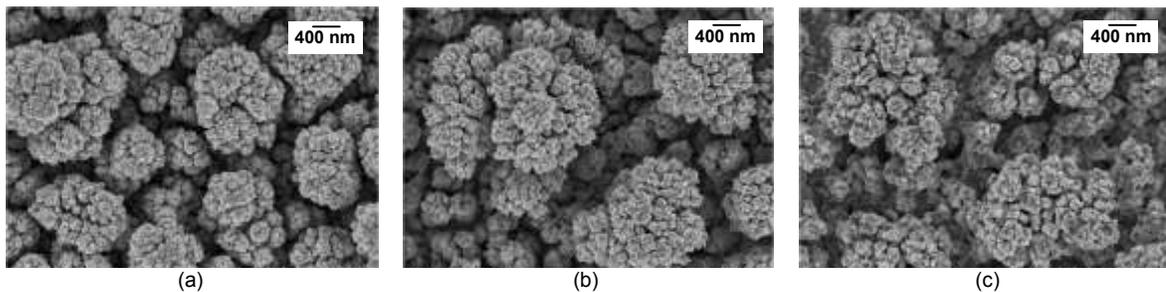


Figura 4.79 Micrografías de la superficie de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , (a) sin selenizar, y selenizada por 11 horas con presiones de (b) 350 y (c) 10 Torr.

Al buscar condiciones de ED para producir películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  que al selenizarlas fueran de morfología compacta, se obtuvieron películas con temperaturas en la solución de 16 y 37 °C. En las películas obtenidas con la temperatura de 37 °C se obtuvieron grietas y estas fueron más evidentes cuando se realizó el proceso de selenización, tal como se muestra en las micrografías de la Figura 4.80 (a) y (b). En general se observó que en una película que se obtuvieron grietas durante el proceso de ED, éstas se hicieron más evidentes en el proceso de selenización. En la película obtenida a una temperatura de 16 °C se observó pérdida de material desde el proceso de ED y fue más evidente cuando se realizó el proceso de selenización, tal como se muestra en las micrografías de la Figura 4.80 (c) y (d).

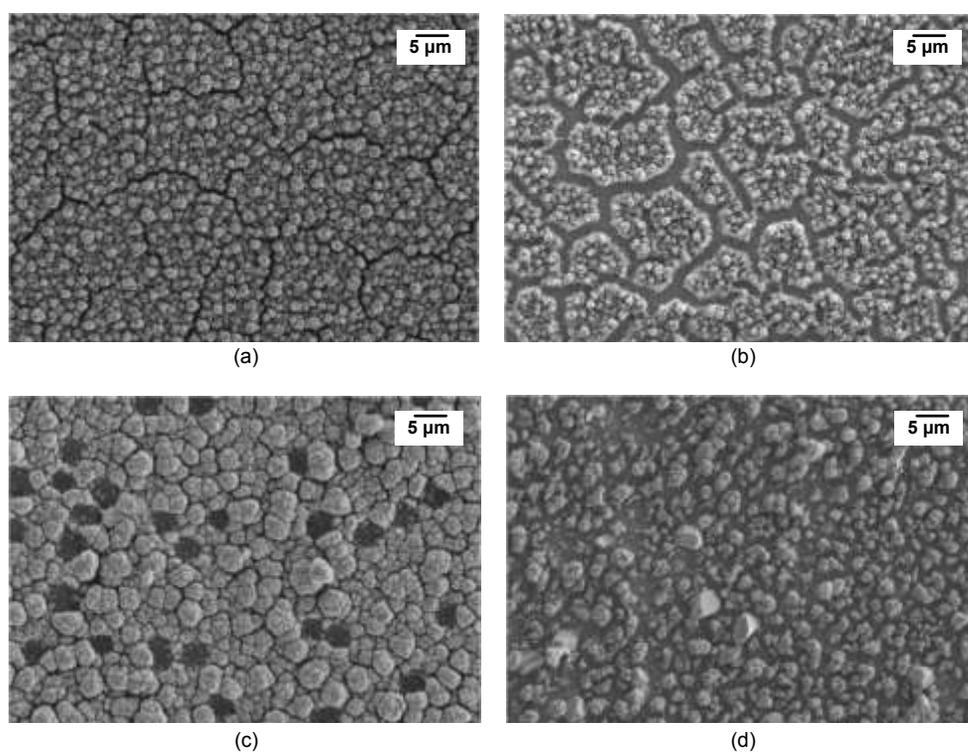


Figura 4.80 Micrografías de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , obtenidas con temperaturas en la solución de 16 y 37 °C, (a) a 37 °C sin selenizar, (b) a 37 °C selenizada, (c) a 16 °C sin selenizar y (d) a 16 °C, selenizada.

La generación de microfracturas en la película desde el proceso de ED es un tema analizado en la sección 4.3. Se consideraron como causas la baja densidad de corriente durante la obtención de la película y una distribución no uniforme de la corriente de depósito sobre la superficie del ET. La pérdida de material en la película tal como se ha electrodepositado se origina por las condiciones del proceso de ED. En el caso que se muestra en la Figura 4.80, la película fue obtenida a 16 °C; se considera que a esta temperatura existe poca adherencia

hacia el sustrato. Un fenómeno que afecta la pérdida de material durante el proceso de selenización es la presencia de aire en la cámara; aunque no se cuantificó el contenido de aire se identificó que cuando hay entrada de aire a la cámara se pierde la totalidad de la película, incluso al realizar el proceso de selenización con duración de 3 minutos a 550 °C.

Otro aspecto que influye en la morfología durante el proceso de selenización es la relación de composición Cu/(In+Ga). El contenido de cobre en la película determina la energía de activación  $Q$ , para el movimiento de las fronteras de grano; al aumentar el contenido de cobre de 17,9% a 25,7%, se disminuye  $Q$  de 3,5 a 3,0 eV (Schlenker, et al., 2004). La morfología resultante al selenizar películas ricas en cobre, con  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx 1,18$  se muestra en la Figura 4.81 (a) y (b). En la morfología es evidente el crecimiento de grano en forma no homogénea. Con estos resultados se establece que existe falta de homogeneidad en la composición de la película, la cual se inicia desde el proceso de ED y afecta al proceso de selenización.

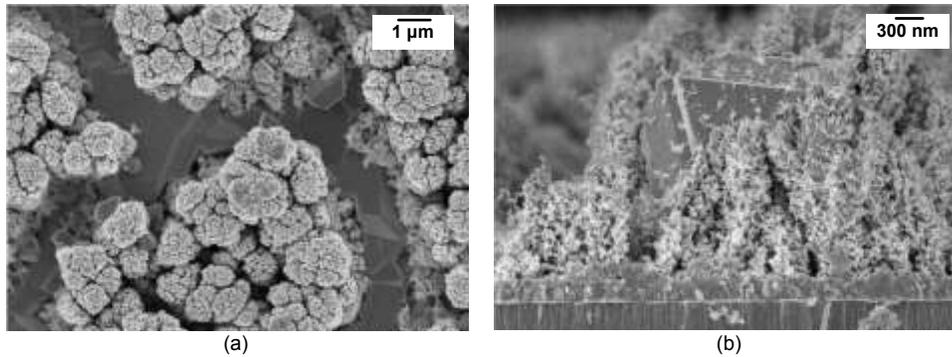


Figura 4.81 Micrografías de la película de  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  selenizada, con relación de composición  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx 1,18$ , (a) superficie y (b) perfil.

Un cambio en la morfología de las películas selenizadas se obtuvo al incrementar la cantidad de selenio de 3 a 200 mg durante el proceso de selenización. En el proceso de selenización se utilizó la temperatura de 550 °C, la presión fue de 400 Torr, la duración de 60 min, el incremento de la temperatura fue de 50 °C/min y el decremento fue de 3 °C/min. En las micrografías de la Figura 4.82 (a) y (b) se muestra la película selenizada con relación de composición de  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx 0,9$ , se observa que el crecimiento de grano es en forma aislada en toda la superficie. En la Figura 4.82 (c) y (d) se muestran micrografías de la película selenizada con relación de composición de  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx 1,15$ ; en esta película se identifica que el crecimiento de grano tiene una tendencia a formar una película compacta. La diferencia entre selenizar películas ricas y pobres en cobre es notable y coincide con lo reportado (Schlenker et al., 2004).

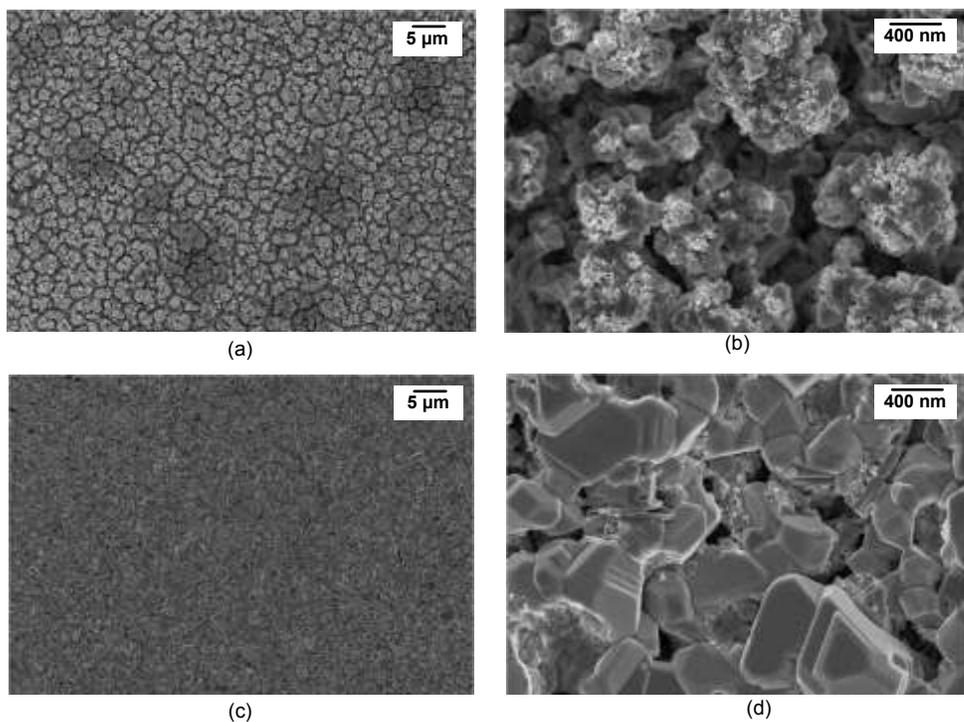


Figura 4.82 Micrografías de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  selenizadas, con relación de composición (a) y (b)  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx 0,9$ , y (c) y (d)  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx 1,15$ .

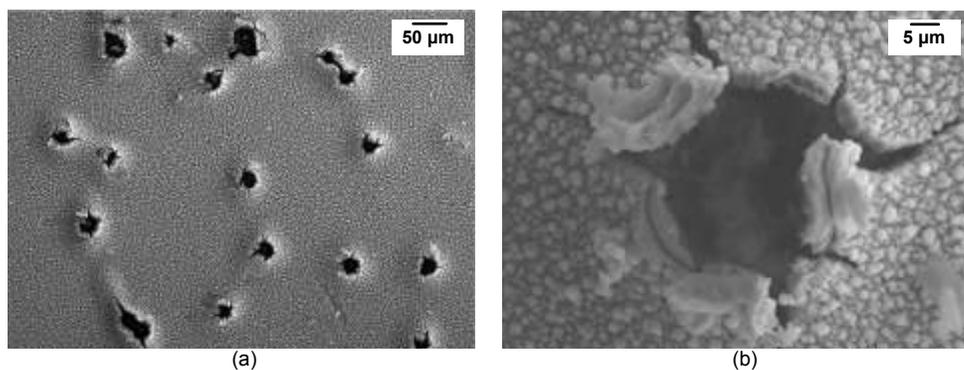


Figura 4.83 Defectos en la morfología de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , generados al utilizar 200 mg de selenio durante el proceso de selenización, caracterizadas a (a) 190 aumentos, y (b) 1 600 aumentos.

Al incrementar la cantidad de selenio durante el proceso de selenización, se obtuvo un cambio evidente en la morfología con respecto a los resultados previos. Sin embargo, se originaron defectos morfológicos y estructurales en la película. En la morfología se observó la obtención de hoyos que atraviesan las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  y Mo. En la Figura 4.83 (a) y (b) se muestran micrografías de la superficie de este tipo de defectos.

En la Figura 4.84 se muestran micrografías sobre una región donde se ha identificado un crecimiento de la morfología diferente al resto de la película, se cree que en estas regiones es donde se origina el desprendimiento de la estructura Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Aparentemente, el selenio se acumula sobre la superficie de la película, provocando que aumente el crecimiento de la película de MoSe<sub>2</sub> originando hoyos. La presencia de hoyos en la película cuando se utiliza alto contenido de selenio durante el crecimiento de grano ha sido identificado (Cao et al., 2011).

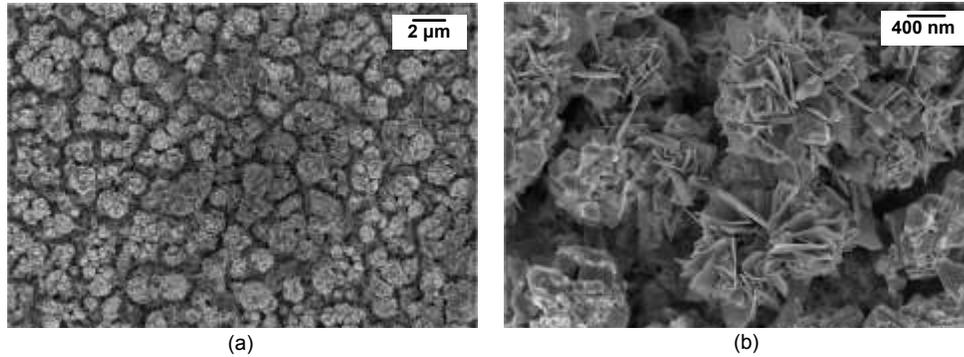


Figura 4.84 Micrografías del origen de los defectos en la morfología de la película de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, generados al utilizar 200 mg de selenio durante el proceso de selenización.

En la estructura de la película, de acuerdo con el espectro de difracción que se muestra en la Figura 4.85, se identificó que la totalidad de la película de Mo se convirtió en MoSe<sub>2</sub> y que la película obtenida no corresponde a Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, ésta corresponde a la estructura CuInSe<sub>2</sub> de acuerdo con PDF#40-1487; se cree que el galio no se ha incorporado a la estructura de CuInSe<sub>2</sub> o incluso pudo haberse segregado hacia la película de Mo, obteniéndose fases ricas en galio.

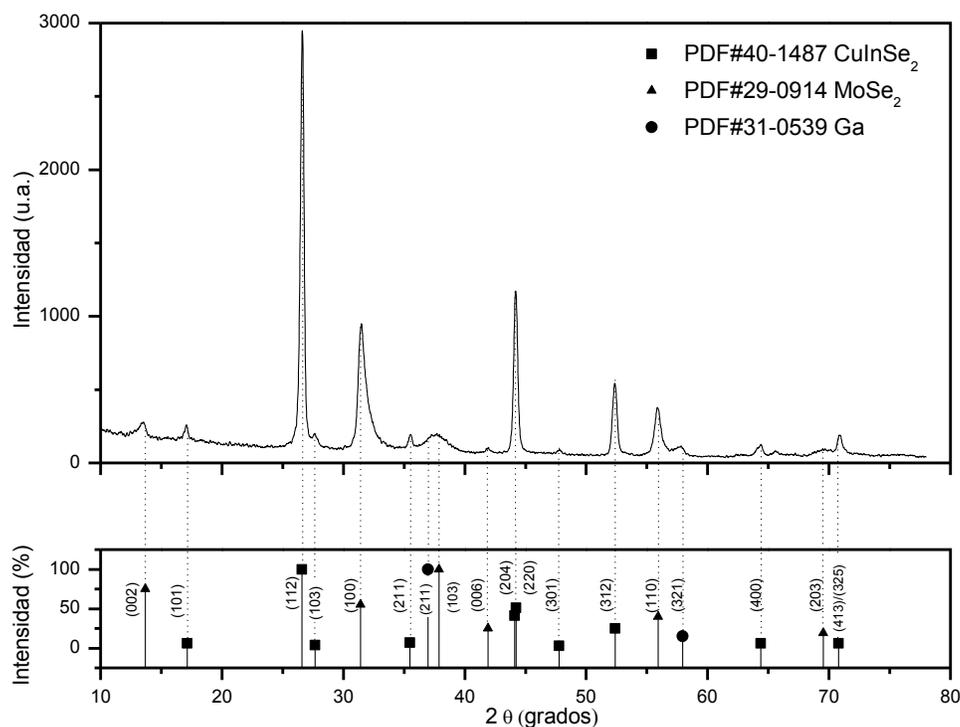


Figura 4.85 Espectro de difracción de rayos X de la película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  selenizada con 200 mg de selenio en polvo. Se utilizó haz rasante a  $1,5^\circ$ .

Al realizar ensayos para eliminar la obtención de hoyos en la superficie de la película, se encontró que manteniendo los 200 mg de selenio y con una presión de 10 Torr o menor se produce una película sin hoyos. El espesor de crecimiento de la película de  $\text{MoSe}_2$ , se redujo al cambiar las características del contacto. La película conductiva del contacto se obtenía a 75 mA y a  $7,4 \times 10^{-3}$  mbar de presión. Estos parámetros fueron cambiados a 35 mA y a  $5,4 \times 10^{-3}$  mbar, de tal manera que el contacto fue más reflectivo y por lo tanto la morfología de la película de Mo fue más compacta, tal como se ha discutido en los resultados de la sección 4.2.1. Con los cambios en la morfología del contacto se cree que se limita la difusión de selenio en la película de Mo. Otras variables que influyen en el crecimiento de las películas de  $\text{MoSe}_2$  son la temperatura y la duración del proceso de selenización (Abou-Ras et al., 2005).

Una vez superados los problemas que se originaron al utilizar 200 mg de selenio se implementó la estrategia de aplicar perturbaciones mecánicas, mencionada en la sección 4.3.10. Las películas fueron selenizadas con evaporación de 200 mg de selenio, la temperatura de  $550^\circ\text{C}$ , la presión de 10 mTorr, el incremento de la temperatura de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  y el decremento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Al final del proceso de selenización, se logró obtener películas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  con

morfología más compacta. En la Figura 4.86 se muestran micrografías de sección y de superficie para dos películas con espesores de 1200 y 600 nm. Se identifica en ambas películas que el crecimiento es más compacto con respecto a los casos analizados previamente. De esta manera, se establece que una cantidad adecuada de selenio y una película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  compacta desde el proceso de ED son esenciales para producir películas selenizadas que también sean compactas.

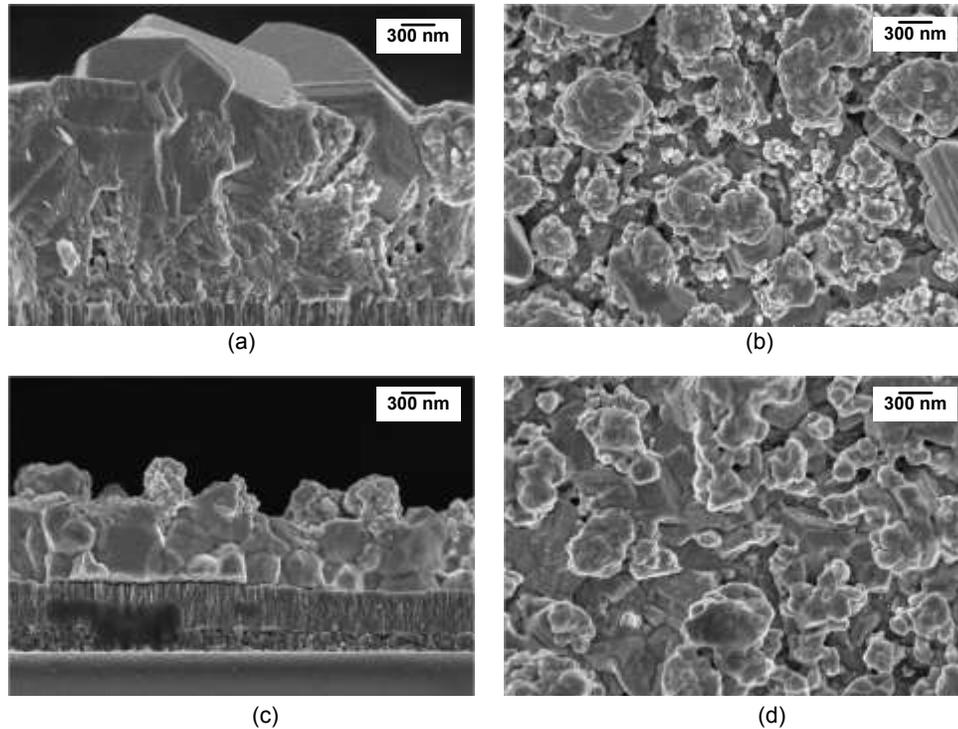


Figura 4.86 Micrografías de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  selenizadas, obtenidas mediante ED simultáneo con aplicación de perturbaciones periódicas en el ET, (a) y (b) películas de 1 200, y (c) y (d) películas de 600 nm de espesor.

Los espectros de difracción de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  obtenidas con ED simultáneo con y sin perturbaciones periódicas, y selenizadas se muestran en la Figura 4.87 (a) y (b). El tamaño del cristal de las películas fue de 26,6 y 26,0 nm para las películas obtenidas con las perturbaciones y sin las perturbaciones, respectivamente. Se cree que la mayor intensidad en los picos de difracción de la película obtenida mediante ED simultáneo con perturbaciones periódicas tiene que ver con que la película sea más compacta.

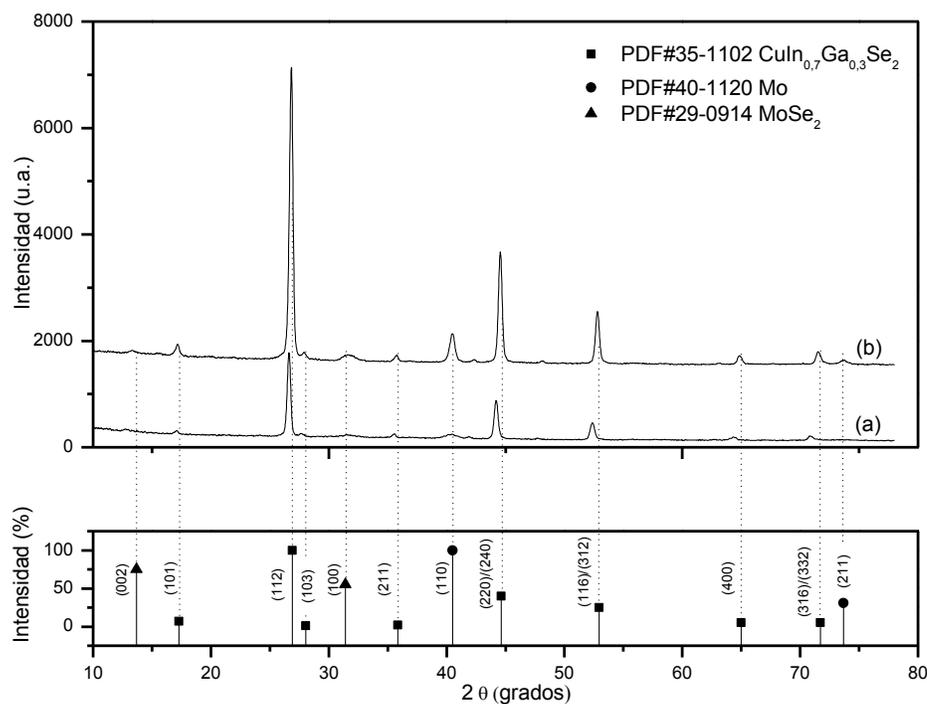


Figura 4.87 Espectros de difracción de rayos X de las películas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , obtenidas (a) con la aplicación de perturbaciones periódicas en el ET y (b) sin la aplicación de perturbaciones periódicas en el ET. Se utilizó haz rasante a  $1,5^\circ$ .

#### 4.5 Construcción de las celdas solares con estructura de vidrio/Mo/MoSe<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS/ZnO/ZnO:Al

En esta sección se analizan los resultados obtenidos al construir celdas solares con la estructura formada por vidrio/Mo/MoSe<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS/ZnO/ZnO:Al. La construcción de las celdas solares se realizó utilizando los resultados referentes a la obtención de las películas de Mo, ZnO y ZnO:Al por pulverización catódica, los del proceso de ED y selenización de la película  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , y los de depósito por baño químico para obtener la película de CdS. Las celdas solares se construyeron con el proceso de manufactura mencionado en la sección 3.4. Los resultados, en términos de eficiencia de la celda solar, mejoraron conforme se implementaron estrategias para obtener las películas de Mo por pulverización catódica y las de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  por ED y selenización. Las celdas solares construidas se analizan para obtener parámetros de desempeño como son la curva J-V y eficiencia cuántica.

#### 4.5.1 Caracterización óptica de la estructura CdS/ZnO/ZnO:Al

La película de CdS que se depositó con la metodología de la sección 3.2.4, ésta tuvo una resistividad en iluminación de  $\rho_{CdS} \approx 1,0 \times 10^1 \Omega \text{ cm}$ . Las películas de ZnO y ZnO:Al fueron depositadas con los parámetros mostrados en la Tabla 4.6. Para la película de ZnO se utilizó la distancia entre el cátodo y el sustrato de 15 cm y para la película de ZnO:Al de 10 cm. Con los parámetros indicados se obtuvieron las siguientes resistividades en iluminación  $\rho_{ZnO} \approx 1,0 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$  y  $\rho_{ZnO:Al} \approx 8,0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ .

Tabla 4.6 Parámetros para el crecimiento de las películas de ZnO y ZnO:Al por pulverización catódica.

Película	Potencia (W)	Presión (mTorr)	Duración (min)	Espesor (nm)
ZnO	180	10	25	80
ZnO:Al	280	2,0	35	450

En la Figura 4.88 se muestra el espectro de la transmitancia de las estructuras ZnO/ZnO:Al y CdS/ZnO/ZnO:Al, y también se muestra la irradiancia del espectro solar. Se identifica que una parte importante del espectro solar, entre longitudes de onda de 300 y 500 nm, es absorbido por la película de CdS. Con el porcentaje de la transmitancia de la estructura CdS/ZnO/ZnO:Al y con el 100% de absorción, se calculó que la máxima densidad de corriente, que puede obtenerse del proceso de absorción al considerar un flujo de fotones con longitudes de onda en el rango de  $341 < \lambda < 1100 \text{ nm}$ , es de  $34,8 \text{ mA/cm}^2$ . Se consideró que los fotones con longitudes de onda menores a 341 nm son absorbidos en su totalidad por el CdS y los que tienen longitudes onda mayor a 1078 nm no tienen suficiente energía para producir pares electrón-hueco en el absorbedor de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  con banda prohibida de energía  $E_{g_{\text{CIGS}}} = 1,15 \text{ eV}$ .

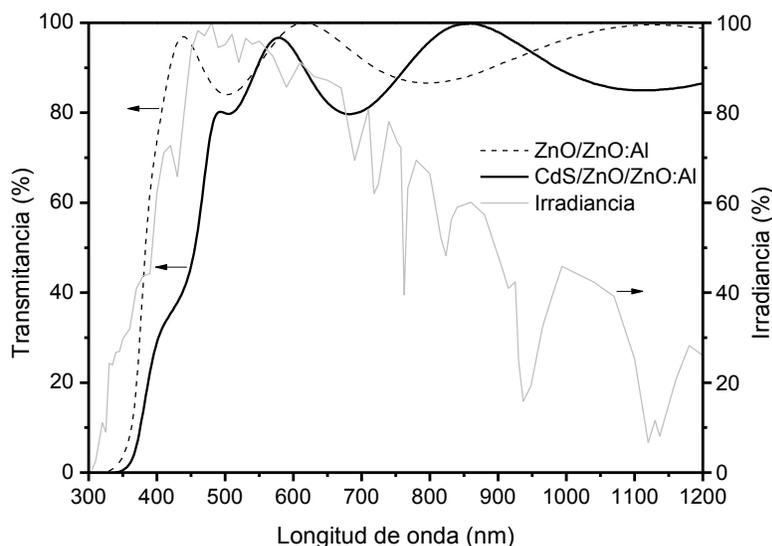


Figura 4.88 Transmítancia de las estructuras ZnO/ZnO:Al y CdS/ZnO/ZnO:Al, y el espectro de la irradiancia solar.

#### 4.5.2 Manufactura y características de la celda solar cuya eficiencia fue de 0,1 %

Una vez que se analizó la estrategia de crecimiento de cada una de las películas se construyeron las primeras celdas solares. Éstas se manufacturaron bajo las siguientes consideraciones:

(i) El contacto de Mo fue depositado en dos etapas con una resistencia de  $5 \Omega/\square$  en un espesor  $1 \mu\text{m}$ . La relación entre las variables del proceso de pulverización se muestra en la Figura 4.10 (a), donde es notable que la película conductiva se obtuvo a una presión de  $7,4 \times 10^{-3}$  mbar.

(ii) La película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  fue depositada con una temperatura en la solución de  $25^\circ\text{C}$ , con la celda electrolítica de electrodos horizontales, la distancia entre el ET y el ER fue de  $1,6 \text{ cm}$ , y entre el ET y el EA de  $4 \text{ cm}$ . La solución electrolítica se preparó en  $400 \text{ ml}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada, se agregaron los siguientes reactivos:  $4 \text{ g}$  de regulador de pH 3,  $0,245 \text{ mg}$  de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,41 \text{ mg}$  de  $\text{InCl}_3$ ,  $0,48 \text{ mg}$  de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $3,5 \text{ gr}$  de  $\text{LiCl}$ , y  $0,6 \text{ ml}$  de una solución de  $100 \text{ ml}$  con  $25 \text{ gr}$  de  $\text{GaCl}_3$  disueltos. El proceso de ED se llevó a cabo al aplicar un potencial de  $-1,0 \text{ V}$  al ET con respecto al ER.

(iii) El proceso de selenización de la película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  se efectuó en la cámara de selenización que se muestra en el Figura 3.4 (b). Se llevó a cabo a la temperatura de  $550^\circ\text{C}$ , la

duración del proceso fue 180 min, la presión fue de 400 Torr, el incremento de la temperatura fue de 50 °C/min, el decremento de 3 °C/min, y se evaporaron 3 mg de selenio en polvo.

(iv) Posteriormente al proceso de selenización se creció la película de CdS, la cual fue obtenida bajo el procedimiento indicado en la sección 3.2.4. Las películas de ZnO y ZnO:Al se crecieron con los parámetros indicados en la Tabla 4.6.

Al caracterizar la celda solar se obtuvo un  $V_{ca} = 200$  mV,  $J_{cc} = 2$  mA/cm<sup>2</sup>, y un  $FF = 0,25$ . Con los resultados anteriores, la eficiencia de la celda solar fue de 0,1 %. Al analizar la celda solar construida, se determinó que la morfología del absorbedor no cumplía con la encontrada en celdas solares de alta eficiencia, ya que se requiere que ésta sea compacta con granos columnares que se extiendan desde el contacto inferior hasta la superficie del absorbedor (Repins et al., 2009) y en este caso, la morfología que se obtiene después del proceso de selenización consiste de nódulos con amplias fronteras entre ellos. Por lo anterior, la investigación se enfocó en buscar estrategias que permitieran mejorar la morfología del absorbedor.

#### 4.5.3 Manufactura y características de la celda solar cuya eficiencia fue de 0,57 %

De acuerdo con lo discutido en la sección 4.4.2.4, para mejorar la morfología de absorbedor se incrementó la cantidad de selenio que se evapora durante el proceso de selenización. Al incrementar la cantidad de selenio se obtuvo un mayor crecimiento de la película de MoSe<sub>2</sub> y la generación de perforaciones en la estructura Mo/MoSe<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Estos problemas fueron mitigados al cambiar las características del contacto de Mo y las condiciones del proceso de selenización. De esta manera se manufacturaron celdas solares bajo las siguientes consideraciones:

(i) El contacto de Mo fue depositado en dos etapas con una resistencia de 5 Ω/□ en un espesor 1 μm. La relación entre las variables del proceso de pulverización se muestra en la Figura 4.10 (b).

(ii) La película de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> fue depositada con una temperatura en la solución de 25 °C, con la celda electrolítica de electrodos horizontales, la distancia entre el ET y el ER fue de 1,6 cm, y entre el ET y el EA de 4 cm. La solución electrolítica se preparó en 400 ml de H<sub>2</sub>O desionizada, y se agregaron los siguientes reactivos: 4 g de regulador de pH 3, 0,245 mg de CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 0,41 mg de InCl<sub>3</sub>, 0,48 mg de H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, 3,5 gr de LiCl, y 0,6 ml de una solución de

100 ml con 25 gr de GaCl<sub>3</sub> disueltos. El proceso de ED se llevó a cabo al aplicar un potencial de -1,0 V al ET con respecto al ER.

(iii) El proceso de selenización de la película de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> se efectuó en la cámara de selenización que se muestra en el Figura 3.4 (b). Se llevó a cabo a la temperatura de 550 °C, la duración del proceso fue 180 min, la presión fue de 10 Torr, el incremento de la temperatura fue de 50 °C/min y el decremento de 3 °C/min, y se evaporaron 200 mg de selenio en polvo durante el proceso.

(iv) Posteriormente al proceso de selenización se creció la película de CdS, la cual fue obtenida bajo el procedimiento indicado en la sección 3.2.4. Las películas de ZnO y ZnO:Al se crecieron con los parámetros indicados en la Tabla 4.6.

Al caracterizar la celda solar se obtuvo un  $V_{ca} = 308$  mV,  $J_{cc} = 7,5$  mA/cm<sup>2</sup>, y un  $FF = 0,25$ . Con los resultados anteriores, la eficiencia de la celda solar fue de 0,57 %. De acuerdo a lo discutido en la sección 4.4.2.4 con las mejoras al proceso de selenización fue posible mejorar la morfología del absorbedor. Lo anterior se reflejó en el incremento del voltaje a circuito abierto y en la corriente a corto circuito. En la Figura 4.89 se muestra la curva J-V obtenida del sistema de pruebas fotovoltaicas. El  $FF$  de 0,25 se ve reflejado en la curva J-V.

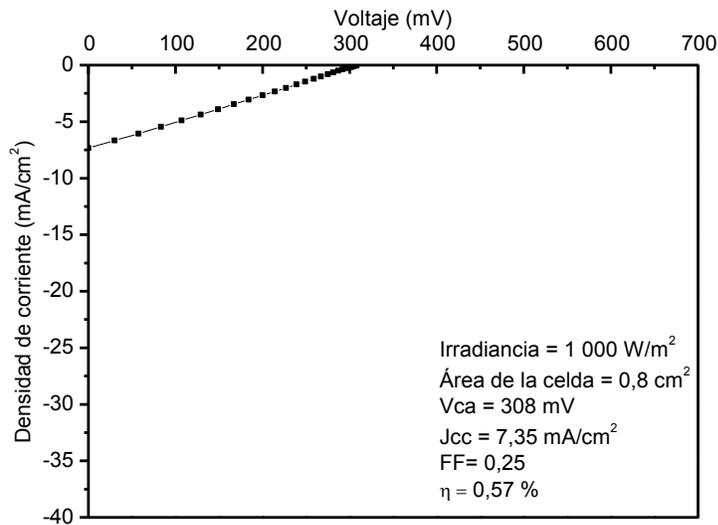


Figura 4.89 Curva J-V de una celda solar con eficiencia de 0,57 %, caracterizada con un sistema de pruebas fotovoltaicas.

En la Figura 4.90 se muestra la curva obtenida con un medidor de curvas J-V tanto en oscuridad como en iluminación con polarización de voltajes negativos y positivos. Al analizar la

curva J-V se identifica un cruce de las curvas: este efecto ha sido definido en la literatura como “cross over”. Se cree que el cruce se debe a la diferencia de energía entre los mínimos de las bandas de conducción entre el CdS y el Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (Gloeckler, et al., 2003). Se ha determinado mediante cálculos teóricos que la diferencia de bandas de conducción entre el CdS y el CuInSe<sub>2</sub> es de +0,31 eV (Wei y Zunger, 1993).

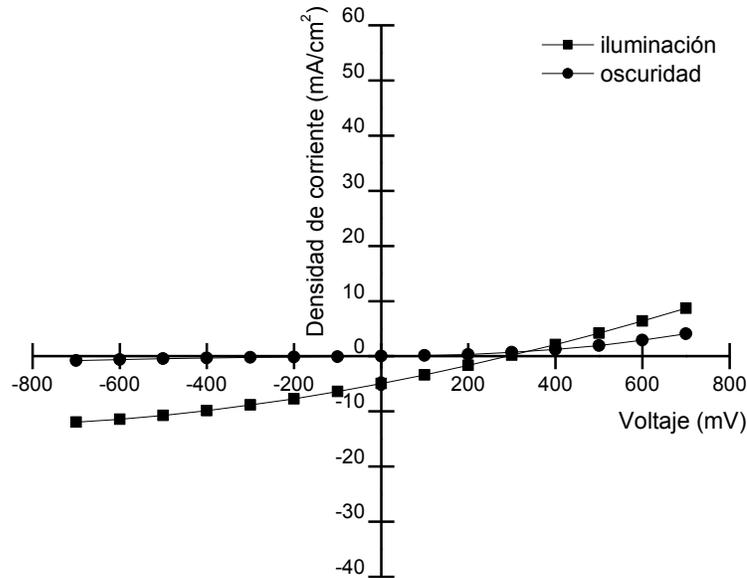


Figura 4.90 Curva J-V de una celda solar con eficiencia de 0,57 %, caracterizada con un medidor de curvas J-V.

#### 4.5.4 Manufactura y características de la celda solar cuya eficiencia fue de 2,79 %

Una vez que se implementaron acciones para mejorar el proceso de selenización se obtuvieron celdas solares cuya eficiencia fue de 0,57%. Sin embargo la morfología tal como se indica en la sección 4.4.2.4 no fue compacta. Para mejorar la morfología se implementó un procedimiento en el proceso de ED; éste consintió en aplicar perturbaciones mecánicas periódicas al ET durante la obtención de la película de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. De esta manera, la película obtenida fue más compacta desde antes de realizar el proceso de selenización y mejoró con el proceso de selenización tal como se indica en la sección 4.4.2.4. Con esta estrategia, se manufacturaron celdas solares bajo las siguientes consideraciones:

- (i) El contacto de Mo fue depositado en dos etapas con una resistencia de  $5 \Omega/\square$  en un espesor  $1 \mu\text{m}$ . La relación entre las variables del proceso de pulverización se muestra en la Figura 4.10 (b).

(ii) La película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  fue depositada con una temperatura en la solución de 25 °C, en la celda electrolítica de electrodos horizontales, la distancia entre el ET y el ER fue de 1,5 cm, y entre el ET y el EA de 4 cm. La solución electrolítica se preparó en 400 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada, y se agregaron los siguientes reactivos: 4 g de regulador de pH 3, 0,245 mg de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0,41 mg de  $\text{InCl}_3$ , 0,48 mg de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , 3,5 gr de  $\text{LiCl}$ , y 0,6 ml de una solución de 100 ml con 25 gr de  $\text{GaCl}_3$  disueltos. El proceso de ED se llevó a cabo al aplicar un potencial de -1,0 V al ET con respecto al ER. Las perturbaciones periódicas se aplicaron cada que se registró una transferencia de carga de 0,066 C/cm<sup>2</sup>. El objetivo de aplicar este movimiento fue para perturbar la concentración del campo eléctrico sobre los núcleos de crecimiento de la película.

(iii) El proceso de selenización de la película de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  se efectuó en la cámara de selenización que se muestra en el Figura 3.4 (b). Se llevó a cabo a la temperatura de 550 °C, la duración del proceso fue 180 min, la presión fue de 10 Torr, el incremento de temperatura fue de 50 °C/min y el decremento de 3 °C/min, y se evaporaron 200 mg de selenio en polvo durante el proceso.

(iv) Posteriormente al proceso de selenización se creció la película de CdS, la cual fue obtenida bajo el procedimiento indicado en la sección 3.2.4. Las películas de ZnO y ZnO:Al se crecieron con los parámetros indicados en la Tabla 4.6.

Al caracterizar la celda solar se obtuvo un  $V_{ca} = 306$  mV,  $J_{cc} = 28,38$  mA/cm<sup>2</sup>, y un  $FF = 0,32$ . Con los resultados anteriores, la eficiencia de la celda solar fue de 2,79 %. De acuerdo a lo discutido en la sección 4.4.2.4 con las mejoras al proceso de selenización se mejoró la morfología del absorbedor. Esto se vio reflejado en el incremento de la corriente a corto circuito. En la Figura 4.91 se muestra la curva J-V obtenida del sistema de pruebas fotovoltaicas. El  $FF$  de 0,32 se ve reflejado en la curva J-V.

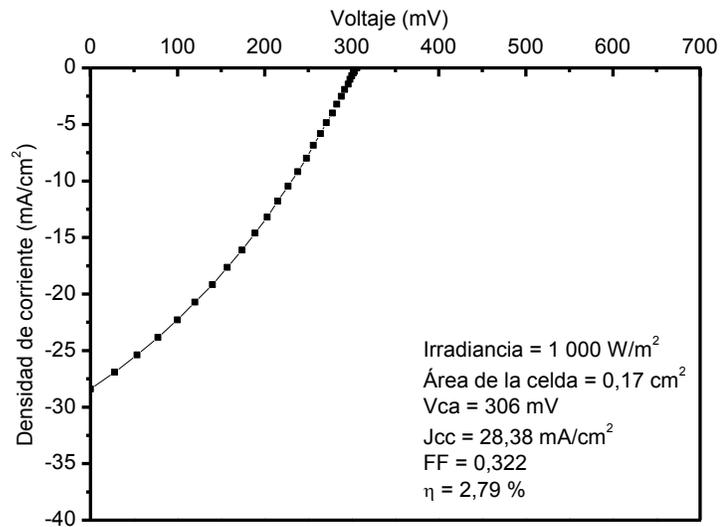


Figura 4.91 Curva J-V de una celda solar con eficiencia de 2,79 %, caracterizada con un sistema de pruebas fotovoltaicas.

En la Figura 4.92 se muestra la curva obtenida en un medidor de curva J-V tanto en oscuridad como en iluminación con polarización en voltajes negativos y positivos.

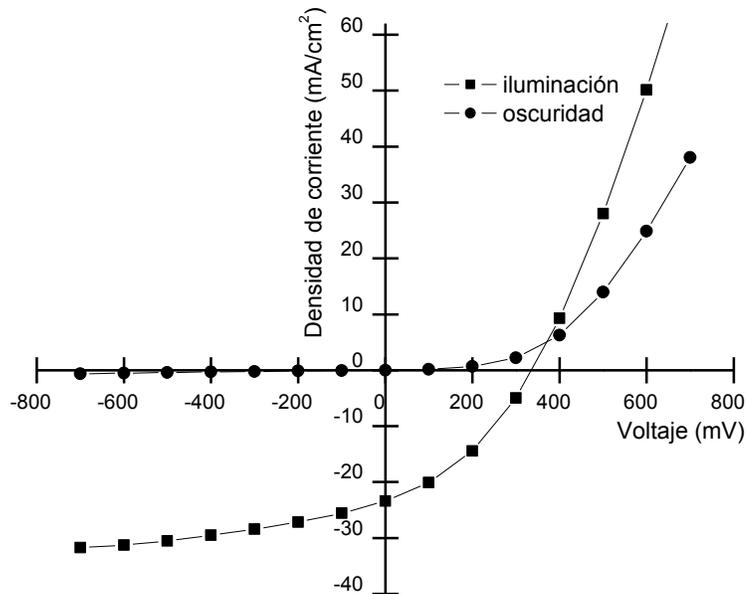


Figura 4.92 Curva J-V de una celda solar con eficiencia de 2,79%, caracterizada con un medidor de curvas J-V.

Al analizar la curva J-V en oscuridad y en iluminación se identifica que también existe un cruce entre las curvas de oscuridad e iluminación. El cruce entre las curvas de oscuridad e iluminación también se ha relacionado con un bajo factor de forma (Gloeckler, et al, 2003).

La curva de eficiencia cuántica se muestra en la Figura 4.93, en la cual se marca el punto A; en este punto en  $\lambda < 520$  nm existe absorción del CdS ( $E_g = 2,48$  eV). En el punto B se marca la absorción del Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>; de esta manera se estima la banda prohibida de energía del absorbedor en  $E_g = 1,13$  eV.

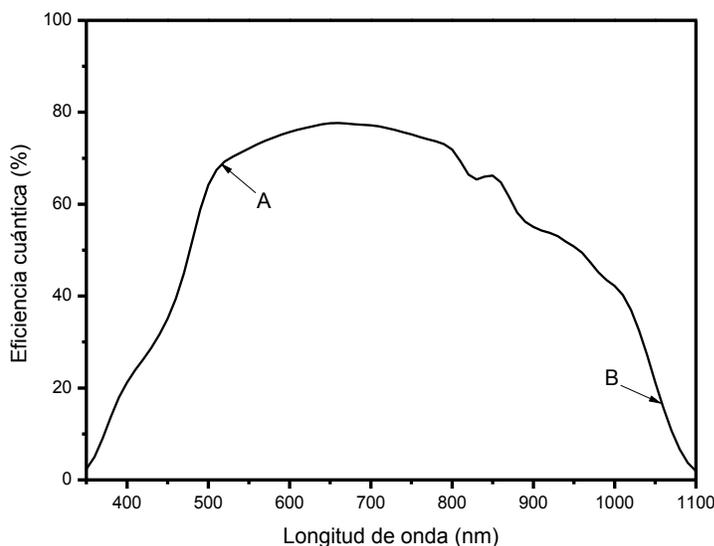


Figura 4.93 Eficiencia cuántica de la celda solar con 2,79 % de eficiencia

#### 4.5.5 Comparación de las celdas solares construidas con absorbedor de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> obtenido por electrodeposición simultáneo y por evaporación en alto vacío

Producto de la colaboración entre IER y el NREL mediante la estancia sabática del Dr. Arturo Fernández Madrigal, se tuvo acceso a una estructura vidrio/Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, donde el absorbedor se obtuvo por evaporación de alto vacío. Con la otra parte de la misma estructura se obtuvo una eficiencia de 15 % en una celda terminada en NREL. Al comparar la composición del absorbedor elaborado por evaporación con el elaborado por ED simultáneo se identificó una cantidad mayor de selenio en la muestra elaborada por ED, los resultados se muestran en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Comparación de la composición atómica medida por ICP-AES entre una película de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> elaborada por evaporación y otra por ED simultáneo

	Composición atómica				Relaciones de composición		
	cobre	galio	selenio	indio	Ga/(In+Ga)	Cu/(In+Ga)	Se/(In+Ga+Cu)
Evaporación	24,80	7,82	51,28	16,10	0,32	1,03	1,05
ED	22,58	7,30	54,95	15,17	0,32	1,00	1,19

En la Figura 4.94 se muestra el espectro de difracción de ambas estructuras. Se identifica que los picos de difracción de la estructura elaborada por evaporación están recorridos hacia un mayor ángulo, quizá debido al control que se realiza del contenido de galio en la obtención del absorbedor por evaporación. En la muestra elaborada por ED son muy apreciables los picos de la película de MoSe<sub>2</sub>, y no es así, en la película elaborada por evaporación. Lo anterior indica que la obtención de la película de MoSe<sub>2</sub> durante el proceso de selenización aún debe limitarse.

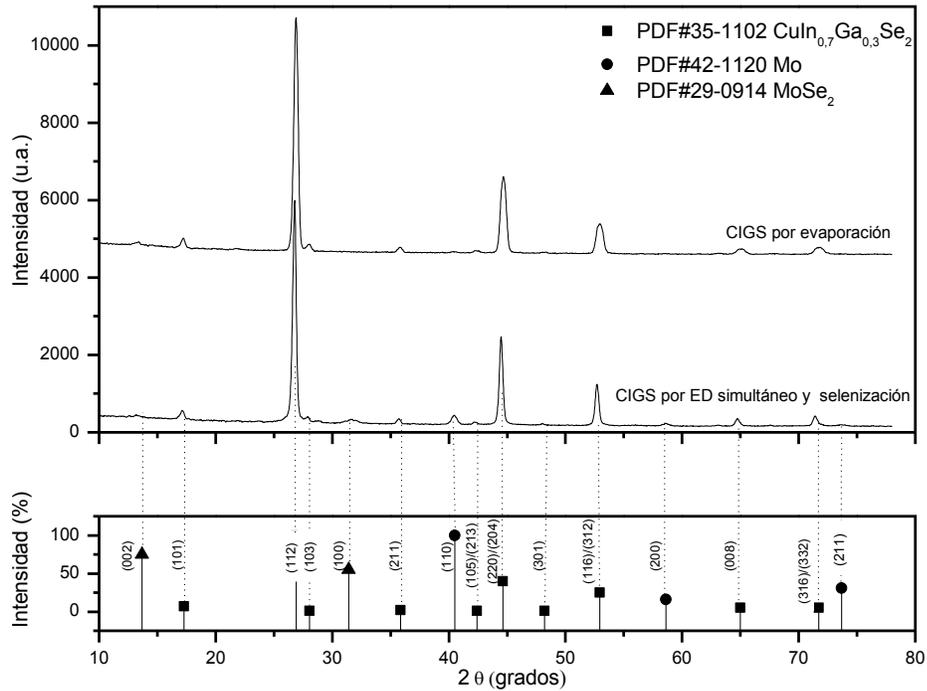


Figura 4.94 Espectro de difracción de rayos X de las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, obtenidas por evaporación, y por ED simultáneo y selenización. Ambas sobre un sustrato de vidrio/Mo. El ángulo de incidencia del haz fue de 1,5°.

Al construir celdas solares con el procedimiento utilizado en el IER utilizando la estructura con el absorbedor obtenido por evaporación y la estructura con el absorbedor obtenido por ED y selenización. Se obtuvo una eficiencia de 2,83 % para el absorbedor elaborado por ED simultáneo y de 9,78 % con el absorbedor elaborado por evaporación. Para construir ambas celdas se utilizó la misma metodología para la obtención de las películas de CdS, ZnO y ZnO:Al. Con respecto a celda solar con eficiencia de 2,79 %, para obtener el absorbedor por ED, se disminuyó la concentración de la solución del  $H_2SeO_3$  a 0,41 mg para disminuir el porcentaje de selenio en la película. La eficiencia obtenida con el absorbedor obtenido por evaporación, se considera baja con respecto al valor esperado de 15 % que se obtuvo con la otra parte de la estructura terminada en NREL. Se identifica mayor resistencia en paralelo en la celda del absorbedor por evaporación, lo cual se atribuye a la morfología que se logra mediante el proceso por evaporación. Sin embargo, se identifican valores similares de la resistencia en serie, lo cual indica que el proceso de terminación de la celda solar implementado en el IER deben revisarse, quizá lo relacionado con la colocación de contactos.

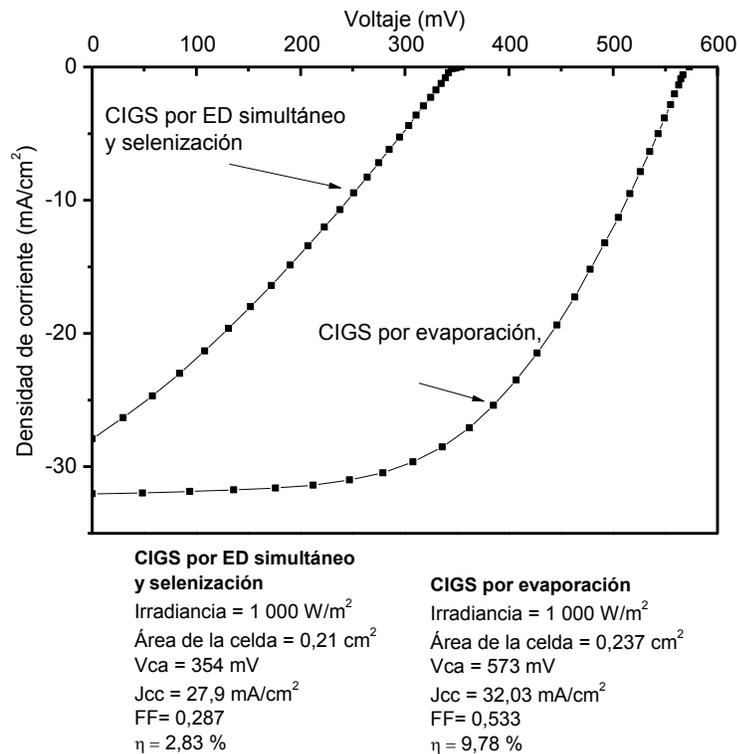


Figura 4.95 Curva J-V para las celdas solares cuyo absorbedor se obtuvo por evaporación, y por ED simultáneo y selenización.

En la Figura 4.96 se muestra la eficiencia cuántica de las dos celdas. En general, la eficiencia cuántica de la celda solar cuyo absorbedor se obtuvo por evaporación es mayor para todas las longitudes de onda con respecto a la medida en la celda solar con el absorbedor obtenido por ED simultáneo y selenización. La banda prohibida de energía del absorbedor elaborado por evaporación es menor con respecto a la del absorbedor elaborado por ED simultáneo, lo anterior se puede deber a la graduación de la banda prohibida de energía que se realiza en el absorbedor que se obtiene por evaporación.

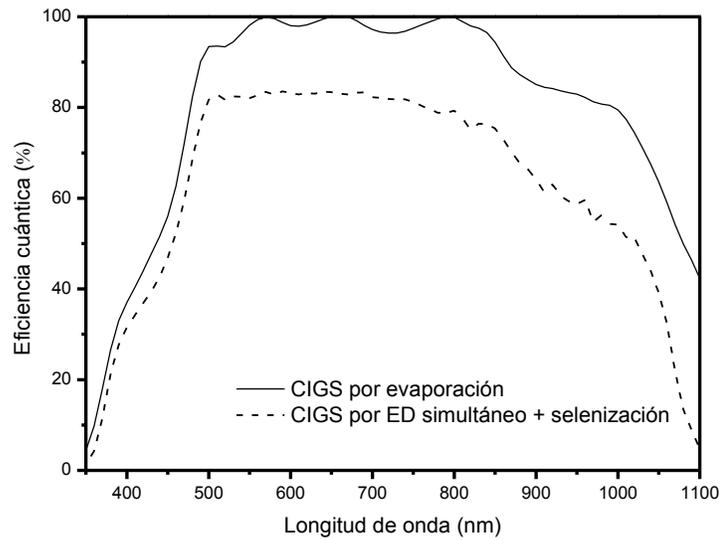


Figura 4.96 Eficiencia cuántica de las celdas solares cuyo absorbedor se obtuvo por evaporación, y por ED simultáneo y selenización.

En la Figura 4.97 se muestra la comparación de la fotorrespuesta de ambos absorbedores. Se identifica que ambos tienen una densidad de corriente similar en oscuridad, sin embargo existe una diferencia notable en la fotorrespuesta en iluminación. Se cree que la película de  $\text{MoSe}_2$  influye en el valor de la corriente en iluminación en la película de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  elaborada por ED simultáneo y selenización.

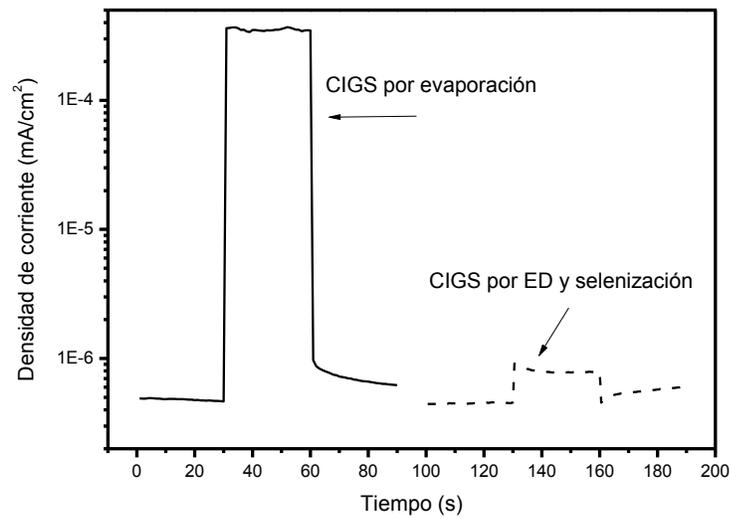


Figura 4.97 Comparación de la fotorrespuesta de las películas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , obtenidas por evaporación, y por ED simultáneo y selenización.

## Capítulo 5. Conclusiones y trabajo a futuro

En este trabajo se construyeron celdas solares en área pequeña con estructura formada por las siguientes películas de materiales: Mo, MoSe<sub>2</sub>, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, CdS, ZnO y ZnO:Al crecidas en ese orden sobre un sustrato de vidrio. El proceso de manufactura de las celdas solares involucró el crecimiento de cada una de las películas. Al analizar las características eléctricas de las primeras celdas solares, se estableció que la investigación debía enfocarse en mejorar la morfología del semiconductor Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. De esta manera, se implementaron acciones en los procesos de pulverización catódica para obtener las películas de Mo, y en el de ED y selenización para obtener las películas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>.

### 5.1 Obtención del contacto de Mo

Empleando un equipo de pulverización catódica de corriente directa, se investigaron las condiciones mediante las cuales se producen películas de Mo, sobre sustratos de vidrio. La película de Mo debe cumplir con varios requisitos para ser contacto inferior de celdas solares; los principales son: la adherencia al sustrato y ser una película conductiva. Además de los requisitos anteriores, la película de Mo debe tener características que impidan, durante el proceso de selenización, un crecimiento excesivo de la película de MoSe<sub>2</sub>. Para controlar la adhesión y la resistividad, la película de Mo se depositó en dos etapas. En la primera etapa se obtuvo una película de Mo donde se fomentó la adhesión al sustrato y en la segunda etapa se obtuvo una película de Mo con baja resistividad. Se estableció que los parámetros de depósito influyen en la resistividad, reflectancia, estructura, morfología, y adhesión de las películas. Al variar la presión y la corriente de depósito en la obtención de las películas de Mo se logró controlar el crecimiento de la película de MoSe<sub>2</sub>. De esta manera, se encontraron condiciones de crecimiento donde la película de Mo permanece adherida al sustrato, aún después de los procesos de ED, selenización y baño químico.

La película de Mo tuvo una resistencia de  $5 \Omega/\square$  en un espesor de  $1 \mu\text{m}$ . Se identificó que al disminuir la presión de depósito y la distancia entre el cátodo y el sustrato, e incrementar la corriente de depósito disminuye el valor de la resistividad de la película. Para mejorar la eficiencia de las celdas solares se debe disminuir la resistividad de la película, con el objetivo de

disminuir la resistencia en serie e incrementar el factor de forma de la celda solar. Al realizar el proceso de ED simultáneo en una celda electrolítica convencional, con películas de Mo con resistencia de  $5 \Omega/\square$ , se identificó evolución de hidrógeno en el ET. Al realizar el proceso de ED con perturbaciones periódicas en el ET, además de mejorar la morfología, se limitó la aparición de burbujas de hidrógeno, de esta manera, el proceso de ED se puede realizar en películas de Mo de menor resistencia.

También se identificó que las características de la superficie de las películas de Mo influyen en el crecimiento de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . Debido a lo anterior, se sugiere implementar un método para obtener las películas de Mo en tres etapas. Donde, en la última etapa, se fomenten condiciones para crecer las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  con una mejor morfología. En cuanto a la infraestructura, se requiere un equipo de pulverización catódica, exclusivamente para obtener las películas de Mo en área grande y con resistividad uniforme.

## 5.2 Proceso de electrodeposición

El proceso de ED de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  se inició utilizando celdas electrolíticas convencionales, donde los electrodos se colocan en forma vertical. En las películas formadas con dicha celda se identificó que la composición no era homogénea y la morfología no era uniforme. Al realizar películas con la celda electrolítica tipo Hull se relacionó la falta de homogeneidad con la distribución del campo eléctrico entre el ET y el ER. Al realizar películas variando la posición de los electrodos se logró obtener una composición más homogénea en un eje horizontal al colocar el ER justo enfrente del ET. Al realizar estudios de flujo de convección natural se identificó que éste influye en el traslado de iones desde el seno de la solución hasta la zona de transferencia de carga y es la causa de la falta de homogeneidad de la composición en el eje vertical. Al diseñar una celda electrolítica con electrodos en posición horizontal se obtuvieron películas con composición más homogénea. Los rangos de variación de las relaciones de composición de la película más homogénea que se obtuvo con las celdas electrolíticas de electrodos verticales fueron de:  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,275 \pm 0,055$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,71 \pm 0,21$ ; y los obtenidos para la celda electrolítica con electrodos horizontales fueron de:  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,245 \pm 0,025$  y  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,575 \pm 0,025$ . Por lo anterior, la composición que se obtiene con la celda electrolítica con electrodos horizontales es más homogénea y la morfología más uniforme. La celda electrolítica con electrodos horizontales se utilizó para obtener las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  con las que se construyeron las celdas solares.

Para establecer la estrategia de ED de las películas, se analizaron otros factores que influyen en la composición como son: (i) el potencial aplicado al ET, (ii) la temperatura de la

solución, (iii) la degradación iónica de la solución electrolítica, (iv) la resistividad del ET, y (v) la distancia entre el ET y el ER. La morfología de las películas obtenidas al aplicar un potencial constante al ET no fue compacta. Para obtener películas con morfología compacta se aplicaron pulsos de potencial al ET, sin embargo, no se identificó mejoría. La morfología de las películas fue mejorada al aplicar perturbaciones mecánicas al ET durante el proceso de ED; de esta manera las películas fueron más compactas desde antes de realizar el proceso de selenización. Con los ensayos realizados fue posible establecer un modelo del crecimiento de la morfología de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  por ED simultáneo.

El área de las películas donde se estudió el proceso de ED con la celda electrolítica de electrodo horizontales fue de  $12 \text{ cm}^2$ . Sin embargo, por el diseño de la cámara de selenización, el proceso de ED se realizó en una área de  $6 \text{ cm}^2$ . Para continuar con el estudio de la celda electrolítica de electrodos en posición horizontal se deberá realizar el proceso de ED en área de al menos  $58 \text{ cm}^2$  y fabricar sobre dicha área al menos 50 celdas solares para evaluar sus características eléctricas, y con ello, evaluar la uniformidad del proceso de ED y selenización.

Las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  utilizadas en las celdas solares de alta eficiencia tienen morfología compacta y granos grandes. Con las mejoras realizadas al contacto de Mo y al proceso de ED con la aplicación de perturbaciones mecánicas en el ET, se han logrado avances. Sin embargo, se considera que dicha estrategia también deberá evaluarse en mayor área. Aunque se caracterizaron varios factores que influyen en el proceso de ED, hay otros que deben analizarse, como el utilizar aditivos para el crecimiento de las películas y quizá encontrar otro conjunto de parámetros en el proceso de ED, donde la morfología de las películas sea más compacta y de menor rugosidad.

### 5.3 Proceso de selenización

Para el proceso de selenización se construyó un equipo que consiste en una cámara al vacío. En el primer diseño se colocó la fuente de temperatura y el termopar dentro de la cámara y se utilizaron soportes para la muestra de acero inoxidable. Al realizar los primeros procesos de selenización se identificó que se generaba contaminación por los materiales utilizados en la construcción. Por lo anterior, se rediseñó el equipo dejando fuera de la cámara la fuente de temperatura y el termopar, y las piezas utilizadas como soportes fueron de cuarzo. De esta manera se logró controlar la contaminación que se producía en la cámara de selenización.

El proceso de selenización ha demostrado ser de utilidad, al obtenerse una densidad de corriente de  $28,38 \text{ mA/cm}^2$ . La cámara de selenización utilizada para este proceso también

deberá hacerse de mayor tamaño para estructuras vidrio/Mo/ Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> de al menos 58 cm<sup>2</sup>. En el sistema de selenización, se tiene el termopar fuera de la cámara, se cree que existe una diferencia de la temperatura de la película con respecto a la que marca el termopar. Por tal motivo, la lectura del termopar deberá ajustarse a la lectura real de la muestra. Se consideró que la fuente de temperatura proporciona un calentamiento uniforme sobre la superficie de la película, al crecer el área de la estructura vidrio/Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> se deberá verificar que la fuente de temperatura proporcione un calentamiento uniforme. Un análisis de la composición atómica del perfil del absorbedor antes y después de efectuar el proceso de selenización también deberá realizarse.

#### **5.4 Unión de los semiconductores Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> y CdS**

La unión de los semiconductores Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> y CdS se llevó a cabo después de realizar el proceso de selenización en la película de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, sin realizar tratamiento a la superficie antes de colocar el CdS. Inmediatamente después de aplicar el CdS se colocaron los semiconductores ZnO y ZnO:Al y se evaluaron las celdas solares.

El máximo voltaje a circuito abierto medido en la celda solar donde el absorbedor se sintetizó por ED y selenización fue de 354 mV, considerado como bajo; las principales causas pueden ser las características de la superficie del Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> y la conductividad del CdS. Para incrementar el voltaje a circuito abierto, se utilizó un CdS de mayor conductividad. También se emplearon soluciones de cianuro de potasio y sulfuro de amonio para remover fases secundarias de la superficie de absorbedor antes de aplicar el CdS. Al implementar lo anterior, no se identificó incremento en el voltaje. Se cree que otra opción es buscar una variante en el proceso de ED que permita enriquecer la superficie de la película de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> con mayor concentración galio, con la finalidad de incrementar la banda prohibida de energía en la unión. En general, a medida que se mejoró la morfología del absorbedor se obtuvieron mejores resultados en el voltaje a circuito abierto y en la corriente de corto circuito. De esta manera, otra alternativa para incrementar el voltaje a circuito abierto es mejorar la morfología del absorbedor. Las curvas de J-V en iluminación y en oscuridad mostraron cruce, esta falla deberá analizarse.

#### **5.5 Estructura ZnO/ZnO:Al**

Las películas de ZnO y ZnO:Al fueron obtenidas por pulverización catódica de radiofrecuencia con blancos de ZnO y ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente; éste último con relación de 98/2 % en peso. La pureza de ambos blancos fue de 99,999 % y fueron de 6 mm de espesor. En

las películas de ZnO se analizó la resistividad, estructura y transmitancia; en las películas de ZnO:Al se analizó la resistividad, movilidad y densidad de portadores; los estudios se realizaron en función de la presión y potencia de depósito con dos distancias entre el cátodo y sustrato para ambos materiales. La densidad de corriente obtenida es indicativo de que existe una buena transmitancia en las películas de ZnO:Al y ZnO. Sin embargo, se considera que las características de las películas aún deben ser optimizadas. Principalmente, en el espesor y la conductividad eléctrica.

### **5.6 Terminales eléctricas de la celda solar**

Para colocar las terminales eléctricas en el contacto inferior fue necesario remover la estructura de MoSe<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS/ZnO/ZnO:Al por medios mecánicos. Durante la remoción se puede dañar la celda solar y ser la causa del bajo factor de forma. Las conexiones de la película de Mo y ZnO:Al con un cable de cobre se realizaron mediante un contacto de pintura de plata. Se considera que esta metodología de conexión eléctrica debe revisarse.

### **5.7 Eficiencia de las celdas solares**

En la Tabla 5.1 se muestran los valores obtenidos de los principales parámetros eléctricos de las celdas solares que representan los resultados de este trabajo. También se indica la principal estrategia que se implementó para incrementar la eficiencia. En las primeras celdas solares se obtuvo una eficiencia de 0,1 %, a partir de este resultado se implementaron acciones para mejorar la eficiencia. Al incrementar la cantidad de selenio que se evaporó se realizaron una serie de celdas cuya eficiencia de 0,57 % es el valor representativo. La mejor eficiencia de las celdas solares se logró al aplicar perturbaciones periódicas en el ET durante el proceso de ED. Las celdas construidas con esta estrategia alcanzaron 2,83 % de eficiencia.

Al comparar los resultados de la celda solar con el absorbedor sintetizado por ED y selenización, y la celda solar con el absorbedor sintetizado por evaporación se identifica que el CdS, ZnO y ZnO:Al tienen buenas características al obtenerse una eficiencia de 9,78 % en la celda solar donde el absorbedor se obtuvo por evaporación, por tal motivo, el trabajo a futuro deberá enfocarse en mejorar el absorbedor obtenido por ED simultáneo y selenización.

Tabla 5.1 Parámetros eléctricos de las celdas solares de 0,1, 0,57, 2,79 y 2,83 % de eficiencia.

Estrategia implementada	$V_{ca}$ (mV)	$J_{cc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$	$\eta$ (%)
Primeras celdas construidas	200	2,0	0,25	0,1
Incremento de la cantidad de selenio en el proceso de selenización	308	7,5	0,25	0,57
Perturbación mecánica al ET durante el proceso de ED	306	28,38	0,32	2,79
Perturbación mecánica con ajuste en la composición del absorbedor	354	27,9	0,287	2,83

# Anexo A. Comparación entre las técnicas EDX e ICP-AES para medir la composición atómica

La composición atómica del absorbedor de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  es uno de los parámetros fundamentales para producir celdas solares de alta eficiencia. Las relaciones de composición del absorbedor reportadas en la literatura para producir celdas solares de alta eficiencia se encuentran en el rango de  $0,3 \leq \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) \leq 0,35$  y  $0,8 \leq \text{Cu}/(\text{Ga}+\text{In}) \leq 0,92$  (Jackson et al., 2011). Existen diversos métodos para estimar la composición en las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  y al aplicarlos se han reportado diferencias en las lecturas que se obtienen con cada método (Perkins et al., 2010).

## A.1 Equipos utilizados para la medición

En el IER de la UNAM, para caracterizar la composición atómica, se tiene disponible la técnica de espectroscopía por energía dispersa de rayos X (EDX) y la espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Para caracterizar la composición mediante EDX, se tienen dos equipos: el SEM Hitachi S-5500 con detector de rayos X, modelo Broker XFlash 5010 y el SEM Hitachi SU1510, con detector modelo INCA-x-act. El equipo de espectroscopía de emisión atómica es el ICP-AES Horiba modelo ULTIMA 2.

Para adquirir certeza en las mediciones de la composición atómica en las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  se comparó la lectura que arroja cada uno de los equipos. La medición del ICP-AES, se comparó con una solución de composición conocida de Cu, In, Ga y Se. La solución se formó a partir de los reactivos utilizados para preparar la solución electrolítica para el proceso de ED; se pesaron 140 mg de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , 85,3 mg de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 84,1 mg de  $\text{InCl}_3$ . Las cantidades se disolvieron en 100 ml de agua desionizada con 5% de ácido nítrico. El contenido

de cada elemento en la solución fue 857,4 µg/ml, 318,0 µg/ml, 436,5 µg/ml de selenio, cobre e indio, respectivamente. El galio se tiene en una solución con 0,25g/ml de GaCl<sub>3</sub>, ésta fue diluida de tal manera que al colocarla en la solución que contenía cobre, indio y selenio se obtuvieron 120,7 µg/ml de galio. El equipo de ICP-AES fue calibrado con una solución de agua desionizada con 5% de ácido nítrico que tiene 1 006, 1 009, 1 000 y 1 000 µg/ml de átomos de cobre, indio, galio y selenio; respectivamente. Para la cuantificación se utilizaron las líneas de emisión 327,369, 417,206, 230,606 y 196,026 para el cobre, galio, indio y selenio; respectivamente.

## A.2 Resultados de la comparación

En la Tabla A.1 se muestra el porcentaje atómico de los elementos que fueron colocados en la solución a partir del peso de cada reactivo. En la misma tabla, se muestran los porcentajes atómicos leídos mediante el equipo ICP-AES. La mayor diferencia entre la composición de la solución y la lectura de composición atómica obtenida por ICP-AES es 1,31 puntos porcentuales y se obtiene para el indio.

Tabla A.1 Porcentaje atómico de la solución, obtenido a partir del peso de los reactivos y por la técnica de ICP-AES.

	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
Porcentaje atómico pesado en la solución	23,41	17,76	8,05	50,77	0,90	0,31
Porcentaje atómico medido por ICP-AES	24,49	16,45	9,23	49,81	0,95	0,35

Para comparar las lecturas de la composición entre las técnicas de ICP-AES y EDX se realizó una película de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, mediante ED simultáneo. El porcentaje de la composición atómica fue medido con el SEM Hitachi SU1510. El voltaje de aceleración fue de 25 kV y la cuantificación se realizó con las líneas de emisión Cu-Kα (8,046 keV), Ga-Kα (9,251 keV), In-La (3,286 keV) y Se-Kα (11,224 keV). Posteriormente, la misma película se disolvió en 25 ml de agua desionizada con 5% de ácido nítrico, para caracterizar la composición por la técnica de ICP-AES. En la Tabla B.2 se muestran los porcentajes de la composición atómica, la mayor diferencia entre las mediciones fue de 19,91 puntos porcentuales y fue para el indio.

Tabla A.2 Porcentajes atómicos de las películas, obtenidos por ICP-EAS y EDX.

	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
Porcentaje medido por ICP-AES	24,68	14,15	7,88	53,26	1,11	0,35
Porcentaje atómico medido con el SEM Hitachi 5500	18,38	34,06	7,68	39,88	0,44	0,18

Para comparar las lecturas de composición entre los dos equipos SEM con diferente detector de rayos X se utilizó una película de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, ésta fue obtenida por ED simultáneo. El voltaje de aceleración de electrones fue de 25 kV y la cuantificación se realizó con las líneas de emisión Cu-K $\alpha$  (8,046 keV), Ga-K $\alpha$  (9,251 keV), In-L $\alpha$  (3,286 keV) y Se-K $\alpha$  (11,224 keV), para ambos equipos. En la Tabla A.3 se muestran las lecturas obtenidas. La mayor diferencia entre las mediciones es 1,66 puntos porcentuales y se obtiene para el indio.

Tabla A.3 Porcentajes atómicos de las películas, obtenidos por EDX con dos SEM diferentes.

	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
Porcentaje medido con el SEM Hitachi 5500	16,67	33,55	6,34	43,44	0,41	0,15
Porcentaje medido con el SEM Hitachi 1510	15,77	35,21	6,72	42,31	0,37	0,16

De la solución preparada para obtener los resultados de la Tabla A.1 se utilizaron 20 ml, éstos se colocaron en un parrilla a una temperatura de 94 °C por 2 horas, hasta obtener un polvo. El polvo obtenido fue medido por el SEM Hitachi SU1510. El resultado se muestra en la Tabla A.4, donde se compara con el porcentaje calculado a partir del peso de los reactivos.

Tabla A.4 Porcentajes atómicos de los elementos obtenidos a partir del peso de los reactivos y por la medición del polvo por EDX.

	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
Porcentaje atómico pesado en solución	23,41	17,76	8,05	50,77	0,90	0,31
Porcentaje atómico del polvo medido por EDX	22,85	31,55	7,12	38,49	0,59	0,18

En los resultados anteriores se identifica que se obtiene mayor diferencia en las lecturas de composición cuando se compararon las técnicas de ICP-AES y EDX. En cambio la lectura con el equipo de ICP-AES tiene variaciones menores respecto a una muestra con composición conocida. Por tal motivo, con el equipo de ICP-AES se tiene la mejor alternativa para obtener una lectura precisa de la composición. Se cree que la principal razón por la que el equipo de EDX ofrece lecturas más imprecisas es por la absorción que se tiene en la propia muestra, por ejemplo, cuando el haz de electrones genera rayos X de un átomo de selenio con K- $\alpha$  de 11,224 keV éstos pueden ser absorbidos por el átomo de indio generando un rayo X con L- $\alpha$  de 3,286 keV; de tal manera que se deja de cuantificar un átomo de selenio y se cuantifica el átomo de indio.

## Anexo B. Seguridad al trabajar con selenio

El selenio es un elemento químico con número atómico 34. Por sus propiedades semiconductoras tiene una gran aplicación en la fabricación de equipos electrónicos, y se usa para obtener el color rojo en la industria del vidrio, de los esmaltes, y de la cerámica. El selenio es un micronutriente esencial de gran importancia para los seres humanos, es necesario para el buen funcionamiento del sistema inmune, sobresaliendo también su potente acción antioxidante y su capacidad para regular el mecanismo de la glándula tiroides (Brown y Arthur, 2007).

Las principales fuentes de selenio, para el ser humano, son los alimentos como las carnes rojas, los cereales, los vegetales y el agua. Con una alimentación estándar, aplicada a residentes de Nuevo León, se ha encontrado que el consumo promedio de selenio por habitante es de 60,8 µg/día (Valentine et al., 1994). Por otro lado, hay estudios que indican que el agua existente en algunos pozos del estado de Jalisco contiene hasta 121,9 µg/l de selenio (Hurtado-Jiménez y Gardea-Torresdey, 2007). De esta manera, una persona que consume 2 litros de agua, consume el equivalente a 243.6 µg de selenio por día.

En la reforma publicada en el Diario Oficial de la Federación el 30 de noviembre de 2012 de la Ley Federal del Trabajo de México, se clasifica dentro de la tabla de Enfermedades de Trabajo a los compuestos de selenio como causantes de enfermedades de las vías respiratorias producidas por la inhalación de gases y vapores.

De Acuerdo a la NOM-010-STPS-1999, (Condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se manejen, transporten, procesen o almacenen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral), el límite máximo permisible de exposición promedio ponderado en tiempo (LMPT) es la concentración promedio ponderada en tiempo de un contaminante del medio ambiente laboral, para una jornada de ocho horas diarias y una semana laboral de cuarenta horas, a la cual se pueden exponer la mayoría de los trabajadores sin sufrir daños a su salud. Al calcular el límite máximo permisible de exposición

promedio ponderado en tiempo para el selenio se encuentra que éste es:  $0,309 \text{ mg/m}^3$ . De esta manera, los efectos a la salud de la exposición a cualquier sustancia peligrosa van a depender de la dosis, la duración, la manera de exposición, las características y los hábitos personales, además de la presencia de otras sustancias químicas.

En el desarrollo de este proyecto se trabajó con selenio en polvo. Las especificaciones de utilización del producto marcan que el límite de control de exposición ambiental recomendado por la administración de la seguridad y la salud ocupacional (OSHA, por sus siglas en inglés) es de  $0,2 \text{ mg/m}^3$ .

En la cámara de selenización se utilizó selenio en polvo durante el proceso de selenización de las películas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . Durante el proceso, la cámara estuvo al vacío, y con flujo constante de nitrógeno que mediante un bomba de vacío fue conducido a la atmósfera a través de un ducto a una altura, aproximada, de 10 m sobre el nivel de piso. Además, durante el proceso se tuvo ventilación constante en el laboratorio, de tal manera que no existió concentración de selenio en el lugar de trabajo.

## Bibliografía

- Abou-Ras, D., Kostorz, G., Bremaud, D., Kälin, M., Kurdesau, F. V., Tiwari, A. N., Döbeli, M. (2005). Formation and characterization of MoSe<sub>2</sub> for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based solar cells. *Thin Solid Films*, 480:433-438.
- Aksu, S., Pinarbasi, M. (2011). Electrodeposition methods and chemistries for deposition of CIGS precursor thin films. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) 37th IEEE*, 310-314.
- Al-Thani, H. A., Hasoon, F. S., Alleman, J. L., Al-Jassim, M. M., Williamson, D. L. (2001). The deposition and characterization of Mo/CuInGaSe<sub>2</sub>/CdS/ZnO solar cells. In *The Sharjah Solar Energy Conference*, 720-723.
- Al-Thani, H. A., Young, M., Asher, S., Hasoon, F. S. (2008). Microstructure characterization of Mo back contact used for CIGS based solar cell. In *Photovoltaic Specialists Conference, 2008. PVSC'08. 33rd IEEE*, (1-4).
- Alberts, V. (2002). Comparison of material properties of CuInSe<sub>2</sub> films produced by reaction of metallic alloys to H<sub>2</sub>Se/Ar and elemental Se vapour. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41(2R):518-523.
- Alleman, J. L., Althani, H., Noufi, R., Moutinho, H., Al-Jassim, M. M., Hasoon, F. (2000). Dependence of the characteristics of Mo films on sputter conditions. In *NCPV Program Review Meeting*, 239-240.
- Assmann, L., Bernède, J. C., Drici, A., Amory, C., Halgand, E., Morsli, M. (2005). Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties. *Applied Surface Science*, 246(1):159-166.
- Bamiduro, O., Chennamadhava, G., Mundle, R., Konda, R., Robinson, B., Bahoura, M., Pradhan, A. K. (2011). Synthesis and characterization of one-step electrodeposited CuIn<sub>(1-x)</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>/Mo/glass films at atmospheric conditions. *Solar Energy*, 85(3):545-552.
- Bard, A. J., Inzelt, G., Scholz, F. (Eds.). (2012). *Electrochemical Dictionary*. Springer Science.
- Basol, B. M., Pinarbasi, M., Aksu, S., Freitag, J., Gonzalez, P., Johnson, Matus Y., Metin B., Narasimhan M., Nayak D., Norsworthy G., Soltz D., Wang J., Wang T., Zolla H. (2009). Status of electroplating based CIGS technology development. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE*, 2310-2315.
- Becquerel, A. E. (1839). Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. *Comptes Rendus des Séances Hebdomadaires*, 9:561-567.
- Benmir, A., Aida, M. S. (2013). Analytical modeling and simulation of CIGS solar cells. *Energy Procedia*, 36:618-627.

- Bhattacharya, R. N. (1983). Solution growth and electrodeposited CuInSe<sub>2</sub> thin films. *Journal of the Electrochemical Society*, 130:2040-2042.
- Bhattacharya, R. N., Hiltner, J. F., Batchelor, W., Contreras, M. A., Noufi, R. N., Sites, J. R. (2000). 15.4% CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>-based photovoltaic cells from solution-based precursor films. *Thin Solid Films*, 361:396-399.
- Bhattacharya, R. N., Fernández, A. M. (2003). CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>-based photovoltaic cells from electrodeposited precursor films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 76(3):331-337.
- Bhattacharya, R. N., Oh, M. K., Kim, Y. (2012). CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited precursor films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98:198-202.
- Botha, J. R., Schumacher, S. A., Leitch, A. W. R., Alberts, V. (2006). Homogeneity of single phase Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> produced by selenisation of metal precursors: An optical investigation. *Thin Solid Films*, 511:316-319.
- Britt, S., Wiedeman, S., Schoop, U., Verebelyi, D. (2008). High-volume manufacturing of flexible and lightweight CIGS solar cells. In *Photovoltaic Specialists Conference, 2008. PVSC'08. 33rd IEEE*. 1-4.
- Brown, K. M., Arthur, J. R. (2001). Selenium, selenoproteins and human health: a review. *Public Health Nutrition*, 4(2b):593-599.
- Budevski, E., Staikov, G., Lorenz, W. J. (2000). Electrocrystallization: Nucleation and growth phenomena. *Electrochimica Acta*, 45(15):2559-2574.
- Calixto, M. E., Dobson, K. D., McCandless, B. E., Birkmire, R. W. (2006). Controlling growth chemistry and morphology of single-bath electrodeposited Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films for photovoltaic application. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(6):G521-G528.
- Camacho, J. M., Castro-Rodríguez, R., Iribarren, A., y Díaz, E. C., Duarte-Moller, A., Santiago, P. S. (2011). Structural, optical and electrical properties of ZnO thin films grown by radio frequency (rf) sputtering in oxygen atmosphere. *International Journal of the Physical Sciences*, 6(29):6660-6663.
- Cao, Q., Gunawan, O., Copel, M., Reuter, K. B., Chey, S. J., Deline, V. R., Mitzi, D. B. (2011). Defects in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors: a comparative study of material properties, defect states, and photovoltaic performance. *Advanced Energy Materials*, 1(5):845-853.
- Chapin, D. M., Fuller, C. S., Pearson, G. L. (1954). A New silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25(5):676-677.
- Chassaing, E., Grand, P. P., Ramdani, O., Vigneron, J., Etcheberry, A., Lincot, D. (2010). Electrocrystallization mechanism of Cu-In-Se compounds for solar cell applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(7):D387-D395.
- Chelvanathan, P., Hossain, M. I., Amin, N. (2010). Performance analysis of copper-indium-gallium-diselenide (CIGS) solar cells with various buffer layers by SCAPS. *Current Applied Physics*, 10(3):S387-S391.
- Chen, W. S., Stewart, J. M., Stanbery, B. J., Devaney, W. E., Mickelsen, R. A. (1987). Development of thin film polycrystalline CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells. In *19th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 1445-1447.
- Chen, Y., Bagnall, D. M., Koh, H. J., Park, K. T., Hiraga, K., Zhu, Z., Yao, T. (1998). Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: growth and characterization. *Journal of Applied Physics*, 84(7):3912-3918.

- Chirilă A., Buecheler, S., Pianezzi, F., Bloesch, P., Gretener, C., Uhl A. R., Fella. C., Kranz, L., Perrenoud J., Seyrling, S., Verma, R., Nishiwaki, S., Romanyuk, Y. E., Bilger, G., Tiwari A. N. (2011). Highly efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells grown on flexible polymer films. *Nature Materials*, 10(11):857-861.
- Chirilă, A., Reinhard, P., Pianezzi, F., Bloesch, P., Uhl, A. R., Fella, C., Kranz L., Keller, D.,Gretener, C.,Hagendorfer, H., Jaeger, D., Erni R., Nishiwaki, S.,Buecheler, S., Tiwari A. N. (2013). Potassium-induced surface modification of Cu (In, Ga)Se<sub>2</sub> thin films for high-efficiency solar cells. *Nature Materials*, 12(12):1107-1111.
- Choi, S. H., Kim, J. S. (2008). Study on the *c*-axis preferred orientation of ZnO film on various metal electrodes. *Ultramicroscopy*, 108(10):1288-1291.
- Contreras, M. A., Egaas, B., Ramanathan, K., Hiltner, J., Swartzlander, A., Hasoon, F., Noufi, R. (1999). Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> polycrystalline thin-film solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 7(4):311-316.
- Contreras, M. A., Romero, M. J., To, B., Hasoon, F., Noufi, R., Ward, S., Ramanathan, K. (2002). Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells. *Thin Solid Films*, 403:204-211.
- Culity, B. D., Stock, S. R. (1978). *Elements of X-ray Diffraction*. Addition-Wesley.
- Dale, P., Peter, L. (2010). Applications of electrochemistry in the fabrication and characterization of thin-film solar cells, in *Photoelectrochemical Materials and Energy Conversion Processes*. Volume 12 (eds Alkire, R. C., Kolb, D. M., Lipkowski, J. Ross P. N.), Wiley-VCH Verlag GmbH Co.
- Do, D. T., Mahanti, S. D. (2014). Bonds, bands, and band gaps in tetrahedrally bonded ternary compounds: The role of group V lone pairs. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75(4):477-485.
- Ellmer, K. (2000). Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(4):R17-R32.
- Fernández, A. M., Calixto, M. E., Sebastian, P. J., Gamboa, S. A., Hermann, A. M., Noufi, R. N. (1998). Electrodeposited and selenized (CuInSe<sub>2</sub>)(CIS) thin films for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 52(3):423-431.
- Fernández, A. M., Bhattacharya, R. N. (2005). Electrodeposition of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> precursor films: optimization of film composition and morphology, *Thin Solid Films*, 474(1):10-13.
- Fernández, A. M., Sebastian, P. J., Bhattacharya, R. N., Noufi, R., Contreras, M., Hermann, A. M. (1996). An 8%-based solar cell formed from an electrodeposited precursor film. *Semiconductor Science and Technology*, 11(6):964-967.
- Fu, Y. P., You, R. W., Lew, K. K. (2009a). CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> absorber layer fabricated by pulse-reverse electrodeposition technique for thin films solar cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(12):D553-D557.
- Fu, Y. P., You, R. W., Lew, K. K. (2009b). Electrochemical properties of solid-liquid interfase of Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> prepared by electrodeposition with various gallium concentrations. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(9):E133-E138.
- Furlong, M. J., Froment, M., Bernard, M. C., Cortes, R., Tiwari, A. N., Krejci, M., Zogg, H., Lincot, D. (1998). Aqueous solution epitaxy of CdS layers on CuInSe<sub>2</sub>. *Journal of Crystal Growth*, 193(1):114-122.
- Gamburg, Y. D., Zangari, G. (2011). *Theory and practice of metal electrodeposition*. Springer.

- Gloeckler, M., Jenkins, C. R., Sites, J. R. (2003). Explanation of light/dark superposition failure in CIGS solar cells. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 763:B5.20.
- Green, M. A. (2002). Photovoltaic principles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 14:11-17.
- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D. (2015). Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23:1-9.
- Guillemoles, J. F., Lussou, A., Cowache, P., Massaccesi, S., Vedel, J., Lincot, D. (1994). Recrystallization of electrodeposited copper indium diselenide thin films in an atmosphere of elemental selenium. *Advanced Materials*, 6(5):376-379.
- Hahn, H., Frank, G., Klingler, W., Meyer, A. D., Störger, G. (1953). Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. V. Über einige ternäre chalkogenide mit chalkopyritstruktur. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 271(3):153-170.
- Han, S. H., Hasoon, F. S., Pankow, J. W., Hermann, A. M., Levi, D. H. (2005). Effect of Cu deficiency on the optical bowing of chalcopyrite  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ . *Applied Physics Letters*, 87(15):151904.
- Harinipriya, S., Subramanian, V. R. (2008). Monte Carlo simulation of electrodeposition of copper: A multistep free energy calculation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(13):4036-4047.
- Hibberd, C. J., Chassaing, E., Liu, W., Mitzi, D. B., Lincot, D., Tiwari, A. N. (2010). Non-vacuum methods for formation of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$  thin film photovoltaic absorbers. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18(6), 434-452
- Hodes, G. (2002). *Chemical solution deposition of semiconductor films*. M. Dekker.
- Hsiao, K. J., Liu, J. D., Hsieh, H. H., Jiang, T. S. (2013). Electrical impact of  $\text{MoSe}_2$  on CIGS thin-film solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(41):18174-18178.
- Hsu, C. Y., Huang, P. C., Chen, Y. Y., & Wen, D. C. (2013). Fabrication of a  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin film photovoltaic absorber by rapid thermal annealing of  $\text{CuGa/In}$  precursors coated with a Se layer. *International Journal of Photoenergy*, 2013. 1-7.
- Huang, H. C., Lin, C. S., Chang, W. C. (2012). Electrodeposition of CIS films on the Mo back electrodes with different crystallinities. *Electrochimica Acta*, 75:20-27.
- Huang, H. C., Lin, C. S., Chen, F. J., Li, W. C. (2013). Direct observation of the electrocrystallization of compound  $\text{CuInSe}_2$  during the early stages of deposition. *Electrochimica Acta*, 97:244-252.
- Hurtado-Jiménez, R., Gardea-Torresdey, J. (2007). Evaluación de la exposición a selenio en Los Altos de Jalisco, México. *Salud Pública de México*, 49(4):312-315.
- Huth, J. M., Swinney, H. L., McCormick, W. D., Kuhn, A., Argoul, F. (1995). Role of convection in thin-layer electrodeposition. *Physical Review E*, 51(4):3444-3458.
- Ishizuka, S., Sakurai, K., Yamada, A., Matsubara, K., Fons, P., Iwata, K., Nakamura, S., Kimura, Y., Baba, T., Nakanishi, H., Kojima, T., Niki, S., (2005). Fabrication of wide-gap  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  thin film solar cells: a study on the correlation of cell performance with highly resistive  $i\text{-ZnO}$  layer thickness. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87(1):541-548.
- Jackson, P., Hariskos, D., Lotter, E., Paetel, S., Wuerz, R., Menner, R., Wischmann, W., Powalla, M. (2011). New world record efficiency for  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin-film solar cells beyond 20%. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19(7):894-897.

- Jackson, P., Hariskos, D., Wuerz, R., Wischmann, W., Powalla, M. (2014). Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 20.8%. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 8(3):219-222.
- Jadhav, H. S., Kalubarme, R. S., Ahn, S., Yun, J. H., Park, C. J. (2013). Effects of duty cycle on properties of CIGS thin films fabricated by pulse-reverse electrodeposition technique. *Applied Surface Science*. 268:391-396.
- Jaffe, J. E., Zunger, A. (1983). Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, and CuInSe<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 28(10):5822-5847.
- Jahagirdar, A. H., Kadam, A. A., Dhere, N. G. (2006). Role of i-ZnO in optimizing open circuit voltage of CIGS<sub>2</sub> and CIGS thin film solar cells. In *Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference*, 1:557-559.
- Janotti, A., Van de Walle, C. G. (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12):126501.
- Jensen, C. L., Tarrant, D. E., Ermer, J. H., Pollock, G. (1993, May). The role of gallium in CuInSe<sub>2</sub> solar cells fabricated by a two-stage method. In *Photovoltaic Specialists Conference, 1993., Conference Record of the Twenty Third IEEE*, 1:577-580.
- Jie, C., Shengchun, Q., Kong, L., Zhanguo, W. (2010). Effect of bath temperature on the properties of CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> thin films grown by the electrodeposition technique. *Journal of Semiconductors*, 31(8):083003.
- Jubault, M., Ribeaucourt, L., Chassaing, E., Renou, G., Lincot, D., Donsanti, F. (2011). Optimization of molybdenum thin films for electrodeposited CIGS solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95:S26-S31.
- Kaelin, M., Rudmann, D., Kurdesau, F., Zogg, H., Meyer, T., Tiwari, A. N. (2005). Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization. *Thin Solid Films*, 480:486-490.
- Kamada, R., Shafarman, W. N., Birkmire, R. W. (2010). Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> film formation from selenization of mixed metal/metal-selenide precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(3):451-456.
- Kampmann, A., Sittinger, V., Rechid, J., Reineke-Koch, R., (2000). Large area electrodeposition of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. *Thin Solid Films*, 361:309-313.
- Kang, F., Ao, J., Sun, G., He, Q., Sun, Y. (2010). Properties of CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> thin films grown from electrodeposited precursors with different levels of selenium content. *Current Applied Physics*, 10(3):886-888.
- Kapur, V. K., Bansal, A., Le, P., Asensio, O. I. (2003). Non-vacuum processing of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks. *Thin Solid Films*, 431, 53-57.
- Kaupmees, L., Altosaar, M., Volobujeva, O., Raadik, T., Grossberg, M., Danilson, M., Mellikov, E., Barvinschi, P. (2012). Isothermal and two-temperature zone selenization of Mo layers. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012. 1-11.
- Kawai, S., Nishikawa, K., Fukunaka, Y., Kida, S. (2007). Numerical simulation of transient natural convection induced by electrochemical reactions confined between vertical plane Cu electrodes. *Electrochimica Acta*, 53(1):257-264.
- Keszler D. A. y Wager, J. F., Novel Materials Development for polycrystalline thin-film solar cells: Final Subcontract Report, 26 July 2004–15 June 2008, NREL/SR-520-44020 subcontract report, November 2008

- Khallaf, H., Oladeji, I. O., Chai, G., Chow, L. (2008). Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources. *Thin Solid Films*, 516(21):7306-7312.
- Lai, Y., Liu, J., Yang, J., Wang, B., Liu, F., Zhang, Z., Li, J., Liu, Y. (2011). Incorporation mechanism of indium and gallium during electrodeposition of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(12):D704-D709.
- Lany, S., Zunger, A. (2005). Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors. *Physical Review B*, 72(3):035215.
- Lee, E., Park, S. J., Cho, J. W., Gwak, J., Oh, M. K., Min, B. K. (2011). Nearly carbon-free printable CIGS thin films for solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(10):2928-2932.
- Li, W., Sun, Y., Liu, W., Zhou, L. (2006). Fabrication of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films solar cell by selenization process with Se vapor. *Solar Energy*, 80(2):191-195.
- Li, Z. H., Cho, E. S., Kwon, S. J., Dagenais, M. (2011). Fabrication of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film by selenization of stacked elemental layer with solid selenium. *ECS Transactions*, 41(4):241-246.
- Liang, H., Avachat, U., Liu, W., van Duren, J., Le, M. (2012). CIGS formation by high temperature selenization of metal precursors in H<sub>2</sub>Se atmosphere. *Solid-State Electronics*, 76:95-100.
- Lincot, D., Guillemoles, J. F., Taunier, S., Guimard, D., Sicx-Kurdi, J., Chaumont, A., Roussel, O., Ramdani, O., Hubert, C., Fauvarque, J. P., Bodereau, N., Parissi, L., Panheleux, P., Fanouillere, P., Naghavi, N., Grand, P. P., Benefarah, M., Mogensen, P., Kerrec O. (2004). Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition. *Solar Energy*, 77(6):725-737.
- Lincot, D., Guillemoles, J. F., Cowache, P., Massaccesi, S., Thouin, L., Fezzaa, K., Boisivon, F., Vedel, J. (1994). Tailoring the electronic properties of one step electrodeposited CuInSe<sub>2</sub> films by annealing in Se vapor under controlled activity conditions. Elaboration of efficient CIS/ZnO solar cells. In *Photovoltaic Energy Conversion, IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1994*, 1:136-139.
- Lindahl, J., Zimmermann, U., Szaniawski, P., Torndahl, T., Hultqvist, A., Salomé, P., Platzer-Björkman, C., Edoff, M. (2013). Inline Cu (In,Ga)Se<sub>2</sub> Co-evaporation for high-efficiency solar cells and modules. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3(3):1100-1105.
- Liu, F., Huang, C., Lai, Y., Zhang, Z., Li, J., Liu, Y. (2011). Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by pulse electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(8):L129-L133.
- Liu, J., Zhuang, D. M., Cao, M. J., Wang, C. Y., Xie, M., Li, X. L. (2012). Preparation and characterization of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by selenization of Cu<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub> and In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> precursor films. *International Journal of Photoenergy*, 1-7.
- Liu, J., Liu, F., Lai, Y., Zhang, Z., Li, J., Liu, Y. (2011). Effects of sodium sulfamate on electrodeposition of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 651(2):191-196.
- Liu, W., Tian, J. G., He, Q., Li, F. Y., Li, C. J., Sun, Y. (2010). In-situ electrical resistance measurement of the selenization process in the CuInGa–Se system. *Thin Solid Films*, 519(1):244-250.

- Long, F., Wang, W., Du, J., Zou, Z. (2009). CIS (CIGS) thin films prepared for solar cells by one-step electrodeposition in alcohol solution. In *Journal of Physics: Conference Series* 152:1-4.
- Markevich, I. V., Kushnirenko, V. I., Borkovska, L. V., Bulakh, B. M., Sheinkman, M. K., Prokopenko, I. V. (2007). Centers of photosensitivity in ZnO. *Solid State Communications*, 144(5):236-239.
- McColm, T. D., Evans, J. W. (2001). A modified Hull cell and its application to the electrodeposition of zinc. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(4):411-419.
- Jäger-Waldau. 2013. Progress in chalcopyrite compound semiconductor research for photovoltaic applications and transfer of results into actual solar cell production. In *Solar Cells Materials, Manufacture and Operation*, ed. McEvoy A., Markvart, T., Castañer, L. Elsevier.
- Milchev, A. (2002). *Electrocrystallization: fundamentals of nucleation and growth*. Springer.
- Na, S. H., Park, C. H. (2010). First-principles study of the surface energy and the atom cohesion of Wurtzite ZnO and ZnS-Implications for nanostructure formation. *Journal of the Korean Physical Society*, 56.498\_502.
- Nair, M. T. S., Nair, P. K., Zingaro, R. A., Meyers, E. A. (1994). Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction. *Journal of Applied Physics*, 75(3):1557-1564.
- Nair, P. K., Nair, M. T. S., Garcia, V. M., Arenas, O. L., Pena, Y., Castillo, A., Ayala I. T., Gomez-Daza, O., Sánchez, A., Campos, J., Hu, H., Suárez, R., Rincon, M. E.(1998). Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 52(3):313-344.
- Nelson, A. J., Schwerdtfeger, C. R., Wei, S. H., Zunger, A., Rioux, D., Patel, R., Höchst, H. (1993). Theoretical and experimental studies of the ZnSe/CuInSe<sub>2</sub> heterojunction band offset. *Applied Physics Letters*, 62(20):2557-2559
- Nguyen, D. C., Fukatsu, K., Tanimoto, K., Ikeda, S., Matsumura, M., Ito, S. (2013). The effect of annealing temperature and KCN etching on the photovoltaic properties of Cu(In, Ga)(S,Se)<sub>2</sub>. *Solar Cells Using Nanoparticles. International Journal of Photoenergy*, 2013:1-7.
- Ohachi, T., Pamplin, B. R. (1977). The solid state controlled growth of sulphides and selenides of Ag and Cu using crystal rotation. *Journal of Crystal Growth*, 42: 592-597.
- Ohl, R. S. (1946). U.S. Patent No. 2,402,662. Washington, DC: U.S.
- Olsen, L. C., Aguilar, H., Addis, F. W., Lei, W., Li, J. (1996). CIS solar cells with ZnO buffer layers. In *Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty Fifth IEEE*, 997-1000.
- Orgassa, K., Schock, H. W., Werner, J. H. (2003). Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Thin Solid Films*, 431:387-391.
- Pandey, R. K., Chandra, S., Sahu, S. N. (1996). *Handbook of semiconductor electrodeposition*. M. Dekker.
- Parkes, J., Tomlinson, R. D., Hampshire, M. J. (1973). The fabrication of p and n type single crystals of CuInSe<sub>2</sub>. *Journal of Crystal Growth*, 20(4):315-318.
- Parr, R. G., Donnelly, R. A., Levy, M., Palke, W. E. (1978). Electronegativity: the density functional viewpoint. *The Journal of Chemical Physics*, 68(8):3801-3807.

- Perkins, C. L., Egaas, B., Repins, I., To, B. (2010). Quantitative analysis of graded  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  thin films by AES, ICP-OES, and EPMA. *Applied Surface Science*, 257(3):878-886.
- Qiu, S. N., Li, L., Qiu, C. X., Shih, I., Champness, C. H. (1995). Study of  $\text{CuInSe}_2$  thin films prepared by electrodeposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 37(3):389-393.
- Repins, I., Glynn, S., Duenow, J., Coutts, T. J., Metzger, W., Contreras, M. A. (2009). Required materials properties for high-efficiency CIGS modules: Preprint (No. NREL/CP-520-46235). National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO.
- Repins, I., Contreras, M. A., Egaas, B., DeHart, C., Scharf, J., Perkins, C. L., To, B., Noufi, R. (2008). 19,9 % efficient  $\text{ZnO/CdS/CuInGaSe}_2$  solar cell with 81,2 % fill factor. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 16(3):235-239.
- Ribeaucourt, L., Chassaing, E., Savidand, G., Lincot, D. (2011a). Synthesis of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  absorber using one-step electrodeposition of  $\text{Cu-In-Ga}$  precursor. *Thin Solid Films*, 519(21):7241-7244
- Ribeaucourt, L., Savidand, G., Lincot, D., Chassaing, E. (2011). Electrochemical study of one-step electrodeposition of copper-indium-gallium alloys in acidic conditions as precursor layers for  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin film solar cells. *Electrochimica Acta*, 56(19):6628-6637.
- Rincon, C., Marquez, R. (1999). Defect physics of the  $\text{CuInSe}_2$  chalcopyrite semiconductor. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60(11):1865-1873.
- Rockett, A. (2007). *The materials science of semiconductors*. Springer.
- Roussel, O., Ramdani, O., Chassaing, E., Grand, P. P., Lamirand, M., Etcheberry, A., Kerrec, O., Guillemoles, J. F., Lincot, D. (2008). First stages of  $\text{CuInSe}_2$  electrodeposition from  $\text{Cu(II)-In(III)-Se(IV)}$  acidic solutions on polycrystalline Mo films. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(2):D141-D147.
- Saji, V. S., Choi, I. H., Lee, C. W. (2011). Progress in electrodeposited absorber layer for  $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) solar cells. *Solar Energy*, 85(11):2666-2678.
- Salomé, P. M. P., Malaquias, J., Fernandes, P. A., Da Cunha, A. F. (2010). Mo bilayer for thin film photovoltaics revisited. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(34):345501.
- Samara, G. A. (1975). Very low cost thin film  $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$  solar cell development using chemical spraying. NASA STI/Recon Technical Report N,76:23721.
- Sang, N. D., Quang, P. H., Tu, L. T., Hop, D. T. B. (2013). Effect of electrodeposition potential on composition and morphology of CIGS absorber thin film. *Bulletin of Materials Science*, 36(4):735-741.
- Satoh, T., Hashimoto, Y., Shimakawa, S. I., Hayashi, S., Negami, T. (2003).  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells on stainless steel substrates covered with insulating layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75(1):65-71.
- Saucedo, E., Ruiz, C. M., Chassaing, E., Jaime-Ferrer, J. S., Grand, P. P., Savidand, G., Bermudez, V. (2010). Phase evolution during  $\text{CuInSe}_2$  electrodeposition on polycrystalline Mo. *Thin Solid Films*, 518(14):3674-3679.
- Scheer, R., Messmann-Vera, L., Klenk, R., Schock, H. W. (2012). On the role of non-doped ZnO in CIGSe solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(6):619-624.
- schlenker, T., Valero, M. L., Schock, H. W., Werner, J. H. (2004). Grain growth studies of thin  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  films. *Journal of Crystal Growth*, 264(1):178-183.

- Schmid, D., Ruckh, M., Schock, H. W. (1994). A comprehensive characterization of the interfaces in Mo/CIS/CdS/ZnO solar cell structures. In Photovoltaic Energy Conversion, 1994., Conference Record of the Twenty Fourth. IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1994, 1:198-201
- Scofield, J. H., Asher, S., Albin, D., Tuttle, J., Contreras, M., Niles, D., Reedy R., Tennant, A., Noufi, R. (1994). Sodium diffusion, selenization, and microstructural effects associated with various molybdenum back contact layers for CIS-based solar cells. In Photovoltaic Energy Conversion, 1994., Conference Record of the Twenty Fourth. IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1994, 1:164-167.
- Scofield, J. H., Duda, A., Albin, D., Ballard, B. L., Predecki, P. K. (1995). Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells. *Thin Solid Films*, 260(1):26-31.
- Sebastian, P. J., Fernández, A. M., Sánchez, A. (1995a). Formation of CuInSe<sub>2</sub> thin films by selenization, employing CVTG, of electroless deposited Cu-In alloy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 39(1):55-60.
- Septina, W., Ikeda, S., Kyoraiseki, A., Harada, T., Matsumura, M. (2013). Single-step electrodeposition of a microcrystalline Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin film with a kesterite structure. *Electrochimica Acta*, 88:436-442.
- Shockley, W., Queisser, H. J. (1961). Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510-519.
- Siebert, S. (2011). ¿What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells? *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6):1471-1476.
- Spies, J. A., Schafer, R., Wager, J. F., Hersh, P., Platt, H. A. S., Keszler, D. A., Schneider, G., Kykyneshi, R., Tate, J., Liu, X., Compaan, A. D., Shafarman W. N. (2009). Pin double-heterojunction thin-film solar cell p-layer assessment. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(8):1296-1308.
- Stanbery, B. J. (2002). Copper indium selenides and related materials for photovoltaic devices. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 27(2):73-117.
- Sze, S. M., Ng, K. K. (2006). *Physics of semiconductor devices*. John Wiley and Sons.
- Sánchez-Juárez, A., and P.J. Sabastián. 1994. "Desarrollo de un nuevo proceso (CVT por gas) \*\* para depósito de películas semiconductoras." Reunión Nacional. De Energía. Solar. Hermosillo, Sonora. México. 14-17.
- Taylor, S. R., Gileadi, E. (1995). Physical interpretation of the Warburg impedance. *Corrosion*, 51(9):664-671.
- Tuttle, J. R., Contreras, M., Bode, M. H., Niles, D., Albin, D. S., Matson, R., Gabor, A. M., Tennant, A., Duda, A., Noufi, R. (1995). Structure, chemistry, and growth mechanisms of photovoltaic quality thin-film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> grown from a mixed-phase precursor. *Journal of Applied Physics*, 77(1), 153-161.
- Castañeda-Valderrama, R., Miranda-Hernández, M., Alvarez, M. A. C., Sebastián, P. J. (2010). Cyclic Voltammetry Study for Electrodeposition Cu(In<sub>1-x</sub>,Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> Thin Films. *ECS Transactions*, 29(1):163-170.
- Valentine, J. L., Cebrian, M. E., Garcia-Vargas, G. G., Faraji, B., Kuo, J. E. A. N., Gibb, H. J., Lachenbruch, P. A. (1994). Daily selenium intake estimates for residents of arsenic-endemic areas. *Environmental Research*, 64(1):1-9.

- Volgin, V. M., Davydov, A. D. (2004). Calculation of limiting current density of metal electrodeposition on vertical plane electrode under conditions of natural convection. *Electrochimica Acta*, 49(3):365-372.
- Wada, T., Kohara, N., Nishiwaki, S., Negami, T. (2001). Characterization of the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo interfase in CIGS solar cells. *Thin Solid Films*, 387(1):118-122.
- Wagner, S., Shay, J. L., Kasper, H. M. (1975). The p-CuInSe<sub>2</sub>/n-CdS heterodiode: photovoltaic detector, solar cell and light emitting diode. *Le Journal de Physique Colloques*, 36(C3):101-104
- Wei, S., Zhang, S. B., Zunger, A. (1998). Effects of Ga addition to CuInSe<sub>2</sub> on its electronic, structural, and defect properties. *Applied Physics Letters*, 72(24).
- Wei, S. H., Zunger, A. (1993). Band offsets at the CdS/CuInSe<sub>2</sub> heterojunction. *Applied Physics Letters*, 63(18):2549-2551.
- Wei, S. H., Zunger, A. (1995). Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys. *Journal of Applied Physics*, 78(6):3846-3856.
- www.ise.fraunhofer.de. 2014. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE. <http://www.ise.fraunhofer.de/de/downloads/pdf-files/aktuelles/photovoltaics-report-in-englischer-sprache.pdf>. (10 de noviembre de 2015).
- www.miasole.com. 2014. "Miasolé Datasheet." CIGS Modules: Delivering c-Si Performance with Thin Film. [http://miasole.com/uploads/media/Miasole\\_datasheet\\_MS04\\_EN.pdf](http://miasole.com/uploads/media/Miasole_datasheet_MS04_EN.pdf) (22 de noviembre de 2014).
- www.solar-frontier.com. 2014. "Technical Data." Solar Frontier. <http://www.solar-frontier.com/eng/products/modules/S002210.html>. (22 de noviembre de 2014).
- www.solibro-solar.com. 2014. "Technical Data." Technical Data. <http://solibro-solar.com/en/product/modules/> (22 de noviembre de 2014).
- www.solopower.com. 2014. "Solopower Specifications." Solopower Systems. <http://solopower.com/wp-content/uploads/2014/07/DataSheetSolopanelSP3L.pdf> (22 de noviembre de 2014)
- Xia, D., Li, J., Xu, M., Zhao, X. (2008). Electrodeposited and selenized CIGS thin films for solar cells. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(12):1447-1450.
- Yagioka, T., Nakada, T. (2009). Cd-free flexible Cu (In, Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with ZnS (O, OH) buffer layers on Ti foils. *Applied Physics Express*, 2(7):072201.
- Yang, X., Eckert, K., Heinze, A., Uhlemann, M. (2008). The concentration field during transient natural convection between vertical electrodes in a small-aspect-ratio cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 613(1), 97-107.
- Yoon, J. H., Cho, S., Kim, W. M., Park, J. K., Baik, Y. J., Lee, T. S., Seong, T. Y., Jeong, J. H. (2011). Optical analysis of the microstructure of a Mo back contact for Cu (In, Ga)Se<sub>2</sub> solar cells and its effects on Mo film properties and Na diffusivity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(11):2959-2964.
- Yoon, J. H., Yoon, K. H., Kim, J. K., Kim, W. M., Park, J. K., Lee, T. S., Baik Y. J., Seong, T.Y., Jeong, J. H. (2010, June). Effect of the Mo back contact microstructure on the preferred orientation of CIGS thin films. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, 2443-2447.
- Yu, E. T., McCaldin, J. O., McGill, T. C. (1992). Band offsets in semiconductor heterojunctions. *Solid State Physics*, 46:1-146.

- Yuan, B., Zheng, X. J., Chen, Y. Q., Yang, B., Zhang, T. (2011). High photosensitivity and low dark current of photoconductive semiconductor switch based on ZnO single nanobelt. *Solid-State Electronics*, 55(1):49-53.
- Zhan, Z., Zhang, J., Zheng, Q., Pan, D., Huang, J., Huang, F., Lin, Z. (2010). Strategy for preparing Al-doped ZnO Thin film with high mobility and high stability. *Crystal Growth and Design*, 11(1): 21-25.
- Zhang, S. B., Wei, S. H., Zunger, A., Katayama-Yoshida, H. (1998). Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor. *Physical Review B*, 57(16):9642-9656.
- Zhang, Z., Bao, C., Yao, W., Ma, S., Zhang, L., Hou, S. (2011). Influence of deposition temperature on the crystallinity of Al-doped ZnO thin films at glass substrates prepared by RF magnetron sputtering method. *Superlattices and Microstructures*, 49(6):644-653.
- Zhang, Z., Li, J., Wang, M., Wei, M., Jiang, G., Zhu, C. (2010). Influence of annealing conditions on the structure and compositions of electrodeposited CuInSe<sub>2</sub> films. *Solid State Communications*, 150(47), 2346-2349.