

**DESARROLLO DE MATERIALES FOTOVOLTAICOS USADOS COMO
VENTANA OPTICA EN CELDAS SOLARES**

WILLIAM ANDRÉS VALLEJO LOZADA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2011

DESARROLLO DE MATERIALES FOTOVOLTAICOS USADOS COMO VENTANA OPTICA EN CELDAS SOLARES

WILLIAM ANDRÉS VALLEJO LOZADA

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar el título de:

Doctor en Ciencias - Química

Director:

Dr. Rer. Nat. Gerardo Gordillo Guzmán

Línea de Investigación:

Síntesis y Caracterización de semiconductores

Grupo de Investigación:

Grupo de Materiales Semiconductores & Energía Solar

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2011

Dedicado a la memoria de Maria del Carmén Lozada

Agradecimientos

Muchas personas merecen mi reconocimiento por sus aportes a la culminación exitosa de este trabajo. En primer lugar quiero resaltar el trabajo realizado por el Dr Gerardo Gordillo Guzmán, director de esta tesis; su guía y apoyo durante estos cuatro años han sido vitales para culminar este trabajo. De la misma manera fue significativo el aporte de todos los integrantes del grupo de investigación de Materiales Semiconductores y Energía Solar de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, a los doctores Carlos Andrés Arredondo y Freddy Mesa, los estudiantes de doctorado Johann Hernández, Mikel Hurtado y William Chamorro; no puedo dejar de mencionar las observaciones y consejos brindados por los doctores Eduard Romero y Josué Clavijo para la edición final de este documento.

También debo mencionar a mi familia Jennifer Estrada y Cesar Vallejo por su apoyo incondicional a través de todos estos años, a mi compañero y amigo el Dr. Cesar Quiñones por todos sus consejos.

Finalmente quiero agradecer a la Universidad Nacional de Colombia y sus docentes, esta universidad me permitió formarme como persona y también como profesional, y ahora me dio la oportunidad de culminar mi formación como investigador.

William A. Vallejo L.

Desarrollo de materiales fotovoltaicos usados como ventana óptica en celdas solares

Resumen

La elaboración de esta tesis doctoral hace parte de un proyecto de investigación macro desarrollado por el Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar (GMS&ES) de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá y presenta resultados relacionados con los primeros materiales libres de cadmio sintetizados por el método CBD en el grupo GMS&ES. Dentro de este trabajo también se hicieron aportes al desarrollo de películas delgadas de ZnO usadas en la fabricación de la ventana óptica de celdas solares de película delgada. Las principales contribuciones realizadas durante el desarrollo de este trabajo de tesis doctoral se resumen a continuación:

- Obtención de condiciones de síntesis de películas delgadas de Zn(O;OH)S y In(O;OH)S sobre películas delgadas de CuInS₂ (CIS), CuGaSe₂ (CGS), y AgInS₂ (AIS) con propiedades adecuadas para ser utilizadas como capa buffer.
- Desarrollo de una primera aproximación a la ecuación de velocidad inicial de formación de las películas de Zn(O;OH)S y In(O;OH)S por el método CBD.
- Obtención de condiciones de síntesis películas delgadas del sistema i -ZnO/ n^+ -ZnO con propiedades adecuadas para ser utilizado como óxido conductor transparente (TCO) en celdas solares basadas en CIS, utilizando como método de síntesis la evaporación reactiva.
- Fabricaron y caracterizaron de 4 tipos de celdas solares con estructura Vidrio/Mo/CIS/Zn(O;OH)S/ i -ZnO/ n^+ -ZnO y Vidrio/Mo/CIS/In(O;OH)S/ i -ZnO/ n^+ -ZnO.

Palabras Clave: Capa Buffer, ventana óptica, CBD, evaporación reactiva, Celda Solar

Development of photovoltaic materials used as optical window in solar cells

Abstract

This doctoral thesis is part of a big research project developed by the Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar (GMS&ES) at the Universidad Nacional de Colombia seat Bogotá; the thesis presents the results related with the first Cd-free buffer layers synthesized by CBD method in the GMS&ES group. Inside this work also was synthesized thin films of ZnO which are used in fabrication of the optical window in thin film solar cells. The main contributions of this work are summarized as follows:

- We found the synthesis condition to obtain thin films of Zn(O;OH)S and In(O;OH)S with suitable properties to be used as buffer layers on different absorbent layers as CuInS₂ (CIS), CuGaSe₂ (CGS), y AgInS₂.
- We suggested a first approximation to the equation of initial rate to growth of the thin films of Zn(O;OH)S and In(O;OH)S synthesized by CBD method.
- We found the synthesis condition to fabricate the system $i\text{-ZnO}/n^+\text{-ZnO}$ with suitable properties to be used as transparent conductor oxide (TCO) in CIS and CGS based solar cells, using reactive evaporation as synthesis method
- We fabricated four kind of solar cells with structure: Vidrio/Mo/CIS/Zn(O;OH)S/ $i\text{-ZnO}/n^+\text{-ZnO}$ y Vidrio/Mo/CIS/In(O;OH)S/ $i\text{-ZnO}/n^+\text{-ZnO}$.

Keywords: buffer layer, optical window, CBD, reactive evaporation, solar cell

Contenido

Dedicatoria	III
Lista de Figuras	XI
Lista de Tablas	XII
1. Introducción	1
2. Aspectos teóricos	6
2.1. Estructura y funcionamiento básico de las celdas solares de película delgada	6
2.1.1. Funcionamiento básico de las celdas solares de película delgada	6
2.1.2. Estructura de las celdas solares de película delgada	7
2.2. Aspectos teóricos del proceso de Chemical Bath Deposition (CBD)	8
2.2.1. Nucleación homogénea y heterogénea	9
2.2.2. Formación de la película	10
2.2.3. Equilibrios presentes en la formación de las películas de Zn(O;OH)S	11
2.2.4. Equilibrios presentes en la formación de las películas de In(O;OH)S	13
2.3. Aspectos teóricos del proceso de Evaporación Reactiva (ER)	14
3. Síntesis de las películas delgadas que conforman la ventana óptica	18
3.1. Síntesis de las películas delgadas de In(O;OH)S y Zn(O;OH)S	18
3.1.1. Parámetros de síntesis de las películas de In(O;OH)S y Zn(O;OH)S	19
3.2. Síntesis de las películas delgadas de ZnO	21
3.2.1. Parámetros de síntesis de las películas de ZnO	22
4. Caracterización de los materiales	24
4.1. Caracterización óptica	24
4.2. Caracterización estructural	26
4.3. Caracterización morfológica	27
4.4. Técnicas basadas en Microscopia Electrónica	27
4.4.1. Espectroscopía Foelectrónica de Rayos-X y Auger	28
4.5. Caracterización eléctrica	29
4.6. Curva I-V	30
5. Resultados	32
5.1. Influencia de los parámetros de síntesis sobre la velocidad de crecimiento	32
5.1.1. Efecto del tipo de sustrato y tiempo de reacción	32
5.1.1.1. Películas delgadas de Zn(O;OH)S	32
5.1.1.2. Películas delgadas de In(O;OH)S	34
5.1.2. Efecto de los precursores	35
5.1.2.1. Películas delgadas de Zn(O;OH)S	35
5.1.2.2. Películas delgadas de In(O;OH)S	37
5.1.3. Determinación del orden de reacción	39

5.1.3.1.	Películas delgadas de Zn(O;OH)S	39
5.1.3.2.	Películas delgadas de In(O;OH)S	41
5.1.4.	Efecto de la temperatura	42
5.1.4.1.	Películas delgadas de Zn(O;OH)S	42
5.1.4.2.	Películas delgadas de In(O;OH)S	43
5.2.	Propiedades de las películas delgadas de In(O;OH)S y Zn(O;OH)S	44
5.2.1.	Propiedades Ópticas	44
5.2.1.1.	Películas delgadas de Zn(O;OH)S	44
5.2.1.2.	Películas delgadas de In(O;OH)S	46
5.2.2.	Propiedades Estructurales	48
5.2.2.1.	Películas delgadas de Zn(O;OH)S	48
5.2.2.2.	Películas delgadas de In(O;OH)S	49
5.2.3.	Propiedades Mofológicas	51
5.2.3.1.	Películas delgadas de Zn(O;OH)S	51
5.2.3.2.	Películas delgadas de In(O;OH)S	54
5.2.4.	Análisis de XPS	56
5.2.4.1.	Películas de Zn(O;OH)S	56
5.2.4.2.	Películas de In(O;OH)S	56
5.3.	Influencia de los parámetros de síntesis sobre las propiedades de ZnO	57
5.3.1.	Efecto del flujo de oxígeno, corriente y la presión	58
5.3.2.	Síntesis <i>in situ</i> de la bicapa <i>i</i> -ZnO/ <i>n</i> ⁺ -ZnO	60
5.3.3.	Propiedades Ópticas	60
5.3.4.	Propiedades Estructurales	61
5.4.	Caracterización celda solar	62
5.4.1.	Caracterización SEM y AES	63
5.4.2.	Desempeño de las celdas solares (curva I-V)	65
6.	Conclusiones	67

Lista de Figuras

1.0.1. Aporte Energético mundial de diferentes fuentes de energía [1].	1
1.0.2. Promedio anual del crecimiento de la capacidad energética de energías renovables para el periodo de 2009 [1].	2
1.0.3. Aporte de las diferentes tecnologías de materiales a la fabricación de módulos fotovoltaicos [4].	3
1.0.4. Celda solar con banda metálica intermedia: a) Diagrama de bandas, b) Sección transversal del dispositivo y Banda intermedia generada por un arreglo de QD [16].	3
1.0.5. Evolución de las eficiencias para diferentes tecnologías en celdas solares [17].	4
2.1.1. Estructura típica de una celda solar tipo homojuntura p/n. (b) Diagrama de bandas del dispositivo fotovoltaico mostrando los procesos de transporte eléctrico.	6
2.1.2. Procesos que afectan el transporte eléctrico en celdas solares tipo heterojuntura p/n.	7
2.1.3. Sección transversal de una celda solar con estructura ventana óptica/capa absorbente	7
2.2.1. (a) Variación de la energía libre de Gibbs en función del radio de la nueva fase generada. (b) Variables involucradas en el proceso de nucleación heterogénea.	9
2.2.2. Diagrama esquemático del mecanismo ión-ión. (a) Difusión de iones (M^+ representa Zn^{2+} o In^{3+}). (b) Nucleación. (c) crecimiento cristales. (d) Coalescencia y crecimiento de película [31].	11
2.2.3. Diagrama esquemático del mecanismo cluster-cluster. (a) Formación de MOH (M^+ representa Zn^{2+} o In^{3+}). (b) Nucleación. (c) Reacción de intercambio. (d) Formación de la película [31].	11
2.2.4. Diagrama de especies para la síntesis de películas de $Zn(O;OH)S$ por el método CBD.	12
2.2.5. Diagrama de especies para la síntesis de películas de $In(O;OH)S$ por el método CBD.	14
2.3.1. Esquema general del proceso de formación del ZnO utilizando el método ER.	16
3.1.1. Sistema de reacción CBD utilizado en la síntesis de las películas delgadas de $In(O;OH)S$ y $Zn(O;OH)$	18
3.2.1. a) Equipo usado para depositar películas delgadas de ZnO mediante el método de evaporación reactiva b) Vista superior de uno de los electrodos utilizado para generar la descarga eléctrica.	21
3.2.2. Curvas de Paschen calculadas con la ecuación 3.2.1 para diferentes gases.	22
4.1.1. Diagrama de flujo que resume el procedimiento desarrollado para el cálculo de las constantes ópticas.	25
4.3.1. Configuración básica de funcionamiento del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).	27
4.4.1. Proceso de excitación y fototransición electrónica tipo: (a) Auger (b) XPS [59].	28
4.5.1. (a) Esquema general del sistema usado para determinar la resistividad. (b) Diagrama del sistema de cuatro sondas.	29
4.6.1. Curva I-V en oscuro y bajo iluminación.	30
5.1.1. (a) Efecto del tiempo y el tipo de sustrato sobre el espesor. (b) grafica de $Ln[-Ln(1 - \alpha)]$ vs $Ln(t)$	32

5.1.2.(a) Efecto del tiempo y el tipo de sustrato sobre el espesor. (b) grafica de $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ vs $\ln(t)$	34
5.1.3.Variación de v_o en función de la concentración de: (a) ZnAc y (b) TU.	36
5.1.4.Variación de v_o en función de la concentración de: (a) Cit, (b) NH ₃ y (c) pH.	36
5.1.5.Variación de v_o en función de la concentración de: (a) InCl ₃ ; (b) TA, (c) Cit y (d) pH.	38
5.1.6.Orden de reacción para: (a) ZnAc; (b) TU, (c) Cit, (d) NH ₃ y (e) [OH ⁻].	39
5.1.7.Orden de reacción para: (a) InCl ₃ ; (b) TA, (c) Cit, (d) [H ₃ O ⁺].	41
5.1.8.(a) Efecto de la temperatura sobre la velocidad de crecimiento de películas de Zn(O,OH)S. (b) Logaritmo natural de la velocidad de crecimiento Vs 1000/T.	42
5.1.9.(a) Efecto de la temperatura sobre la velocidad de crecimiento de películas de In(O,OH)S. (b) Logaritmo natural de la velocidad de crecimiento Vs 1000/T.	43
5.2.1.Cambio en el espectro de transmitancia de películas de Zn(O;OH)S con la variación de la concentración de: (a) [ZnAc], (b) [TU], (c) Cit y (d) pH.	44
5.2.2.(a) Cambio en el espectro de transmitancia de películas delgadas de Zn(O;OH)S en función del espesor. (b) Gráfica de $(\alpha hv)^2$ vs hv	45
5.2.3.Cambio en el espectro de transmitancia de películas de In(O;OH)S con la variación de la concentración de: (a) [InCl ₃], (b) [TA], y (c) pH.	46
5.2.4.(a) Cambio en el espectro de transmitancia de películas delgadas de In(O;OH)S en función del espesor. (b) Gráfica de $(\alpha hv)^2$ vs hv	47
5.2.5.Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de Zn(O;OH)S depositadas sobre: (a) AIS (b) CGS y (c) CIS.	48
5.2.6.Imagen SAED de una película delgada de Zn(O;OH)S depositada por CBD.	49
5.2.7.Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de In(O;OH)S variando concentración de: (a) InCl ₃ y (b) TA.	49
5.2.8.Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de In(O;OH)S depositadas sobre: (a) AIS, (b) CGS y (c) CIS.	50
5.2.9.(a) Imágenes de AFM de sustrato VSL. Imágenes de AFM de películas delgadas de Zn(O;OH)S depositadas sobre VSL utilizando como tiempo de síntesis: (b) 40 min, (c) 60 min y (d) 90min.	51
5.2.10(a) Imágenes de AFM de sustrato CIS. Imágenes de AFM de películas delgadas de Zn(O;OH)S depositadas sobre CIS utilizando como tiempo de síntesis: (b) 40 min, (c) 60 min y (d) 90min.	51
5.2.11Variación de rugosidad y tamaño de grano de películas de Zn(O;OH)S en función del tiempo depositadas sobre sustratos: (a) VSL y (b) CIS.	52
5.2.12Imágenes de AFM de películas de Zn(O;OH)S sintetizadas sobre: (a) CGS con 60 min CBD, (b) CGS con 90min CBD, (c) AIS con 60min CBD y (d) AIS con 90min CBD.	53
5.2.13Variación de rugosidad y tamaño de grano de películas de Zn(O;OH)S en función del tiempo depositadas sobre sustratos: (a) CGS y (b) AIS.	53
5.2.14(a) Imagen de AFM de sustrato CIS. (b) Imágenes de AFM de películas delgadas de In(O;OH)S depositadas sobre CIS utilizando tiempos de síntesis: (b) 15min, (b) 30 min y (d) 60 min.	54
5.2.15Imágenes de AFM de películas delgadas de In(O;OH)S depositadas sobre: (a) CGS 30 min CBD, (b) CIGS 60min CBD, (c) AIS 30 minCBD y (d) AIS 60min CBD.	55
5.2.16Variación de rugosidad y tamaño de grano de películas de In(O;OH)S en función del tiempo depositadas sobre sustratos: (a) CIS, (b) CGS y (c) AIS.	55
5.2.17Perfil de XPS de una película de Zn(O;OH)S depositada sobre CIS utilizando el método CBD.	56
5.2.18Perfil de XPS de una película de In(O;OH)S depositada sobre CIS utilizando el método CBD.	57
5.3.1.Variación de ρ , T and FM de películas delgadas de ZnO en función de. (a) flujo de oxígeno, (b) ΔP y (c) Corriente de iones.	58
5.3.2.Variación de ρ , T and FM de películas delgadas de ZnO en función del ΔP	59
5.3.3.Variación de ρ , T and FM de películas delgadas de ZnO en función de la corriente de iones.	59

5.3.4.(a) Espectro de transmitancia espectral típico de películas delgada de i -ZnO y n^+ -ZnO.	
(b) Gráfica de $(\alpha hv)^2$ vs hv .	61
5.3.5.Patrones de difracción de rayos X experimentales y simulados de películas delgadas de:	
(a) i -ZnO y (b) n^+ -ZnO.	61
5.4.1.Estructura general de las celdas solares construidas, con la heterojuntura p-n: (a)	
CIS/CdS, (b) CIS/Zn(O;OH)S, (c) CIS/In(O;OH)S, (d) CGS/CdS, (e) CGS/Zn(O;OH)S,	
(f) CGS/In(O;OH)S	62
5.4.2.(a) Imagen de SEM en sección transversal de la celda solar basada en CIS. (b) amplia-	
ción de imagen SEM de la interfase CIS/Zn(O,OH)S/ZnO.	63
5.4.3.Perfiles de AES de la celda solar con interfase: (a) /CIS/Zn(O;OH)S y (b) CIS/In(O;OH)S.	64
5.4.4.Comparación de las curvas $I - V$ de las celdas solares basadas en: (a) CIS y (b) CGS.	65

Lista de tablas

3.1.	Lista de parámetros de síntesis de películas delgadas de In(O;OH)S y Zn(O;OH)S y rangos de variación usados para el estudio.	20
3.2.	Lista de parámetros de síntesis de películas delgadas de ZnO y rangos de variación usados para el estudio.	23
5.1.	Lista de parámetros utilizados en la síntesis de películas delgadas de Zn(O;OH)S sobre VSL, CIS, CGS, AIS.	34
5.2.	Parámetros obtenidos del modelo de Avrami para la síntesis de películas buffer de Zn(O,OH)S por CBD.	34
5.3.	Lista de parámetros utilizados en la síntesis de películas delgadas de In(O,OH)S sobre ITO, CIS, CGS, AIS.	35
5.4.	Parámetros obtenidos del modelo de Avrami para la síntesis de películas buffer de In(O,OH)S por CBD	35
5.5.	Estructura y constantes de red para los materiales utilizados como sustratos y las dos capas buffer obtenidas.	49
5.6.	Lista de parámetros utilizados en la síntesis de películas delgadas de $n^+ - ZnO$	58
5.7.	Estructura y constantes de red para las películas de $i-ZnO$ y n^+-ZnO	62
5.8.	Valores de parámetros eléctricos de desempeño obtenidos con celdas solares basadas en CIS y CGS.	65

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad la fuente primaria de energía para la generación de electricidad esta constituida principalmente por combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas natural), recurso no renovable que además de presentar un impacto ambiental negativo por generar gran cantidad de subproductos contaminantes, no garantiza un cubrimiento total a largo plazo de la creciente demanda de energía generada por el crecimiento de la población y de la industria. Esta situación ha generado un gran interés mundial por la búsqueda de nuevas fuentes energéticas, preferiblemente renovables.

Según los reportes del REN21 (Renewable Energy police Network for the 21st Century) el aporte de las energías renovables a la generación energética mundial es del 19.04 %, esto se muestra en la figura (1.0.1). Dentro de las energías renovables la energía obtenida a partir de biomasa tradicional, utilizada principalmente para cocina y calentamiento presenta el mayor porcentaje, seguida por la energía de centrales hidroeléctricas. Las denominadas nuevas energías renovables en las que se incluye la generación fotovoltaica, contribuyen con un 2.7 % [1].

Estudios realizados por la Agencia Internacional de Energía de los Estados Unidos (IEA) indican que el consumo de energía aumentará en mas del 50 % del 2009 (4.8×10^{26} KJ) al 2030 (7.3×10^{26} KJ). Para lograr satisfacer este aumento en la demanda energética la IEA predice que habrá un incremento significativo en el uso de las reservas de carbón en los próximos 20 años; adicionalmente esta entidad sugiere que para lograr una contribución a la demanda energética mundial y un impacto significativo en materia de reducción de la contaminación, las fuentes renovables de energía deberán crecer de tal forma que para el año 2050 satisfagan más de la mitad de las necesidades energéticas mundiales [2].

Aunque el aporte a la producción energética mundial de las energías renovables no es grande, este tipo de energías han tenido un crecimiento significativo en los últimos años. En la figura (1.0.2) se muestra el crecimiento promedio anual de la capacidad energética de energías renovables para el año del 2009, la generación a través de sistemas fotovoltaicos interconectados tuvo un crecimiento anual promedio cercano al 60 %, mientras que durante este mismo periodo los biocombustibles presentaron un incremento superior al 40 % anual; esta tendencia se ha mantenido desde el año 2000 [1]. Otras

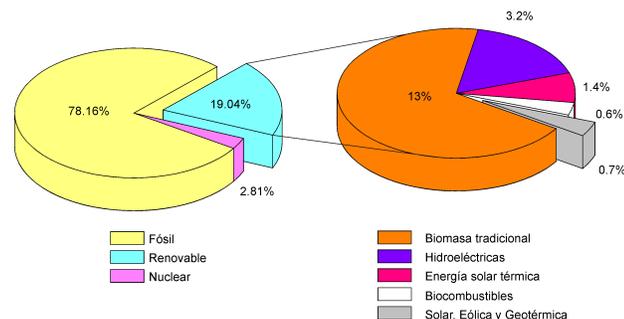


Figura 1.0.1: Aporte Energético mundial de diferentes fuentes de energía [1].

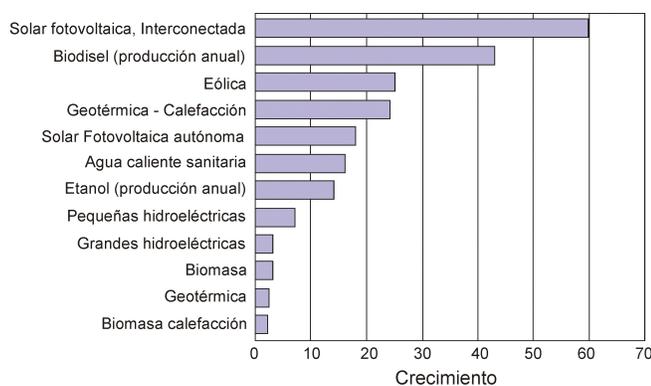


Figura 1.0.2: Promedio anual del crecimiento de la capacidad energética de energías renovables para el periodo de 2009 [1].

tecnologías tales como la biomasa y la geotérmica presentaron un crecimiento anual promedio entre el 3 y el 5 %. Con base en estos niveles de crecimiento en la capacidad de producción energética cabe esperar que para el futuro la participación de la generación fotovoltaica en el mercado energético mundial sea importante.

De todos los procesos de conversión de la energía solar en energía eléctrica, la conversión directa a través de celdas solares es una de la más eficientes y la que ha recibido mayor atención por parte de centros de investigación especializados en el mundo. La generación de potencia eléctrica utilizando la conversión fotovoltaica de radiación solar, basa su importancia en los siguientes aspectos:

- La fuente básica de energía es ilimitada y esta disponible en todos los sitios de la tierra.
- No genera contaminación ambiental (no se generan gases invernadero), ni ruidos y ésta es libre de mantenimiento.
- Tiene la capacidad de convertir radiación difusa en energía eléctrica con la misma eficiencia de conversión que la radiación directa.
- Su versatilidad permite construir sistemas de generación de potencia desde los (mW) hasta varios (MW) con el mismo tipo de tecnología.

Sin embargo desde el punto de vista económico, la generación fotovoltaica (FV) tiene limitaciones debido a que el costo del KWh generado fotovoltaicamente es considerablemente mayor que el generado convencionalmente. No obstante, en la actualidad se encuentran en ejecución estrategias que garantizan a mediano plazo que el costo de la energía generada FV podrá ser igual o inferior al costo de la generada convencionalmente. Estas incluyen entre otras la reducción de costos mediante el aumento de la capacidad de producción de módulos soportada por un aumento de la demanda mundial, impulsada a su vez por subsidios gubernamentales y la incorporación de nuevas normas regulatorias que dan tratamiento económico privilegiado a la generación a través de fuentes renovables. Otra de las estrategias de reducción de costos es la incorporación de la denominada tecnología de película delgada que permite fabricar módulos FV a costos significativamente menores que los módulos de Silicio, como resultado de reducción de la cantidad de material (1-2 % del material semiconductor comparado con los módulos cristalinos tradicionales) y de la energía necesaria para la fabricación de las celdas solares [3-6]. La tecnología de película delgada hizo tránsito con éxito a la etapa de producción industrial a través de la fabricación de módulos basados en tres materiales diferentes: $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS), CdTe y silicio amorfo (a-Si). En la actualidad una celda solar fabricada con estructura $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CIGS}/\text{Mo}$ tiene el record mundial de eficiencia en dispositivos de película delgada a escala de laboratorio, con un 20.1 % de eficiencia [7]. Diferentes desarrollos a escala industrial han permitido la producción en masa de módulos CIGS con 13.5 % de eficiencia en Showa Shell [8], y módulos de CdTe con 10.9 % y 10 % de eficiencia en BP Solarex y First Solar respectivamente [9].

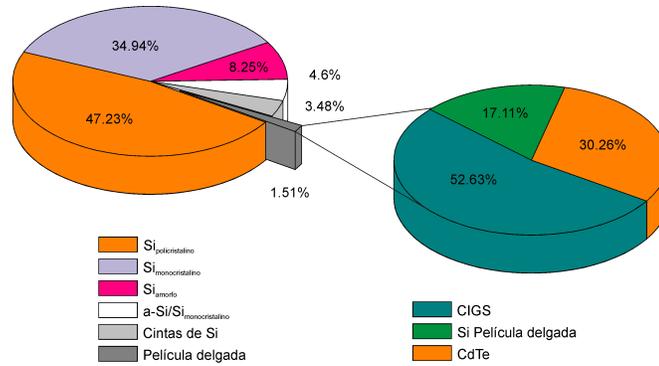


Figura 1.0.3: Aporte de las diferentes tecnologías de materiales a la fabricación de módulos fotovoltaicos [4].

El mercado mundial de módulos es dominado actualmente por la tecnología de Si; también conocida como tecnología de primera generación, (ver figura (1.0.3)), sin embargo la tecnología de capa delgada (tecnología de segunda generación) ha presentado un rápido crecimiento en comparación con la de silicio debido en parte a su bajo costo de producción [10]. Dentro de las tecnologías de película delgada, el CIGS es el material mas investigado debido a su gran estabilidad y a que su constante de red y brecha de energía prohibida (E_g) se puede cambiar variando el contenido de Ga en la capa de CIGS, esto se logra variando la relación entre la masa de Ga y la masa de In que se usa para la preparación de las películas [11].

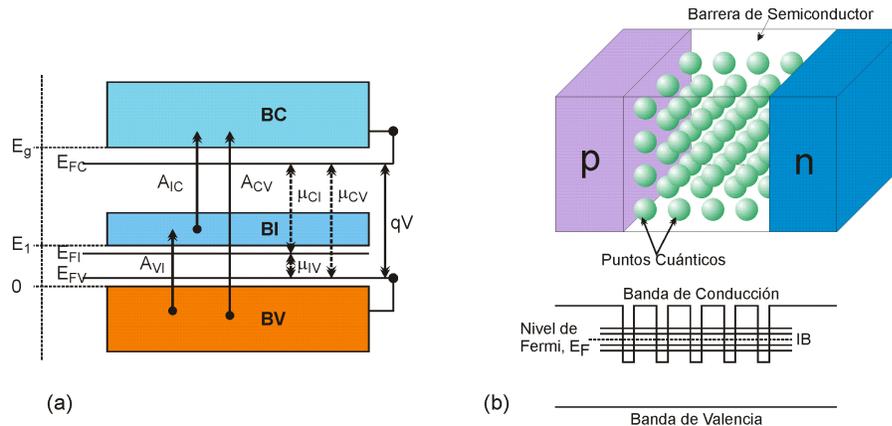


Figura 1.0.4: Celda solar con banda metálica intermedia: a) Diagrama de bandas, b) Sección transversal del dispositivo y Banda intermedia generada por un arreglo de QD [16].

El desarrollo de las celdas solares fabricadas con tecnología de película delgada se inició a comienzos de la década del 70 y, posteriormente a finales de la década del 80 se inició el desarrollo de nuevos materiales fotovoltaicos denominados emergentes, que permitieron fabricar las llamadas celdas orgánicas basadas en polímeros conductores [12, 13]. Recientemente se dio inicio al desarrollo de nuevos materiales fotovoltaicos clasificados como materiales de tercera generación. teóricamente, estos materiales permiten lograr eficiencias más altas que las obtenidas con celdas solares basadas en materiales de primera y segunda generación. A la fecha se han desarrollado avances en el diseño y en los conceptos teóricos básicos que permiten combinar el efecto de celdas tandem, logrando predecir eficiencias mucho mayores que las alcanzadas con los dispositivos que se fabrican actualmente [14, 15].

Existen varias aproximaciones para el desarrollo de materiales de tercera generación, sin embargo los denominados materiales con banda metálica intermedia (BI) son los que han logrado un mayor desarrollo. Estos materiales incorporan una banda metálica en medio del E_g del semiconductor absor-

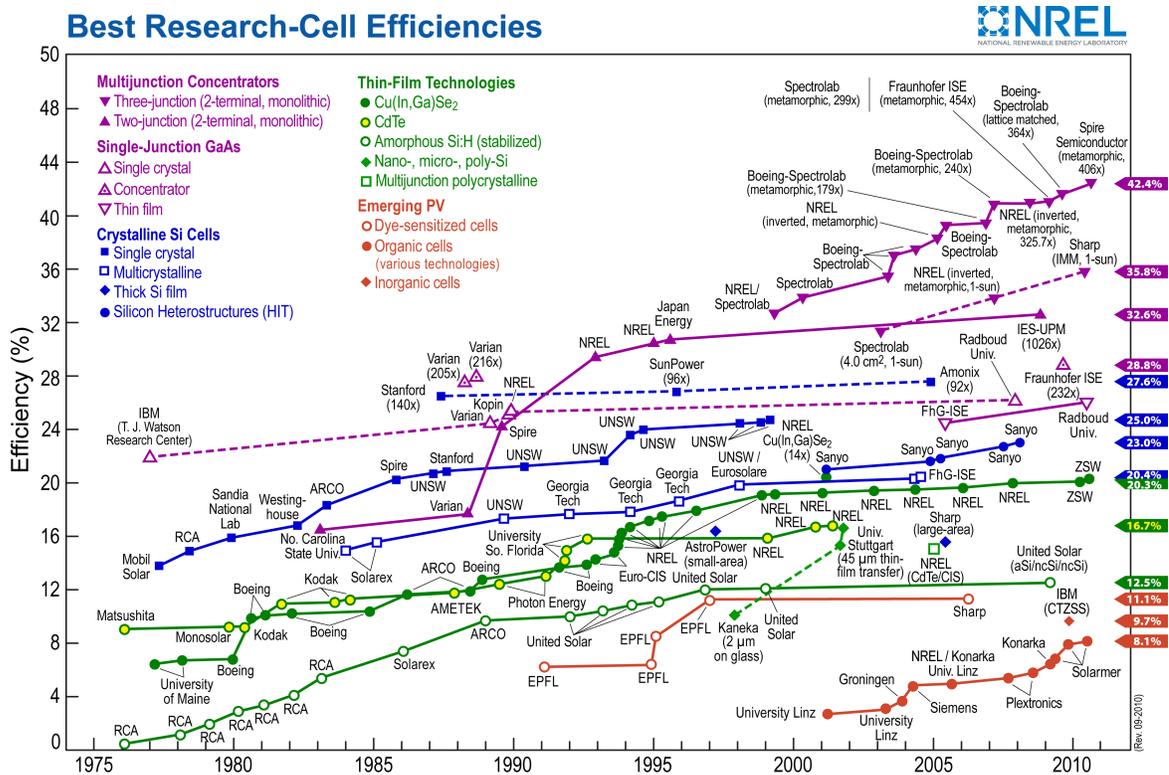


Figura 1.0.5: Evolución de las eficiencias para diferentes tecnologías en celdas solares [17].

bente para lograr que se generen portadores mediante absorción de fotones con energías menores que la correspondiente al E_g del material absorbente sin que se presenten procesos de recombinación a través de la BI. Estos portadores se suman a los que se generan mediante absorción directa de fotones con energías mayores que E_g del semiconductor absorbente. De esta forma es posible absorber todos los fotones contenidos en el espectro de radiación solar [16].

La figura (1.0.4) muestra esquemáticamente el diagrama de bandas de energía de una celda con BI, la sección transversal del dispositivo y la banda de estados intermedios generados por los puntos cuánticos. Una posible forma de generar la BI en un dispositivo fotovoltaico, es a través de la incorporación de puntos cuánticos PQ en sandwich entre una juntura p/n. Los puntos cuánticos forman una banda intermedia de estados discretos que permite absorber fotones de energía menor que el E_g del material.

En la figura (1.0.5) se muestra la evolución en el tiempo (durante los últimos 30 años) de la eficiencia de conversión de los diferentes tipos de celdas solares que se han desarrollado con tecnologías de primera y segunda generación; también se muestra los centros de investigación que mayor aporte ha hecho a la consecución de estos resultados [17].

Entre los desarrollos tecnológicos mas importantes que en materia de fabricación de celdas y módulos solares se han logrado hasta el momento se destacan los siguientes:

- Celdas basadas en Silicio monocristalino fabricadas con estructura PERL (pasivated emitter rear locally cells) con las que han logrado eficiencias cercanas al 25 %, valor que está muy cercano al límite teórico [18].
- Celdas fabricadas con tecnología de capa delgada, entre las que se destacan las celdas basadas en CIGS, con las cuales se han logrado eficiencias de conversión cercanas del 20.1 % y que constituye el record mundial en materia de eficiencia lograda con celdas de película delgada [7].
- Celdas basadas en los denominados materiales fotovoltaicos emergentes, entre las que se destacan

las celdas sensibilizadas con colorantes o celdas DSSC también conocidas como electroquímicas y las celdas orgánicas basadas en polímeros conductores. Con este tipo de celdas no se han logrado eficiencias tan altas como con otras tecnologías, sin embargo son de muy bajo costo, lo cual permite pensar que en el futuro su relación eficiencia/costo sea mayor [19, 20].

- Celdas tipo tandem o multijuntura con las cuales se han logrado eficiencias de conversión mayores del 40% cuando son iluminadas con radiación solar concentrada de 1000 soles [21].

A pesar de que las celdas solares basadas en película delgada presentan bajos costos de producción y gran estabilidad, este tipo de tecnología tienen una limitante desde el punto de vista medio ambiental, debido a que incorporan en su estructura una delgada capa de CdS; un material altamente tóxico [22], que es peligroso para el hombre y el medio ambiente durante su fabricación, y potencialmente peligroso durante el tiempo que la celda solar está en funcionamiento. Adicionalmente el CdS tiene un Band gap de Energía (E_g) de 2.4 eV y debido a esto, parte de la radiación incidente en la celda solar es absorbida en la capa buffer ocasionando pérdidas de fotocorriente [23]. Actualmente obtener capas buffer libres de Cd que permitan obtener eficiencias elevadas y que no deterioren la estabilidad de la celda solar es uno de los principales temas de investigación en el área. Es así que el grupo de Materiales Semiconductores & Energía Solar (GMS&ES) del departamento de física de la Universidad Nacional de Colombia, desde hace varios años desarrolla un programa de investigación encaminado a la fabricación y caracterización de materiales libres de cadmio depositados por métodos físicos y químicos. La elaboración de este trabajo doctoral hace parte de este proyecto de investigación y presenta resultados relacionados con los primeros materiales libres de cadmio sintetizados por el método CBD en el grupo GMS&ES.

Capítulo 2

Aspectos teóricos

2.1. Estructura y funcionamiento básico de las celdas solares de película delgada

2.1.1. Funcionamiento básico de las celdas solares de película delgada

La celda solar es un dispositivo capaz de convertir directamente la energía contenida en la luz solar en energía eléctrica, mediante el fenómeno físico denominado efecto fotovoltaico, el cual incluye los siguientes procesos [24]:

- Generación de portadores de carga (huecos y electrones) en un semiconductor mediante absorción de fotones.
- Generación de corriente eléctrica a través del campo eléctrico interno que se forma en la zona de carga espacial (ZCE), mediante la unión de un semiconductor tipo n con uno tipo p.

La figura (2.1.1) muestra la estructura típica de celdas solares tipo homojuntura p/n y su correspondiente diagrama de bandas de energía, donde se resaltan los procesos de difusión y de arrastre de portadores que constituyen los mecanismos más importantes de transporte eléctrico del dispositivo. Los fotones con energía mayor o igual a la E_g del material absorbente son absorbidos en este. La energía del fotón absorbido se usa para excitar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, generando pares electrón - hueco los cuales pueden ser transportados por procesos de difusión y de arrastre hasta un circuito exterior, generando de esta manera una fotocorriente. Además de los procesos de difusión y arrastre existen otros procesos competitivos que tienden a disminuir la fotocorriente final.

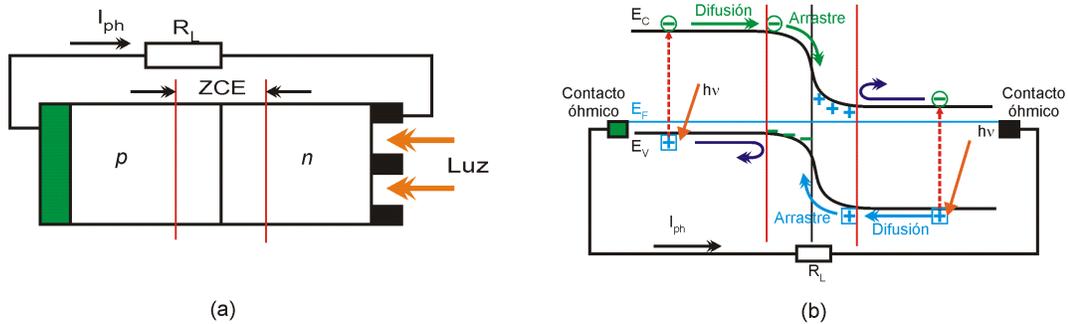


Figura 2.1.1: Estructura típica de una celda solar tipo homojuntura p/n. (b) Diagrama de bandas del dispositivo fotovoltaico mostrando los procesos de transporte eléctrico.

En la figura (2.1.2) se muestran los principales procesos de transporte eléctrico que intervienen en el funcionamiento de un dispositivo FV tipo heterojuntura; estos son básicamente los siguientes:

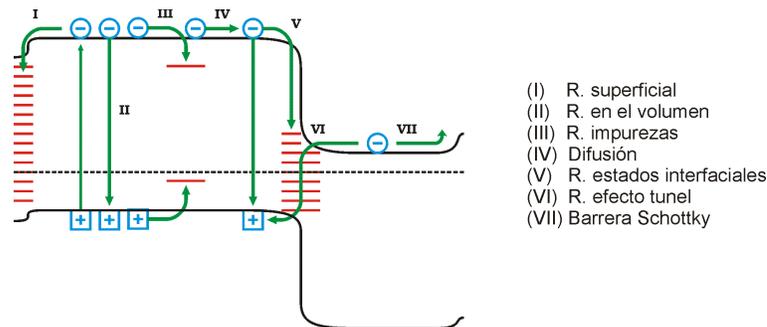


Figura 2.1.2: Procesos que afectan el transporte eléctrico en celdas solares tipo heterojuntura p/n.

- Proceso I: Atrapamiento de electrones en estados superficiales generados por la presencia de enlaces incompletos en la superficie del material.
- Proceso II: Recombinación de electrones con huecos en el volumen del material
- Proceso III: Atrapamiento (recombinación) de electrones en estados de impurezas.
- Proceso IV: Transporte de portadores por difusión.
- Proceso V: Atrapamiento (recombinación) de portadores en estados interfaciales.
- Proceso VI: Transporte de portadores vía procesos túnel.
- Proceso VII: Efecto de barrera Schottky en la transferencia de portadores al circuito exterior.

En celdas solares basadas en compuestos tipo calcopirita; el mecanismo de transporte dominante es la recombinación en estados interfaciales, los cuales se forman como consecuencia de las tensiones mecánicas que se producen debido a la diferencia entre las constantes de red del material tipo p y del material tipo n.

2.1.2. Estructura de las celdas solares de película delgada

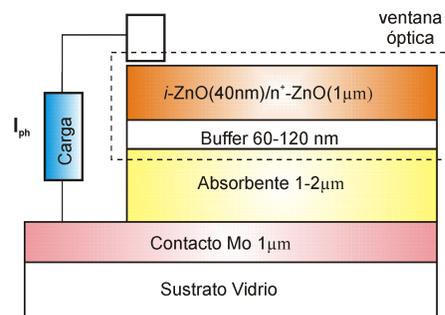


Figura 2.1.3: Sección transversal de una celda solar con estructura ventana óptica/capa absorbente

Con el objetivo de reducir las pérdidas de fotocorriente en celdas tipo heterojuntura, estas se fabrican siguiendo un concepto denominado capa absorbente-ventana óptica. Las celdas solares de este tipo son fabricadas de manera estratificada (un material crece encima del otro); este tipo de celdas solares están constituidas por: dos contactos eléctricos, la capa absorbente y la ventana óptica

que a su vez conformada por la capa buffer y un óxido conductor transparente (TCO); en la figura (2.1.3) se muestra la estructura típica de una celda solar de heterojuntura. A continuación se mencionan las principales características de sus componentes:

La ventana óptica está constituida por la capa buffer y la capa TCO; su función principal es facilitar que la mayor cantidad de radiación solar llegue hasta la capa absorbente además de favorecer la generación de un campo eléctrico intenso en la ZCE del dispositivo, protege la superficie de la capa absorbente durante la deposición del TCO, reduce la cantidad de defectos interfaciales entre la capa absorbente y el TCO mejorando el acople entre las dos capas, adicional a lo anterior la capa buffer también reduce procesos interdifusivos desde o hacia la capa absorbente; al final, la importancia de la capa buffer se ve reflejada en un incremento significativo en la eficiencia de la celda solar [15, 24].

La función de la capa absorbente es absorber la mayor cantidad de radiación solar dentro de la ZCE, con el propósito de generar una alta fotocorriente ya que la presencia de un gran campo eléctrico en la ZCE separará los portadores generados dentro de esta zona para poder generar la fotocorriente y adicionalmente contribuirá a reducir las pérdidas de la misma asociadas a procesos de recombinación en estados de interfase [24].

Los materiales utilizados como ventana óptica deben poseer diferentes propiedades para poder cumplir adecuadamente con la función específica dentro del dispositivo. En particular los materiales que serán utilizados como capa buffer deben ser altamente transparentes a la radiación incidente, deben presentar un E_g superior a 2.4eV que es el E_g que posee el CdS; las capas deben tener espesores del orden de 50-150 nm para que la absorción de radiación sea baja y deben presentar una estructura cristalina definida..

Por su lado las películas delgadas de ZnO que serán utilizadas como parte del TCO también deben ser altamente transparentes a la radiación incidente; La capa n^+ -ZnO debe ser altamente conductora ($\rho < 10^{-3}\Omega cm$) ya que esta actúa también como contacto eléctrico superior de la celda; la capa i -ZnO debe ser altamente resistiva ($\rho \geq 10^4\Omega cm$) para evitar procesos inter-difusivos.

Actualmente la celda solar de película delgada que posee el record mundial en eficiencia de conversión (20.1 % [7]), utiliza en su estructura una capa de CdS depositada por CBD como capa buffer; sin embargo, como ya se ha mencionado, el CdS es un material altamente tóxico, además su valor de E_g ocasiona que parte de la radiación incidente en la celda solar sea absorbida en la capa buffer ocasionando pérdidas de fotocorriente. Por su lado las capas buffer basadas en In y Zn surgen como sustitutos para fabricar celdas solares con capas buffer libres de Cd. Estos compuestos además de no ser tóxicos presentan propiedades estructurales similares a las que presenta el CdS; por su lado las capas buffer basadas en Indio presentan una estructura cristalinas tipo cúbica y tetragonal; adicionalmente las capas buffer basadas en Zinc presentan estructuras cristalinas tipo cúbica y hexagonal; ambos compuestos como sulfuros tienen un E_g superior al que presenta el CdS; esto aumenta la respuesta de la celda a menores longitudes de onda, ocasionando un aumento en la fotocorriente generada por la celda [25, 26].

2.2. Aspectos teóricos del proceso de Chemical Bath Deposition (CBD)

El proceso CBD es el método de síntesis más utilizado para la obtención de capas buffer en la actualidad, este método permite depositar películas delgadas de diferentes semiconductores con elevada adherencia, reproducibilidad y uniformidad en los cubrimientos, además los equipos necesarios para su síntesis son de bajo costo [27]. En principio, en el método CBD, un sustrato es sumergido en una solución ácida o alcalina, que contiene una fuente del calcogenuro (S, Se, Te) y una fuente del metal (Cd, Zn, In, Pb, Mg, etc); para ajustar el pH de la solución se utiliza una solución tampón que mantiene el pH constante durante la formación de la película. Un agente Acomplejante es adicionado al medio para controlar la liberación del metal como especie libre. El proceso de formación de la película sobre el sustrato se realiza a través de la precipitación controlada del semiconductor sobre la superficie del sustrato. La precipitación es un proceso que puede ocurrir en fase homogénea (en la solución) o en fase heterogénea (sobre la superficie del sustrato) [28,29].

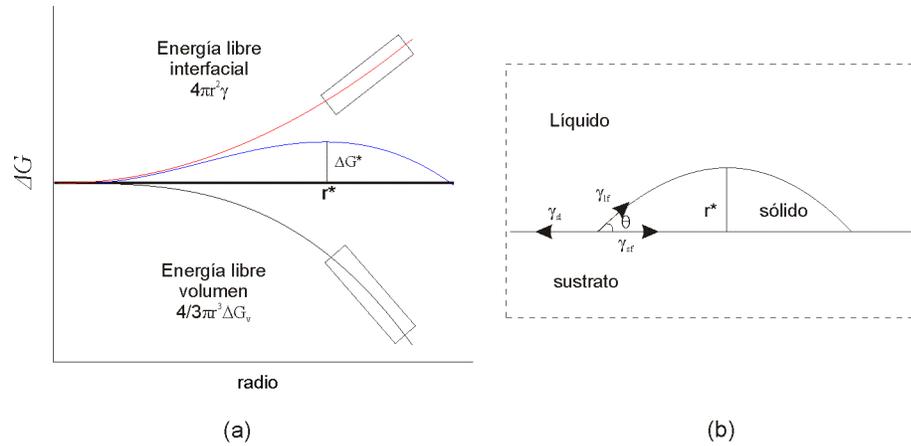


Figura 2.2.1: (a) Variación de la energía libre de Gibbs en función del radio de la nueva fase generada. (b) Variables involucradas en el proceso de nucleación heterogénea.

2.2.1. Nucleación homogénea y heterogénea

La nucleación homogénea ocurre si todos los elementos del volumen de la fase inicial son idénticos desde el punto de vista químico, energético y estructural. La nucleación homogénea puede ocurrir por fluctuaciones locales (en concentración, temperatura etc.); debido a estas fluctuaciones los iones de las diferentes especies pueden colisionar para generar embriones (núcleos de la nueva fase que son termodinámicamente inestables). Estos embriones pueden crecer por colección de especies individuales que colisionen con este. Estos embriones pueden redisolverse en la solución antes de alcanzar un tamaño ‘crítico’ a partir del cual se pueden generar núcleos estables. El radio crítico (r^*) es el tamaño donde el embrión tiene el 50 % de probabilidad de crecer y generar un núcleo estable o redisolverse; el proceso de crecimiento del núcleo está determinado por el cambio de la energía libre de Gibbs; durante el proceso de nucleación homogénea la variación en la energía libre de Gibbs del proceso esta representada por la ecuación:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \tag{2.2.1}$$

Donde ΔG_v corresponde al cambio en la energía de Gibbs por unidad de volumen y (γ) representa la tensión superficial. La ecuación (2.2.1) representa el comportamiento de la energía de Gibbs durante el cambio de fase. Si minimizamos ΔG con respecto a r obtenemos:

$$r^* = -2\gamma / \Delta G_v \tag{2.2.2}$$

Donde r^* representan el radio crítico. En la figura (2.2.1) se muestra la grafica de la ecuación (2.2.1) (las cantidades r^* y ΔG^* son mostradas); esta figura muestra que ΔG^* representa la barrera energética del proceso de nucleación. Muchas de las fluctuaciones del sistema son inestables en el sentido que si el radio del nuevo volumen de material ‘transformado’ es menor que el valor de r^* se producirá un aumento en la energía libre y ese nuevo ‘núcleo’ desaparecerá, solo si el núcleo supera el valor de r^* , su formación llevará asociada una disminución de la energía libre del sistema y por tanto el núcleo será estable y tenderá a crecer mientras la energía del proceso siga disminuyendo [30].

La precipitación homogénea debe ser minimizada para evitar un agotamiento prematuro de los precursores y para favorecer la formación y el crecimiento de la película. Una precipitación descontrolada tiene un efecto directo sobre las propiedades de las películas debido a que agregados producidos en solución de una manera excesiva pueden generar irregularidades superficiales en la película afectando sus propiedades ópticas. Las condiciones de sobresaturación que normalmente se utilizan en el método CBD tienen como consecuencia final el no poder eliminar la precipitación homogénea; sin embargo la temperatura y la agitación utilizada durante el proceso aumenta en cierta medida la solubilidad de los productos de reacción en el baño químico, sumado a esto, la presencia de acomplejantes en

la solución son factores que favorecen en gran medida la reducción de la precipitación homogénea permitiendo la formación de la película. Adicionalmente es importante tener en cuenta que una precipitación muy lenta ocasionaría que el proceso de deposición de la película tomara mucho tiempo, haciéndolo ineficiente para implementarlo en una línea de producción industrial. En el proceso de nucleación heterogénea el cambio en la energía libre de Gibbs esta representado por:

$$\Delta G = a_3 \frac{4}{3} r^3 \Delta G_v + a_1 r^2 \gamma_{lf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_1 r^2 \gamma_{sl} \quad (2.2.3)$$

Donde (γ) representa las tensiones interfaciales identificadas por los subíndices (f) para la película, (s) para el sustrato, (l) para el líquido, ($a_1 r^2$) representa el área de la semiesfera formada, ($a_2 r^2$) es la proyección circular sobre la superficie y ($a_3 r^3$) es el volumen; además $a_{1,2,3}$ corresponden a las respectivas constantes geométricas; en este caso: $a_1 = 2\pi(1 - \cos\theta)$, $a_2 = \pi \sin 2\theta$, $a_3 = (2 - 3\cos\theta + \cos 3\theta)/3$. La ecuación (2.2.3) tiene en cuenta las interacciones que existen entre las diferentes interfases involucradas en la formación de la película. Adicionalmente en la figura (2.2.1) se muestra el esquema básico de las diferentes variables presentes durante la transformación de la fase. En el proceso de nucleación heterogénea el sustrato facilita el proceso de nucleación, y la barrera energética del proceso depende del ángulo de contacto. En este caso el radio crítico del proceso estará determinado por:

$$r^* = \frac{-2(a_1 r^2 \gamma_{lf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_1 r^2 \gamma_{sl})}{3a_3 \Delta G_v} \quad (2.2.4)$$

Y el valor de ΔG^* estará determinado por:

$$\Delta G^* = \frac{4(a_1 r^2 \gamma_{lf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_1 r^2 \gamma_{sl})^3}{27a_3^2 \Delta G_v^2} \quad (2.2.5)$$

Sustituyendo las constantes geométricas obtenemos:

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi \gamma_{lf}^3}{3\Delta G_v^2} \right) \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{27a_3^2 \Delta G_v^2} \right) \quad (2.2.6)$$

La primera parte de la ecuación (2.2.6) corresponde al parámetro determinado en la precipitación homogénea y es modificado por el segundo término conocido como el factor de ‘mojado’, este toma valores entre 0 y 180. Cuando la película recubre (‘moja’) todo el sustrato no hay barrera para la nucleación, en el caso extremo ΔG^* será máximo y será igual al valor asociado a la nucleación homogénea [30].

2.2.2. Formación de la película

Aunque el proceso CBD ha sido utilizado desde varias décadas en la síntesis de películas delgadas de semiconductores, la mayoría de reportes no explican el mecanismo de formación de la película. Debido a esto han surgido diferentes explicaciones, y en la literatura se discuten dos modelos diferentes para este proceso. El primero de estos es el mecanismo ión-ión, este proceso ocurre por la reacción directa de los iones presentes en solución sobre la superficie del sustrato. En la figura 2.2.2 se muestran los posibles pasos involucrados en el mecanismo de formación ión-ión. En la primera etapa (figura (2.2.2)a), ocurren los procesos de difusión de los iones del metal (Zn^{2+} o In^{3+}) y los iones S^{2-} sobre la superficie del sustrato. En la siguiente etapa (figura (2.2.2)b), se generan los primeros núcleos del semiconductor sobre la superficie del sustrato, luego los núcleos crecen por adsorción de mas iones (figura (2.2.2)c), mientras que nuevos núcleos del semiconductor son generados, finalmente los cristales generados crecen y se adhieren unos a otros generando la película (figura (2.2.2)d) [31, 32].

La segunda posibilidad implica la generación de agregados en solución por precipitación homogénea; este puede ser considerado un crecimiento vía cluster-cluster. En la figura (2.2.3) se muestran los posibles pasos involucrados en este tipo de mecanismos. En el primer paso (figura (2.2.3)a), se generan en solución partículas de tamaño coloidal del sulfuro del metal (ZnS o In_2S_3) o un posible intermediario ($Zn(OH)_2$ o $In(OH)_3$), estas partículas difunden sobre el sustrato; luego en la siguiente

etapa (figura (2.2.3)b), se generan los primeros núcleos sobre la superficie del sustrato. A continuación los núcleos crecen por adsorción de más iones Zn^{2+} y S^{2-} . La reacción continúa y finalmente las partículas del semiconductor generado se adhieren unas a otras y forman la película (figura (2.2.3)c,d).

En el proceso CBD ambos mecanismos pueden estar presentes generando la película y permitiendo la adición de agregados coloidales para el posterior crecimiento de la película. El dominio de uno de los dos mecanismos sobre el otro estará determinado por la extensión de la nucleación homogénea y heterogénea.

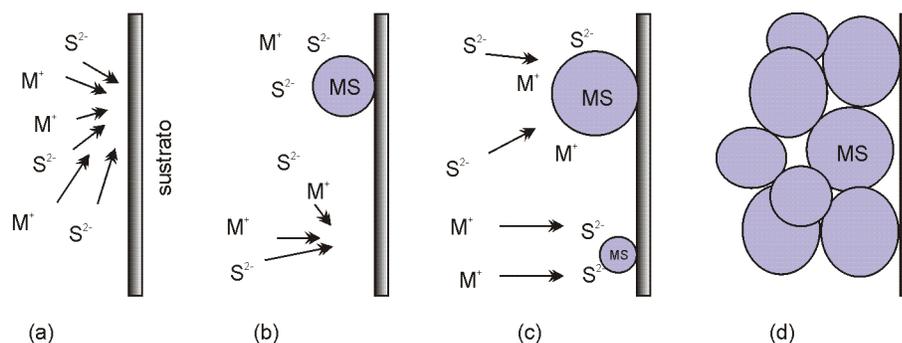


Figura 2.2.2: Diagrama esquemático del mecanismo ión-ión. (a) Difusión de iones (M^+ representa Zn^{2+} o In^{3+}). (b) Nucleación. (c) crecimiento cristales. (d) Coalescencia y crecimiento de película [31].

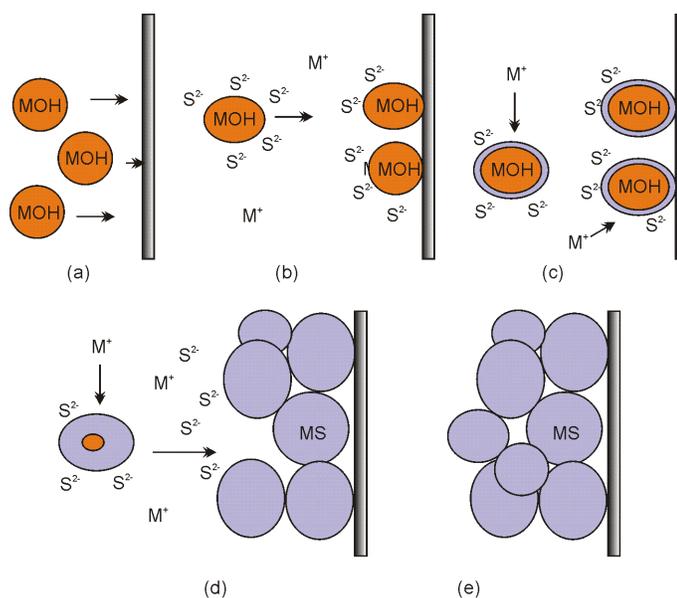


Figura 2.2.3: Diagrama esquemático del mecanismo cluster-cluster. (a) Formación de MOH (M^+ representa Zn^{2+} o In^{3+}). (b) Nucleación. (c) Reacción de intercambio. (d) Formación de la película [31].

2.2.3. Equilibrios presentes en la formación de las películas de $Zn(O;OH)S$

En el medio de reacción deben existir especies libres de Zn^{2+} y de S^{2-} . El ión S^{2-} es generado como especie libre en solución debido a la hidrólisis en medio básico de la tiourea [33]:



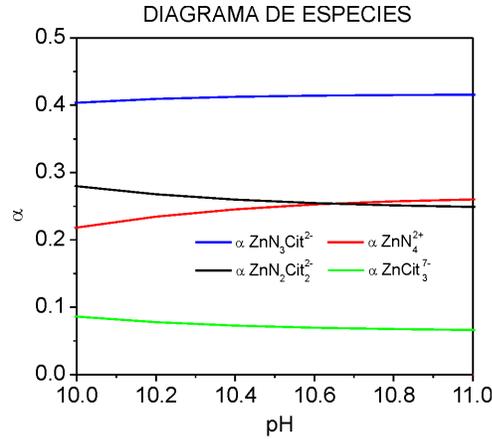


Figura 2.2.4: Diagrama de especies para la síntesis de películas de Zn(O;OH)S por el método CBD.

Una vez se ha formado la especie disociada del ácido sulfhídrico (HS^-), en medio básico se genera el ión S^{2-} de la siguiente manera [33]:



Para que la precipitación ocurra la concentración iones en solución debe superar el producto de solubilidad:



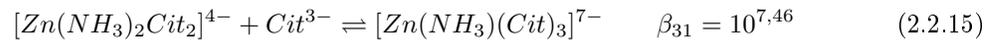
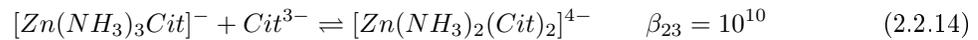
Cuando el producto iónico de $[Zn^{2+}][S^{2-}]$ excede el producto de solubilidad (K_{ps}) del ZnS, entonces el ZnS formara una nueva fase y precipitará; debido a que en nuestro caso la reacción ocurre en medio básico, también se puede formar $Zn(OH)_2$ según la siguiente reacción:



Es necesario la presencia de un acomplejante para prevenir la formación excesiva de ZnO y/o $Zn(OH)_2$. Las reacciones de formación de complejos son [29, 33]:



Otros posibles equilibrios que pueden existir involucran la formación de complejos ternarios (ligante-Zn-buffer), según las siguientes reacciones:



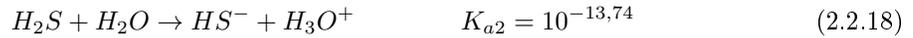
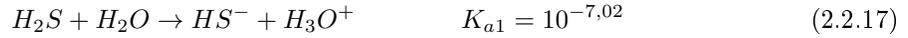
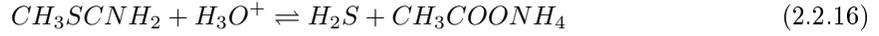
En la figura (2.2.4) se muestra el diagrama de distribución de las especies involucradas en la síntesis de películas delgadas de Zn(O;OH)S, (para obtener el diagrama se utilizaron las constantes de equilibrio a $25^\circ C$ [33]).

Bajo las condiciones de pH que serán utilizadas (pH= 10-11) se observa que los complejos ternarios (amonio-Zn-citrato) son importantes, la figura (2.2.4) muestra que el acomplejante utilizado (Citrato de sodio) participa en la generación de complejos ternarios.

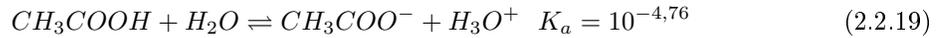
2.2.4. Equilibrios presentes en la formación de las películas de In(O;OH)S

En la síntesis de películas de In(O;OH)S por CBD se utilizó como acomplexante citrato, en este sistema de reacción el acomplexante actúa como ligante que forma complejos estables con los iones de In^{3+} libre en solución, la adición del acomplexante, disminuye la formación de In_2S_3 en solución, además permite minimizar la formación de $\text{In}(\text{OH})_3$ y/o In_2O_3 [33].

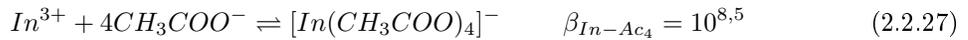
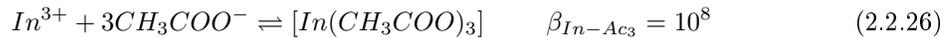
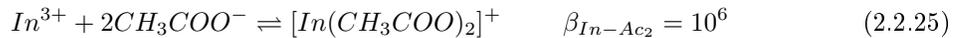
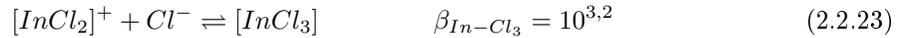
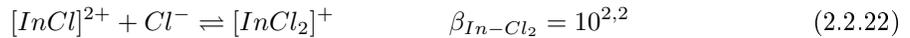
El ión S^{2-} es producido en solución según las siguientes reacciones [33]:



Teniendo en cuenta las condiciones de reacción otros equilibrios que se pueden presentar en solución durante la reacción incluyen la hidrólisis del buffer [29]:



Formación de diferentes complejos:



El equilibrio de precipitación es como sigue:



Las condiciones de pH propuestas para la síntesis de películas de In_2S_3 minimizan la formación de $\text{In}(\text{OH})_3$, pero se ha encontrado presencia de In_2O_3 en las películas. La presencia de estos compuestos tienen un efecto positivo sobre las propiedades ópticas de las películas de In_2S_3 ya que la presencia del In_2O_3 ocasiona que el E_g del material aumente.

En la figura 2.2.5 se muestra un diagrama de distribución de las especies involucradas en la síntesis de películas delgadas de In_2S_3 . Bajo las condiciones de pH que serán utilizadas (pH = 1.5-3) de nuevo se observa que es posible que se formen complejos ternarios en el medio de reacción.

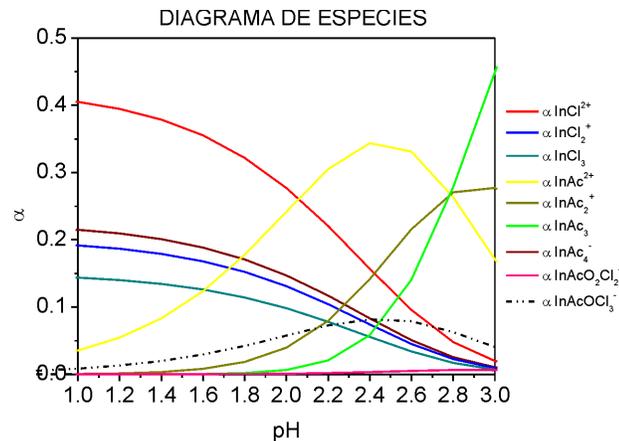


Figura 2.2.5: Diagrama de especies para la síntesis de películas de In(O;OH)S por el método CBD.

2.3. Aspectos teóricos del proceso de Evaporación Reactiva (ER)

Durante la formación y crecimiento de la película en el proceso de evaporación reactiva (ER) las diferentes reacciones químicas son poco entendidas. El proceso puede ser esquematizado en diferentes etapas: En la primera etapa ocurren las reacciones de impacto electrónico entre los diferentes partículas gaseosas; en este primer paso se generan las especies reactivas (iones y radicales). En la segunda etapa las especies reactivas formadas, reaccionan y generan los productos de reacción; en la tercera etapa ocurre el transporte de los productos de reacción desde el plasma hacia la superficie del sustrato. En la cuarta etapa ocurre la absorción de los productos sobre la superficie del sustrato. Finalmente se incorpora más producto al sustrato permitiendo el crecimiento de la película [34]. A continuación se muestran diferentes procesos químicos que pueden ocurrir durante el proceso de formación de las películas de ZnO:



Debido a que la oxidación del Zn a temperatura ambiente ocurre lentamente, se hace necesario acelerar la reacción química entre estas dos especies, esto se logra utilizando el plasma. El plasma se genera a través de una descarga eléctrica luminiscente, esto genera diferentes especies ionizadas que incrementan la velocidad de la reacción química y por consiguiente la velocidad de crecimiento de la película de ZnO [35].

En un plasma no todas las partículas que lo constituyen se encuentran ionizadas; una condición común es que los gases presentes se encuentran parcialmente ionizados. El grado de ionización es la relación de densidad de especies ionizadas respecto a la densidad de especies del gas neutral. En sistemas químicos de plasma convencional el grado de ionización se encuentra entre $(10^{-7} - 10^{-4})$. Cuando el valor del grado de ionización es cercano a la unidad, el sistema es denominado plasma completamente ionizado o térmico, y cuando el grado de ionización es bajo, el sistema es denominado plasma parcialmente ionizado o no térmico; este último tipo de plasma es el utilizado en el método de ER.

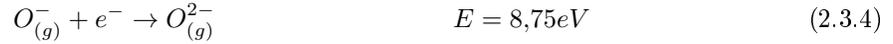
En los sistemas usados para generar descargas eléctricas, los electrones son las primeras partículas en capturar la energía proveniente del campo eléctrico, debido a su reducida masa y elevada movilidad; luego los electrones transfieren su energía a los demás componentes del plasma, activando con ello procesos de ionización, excitación y disociación de las diferentes especies presentes en el mismo. La energía adquirida por parte de los electrones y que luego es transferida a los componentes del gas de la descarga, depende en gran medida del campo eléctrico aplicado, presión parcial del sistema y de la composición química del plasma. [36]

Bajo las condiciones de corriente y presión utilizadas en el proceso evaporación reactiva, el plasma

generado es un plasma no térmico; esto implica que los posibles mecanismos de ionización del gas dentro del plasma son los siguientes [36]:

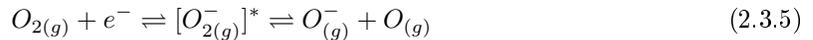
- Ionización directa por impacto electrónico: Consiste en la ionización directa de partículas neutras (átomos moléculas o radicales) por choque con electrones con energía suficiente para lograr la ionización de la molécula o átomo en una sola colisión.
- Ionización por colisión de partículas pesadas: Toma especial importancia durante las colisiones ión-molécula, ión-átomo, al igual que en colisiones de especies excitadas vibracionalmente y electrónicamente.

La diferencia de potencial (ΔV) aplicada entre los electrodos para generar la descarga eléctrica permite que ocurra la ruptura homolítica del O_2 generando radicales libres de oxígeno, y suministra la energía suficiente para ionizar las los radicales generados. En los primeros instantes se generan las siguientes especies:



Únicamente se tiene en cuenta la primera energía de afinidad electrónica del oxígeno debido a que la energía que tienen los electrones dentro del plasma no térmico se encuentra en un rango de 1-6 eV, y la probabilidad de generar aniones polivalentes de oxígeno es muy pequeña [46]. La posibilidad de formación de aniones de oxígeno dentro del plasma es próxima a cero ya que el primer potencial de ionización del oxígeno es de 13.6 eV.

Dentro de los mecanismos existentes para la generación de gases moleculares electronegativos (ec. 2.3.3); la unión electrónica disociativa (UED) y la interacción electrónica de tres cuerpos (IET), surgen como los principales mecanismos para generar estas especies. En el UED el proceso de generación de los iones ocurre por medio de la generación de un intermediario en un estado de auto-ionización $[O^{2-}]^*$, este estado es inestable y sufre decaimiento permitiendo que ocurran reacciones reversibles de disociación que generan los aniones de oxígeno [36]:



En el caso del la IET el proceso de generación de los iones ocurre por la colisión de un electrón con dos átomos gaseosos, este es un proceso exotérmico en el cual la interacción simultanea de las tres especies permite la generación del ión negativo según:



Una vez el plasma es generado, el Zn en estado sólido, es fundido y luego evaporado según:



Donde E_f y E_e representan las entalpías de fusión y ebullición respectivamente. Una vez el Zinc es evaporado, este ingresa a la cámara de plasma donde puede generar las siguientes especies positivas [35]:



El catión Zn^{2+} tiene una probabilidad de formación muy próxima a cero, debido a que la energía requerida para su formación es de 7.2eV, este valor de energía supera la energía que presenta el

plasma utilizado en ER, esto impide que por colisión y transferencia de energía el segundo potencial de ionización del Zinc pueda ser alcanzado.

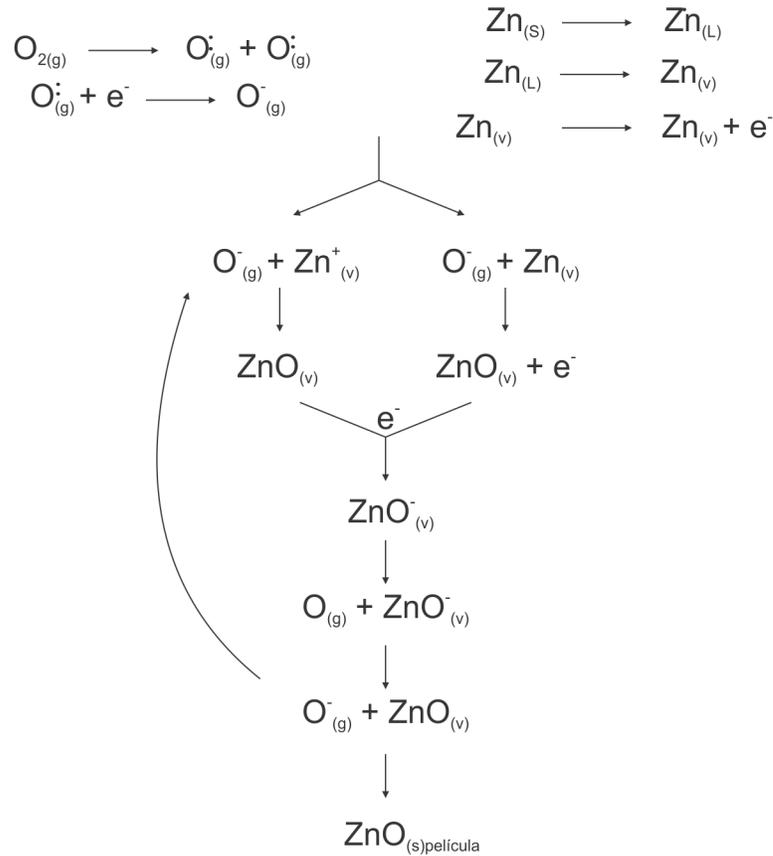
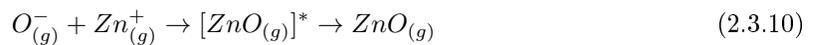
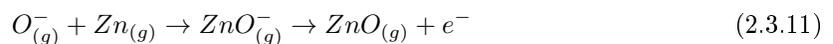


Figura 2.3.1: Esquema general del proceso de formación del ZnO utilizando el método ER.

Si tanto el Oxígeno como el Zinc se encuentran como iones; estos pueden ser neutralizados por colisión binaria mediante el proceso de recombinación y eliminación de iones:

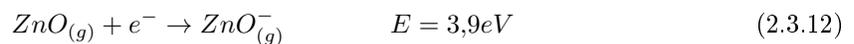


El proceso de relajación del complejo va acompañado de liberación de calor. Adicional al proceso anterior, el Zinc puede no ser ionizado y se puede presentar otro proceso denominado separación asociativa. En la separación asociativa se genera un complejo intermediario con carga negativa que finalmente genera la molécula neutra:

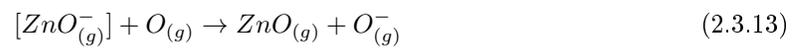


El complejo intermediario generado $[\text{ZnO}_{(g)}]^{-}$ se estabiliza debido a la salida de un electrón y simultanea oxidación del Zinc y reducción del Oxígeno.

Finalmente el $\text{ZnO}_{(g)}$ generado en el plasma (ec. 2.3.11), se difunde hacia el sustrato para formar la película; durante este proceso el $\text{ZnO}_{(g)}$ puede interactuar con el plasma y también puede ser ionizado:



Este ión puede participar en la generación de nuevos iones como:



Este tipo de reacciones permiten que el plasma se mantenga y sea estable.

Tomando como referencia las reacciones mostradas anteriormente; en la figura 2.3.1 se muestra un esquema general para el proceso de formación del ZnO.

Capítulo 3

Síntesis de las películas delgadas que conforman la ventana óptica

3.1. Síntesis de las películas delgadas de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ y $\text{Zn}(\text{O};\text{OH})$

Las películas delgadas de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ y $\text{Zn}(\text{O};\text{OH})$ fueron estudiadas con el propósito de usarlas posteriormente como capa buffer en reemplazo de las capas de CdS en celdas solares basadas en materiales tipo calcopirita. Estos compuestos han sido fabricados por diferentes métodos tales como: evaporación térmica, atomic layer deposition (ALD), sulfurización, sputtering, metal organic chemical vapor deposition (MOCVD), electrodeposición y CBD [37, 38]; sin embargo, los mejores resultados en términos de eficiencia de celda se han obtenido con celdas solares que usan capas buffer depositadas por el método CBD.

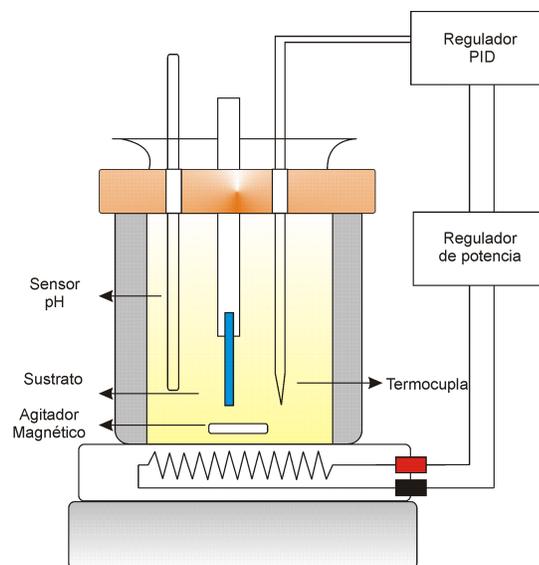
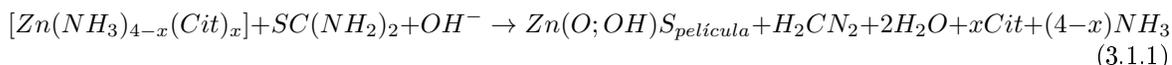


Figura 3.1.1: Sistema de reacción CBD utilizado en la síntesis de las películas delgadas de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ y $\text{Zn}(\text{O};\text{OH})$.

Para el desarrollo de este trabajo se diseñó y construyó un sistema de reacción CBD equipado con un sistema de control de temperatura PID Eurotherm, un sistema de agitación magnética y monitoreo de pH. En la figura (3.1.1) se muestra el diagrama del sistema de reacción CBD implementado durante el desarrollo de este trabajo. El equipo está conformado por las siguientes unidades:

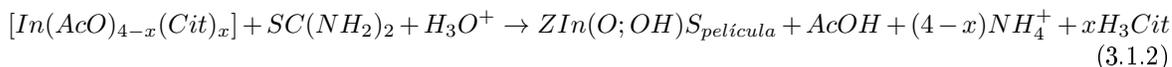
- Un sistema de control de temperatura PID y una termocupla tipo K que permitió controlar la temperatura de reacción en cada ensayo.
- Sistema de agitación magnético.
- Sensor de pH.
- Reactor en vidrio pyrex, tapa y portasustrato.

Para la síntesis de las películas de Zn(O;OH)S se usó una solución que contenía: Tiourea (en adelante TU) como fuente de ión sulfuro (S^{2-}), acetato de zinc (en adelante ZnAc) como fuente de iones Zinc (Zn^{2+}), citrato de sodio (en adelante Cit) como agente acomplejante y amoníaco en solución (NH_3), para regular el pH. Las películas fueron obtenidas con base en la reacción química:



El producto generado se referencia como Zn(O;OH)S debido a que en solución ocurre la reacción 2.2.9 que permite la formación del ZnS y en forma paralela ocurre la reacción 2.2.10 que pueden generar Zn(OH)₂ y ZnO. Con el fin de minimizar la formación de Zn(OH)₂ y/o ZnO en solución; típicamente se utilizan acomplejantes y en muchos reportes se utiliza acomplejantes tóxicos como por ejemplo la hidracina monohidratada [39-42], este compuesto es altamente tóxico y costoso, a éste compuesto se le asocian efectos carcinógenos, en la síntesis propuesta se utilizó como agente acomplejante no tóxico el citrato de sodio ya que este compuesto también forma complejos estables con el ión Zn^{2+} .

Para la síntesis del In(O;OH)S se usó una solución que contenía: Tioacetamida (en adelante TA) como fuente de ión Sulfuro (S^{2-}) Cloruro de Indio como fuente de Indio (In^{3+}), citrato de sodio como agente acomplejante, ácido clorhídrico y ácido acético para regular el pH. Las películas fueron obtenidas con base en la reacción química:



Para la síntesis de los recubrimientos se utilizó el siguiente procedimiento: primero se mezclaban las cantidades adecuadas de la sal del metal, el acomplejante y el buffer, luego se ajustaba el sistema PID y se llevaba la mezcla hasta la temperatura de trabajo (80°C para Zn(O;OH)S y 70°C para In(O;OH)S), una vez se alcanzaba la temperatura de trabajo, se adicionaba la fuente de los iones S^{2-} (tiourea para Zn(O;OH)S y tioacetamida para In(O;OH)S), se sumergía el sustrato en el sistema de reacción y se tapaba el sistema; en este instante se iniciaba el conteo del tiempo de síntesis. Una vez terminada la reacción, el sustrato era retirado del sistema de reacción y las películas eran secadas con una corriente de nitrógeno, después de esto las muestras fueron sometidas a los diferentes procesos de caracterización. Los residuos obtenidos durante los diferentes ensayos fueron almacenados en contenedores de vidrio de color ámbar de 5L de capacidad; cuando se alcanzó el 80 % de este volumen los contenedores fueron enviados para su procesamiento al Sistema de Gestión Ambiental de la Universidad Nacional sede Bogotá.

3.1.1. Parámetros de síntesis de las películas de In(O;OH)S y Zn(O;OH)S

Es conocido que en el proceso de CBD las características finales de las películas sintetizadas dependen directamente de los parámetros de síntesis, pero son pocos los reportes que explican detalladamente esta dependencia. Al respecto puede decirse que la concentración inicial de los precursores y la temperatura son parámetros experimentales que tienen incidencia directa en la cinética de la reacción; el tiempo de reacción es un parámetro que afecta de forma directa el espesor de la película y la posible cristalinidad de las películas obtenidas. El pH es un parámetro que afecta las especies generadas en solución (complejos y cantidad de sulfuro en solución). Por otra parte, el tipo de sustrato es un parámetro muy importante ya que el proceso de formación de la película ocurre sobre la superficie del sustrato y propiedades como la rugosidad y la composición química del mismo tienen un

efecto directo sobre la forma como se genera y crece la película. En la tabla 3.1 se listan los diferentes parámetros de síntesis empleados para obtener las películas de In(O;OH)S y Zn(O;OH)S utilizando el método CBD.

Los límites de variación reportados en la tabla 3.1. Fueron fijados según ensayos preliminares desarrollados en el laboratorio a partir de resultados reportados en la literatura, salvando las siguientes consideraciones:

- Realizar un estudio de parámetros utilizando temperaturas, concentraciones molares de fuente de ión S^{2-} y de ión metálico, inferiores a las establecidas en la tabla 3.1 trae como consecuencia velocidades de crecimiento muy bajas. Por otro lado concentraciones molares de fuente de ión S^{2-} y de ión metálico superiores a las establecidas en la tabla 3.1 dan lugar a sobresaturación excesiva que conduce a recubrimientos con pésimas propiedades ópticas y morfológicas
- Concentraciones de acomplejante superiores a las estipuladas en la tabla 3.1 generaban acomplejamiento excesivo (el ión metálico es quelatado) impidiendo su precipitación, concentraciones inferiores generan recubrimientos con pésimas propiedades superficiales y ópticas.
- Los rangos de pH estipulados en la tabla garantizan la formación de las películas de Zn(O;OH)S y In(O;OH)S.
- Cuando se usan tiempos de reacción menores que los establecidos en la tabla 3.1 se forman películas muy delgadas con poca uniformidad; tiempos superiores al límite estipulado en la tabla 3.1 dan lugar a la formación de películas con espesores muy grandes para ser utilizados como capas buffer.

Cuadro 3.1: Lista de parámetros de síntesis de películas delgadas de In(O;OH)S y Zn(O;OH)S y rangos de variación usados para el estudio.

PARÁMETROS DE SÍNTESIS	Zn(O;OH)S	In(O;OH)S
Temperatura de sustrato (°C)	80-60	70-50
Concentración azufre (mM)	100-250	250-450
Concentración de Metal (mM)	15-60	20-80
Concentración acomplejante (mM)	25-60	25-60
pH	10-11	1.5-2.5
Tiempo (min)	30-120	20-60

Los límites de trabajo son establecidos mediante caracterización óptica, morfológica y estructural de las películas sintetizadas en ensayos preliminares en el laboratorio. Como modelo estadístico del diseño experimental se utilizó el modelo estadístico factorial truncado.

3.2. Síntesis de las películas delgadas de ZnO

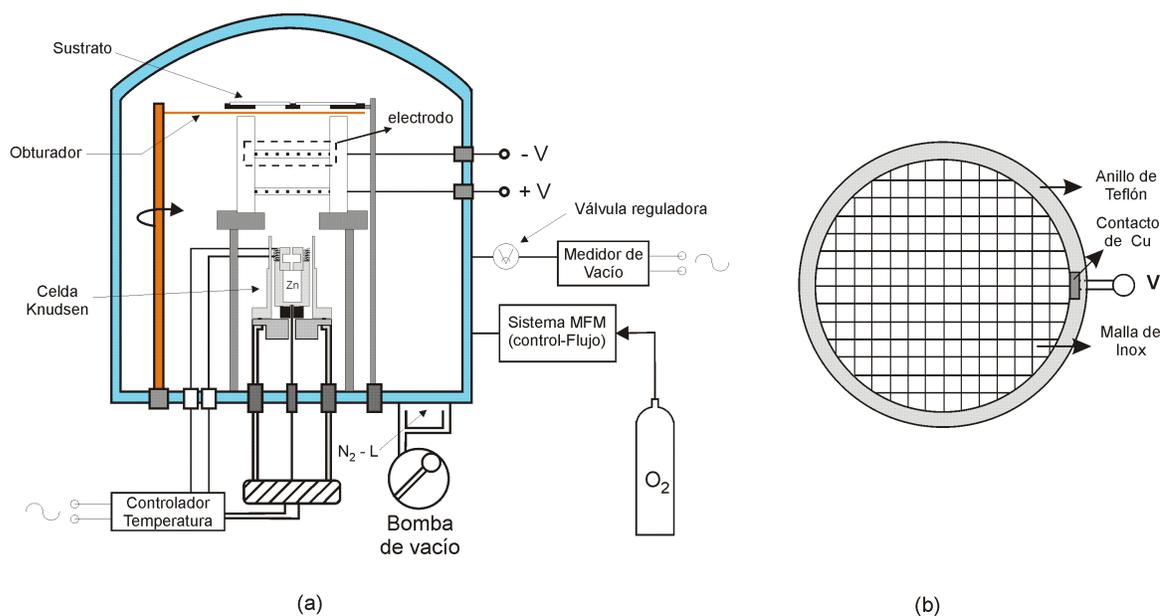


Figura 3.2.1: a) Equipo usado para depositar películas delgadas de ZnO mediante el método de evaporación reactiva b) Vista superior de uno de los electrodos utilizado para generar la descarga eléctrica.

Las películas delgadas de ZnO fueron estudiadas con el fin de utilizarlas como capa TCO en celdas solares basadas en CIS y CGS, estas películas ya han demostrado tener propiedades adecuadas para ser usadas como TCO en celdas solares de película delgada [43, 44]. Diferentes métodos han sido utilizados para sintetizar películas delgadas de este material, como spray pirolisis [45], sputtering [46,47], MOCVD [48, 49]. La mayoría de estos métodos reportan transmitancias cercanas al 80 %, y resistividades del orden de 10^{-4} - $10^{-3} \Omega cm$, sin embargo en la mayoría de los casos se hace necesario adicionar dopantes como Aluminio o Indio para lograr estas resistividades. Por su parte el método de ER permite depositar películas delgadas de ZnO altamente transparentes y conductoras sin la necesidad de adicionar impurezas dopantes, ya que con este método la resistividad puede ser variada ampliamente ($10^{-4} - 10^4 \Omega cm$) mediante generación de vacancias de oxígeno (dopado intrínseco) lo cual puede ser realizado variando adecuadamente el flujo de oxígeno, la temperatura de evaporación del Zn y la corriente de iones del plasma que activan la reacción química. De esta forma es posible depositar secuencialmente una capa n^+ -ZnO sobre una capa i -ZnO sin interrumpir el proceso de síntesis; esto es muy conveniente desde el punto de vista de un proceso de producción industrial. Las ventajas que presenta el método ER con respecto a otros métodos convencionalmente usados para sintetizar recubrimientos de ZnO, fueron las razones que nos motivaron a usar este método de síntesis. La figura 3.2.1(a) muestra esquemáticamente el sistema utilizado para depositar las películas delgadas de ZnO por el método de evaporación reactiva; El sistema consta básicamente de los siguientes elementos:

- Sistema de vacío; constituido por una bomba mecánica y una trampa de aire líquido que permite obtener una presión base de 10^{-4} mbar, previo a la introducción del O_2 .
- Sistema electrónico de regulación automática de presión para garantizar que la presión permanezca constante durante todo el proceso de deposición.
- Sistema electrónico de control del flujo de oxígeno.
- Fuente tipo celda Knudsen para la evaporación del Zinc, cuya temperatura es controlada automáticamente con un control de temperatura (PID).

- Fuente de voltaje DC (2000V, 200mA) regulada tanto en voltaje como en corriente, utilizada para activar la descarga eléctrica a través de los electrodos.
- Zona de reacción donde se genera el plasma y ocurre la reacción química activada por plasma que acelera la formación del ZnO.
- Obturador y sustrato

3.2.1. Parámetros de síntesis de las películas de ZnO

En general todos los parámetros de deposición afectan la transmitancia y la conductividad eléctrica de las películas de ZnO, sin embargo el estudio de parámetros reveló que:

- La presión parcial bajo la cual se genera la descarga (presión que depende de la velocidad de la alimentación de $O_{2(g)}$ a la cámara y la velocidad de evaporación del Zn), es un factor crítico para lograr que el plasma sea continuo y estable.
- La intensidad de la descarga eléctrica necesaria para generar el plasma depende de la distancia entre los electrodos.

Otro parámetro muy importante en el proceso de síntesis por ER es el diseño de electrodos (material y distancia); este es uno de los parámetros que determina la estabilidad de la descarga luminiscente confinada en el espacio comprendido entre los electrodos. Para el diseño de los electrodos se tuvo en cuenta la ley de Paschen; esta ley relaciona el voltaje de iniciación de la descarga Versus el producto de la presión del gas (P) por la distancia de separación entre los electrodos (d). Esta relación fue hallada empíricamente por el espectroscopista Paschen y se expresa como [50]:

$$V_s = \frac{B(Pd)}{\text{Ln}\left\{\frac{A(Pd)}{\text{Ln}(1+1/\delta)}\right\} + \text{Ln}(Pd)} \quad (3.2.1)$$

A y B son constantes empíricas dadas en $(\text{cm}\cdot\text{mbar}^{-1})$ y δ determinado por las propiedades superficiales del cátodo, esto implica que la iniciación del plasma depende del estado de la superficie del cátodo, es decir, factores tales como recubrimiento o erosión, oxidación, contaminación con aceite de las bombas de vacío, etc. La figura (3.2.2) muestra curvas de Paschen para diferentes gases, calculadas con la ecuación 3.2.1 [50].

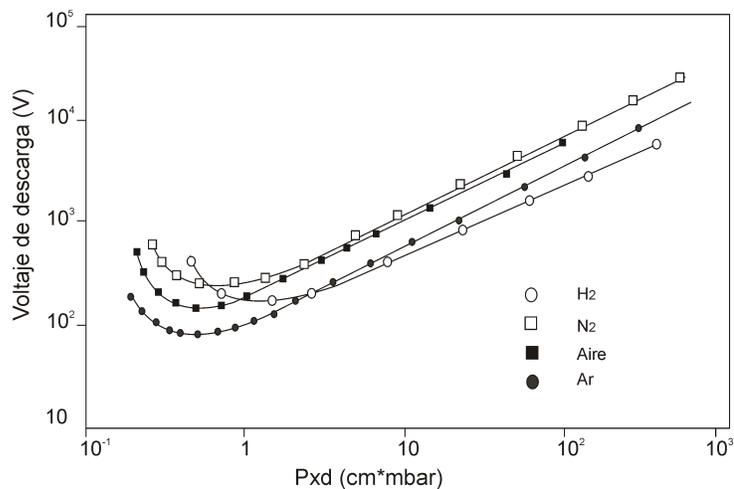


Figura 3.2.2: Curvas de Paschen calculadas con la ecuación 3.2.1 para diferentes gases.

Cuadro 3.2: Lista de parámetros de síntesis de películas delgadas de ZnO y rangos de variación usados para el estudio.

PARÁMETROS DE SÍNTESIS	RANGO DE VARIACIÓN
Corriente de iones (mA)	2-20
Voltaje (V)	450-600
Temperatura de evaporación del Zn (°C)	450-500
Presión durante la descarga eléctrica (mbar)	0,01-0,12
Flujo de O ₂ (mL/min)	10-20
Separación entre electrodos (cm)	3
Diámetro del orificio de salida del Zn (mm)	2

En nuestro caso se utilizó O₂ para generar la descarga, adicionalmente se utilizaron electrodos circulares con diámetro de 12 cm, estos electrodos utilizaron una estructura de ‘malla’ en el interior de los electrodos (ver figura 3.2.1). La distancia entre electrodos fue de 3 cm. Con base en lo anterior se estableció un conjunto de parámetros y sus rangos de variación; estos son mostrados en la tabla (3.2).

Debido a que los parámetros que conducen a altas transmitancias en general no permiten obtener elevada conductividad; para determinar las condiciones de síntesis óptimas se utilizaron los valores de transmitancia y resistividad en la figura de mérito definida como [51]:

$$\phi_{tc} = \frac{-1}{\rho * Ln(T)} \quad (3.2.2)$$

Donde ρ es la resistividad y T la transmitancia.

Capítulo 4

Caracterización de los materiales

Con el fin de garantizar que las películas sintetizadas cumplen con los requerimientos necesarios para ser utilizadas como capas buffer y contacto eléctrico superior en celdas solares de película delgada, se utilizaron diferentes técnicas complementarias entre sí para caracterizar las diferentes capas obtenidas. A continuación se hace una breve revisión de las técnicas de caracterización de los materiales y las celdas solares construidas.

4.1. Caracterización óptica

Como las diferentes capas que conforman una celda solar deben responder adecuadamente al espectro de la radiación solar, es necesario investigar si efectivamente estas tienen propiedades ópticas adecuadas para cumplir su función específica dentro del dispositivo. Por ejemplo, la capa absorbente debe tener un alto coeficiente de absorción, mientras que la capa buffer que forma parte de la ventana óptica del dispositivo debe absorber la mínima cantidad de radiación solar.

Las propiedades ópticas de un material semiconductor se determinan generalmente a través del conocimiento de sus constantes ópticas (índice de refracción (n), coeficiente de absorción (α) y valor de E_g). Parámetros que pueden ser obtenidos a partir de medidas experimentales de la transmitancia espectral y de cálculos teóricos usando modelos que tienen en cuenta los fenómenos de interferencia observados en los espectros de transmitancia.

Para películas con espesores reducidos y que no presentan suficientes patrones de interferencia, el coeficiente de absorción de cada capa puede ser determinado utilizando la siguiente ecuación [52]:

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{d}Ln\frac{1}{T(h\nu)} \quad (4.1.1)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, d corresponde al espesor de la capa buffer (determinado por perfilometría) y T corresponde a la transmitancia espectral en función de la longitud de onda. En el caso de materiales con transiciones directas permitidas, el coeficiente de absorción se relaciona con el band gap según la siguiente ecuación [52]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.1.2)$$

Donde E_g Corresponde al Band Gap del material y A es una constante. El valor del E_g puede ser obtenido, extrapolando la parte lineal de la gráfica de $(\alpha h\nu)^2 Vs(h\nu)$ hasta cero. Esta metodología fue utilizada para determinar el E_g de las capas buffer.

Para las películas de ZnO que presentaron patrones de interferencia suficientes se utilizó un método desarrollado previamente en otros trabajos de doctorado [53-54]; la metodología desarrollada está basada en el modelo de Swanepoel [55]. Este modelo permite calcular las constantes ópticas de películas delgadas a partir de medidas de transmitancia espectral y cálculos teóricos realizados usando expresiones matemáticas obtenidas, haciendo aproximaciones basadas en un análisis de los efectos de interferencia que se observan en los espectros de transmitancia como consecuencia de la superposición

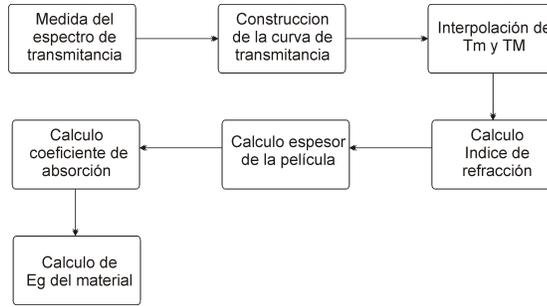


Figura 4.1.1: Diagrama de flujo que resume el procedimiento desarrollado para el cálculo de las constantes ópticas.

de los haces reflejados y transmitidos en las interfaces película/aire y sustrato/película. En la figura 4.1.1 se muestra un diagrama de flujo que resume el método desarrollado para el cálculo de constantes ópticas de películas delgadas policristalinas. Inicialmente se realizan medidas de transmitancia espectral usando un espectrofotómetro; estos espectros deben mostrar máximos y mínimos asociados a efectos de interferencia. Una vez obtenido el espectro de transmitancia, se construyen las envolventes de los máximos y mínimos de interferencia y se determinan a través de estas y por interpolación los valores tanto de los máximos (T_M) como de los mínimos (T_m) de interferencia.

Una vez obtenido los valores de T_M y T_m , se calcula el índice de refracción en la región donde se presentan máximos y mínimos de interferencia usando expresiones obtenidas, asumiendo que en la zona de baja absorción el coeficiente de extinción k es igual a cero y que los máximos de interferencia ocurren cuando la diferencia de fase sigue la relación:

$$\varphi = 0, 2\pi, 4\pi, 6\pi\dots \quad (4.1.3)$$

Para los mínimos de interferencia se cumple que la diferencia de fase es igual a:

$$\varphi = \pi, 3\pi, 5\pi, 7\pi \quad (4.1.4)$$

El cálculo del índice de refracción en la zona de alta absorción donde no se presentan efectos de interferencia se realiza usando la ecuación de Cauchy [56]. Ver detalles del cálculo de $n = f(\lambda)$ en la referencia [54].

Una vez calculado el índice de refracción para todo el rango del espectro experimental se procede con el cálculo del espesor de película usando la siguiente expresión:

$$\frac{2nd}{\lambda} = \frac{m}{2}; \quad m = 0, 1, 2, 3, 4\dots \quad (4.1.5)$$

Donde m es el orden de interferencia; cuando m es par corresponde a un máximo y cuando es impar a un mínimo. Conocido el espesor de película y el índice de refracción, se calcula el coeficiente de absorción resolviendo numéricamente la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = [T_{exp}(\lambda) - T_{cal}(k)] \leq 10^{-7} \quad (4.1.6)$$

Donde $T_{exp}(\lambda)$ se obtiene de los datos de transmitancia obtenidos experimentalmente y $T_{cal}(k)$ se obtiene usando el procedimiento de Swanepoel. Esta ecuación se resuelve numéricamente utilizando el método *Newton – Raphson*. Finalmente el E_g del material se determina usando los valores obtenidos para el coeficiente de absorción en el paso anterior y la ecuación 4.1.2.

Para el presente trabajo, las medidas de transmitancia se realizaron en un espectrofotómetro OCEAN OPTICS HR2000 UV-VIS-NIR.

4.2. Caracterización estructural

La difracción de rayos X es la técnica más usada para investigar las propiedades estructurales de sólidos, debido a que esta técnica permite obtener información de la estructura cristalina (incluyendo las constantes de red, orientación de monocristales, orientación preferencial de policristales) e identificar las fases de compuestos desconocidos.

La ley de Bragg, establece que los rayos X pueden ser difractados preferentemente si se cumple la siguiente relación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.2.1)$$

Donde λ representa la longitud de onda del haz incidente, d representa la distancia interplanar y θ el ángulo formado entre el haz incidente y el haz difractado. Esta relación establece que para valores de λ y d constantes, existen valores específicos de θ para los cuales los rayos X reflejados pueden interferir de manera constructiva y ser difractados. Las señales obtenidas son características del material y sirven como herramienta de identificación.

En la actualidad existen diferentes bases de datos como la Cambridge Crystallographic Data Center y la American Mineralogist Crystal Structure Data base; donde se reportan los espectros en forma de datos PDF (powder diffraction files), estas bases de datos pueden ser utilizadas para identificar las señales presentes en los espectros de difracción; sin embargo la mayoría de los reportes son de muestras en polvo que no presentan una orientación de crecimiento preferencial como en el caso de las películas delgadas. Para corroborar los resultados obtenidos de la comparación de con las bases de datos se puede desarrollar una simulación teórica de los difractogramas experimentales usando el paquete PowderCell para Windows que permite hacer la simulación usando un procedimiento basado en el método de refinamiento de Rietveld [57].

En el refinamiento Rietveld la intensidad y_{io} de la i -ésima reflexión observada en el espectro experimental se compara con la correspondiente intensidad y_{ic} calculada. y_{ic} es obtenida de la suma de las contribuciones de las reflexiones de Bragg cercanas y de la señal de fondo según:

$$y_{ic} = S \sum_k m_k L_k (F_k)^2 G(\Delta\theta_{ik}) O_k A + y_{ib} \quad (4.2.2)$$

Donde S es el factor de escala, F_k es el factor de polarización de Lorentz para la reflexión k , F_k es el factor de estructura, m_k es el factor de multiplicidad; se cumple que $\Delta\theta_{ik} = 2(\theta_i - \theta_k)$, donde $2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica $2\theta_k$, $G(\Delta\theta_{ik})$ es la función del perfil para la reflexión, O_k es un término de orientación preferencial que se hace importante cuando no se tiene los cristales en la disposición aleatoria, A es un factor de absorción que depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción, finalmente, y_{ib} representa la intensidad de la señal de fondo o background. Dentro de los parámetros que son ajustados por el refinamiento se incluye las constantes de red de la celda unitaria, la posición atómica y los parámetros que definen $G(\Delta\theta_{ik})$

Asumiendo una minimización de los residuales por el proceso de mínimos cuadrados obtenemos la siguiente expresión:

$$S = \sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (4.2.3)$$

Donde w_i , está dado por:

$$w_i = \frac{1}{\sigma_{ip}^2 + \sigma_{ib}^2} \quad (4.2.4)$$

Siendo σ_{ip}^2 la desviación estándar asociada con el pico (usualmente basado en estadística de conteo) y σ_{ib}^2 está asociado con la intensidad de la señal de fondo (y_{ib}).

La determinación de un modelo estructural apropiado para la función de perfil $G(\Delta\theta_{ik})$ es uno de los principales problemas en el análisis de Rietveld. La forma de un pico de difracción depende de la fuente de radiación, de la distribución de longitudes de onda del haz primario, de las características del haz y el sistema de detección. En nuestro caso se utilizó la función pseudo-Voigt (f_{pV}) para simular la forma del pico:

$$f_{pV} = \left(\frac{\eta C_1^{\frac{1}{2}}}{\pi H_k}\right)(1 + C_1 X_{ik}^2) + (1 - \eta) \frac{\eta C_o^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\pi} H_k} \exp(-C_o X_{ik}^2); \quad \text{Con : } 0 \leq \eta \leq 1 \quad (4.2.5)$$

Donde $C_o = 4ln2$, $C_1 = 4$ y X_{ik} corresponde al ancho del pico a su altura media (FWHM) de la k -ésima reflexión de Bragg.

Las medidas de difracción de rayos X fueron realizadas utilizando un difractómetro de rayos-X Shimadzu 6000, utilizando la radiación K_α del Cu ($\lambda = 0,15406nm$), operando con un voltaje de 40KV y una corriente de 30mA.

4.3. Caracterización morfológica

Los materiales investigados fueron caracterizados a través de medidas de microscopía de fuerza atómica (AFM) con el propósito de estudiar el efecto de parámetros de síntesis sobre las propiedades morfológicas.

La microscopía de fuerza atómica es una técnica de obtención de imágenes superficiales que dan información de la topografía de la muestra, de la forma y tamaño de grano. El análisis se realiza por medio del seguimiento de la deflexión de un dispositivo de pivote llamado cantiléver en el cual se encuentra una punta en posición vertical que hace las veces de sonda (tip probe); ésta última es la que interactúa con los átomos de la superficie de la muestra. La deflexión de la punta producida por fuerzas de Van Der Waals (generadas por la interacción de átomos de la muestra con los átomos de la punta) se rastrea mediante un sistema óptico que envía un haz de láser hacia el extremo del cantiléver donde está colocada la punta; la reflexión de ese haz sobre el cantiléver se hace llegar a un sensor tipo fotodiodo que registra el cambio de posición vertical del cantiléver como un cambio en la posición del haz láser sobre el sensor de posición. De esta forma es posible generar una imagen de la topografía de la superficie del material. Esta imagen puede ser analizada con un software proporcionado por el fabricante (PSI ProScan Image Processing), que da información de la morfología de la superficie (tamaño de grano, rugosidad). Un esquema del equipo utilizado en AFM se muestra en la figura 4.3.1.

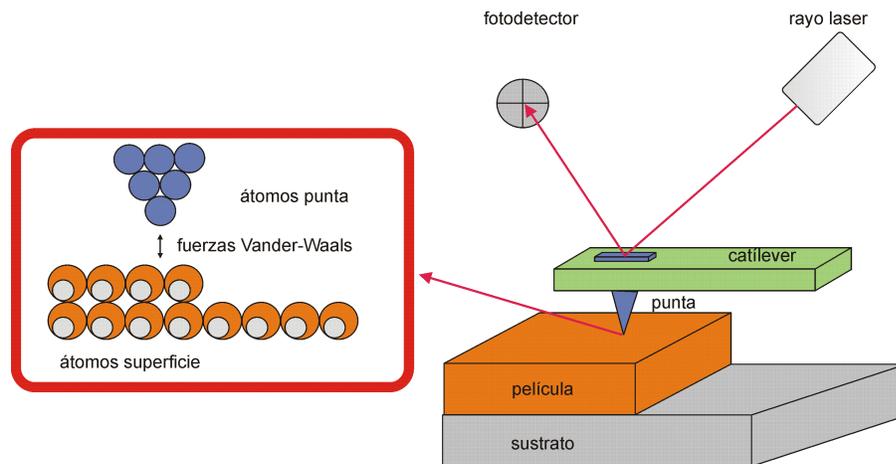


Figura 4.3.1: Configuración básica de funcionamiento del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

4.4. Técnicas basadas en Microscopía Electrónica

De acuerdo al principio de dualidad onda partícula, los fenómenos de microscopía óptica pueden ser aplicados a los electrones. Para el uso de electrones como objetivos de análisis en lentes ópticas se deben emplear sus equivalentes electromagnéticos empleando las leyes y fuerzas de Lorentz. Como la longitud de onda asociada de una partícula es inversamente proporcional a su velocidad, la rápida

aceleración de electrones es la base para reemplazar la luz visible en microscopías electrónicas de alta resolución. Las microscopías electrónicas están clasificadas en 3 clases según el tipo de interacción haz/muestra:

- Microscopia electrónica de barrido (SEM): Técnica que está basada en la detección de electrones secundarios.
- Microsondas electrónicas: Técnica que permite hacer análisis químico a través del análisis de los rayos-x emitidos por la muestra al ser excitada con electrones; estas técnicas son conocidas como EDX y EDS.
- Microscopia electrónica de transmisión (TEM): Técnica que permite la detección de electrones transmitidos a través de películas delgadas; para el caso de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HR-TEM se emplea un rango de operación de 120 a 200 KV.

Estas tres clases de técnicas tienen como característica común que la fuente de excitación son electrones (generados por un filamento de Tungsteno recubierto con un emisor de hexaboruro de lantano) que son acelerados por medio de un voltaje aplicado (Normalmente en el rango de 5-40 KV para SEM y de 100-300 KV para TEM). Un conjunto de lentes electromagnéticas enfocan el haz hacia la muestra. Si es necesario, la muestra es sometida a un proceso de metalizado para evitar que ésta acumule carga. La microscopía electrónica de barrido (SEM) se usa generalmente para generar imágenes de la superficie de la muestra con alta magnificación. La imagen es creada por el barrido y enfoque del haz de electrones en un área determinada, de modo tal que los electrones secundarios emitidos por la muestra son registrados por un detector, generando con esta señal una imagen de la topografía de la superficie de la muestra [58].

4.4.1. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X y Auger

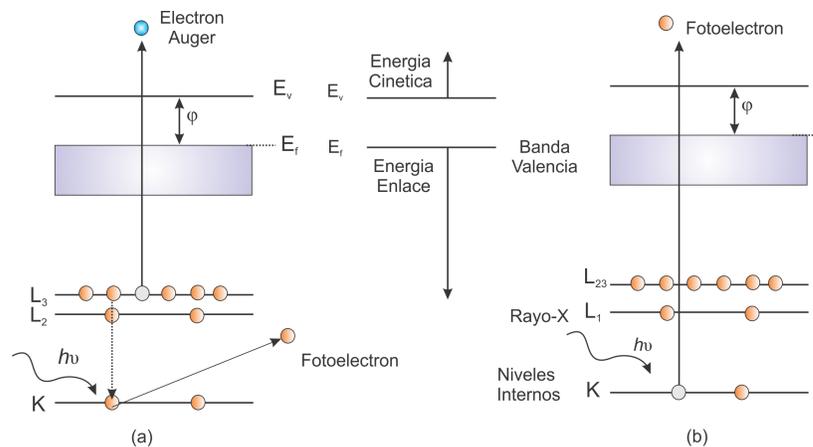


Figura 4.4.1: Proceso de excitación y fototransición electrónica tipo: (a) Auger (b) XPS [59].

En la Espectroscopía Auger (AES), los electrones son detectados después de su emisión desde una muestra como resultado de un decaimiento no radiativo de un átomo excitado en la región cercana a la superficie. El proceso interatómico involucrado en la producción de un electrón Auger se muestra en la figura 4.4.1, el átomo se excita por la creación de una vacancia en un nivel profundo, L₁, como resultado de la interacción con la radiación electromagnética de alta energía (rayos X). A continuación, un electrón de un nivel superior (M₁) desciende al nivel desocupado, y el exceso de energía puede aparecer como un fotón de energía $h\nu = (E_{L_3} - E_{M_1})$ o como energía cinética de un electrón Auger que es emitido desde el nivel M₂₃. La energía cinética (E_C) del electrón Auger expulsado está dada por:

$$E_C = E_{L_3} - E_{M_1} - E_{M_{23}} \quad (4.4.1)$$

Donde $E_{M_{23}}$ representa la energía de enlace del nivel M_{23} . Debido a que cada elemento químico, a partir del Li, tiene un espectro Auger característico, al medir la energía cinética y la intensidad de las señales generadas, se puede identificar cada uno de los elementos que compone la superficie del material [59].

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos-x (XPS) está basada en el efecto fotoeléctrico, por el cual, cuando una muestra que es irradiada con luz de suficiente energía, la muestra emite electrones. Este tipo de fotoemisión considera la eyección de un electrón desde un nivel interno por absorción de fotones de energía en el rango de los rayos-X. Las fuentes de fotones que se usan con mas frecuencia son las líneas de los rayos X MgK_α (1253.6 eV) y AlK_α (1486.6 eV). La energía del fotoelectrón es medida por un espectrómetro electrostático y la señal generada es presentada como una intensidad en función de la energía de enlace [60].

La energía de enlace del electrón (E_B) es un parámetro que identifica específicamente a un electrón perteneciente a un átomo específico y el correspondiente nivel de energía atómico. Por otra parte la energía cinética (E_C) del electrón fotoemitido permite identificar las transiciones Auger. La relación entre los parámetros involucrados en el análisis XPS es acorde con:

$$E_B = hv - E_C - W \quad (4.4.2)$$

Donde hv es la energía del fotón y W es la función de trabajo del espectómetro. La energía de enlace se puede considerar como la energía de ionización del átomo para el nivel particular involucrado. Debido a que existe una variedad única de posibles iones para cada tipo de átomo, hay una correspondiente variedad de energías cinéticas para los electrones emitidos. En la figura 4.4.1 se muestra el proceso de fotoemisión de XPS [61].

4.5. Caracterización eléctrica

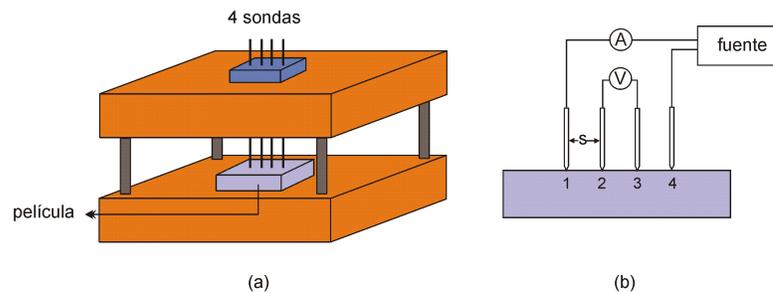


Figura 4.5.1: (a) Esquema general del sistema usado para determinar la resistividad. (b) Diagrama del sistema de cuatro sondas.

En la caracterización de un semiconductor que será utilizado como TCO en una celda solar, surge la necesidad de conocer su resistividad (o conductividad). La elección del método de medición se realiza dependiendo de las características del material estudiado, la posibilidad de realizar los contactos eléctricos y la forma de las muestras.

Las películas de ZnO fueron caracterizadas a través de medidas de resistividad utilizando el método de cuatro sondas. Este método de medición de la resistividad permite obtener valores de manera confiable y rápida; la principal ventaja de este método, es que para realizar las medias no es necesario depositar contactos ohmicos sobre la muestra; es un método de caracterización no destructivo.

En la figura 4.5.1 se muestra el esquema general del sistema empleado para determinar la resistividad de las películas de ZnO. Sobre la superficie de la película se colocan cuatro sondas metálicas separadas una distancia (S ; se utilizó una distancia de 5mm); a través de las sondas 1 y 4 se hace

pasar una corriente (I_{14}) y en las sondas 2 y 3 se mide la diferencia de potencial (V_{23}). La resistividad de las películas estará determinada por la siguiente ecuación [62]:

$$\rho = \frac{\pi\omega}{Ln2} \left(\frac{V_{23}}{I_{14}} \right) \quad (4.5.1)$$

Donde ω representa el espesor de las películas, V_{23} representa el voltaje entre las sondas 2-3 e I_{14} representa la corriente entre las sondas 1-4.

Las medidas de Voltaje y corriente necesarias para determinar la resistividad de las películas fueron realizadas utilizando un micro-voltímetro digital Keithley (referencia 182) y un pico-amperímetro auto-programable Keithley (referencia 485).

4.6. Curva I-V

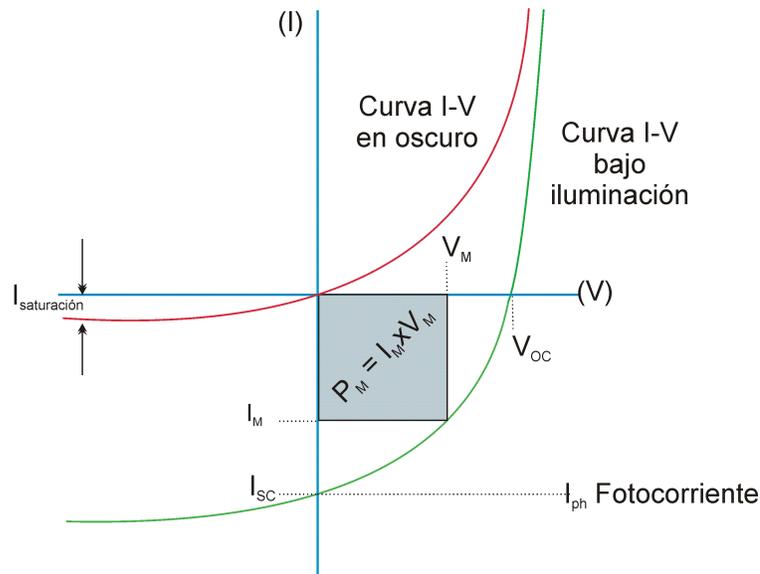


Figura 4.6.1: Curva I-V en oscuro y bajo iluminación.

El desempeño de las celdas de película delgada se puede determinar a través de medidas de corriente (I) en función del voltaje de polarización (V) (convencionalmente referenciada como curva I-V) en oscuro y bajo iluminación. En la figura 4.6.1 se muestra una curva I-V típica de un dispositivo fotovoltaico en oscuridad y bajo iluminación; esta figura muestra cada uno de los parámetros que caracterizan su desempeño [62]:

- Voltaje de circuito abierto (V_{OC}).
- Corriente de corto circuito (I_{SC}).
- Potencia máxima generada por el dispositivo (PM).
- Fotocorriente generada por el dispositivo I_{ph} .

El comportamiento de la curva I-V en oscuro está dada por la relación:

$$I_d = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \quad (4.6.1)$$

Donde I_d es la corriente en oscuro e I_s es la corriente de saturación del diodo, V el voltaje de polarización, q la carga del electrón, K la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta. Adicionalmente la curva I-V bajo iluminación está dada por la siguiente relación:

$$I_d = I_{ph} + I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (4.6.2)$$

Donde I_{ph} es la fotocorriente generada por la celda al iluminarla. Otro parámetro que caracteriza el desempeño de la celda es el factor de llenado (FF) que se define de la siguiente manera:

$$FF = \frac{I_M V_M}{I_{SC} V_{OC}} \quad (4.6.3)$$

Donde I_M y V_M representan la corriente y el voltaje en el punto de máxima potencia P_M (Ver figura 4.6.1). los valores típicos del FF se encuentran entre 0,6-0,8. Finalmente un parámetro muy importante que caracteriza la celda solar es la eficiencia de conversión (η), este parámetro se determina dividiendo la potencia máxima generada por la celda entre la potencia de la radiación incidente y puede ser calculada a través de la siguiente relación:

$$\eta = \frac{I_M V_M}{W_{incidente}} \quad (4.6.4)$$

El límite teórico de la eficiencia de conversión de celdas de una sola juntura es cercano al 30% y se obtiene con celdas solares cuyo material absorbente tiene un gap alrededor de 1.45 eV; sin embargo actualmente el record en eficiencia de este tipo de celdas es del 20.1% [7, 63].

Capítulo 5

Resultados

5.1. Influencia de los parámetros de síntesis sobre la velocidad de crecimiento

5.1.1. Efecto del tipo de sustrato y tiempo de reacción

5.1.1.1. Películas delgadas de Zn(O;OH)S

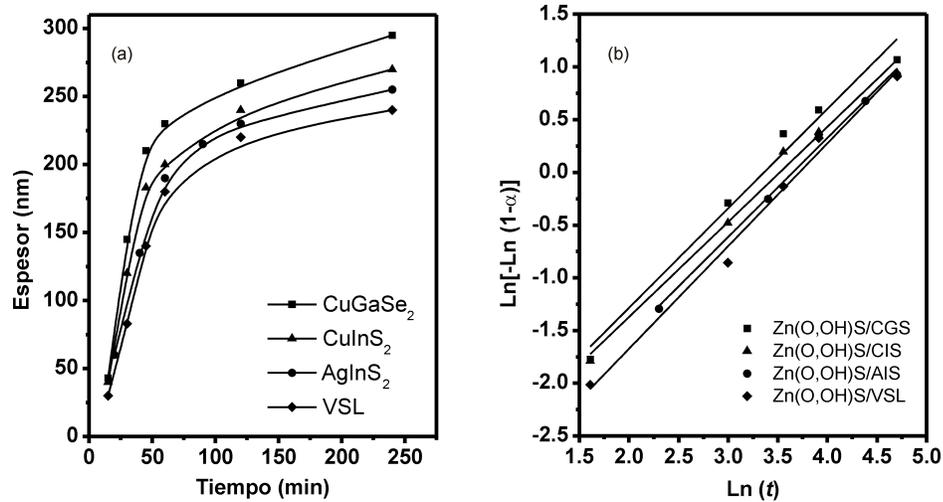


Figura 5.1.1: (a) Efecto del tiempo y el tipo de sustrato sobre el espesor. (b) grafica de $\text{Ln}[-\text{Ln}(1 - \alpha)]$ vs $\text{Ln}(t)$.

En la figura (5.1.1a) se comparan los espesores de las películas delgadas de Zn(O,OH)S sintetizadas por el método CBD en función del tiempo y el tipo de sustrato utilizado; para la síntesis de estas películas se emplearon las condiciones de síntesis estipuladas en la tabla 5.1. La figura (5.1.1a) muestra que para los cuatro sustratos utilizados se pueden distinguir dos regiones diferentes; una región denominada ‘región de crecimiento lineal’ (entre 25-50 minutos de síntesis) y una región de saturación (evidente después de los 60 minutos de síntesis); este tipo de comportamiento es típico en los procesos de crecimiento por CBD [64]. Previo a la zona de crecimiento lineal existe un periodo denominado ‘período de inducción’, este es el paso inicial en el proceso de formación de la película, durante esta etapa se establecen los primeros equilibrios entre las diferentes especies y ocurren los fenómenos de nucleación para la generación de la película. Después del periodo de inducción se observa la zona de crecimiento lineal, en esta etapa ocurre el crecimiento de los núcleos del semiconductor

sintetizado y la película incrementa linealmente su espesor con el tiempo de síntesis; finalmente en la región de saturación la velocidad de crecimiento de las películas disminuye drásticamente debido a la disminución en la concentración de los precursores en el medio de reacción [33, 65].

Comparando las curvas de crecimiento (figura 5.1.1a) se observa que el perfil de crecimiento de la capa buffer es el mismo independientemente del tipo de sustrato; sin embargo, la velocidad de crecimiento de la capa buffer es afectada por el tipo de sustrato utilizado; se puede observar que las películas de Zn(O;OH)S depositadas sobre las capas absorbentes de CGS y CIS presentan velocidades de crecimiento mayores que las obtenidas sobre sustratos de AIS y VSL; esta diferencia en las velocidades de crecimiento de las películas dependiendo del tipo de sustrato utilizado es una prueba cualitativa del efecto que ejerce el sustrato en el proceso de crecimiento. Este comportamiento puede ser explicado teniendo en cuenta que el proceso de CBD es afectado por procesos superficiales; la naturaleza superficial del sustrato desempeña un papel importante en la formación y crecimiento de las películas [66]; El comportamiento observado en la zona de crecimiento lineal (figura 5.1.1a) donde el espesor de la película cambia linealmente con el tiempo, sugiere que en esta etapa, el proceso puede estar controlado por el número de sitios disponibles sobre la superficie de cada sustrato para la nucleación y crecimiento de la película [67]. El número de sitios disponibles para la formación de la capa buffer, esta determinado por la composición y morfología superficial del sustrato [33]. Al respecto, el análisis de AFM (sección 5.2.3.) muestra que las capas absorbentes presentan valores de rugosidad R_{ms} superiores al sustrato VSL; indicando que este tipo de sustrato presenta mayor área superficial por área geométrica de contacto; demostrando esto, que las capas absorbentes presentan mayor área disponible para el proceso de nucleación que la superficie del sustrato VSL, además el proceso de nucleación se ve favorecido por el uso de sustratos cristalinos y rugosos, en comparación con sustratos amorfos y poco rugosos. Las superficies rugosas y cristalinas permiten recubrir superficies de una forma mas uniforme. Adicionalmente, la composición superficial de cada capa puede afectar la velocidad de crecimiento. En particular la presencia de vacancias y enlaces incompletos en la superficie de las capas absorbentes [62, 67, 68] pueden facilitar la presencia de centros de nucleación para la formación y crecimiento de la capa buffer. La presencia de vacancias superficiales de Cu (V_{Cu}), Se (V_{Se}) y S (V_S), es comúnmente reportada en las capas de CGS y CIS [62, 69]; los procesos iniciales de formación de los centros de nucleación son favorecidos por la presencia de este tipo de defectos.

El perfil de crecimiento obtenido en la síntesis de las películas de Zn(O,OH)S (5.1.1a) presenta un comportamiento sigmoidal similar al observado en reacciones (autocatalíticas) y procesos de nucleación y crecimiento de cristales en estado sólido, este tipo de reacciones son descritas a través del modelo de Avrami [64]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp^{-kt^n} \quad (5.1.1)$$

Donde α es la fracción de producto generado, t es el tiempo, k es la constante de velocidad y n es el exponente de Avrami que determina el modo de nucleación y crecimiento del recubrimiento, este exponente toma valores entre 1 y 3. Linealizando la ecuación 5.1.1 se obtiene;

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln k + n \ln(t) \quad (5.1.2)$$

Graficando $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ vs $\ln(t)$; la constante de k y el exponente n pueden ser obtenidos del intercepto y la pendiente de la línea obtenida. La figura 5.1.1a también muestra la grafica de $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ vs $\ln(t)$ para las curvas de crecimiento mostradas. En la tabla 5.2 se muestran los valores de n y k para los sustratos utilizados. Los valores de n indican que los cuatro sustratos pueden presentar el mismo mecanismo de crecimiento ya que los valores de n son aproximadamente los mismos; sin embargo los valores de k no son iguales; el valor de k se incrementa cuando los sustratos de CGS y CIS son utilizados; corroborando que el proceso de crecimiento ocurre mas rápido sobre CGS y CIS que sobre los otros sustratos. Este resultado puede ser atribuido a: (1) El proceso de crecimiento de las películas ocurre por mecanismos diferentes, o (2) el numero de sitios disponibles para la generación y crecimiento de la película es diferente. Teniendo en cuenta que los valores de n son aproximadamente los mismos; es posible afirmar que el mecanismo de crecimiento también lo puede ser para todos los sustratos; en consecuencia los sustratos de CGS y CIS deben presentar

Cuadro 5.1: Lista de parámetros utilizados en la síntesis de películas delgadas de Zn(O;OH)S sobre VSL, CIS, CGS, AIS.

PARÁMETROS DE SÍNTESIS	Valor utilizado
[Tiourea] (mM)	150
[Acetato de Zinc] (mM)	15
[citrato de sodio] (mM)	30
pH	10.5
Tiempo (min)	60
Temperatura (°C)	80

Cuadro 5.2: Parámetros obtenidos del modelo de Avrami para la síntesis de películas buffer de Zn(O,OH)S por CBD.

sistema	n	$k * 10^{-3}$
Zn(O,OH)S/CuGaSe ₂	1.17	22
Zn(O,OH)S/CuInS ₂	1.17	14
Zn(O,OH)S/AgInS ₂	1.19	11
Zn(O,OH)S/VSL	1.34	7

mayor número de sitios disponibles para el proceso de nucleación y crecimiento de la capa buffer que los sustratos de AIS y VSL.

5.1.1.2. Películas delgadas de In(O;OH)S

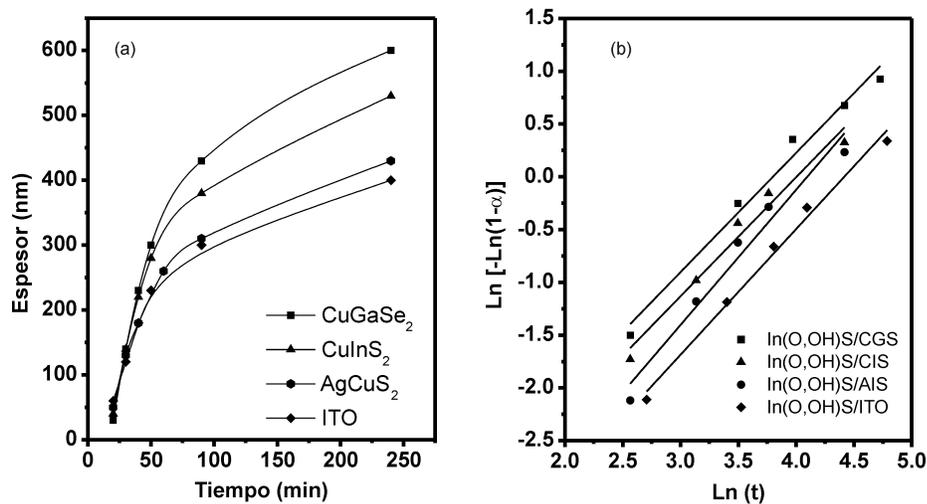


Figura 5.1.2: (a) Efecto del tiempo y el tipo de sustrato sobre el espesor. (b) grafica de $\text{Ln}[-\text{Ln}(1 - \alpha)]$ vs $\text{Ln}(t)$.

En la figura (5.1.2a) se comparan los espesores de las películas delgadas de In(O,OH)S sintetizadas por el método CBD en función del tiempo y el tipo de sustrato; empleando las condiciones de síntesis estipuladas en la tabla 5.3. La figura (5.1.2a) muestra el perfil de crecimiento típico en la síntesis de las películas de In(O;OH)S; este perfil sigmoidal es similar al mostrado por las películas de Zn(O;OH)S. La figura (5.1.2a) muestra que la velocidad de crecimiento de la capa buffer también es afectada por el tipo de sustrato utilizado.

Utilizando el la ecuación de Avrami (ecuacion 5.1.2) y siguiendo el procedimiento descrito en el aparte anterior se determinaron los valores de las constantes de velocidad (k) y exponente (n) para

cada sustrato. En la Figura (5.1.2b) se grafica $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ vs $\ln(t)$, y en la tabla 5.4 se muestran los valores de n y k para los sustratos utilizados. Los valores de k indican que los sustratos de CGS y CIS deben presentar mayor número de sitios disponibles para el proceso de nucleación de la capa buffer que los sustratos de AIS y VSL.

Cuadro 5.3: Lista de parámetros utilizados en la síntesis de películas delgadas de In(O,OH)S sobre ITO, CIS, CGS, AIS.

PARÁMETROS DE SÍNTESIS	Valor utilizado
Tioacetamida (mM)	350
Cloruro de Indio (mM)	25
Citrato de Sodio (mM)	30
pH	2.2
Tiempo (min)	30
Temperatura (°C)	70

Cuadro 5.4: Parámetros obtenidos del modelo de Avrami para la síntesis de películas buffer de In(O,OH)S por CBD

Sistema	n	$k * 10^{-3}$
In(O,OH)S/CuGaSe ₂	1.04	14
In(O,OH)S/CuInS ₂	1.12	11
In(O,OH)S/AgInS ₂	1.10	10
In(O,OH)S/ITO	1.23	7.8

5.1.2. Efecto de los precursores

5.1.2.1. Películas delgadas de Zn(O;OH)S

En la zona de crecimiento lineal (figura 5.1.1a), el espesor de la película puede ser controlado fácilmente por medio del tiempo de síntesis utilizado en el proceso de CBD. En esta región podemos definir una velocidad inicial de crecimiento (v_o) expresada en (nm/min) como la pendiente de la curva espesor de película Vs tiempo. Utilizando un tiempo de síntesis ubicado en las primeras etapas de crecimiento (primeros 10-15 minutos) podremos evaluar el efecto de cada uno de los reactivos sobre la velocidad de crecimiento.

En la figura 5.1.3 se muestra el efecto que tiene la concentración de ZnAc sobre la v_o , los ensayos fueron realizados cambiando la concentración del ZnAc entre (15mM - 120mM) y TU 450mM, manteniendo constantes los otros parámetros de síntesis según lo indica la tabla 5.1; (se utilizan estas condiciones de síntesis para garantizar condiciones de velocidad inicial). Adicionalmente la figura 5.1.3 también muestra el efecto que tienen la concentración de TU sobre la v_o , los ensayos fueron realizados cambiando la concentración de TU entre (75mM - 450mM) y ZnAc (120mM) manteniendo constantes los otros parámetros de síntesis según lo indica la tabla 5.1. Como se esperaría del equilibrio de formación de la capa buffer (ec. 2.2.9), conforme la concentración de ZnAc y TU aumentan el valor de v_o también se incrementa; un incremento en alguno de los precursores ocasiona que el equilibrio de precipitación se desplace hacia la generación de ZnS_(s); esto ocasiona que la velocidad de crecimiento de las películas aumente. Adicionalmente los dos precursores muestran un comportamiento similar donde la v_o depende significativamente de la concentración de cada precursor cuando se utilizan concentraciones bajas; sin embargo conforme la concentración de precursores se hace mayor (> 30mM para ZnAc; >350mM para TU) el comportamiento cambia y v_o tiende a ser independiente de la concentración de los precursores. Este comportamiento puede ser explicado teniendo en cuenta que en el proceso de CBD la precipitación heterogénea puede estar limitada por el número de sitios activos presentes en el sustrato; para concentraciones superiores a las especificadas todos los sitios activos presentes en la superficie del sustrato pueden estar ocupados, haciendo que la v_o de las películas se

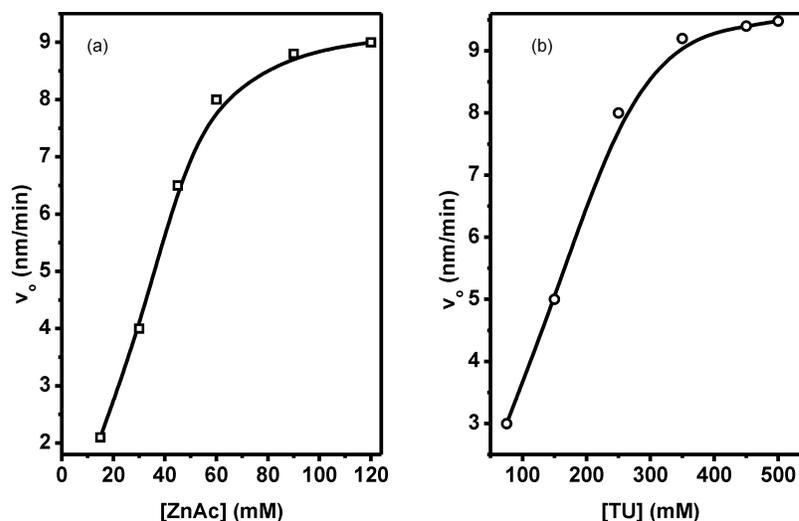


Figura 5.1.3: Variación de v_o en función de la concentración de: (a) ZnAc y (b) TU.

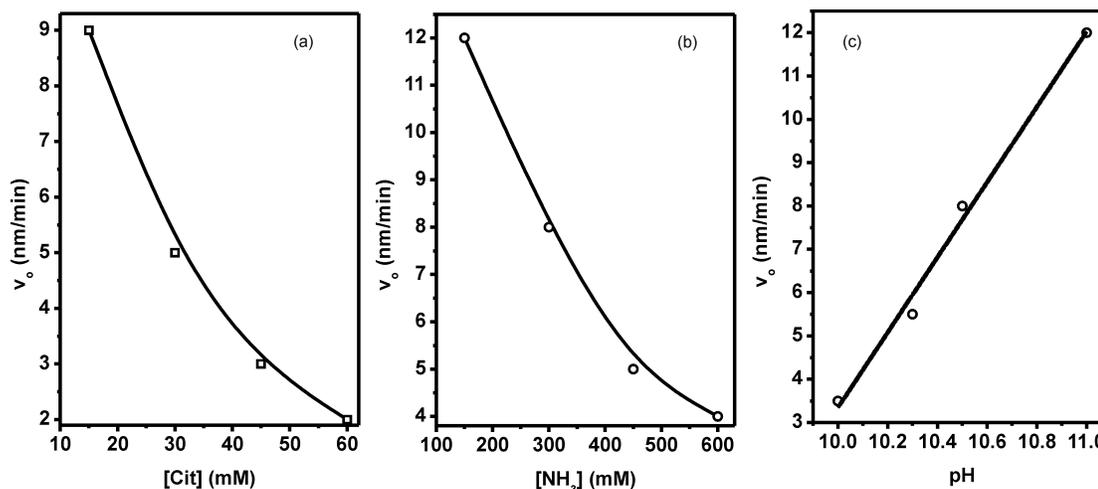


Figura 5.1.4: Variación de v_o en función de la concentración de: (a) Cit, (b) NH_3 y (c) pH.

haga independiente de la concentración de TU y ZnAc; adicionalmente el hecho que ambos precursores muestran aproximadamente la misma velocidad de crecimiento es un indicativo de que la superficie del sustrato puede limitar la velocidad de crecimiento.

También se observó que cuando la concentración de los precursores se incrementó la precipitación en solución ocurrió más rápido, e igualmente que para concentraciones ($> 30\text{mM}$ para InCl_3 ; $> 350\text{mM}$ para TA) las películas obtenidas no fueron uniformes ni adherentes; las películas eran opacas y fácilmente removidas del sustrato al ser sometidas a ultrasonido y/o fricción mecánica; esto es ocasionado porque el proceso de precipitación homogénea es favorecido y la formación de la película ocurre por aglomeración de partículas de Zn(O,OH)S formadas en solución debido al exceso de iones Zn^{2+} y S^{2-} en el medio de reacción; dichas partículas aglomeradas no presentan adherencia adecuada sobre el sustrato. Lo anterior nos indicó que concentraciones de ZnAc superiores a 30mM y concentraciones de TU superiores a 350mM no debían ser utilizadas en la síntesis de las películas.

De igual manera, se estudió la influencia del citrato de sodio (Cit) y el amoníaco (NH_3) sobre la v_o . En principio la presencia de acomplejantes en el medio de reacción es importante porque mantienen los iones Zn^{2+} en solución y evitan la precipitación descontrolada del ZnS en fase homogénea; esto favorece la formación de la película, además se ha reportado que la presencia de acomplejantes es necesaria

para obtener recubrimientos uniformes y adherentes. La adición de un buffer se hace necesaria para ajustar el pH de la solución y para garantizar una velocidad constante en el proceso de hidrólisis de la TU. En la figura 5.1.4 se muestra el efecto que tiene la concentración de Cit sobre la v_o , los ensayos fueron realizados con TU=450mM, ZnAc=120mM y cambiando la concentración de Cit entre (15mM - 60mM). Adicionalmente en la figura 5.1.4 se muestra el efecto que tiene la concentración de NH_3 sobre la v_o , los ensayos fueron realizados cambiando la concentración de NH_3 entre (150mM - 1.0M), TU 450mM, 120mM. La figura 5.1.4 muestra una dependencia inversa de v_o con respecto a Cit y NH_3 ; esto concuerda con lo esperado según las ecuaciones 2.2.11 y 2.2.12; la concentración de Cit y NH_3 determina de manera indirecta la concentración del Zn^{2+} libre en solución; conforme la concentración del Cit o NH_3 se incrementa en el medio de reacción, el equilibrio se desplaza hacia la formación de cada complejo disminuyendo significativamente la cantidad de ión Zn^{2+} libre para reaccionar con los iones de S^{2-} ; esto ocasiona que la velocidad de crecimiento de la capa buffer disminuya. Cuando se utilizaron concentraciones de Cit superiores a 40mM el tiempo de síntesis se incrementó (2-3 horas), indicando que el ión Zn^{2+} es acomplejado completamente por el Cit; por el contrario cuando la concentración de Cit era inferior a 30mM, de nuevo se favoreció la precipitación homogénea y los recubrimientos no fueron uniformes ni adherentes.

Debido a que la concentración de NH_3 cambia el valor de pH en la solución se hizo necesario determinar el efecto del pH sobre la v_o , para determinar el efecto real del NH_3 sobre v_o . En la figura (5.1.4c) también muestra el efecto que tiene el pH sobre la v_o , los ensayos fueron realizados cambiando el pH, con TU = 450mM, ZnAC = 120mM y $\text{NH}_3 = 600\text{mM}$ manteniendo constantes los otros parámetros de síntesis según lo indica la tabla 5.1. La figura (5.1.4c) muestra un incremento significativo de v_o con el aumento del pH, esto ocurre porque el proceso de hidrólisis de la TU es favorecido con el aumento del pH; cambios en la concentración de iones OH^- determinan la concentración del S^{2-} libre en solución (ecuación 2.2.8); a medida que aumenta la cantidad de iones OH^- en solución; el proceso de hidrólisis de TU se desplaza hacia la formación de $\text{HS}_{(ac)}^-$ y la concentración de iones S^{2-} aumenta en el medio de reacción incrementando el valor de v_o .

5.1.2.2. Películas delgadas de In(O;OH)S

En la figura (5.1.5a,b) se muestra el efecto que tienen la concentración de InCl_3 , TA, sobre la v_o , los ensayos fueron realizados cambiando la concentración del InCl_3 entre (15mM - 120mM) y TA 450mM, manteniendo constantes los otros parámetros de síntesis según lo indica la tabla 5.3.

Los resultados prueban que el proceso de crecimiento de las películas de In(O,OH)S es afectado por las concentraciones específicas de los precursores; conforme la concentración de InCl_3 y TA aumentan, el espesor de las películas también lo hace. Como se esperaría del equilibrio de formación del In(O,OH)S (ec. 2.2.28) un incremento en alguno de los precursores ocasionará que el equilibrio se desplace hacia la generación de In(O,OH)S; esto incrementará la velocidad de crecimiento de las películas de In(O,OH)S. Por otro lado, aunque los dos precursores muestran un comportamiento similar en el que la v_o de las películas de In(O,OH)S depende significativamente de la concentración de cada precursor (para concentraciones bajas), esta dependencia desaparece conforme la concentración InCl_3 y TA se hace mayor ($> 30\text{mM}$ para InCl_3 ; $>350\text{mM}$ para TA); en este punto la v_o tiende a ser independiente de la concentración de los precursores. Este comportamiento puede ser explicado de la misma forma que fue explicado para las películas de Zn(O;OH)S. En el proceso de CBD, la precipitación heterogénea esta limitada por el número de centros de nucleación presentes en el sustrato; para concentraciones superiores a las especificadas todos los sitios activos presentes en la superficie han sido ocupados y la v_o de las películas se hace independiente de la concentración de InCl_3 y TA. Adicionalmente, el proceso de precipitación homogénea fue favorecido cuando se utilizaron concentraciones superiores a 30mM para InCl_3 y superiores a 350mM para TA; las películas obtenidas no fueron uniformes ni adherentes; las películas eran removidas fácilmente del sustrato al ser sometidas a ultrasonido y/o fricción mecánica. Lo anterior nos indicó que concentraciones de InCl_3 superiores a 30mM y concentraciones de TA superiores a 350mM no debían ser utilizadas en la síntesis de las películas de In(O,OH)S.

En la figura (5.1.5c), del mismo modo se muestra el efecto que tiene la concentración de Cit sobre la v_o ; los ensayos fueron realizados cambiando la concentración de Cit entre (15mM - 60mM), TA

450mM, y InCl_3 120mM manteniendo constantes los otros parámetros de síntesis según lo indica la tabla 5.3. Se observa una disminución logarítmica de v_o conforme la concentración de Cit aumenta. Según la (ec. 2.2.22) la concentración de Cit determina de manera indirecta la concentración del In^{3+} libre en solución; conforme la concentración del acomplejante se incrementa en el medio de reacción el equilibrio de formación de complejos se desplaza hacia la formación del complejo disminuyendo significativamente la cantidad de ión In^{3+} libre disponible para reaccionar con los iones de S^{2-} en solución; esto disminuye la velocidad de crecimiento de las películas de $\text{In}(\text{O},\text{OH})\text{S}$.

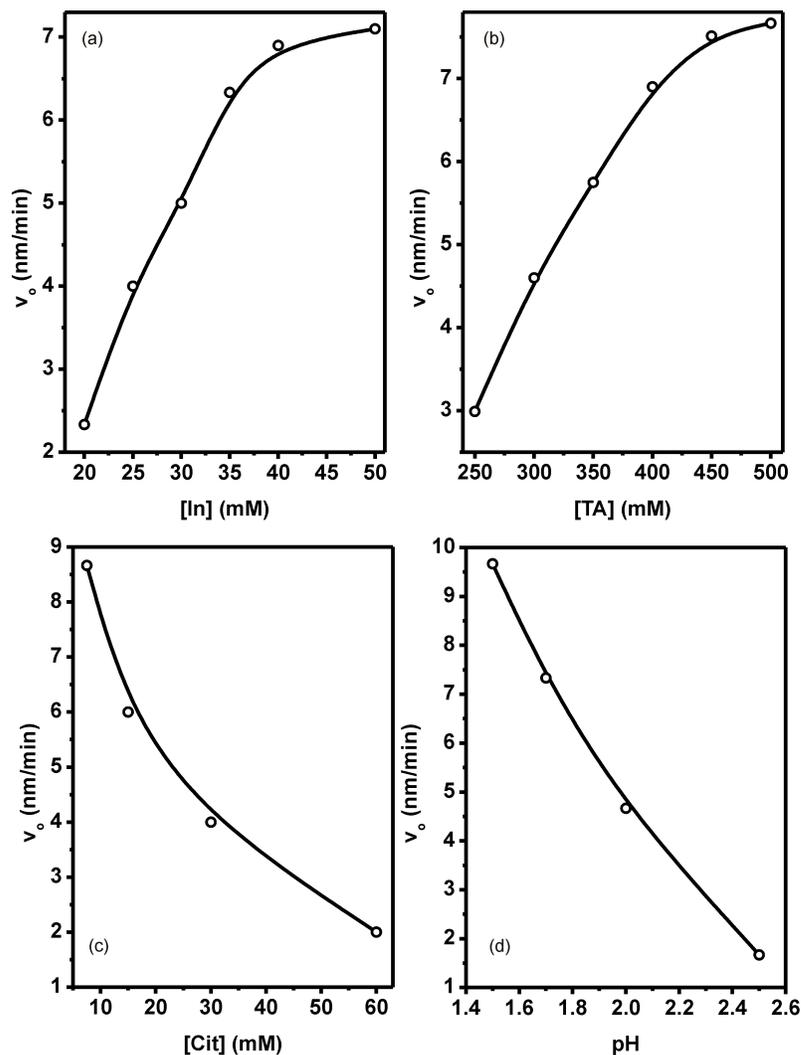


Figura 5.1.5: Variación de v_o en función de la concentración de: (a) InCl_3 ; (b) TA, (c) Cit y (d) pH

Adicionalmente la figura (5.1.5d) también muestra que a medida que el pH del sistema de reacción disminuye el espesor de las películas de $\text{In}(\text{O},\text{OH})\text{S}$ se incrementa de manera logarítmica. Este incremento en la velocidad de crecimiento de las películas puede ser ocasionado por un aumento en la cantidad de H_2S , ya que dentro sistema de reacción es posible que ocurra la generación de ácido tioacético según [43, 48]:



El incremento en la concentración H_2S aumenta la cantidad de iones S^{2-} (ec. 2.2.16-2.2.18) presentes en solución y esto tendrá como consecuencia final que el equilibrio de precipitación del $In(O,OH)S$ (ec. 2.2.28) se desplace hacia la formación de sólido, permitiendo que se aumente la velocidad de crecimiento de las películas.

5.1.3. Determinación del orden de reacción

5.1.3.1. Películas delgadas de $Zn(O;OH)S$

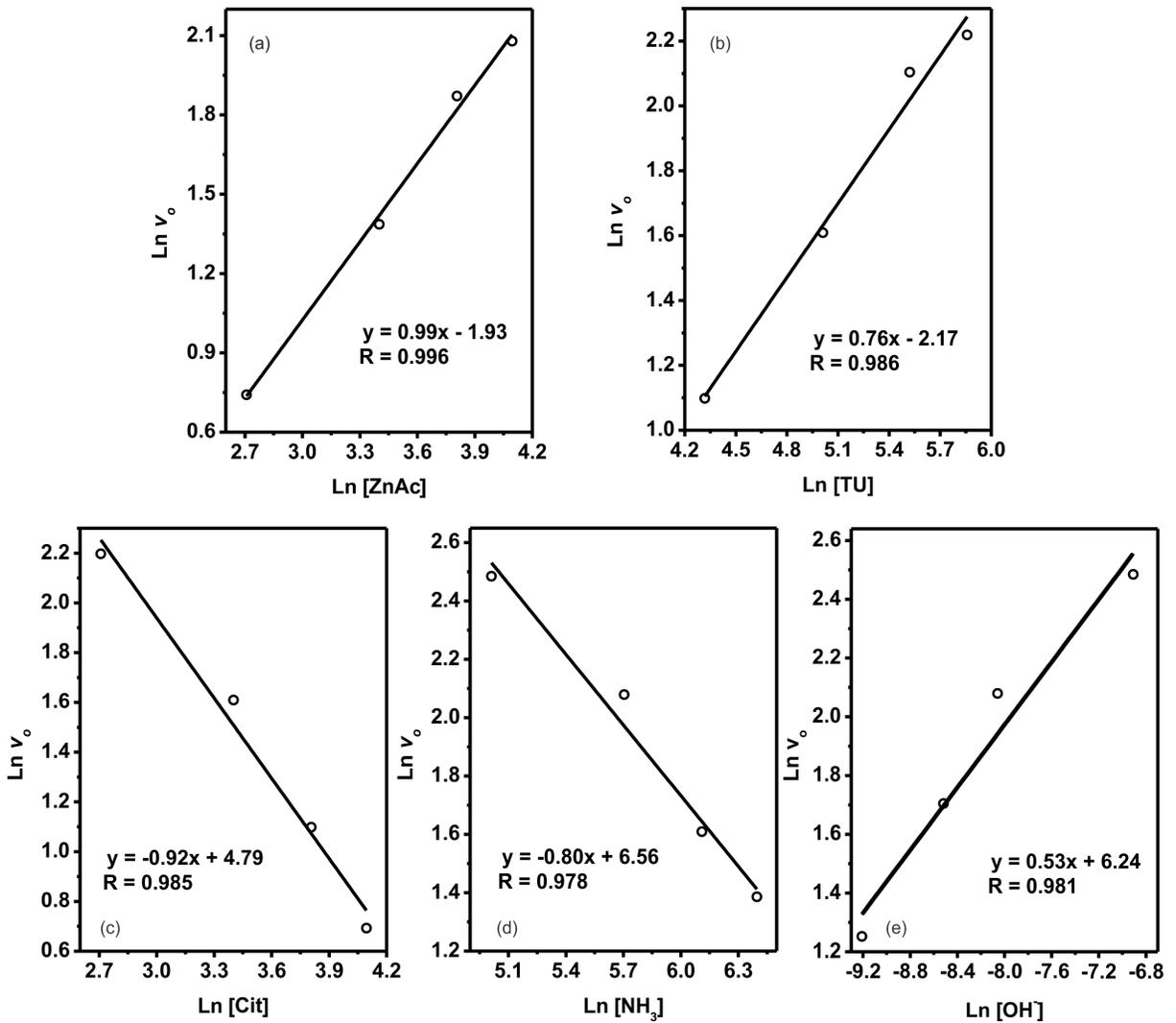


Figura 5.1.6: Orden de reacción para: (a) ZnAc; (b) TU, (c) Cit, (d) NH_3 y (e) $[OH^-]$.

Utilizando las condiciones experimentales utilizadas en la tabla 5.1; se plantea la siguiente ecuación de reacción aproximada:

$$v_o = k[ZnAc]^\alpha [TU]^\beta [OH^-]^\gamma [Cit]^\rho [NH_3]^\epsilon \quad (5.1.5)$$

Utilizando el método de velocidades iniciales para los datos mostrados en la figura 5.1.1 y tomando los parámetros restantes ($[TU]^\beta [OH^-]^\gamma [Cit]^\rho [NH_3]^\epsilon$) como constantes, definimos [70]:

$$v_o = k' [ZnAc]^\alpha \quad (5.1.6)$$

Donde:

$$k' = k[TU]^\beta [OH^-]^\gamma [Cit]^\rho [NH_3]^\varepsilon \quad (5.1.7)$$

Ahora podemos determinar el orden de reacción a partir de la grafica de ($Ln v_o$) en función de ($Ln[ZnAc]$):

$$Ln v_o = Ln k' + \alpha Ln[ZnAc] \quad (5.1.8)$$

Donde la pendiente de esta curva corresponde al orden de reacción para el ZnAc. El procedimiento descrito anteriormente se repite para los datos mostrados en las figuras 5.1.3 y 5.1.4; de esta manera se obtienen los órdenes de reacción para cada uno de los precursores estudiados. En la figura 5.1.6 se muestran las curvas obtenidas para los ordenes de reacción de cada reactivo.

Para determinar el orden del NH_3 se debe tener en cuenta el equilibrio:



Resolviendo la ecuación de equilibrio y despejando $[OH^-]$ obtenemos:

$$[OH^-] = \sqrt{10^{-4,8} * [NH_3]} \quad (5.1.10)$$

Evaluando la variación v_o con respecto a $[NH_3]$ obtenemos:

$$v_o = k' * [NH_3]^a \quad (5.1.11)$$

Donde a es un orden de reacción aparente, la ecuación 5.1.11 puede ser escrita como:

$$v_o = k' [NH_3]^\varepsilon [OH^-]^{\frac{1}{2}} \quad (5.1.12)$$

Sustituyendo la ecuación 5.1.10 en la ecuación 5.1.12 y resolviendo se encuentra que el orden de reacción ε con respecto a $[NH_3]$ es $-1, 1$.

A partir de los datos mostrados en la gráfica 5.1.6 se determinaron los órdenes de reacción con respecto a la concentración de cada reactivo. Obteniendo la siguiente ecuación de velocidad inicial:

$$v_{oZn} = k \frac{[ZnAc]^{0,9} [TU]^{0,8} [OH]^{-\frac{1}{2}}}{[Cit]^{0,9} [NH_3]^{1,1}} \quad (5.1.13)$$

La ecuación 5.1.13 explica el perfil de v_o en función de cada reactivo, esta ecuación es similar a la obtenida para otros compuestos como CdS y ZnSe [72, 73], sin embargo estas ecuaciones no pueden ser comparadas directamente ya que la formación de los recubrimientos de CdS y ZnSe se da por procesos vía ión-ión, mientras que el proceso de crecimiento del ZnS puede ocurrir por vía cluster-cluster, esto se corrobora con el valor de energía de activación obtenida para el proceso; explicado en la siguiente sección.

5.1.3.2. Películas delgadas de In(O;OH)S

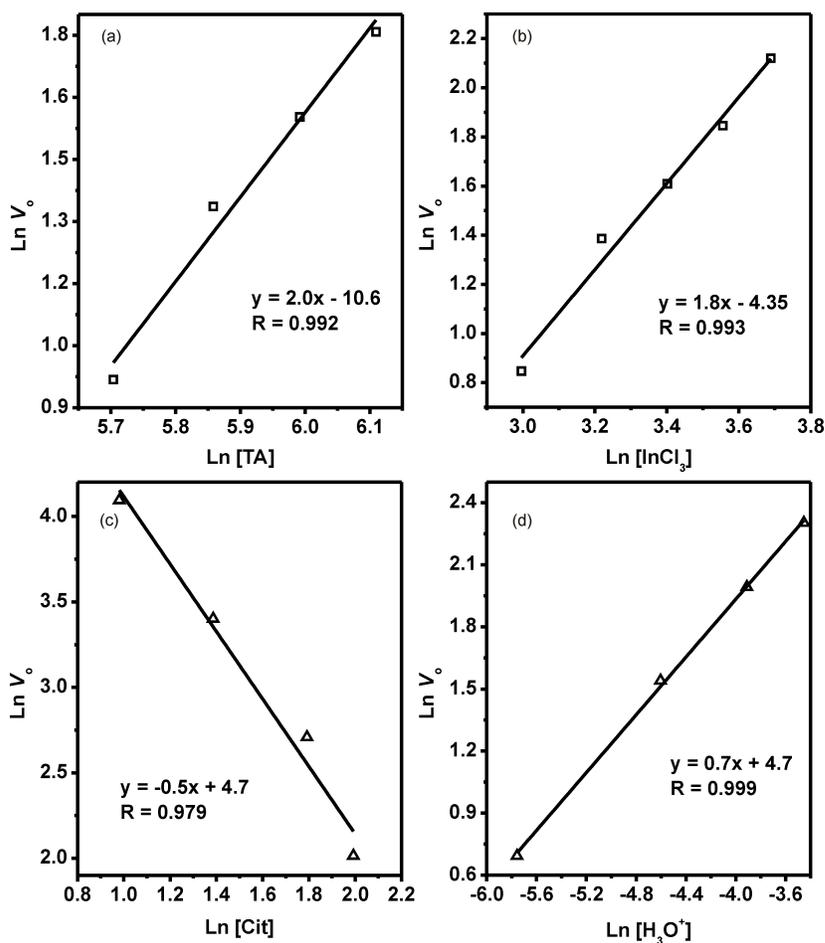


Figura 5.1.7: Orden de reacción para: (a) $InCl_3$; (b) TA, (c) Cit, (d) $[H_3O^+]$.

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección anterior (5.1.3.1.) se determinó el orden de reacción para cada reactivo en la síntesis de las películas de In(O;OH)S utilizando el método CBD. En la figura 5.1.7 se muestran las curvas obtenidas para los órdenes de reacción de cada reactivo.

A partir de los datos mostrados en la figura 5.1.7 se determinaron los órdenes de reacción con respecto a la concentración de $InCl_3$, TA, Cit, y el pH; obteniendo la siguiente ecuación de velocidad:

$$v_{oIn} = k \frac{[InCl_3]^2 [TA]^{1.8} [H_3O]^{1/2}}{[Cit]^{0.5}} \quad (5.1.14)$$

La ecuación 5.1.14 explica el perfil de v_o en función de cada reactivo, esta ecuación 5.1.14 es similar a la ecuación obtenida para otros compuestos como CdS y ZnSe; sin embargo estas ecuaciones no pueden ser comparadas directamente ya que la formación de los recubrimientos de CdS y ZnSe se da por procesos vía ión-ión.

5.1.4. Efecto de la temperatura

5.1.4.1. Películas delgadas de Zn(O;OH)S

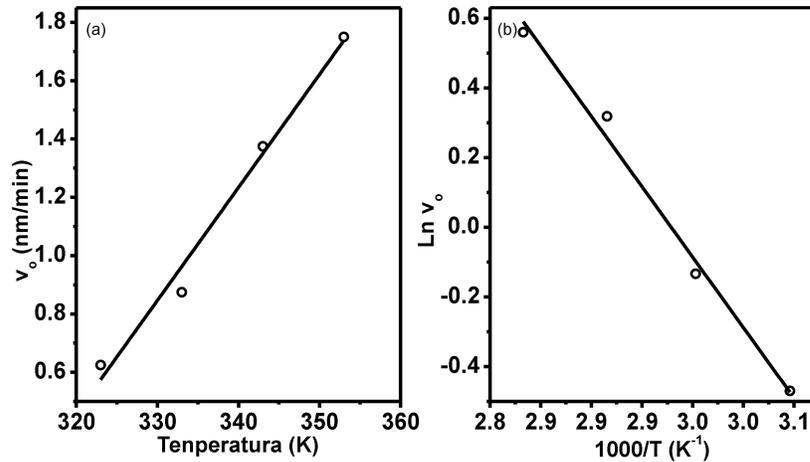


Figura 5.1.8: (a) Efecto de la temperatura sobre la velocidad de crecimiento de películas de Zn(O,OH)S. (b) Logaritmo natural de la velocidad de crecimiento Vs $1000/T$.

La energía de activación para el proceso de crecimiento de las películas puede ser determinada evaluando el efecto de la temperatura sobre la velocidad de crecimiento de las películas de Zn(O,OH)S bajo condiciones óptimas de concentración de precursores. Para tal efecto se realizó la síntesis de las películas de Zn(O;OH)S utilizando diferentes temperaturas de reacción y manteniendo constantes los demás parámetros de síntesis según lo indica la tabla 5.1.

La figura (5.1.8a) muestra que la velocidad de crecimiento de las películas de Zn(O,OH)S es afectada significativamente por la temperatura; conforme la temperatura de síntesis se incrementa, la velocidad de crecimiento también lo hace. Los cambios de temperatura afectan los factores termodinámicos y cinéticos del proceso de formación y crecimiento de la capa buffer; por un lado el valor del producto de solubilidad (K_{ps}) aumenta y el valor de las constantes de formación de complejos (β) disminuye [73]. Por otro lado se favorecen los procesos difusivos y de crecimiento de las partículas formadas, adicionalmente el incremento en la temperatura de síntesis permitirá que la barrera energética requerida para el proceso sea sobrepasada con mayor rapidez.

La energía de activación del proceso de crecimiento de películas delgadas de Zn(O,OH)S se puede determinar utilizando la ecuación de Arrhenius:

$$v_o(T) = A \exp^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5.1.15)$$

Donde A es el factor pre-exponencial o factor de frecuencia; E_a corresponde a la energía de activación del proceso; R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. Linealizando la ecuación 5.1.15 se obtiene:

$$\ln(v) = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5.1.16)$$

Graficando $\ln(v)$ vs T^{-1} ; el valor de la E_a puede ser calculado a partir de la pendiente obtenida.

En la figura (5.1.8b) se muestra la curva de $\ln(v)$ vs $1000/T$ para los datos obtenidos. Con base en la ecuación obtenida, se determinó experimentalmente que la energía de activación del proceso de precipitación de Zn(O;OH)S es de $33,60 KJ/mol$. Este valor de energía de activación concuerda con el valor reportado por otros autores ($33,0 KJ/mol$) [74]. Como se mencionan antes este valor de energía de activación es mucho menor que el reportado para el CdS ($85 KJ/mol$) y el ZnSe ($60 KJ/mol$) [72, 73], donde el crecimiento de las películas está determinado por procesos de crecimiento vía ión-ión. El valor de energía de activación obtenido para el proceso de crecimiento de las películas de Zn(O;OH)S

indica que el paso determinante en el proceso de crecimiento de las películas puede ser un proceso vía cluster-cluster. Aunque no es posible establecer el mecanismo de formación de las películas de Zn(O;OH)S , el valor de E_g indica que el proceso es diferente al presentado por el CdS y seguramente está gobernado por procesos de crecimiento vía cluster-cluster.

5.1.4.2. Películas delgadas de In(O;OH)S

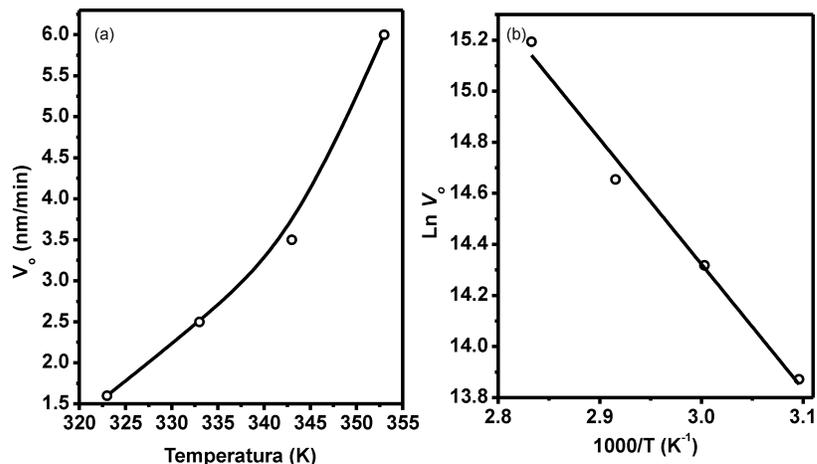


Figura 5.1.9: (a) Efecto de la temperatura sobre la velocidad de crecimiento de películas de In(O,OH)S . (b) Logaritmo natural de la velocidad de crecimiento V_s $1000/T$.

Se realizó la síntesis de las películas de In(O;OH)S utilizando diferentes temperaturas de reacción y manteniendo constantes los demás parámetros de síntesis según lo indica la tabla 5.3. La figura (5.1.9a) muestra que la velocidad de crecimiento es afectada por la temperatura de manera similar que las películas delgadas de Zn(O;OH)S ; esta figura también muestra que el logaritmo natural de la velocidad de crecimiento varía linealmente con el inverso de la temperatura (ver Fig. 5.1.9b); indicando que esta obedece a la ecuación de Arrhenius (ec. 5.1.15). Como se explicó anteriormente, cambios en la temperatura afectan los valores de las constantes de los diferentes equilibrios y la cinética de los procesos de nucleación y crecimiento de las películas.

La figura (5.1.9b) fue obtenida al graficar la ecuación 5.1.16 con los datos mostrados en la figura (5.1.9a); con base en la ecuación obtenida se determinó de forma experimental que la energía de activación del proceso de precipitación de In(O,OH)S es de $40,48 \text{ KJ/mol}$. Este valor de energía de activación es menor que el reportado para el CdS y el ZnSe , donde el crecimiento de las películas está gobernado por procesos de crecimiento vía ión-ión. El valor de energía de activación obtenido para el proceso de crecimiento de las películas de In(O,OH)S indica que posiblemente el paso determinante en el proceso de crecimiento de las películas puede llevarse principalmente vía cluster-cluster, como en el caso del Zn(O;OH)S cuya energía de activación es de 33 KJ/mol .

5.2. Propiedades de las películas delgadas de In(O;OH)S y Zn(O;OH)S

5.2.1. Propiedades Ópticas

5.2.1.1. Películas delgadas de Zn(O;OH)S

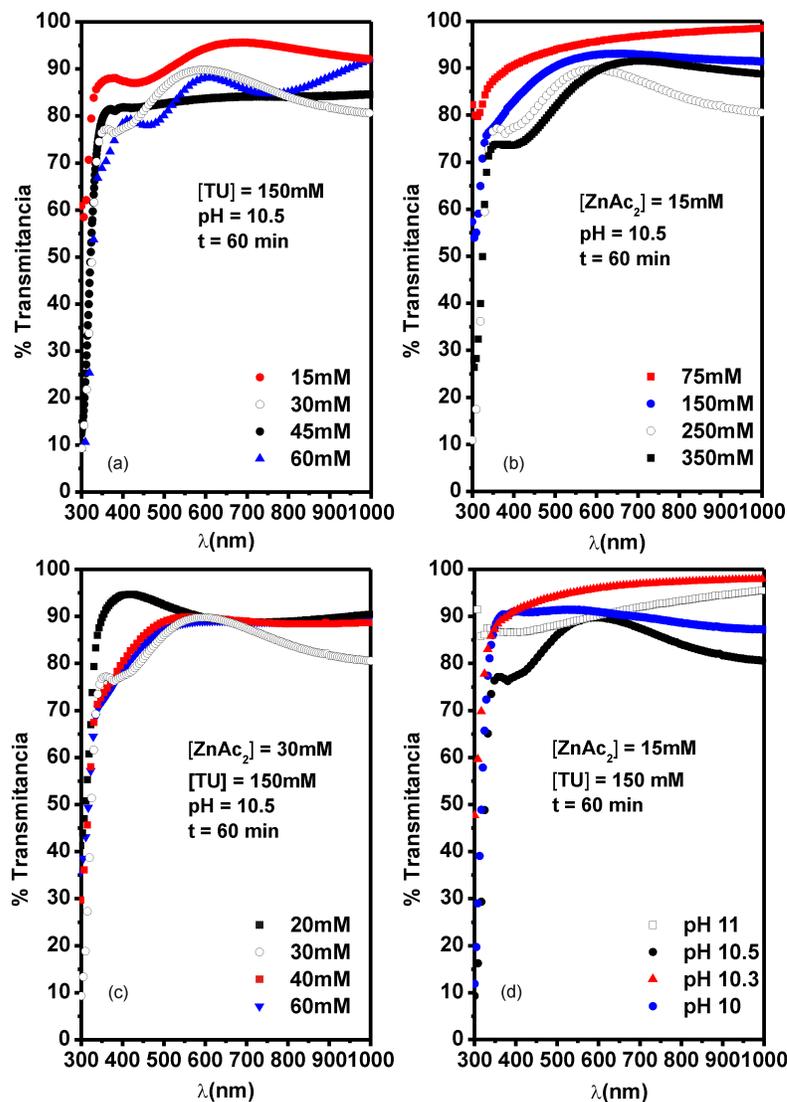


Figura 5.2.1: Cambio en el espectro de transmitancia de películas de Zn(O;OH)S con la variación de la concentración de: (a) [ZnAc], (b) [TU], (c) Cit y (d) pH.

El efecto de los parámetros de síntesis sobre las propiedades ópticas de las películas delgadas de Zn(O;OH)S se estudió a través de medidas de transmitancia espectral realizadas a muestras depositadas sobre sustrato de VSL. En la figura 5.2.1 se muestran las curvas de transmitancia de las películas de Zn(O;OH)S depositadas sobre VSL variando la concentración de ZnAc, TU, citrato, y pH durante el proceso CBD. Se puede observar que la transmitancia espectral es afectada significativamente por los parámetros estudiados; en general la mayoría de películas sintetizadas presentan transmitancias superiores al 80 % en la región visible del espectro electromagnético (zona de baja absorbancia $\lambda > 310\text{nm}$), este valor de elevada transmitancia indica que en la superficie de la capa buffer no se han adsorbido partículas coloidales generadas durante el proceso de síntesis, adicionalmente la gran pendiente que

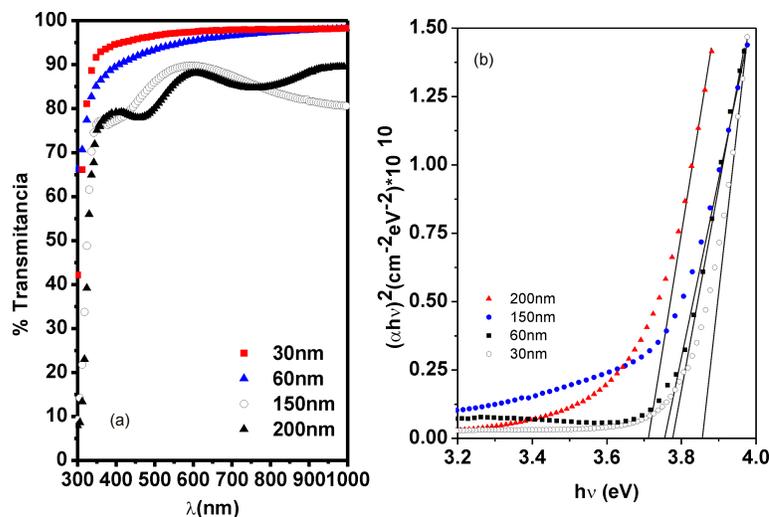


Figura 5.2.2: (a) Cambio en el espectro de transmitancia de películas delgadas de Zn(O;OH)S en función del espesor. (b) Gráfica de $(\alpha hv)^2$ vs $h\nu$.

muestra la curva de transmitancia en la región de alta absorción ($\lambda=300\text{nm}$ aproximadamente) indica que la capa buffer presenta baja densidad de defectos en la cercanía de las bandas de conducción [75].

Los resultados de la figura 5.2.1 muestran que el aumento de la concentración de ZnAc y TA, producen una disminución significativa de la transmitancia espectral de las películas, a medida que la concentración de estos dos precursores aumenta aparecen patrones de interferencia en los espectros de transmitancia; estos resultados están relacionados con un incremento en la velocidad de crecimiento de las películas de Zn(O,OH)S, ya que conforme la concentración de los precursores aumenta también se incrementa el espesor de las película. Adicionalmente el efecto de la concentración de citrato sobre la transmitancia de las películas de Zn(OH;O)S muestra dos patrones de interferencia para las concentraciones de 20-30mM de citrato; indicando que bajo estas concentraciones de Cit las películas obtenidas presentaron mayores espesores en comparación de las películas obtenidas con concentraciones entre 40-60mM; como se menciona en la sección (5.1.1.2) a medida que la concentración de citrato se incrementa en el medio de reacción, la cantidad de iones Zn^{2+} disponibles para reaccionar y generar la película es menor (ec. 2.2.11), ya que se favorece la formación del complejo; concentraciones superiores a 30mM favorecen la formación del complejo disminuyendo la velocidad de crecimiento de las películas.

Finalmente la transmitancia de las películas de Zn(O;OH)S no es afectada drásticamente con el cambio del pH; aunque el espesor cambia, la calidad óptica de las películas no es afectada de una manera negativa.

En la figura (5.2.2a) se muestra la variación típica de la transmitancia de las películas de Zn(O;OH)S depositadas sobre VSL, variando el tiempo de síntesis (espesor de las películas) y manteniendo constantes los demás parámetros de síntesis según tabla 5.1. Los resultados muestran que conforme el tiempo de síntesis se incrementa, aparecen patrones de interferencia en los espectros de transmitancia debido a un incremento en el espesor de las películas. Espesores inferiores a 30nm presentan transmitancias superiores al 90 % en la región visible; y espesores superiores a 200nm presentan transmitancias entre 70 %-85 %. Utilizando el procedimiento descrito en la sección 4.1 (ec. 4.1.1 y 4.1.2) y con base en los espectros de transmitancia mostrados en la figura (5.2.2a), se determinó el valor de E_g para estos ensayos. En la grafica (5.2.2b) se muestra el cálculo E_g en función del espesor de las películas. Los resultados arrojan que los valores de E_g de todas de las películas obtenidas presentaron valores superiores al esperado para este compuesto (E_g 3.6 eV) [76]; la mayoría de los reportes sugieren que el confinamiento cuántico es la razón principal para que el E_g del material sea superior al esperado; sin embargo el E_g del material también puede ser afectado por cambios en la orientación preferencial de las películas [77], por cambios en la densidad de dislocaciones en los límites de grano [78] y diferencias

en la composición química del compuesto [79]. En nuestro caso los efectos por confinamiento cuántico podrían ser una de las razones para este resultado; el estudio de HR-TEM (figura 5.2.6) reveló que las películas de Zn(O;OH)S presentan tamaños de grano del orden de los 4 nm, indicando que los efectos de confinamiento cuántico pueden presentarse. Por otro lado la presencia de otros compuestos debido al fenómeno de co-precipitación, también pueden explicar el incremento en el valor del E_g . Es conocido que en el proceso de síntesis por CBD la precipitación de otros compuestos no puede ser eliminada completamente del medio de reacción; al respecto los estudios de XPS (sección 5.5.) demostraron que las películas de Zn(O;OH)S obtenidas en este trabajo están constituidas por átomos de zinc, azufre y un pequeño porcentaje de átomos de oxígeno, indicando que la capa sintetizada puede ser una mezcla de ZnS, Zn(OH)₂ y ZnO; la presencia de estos compuestos con E_g superior al presentado por el ZnS pueden aumentar el E_g de la capa buffer. Al respecto resultados similares han sido reportados para el ZnSe donde se presenta la co-precipitación de Zn(OH)₂ generando Zn(Se;OH) [79]. Finalmente este incremento en el E_g tiene un efecto benéfico en el desempeño final de la celda solar, ya que un mayor valor de E_g de la capa buffer permitirá el paso de radiación de mayor energía hacia la capa absorbente.

5.2.1.2. Películas delgadas de In(O;OH)S

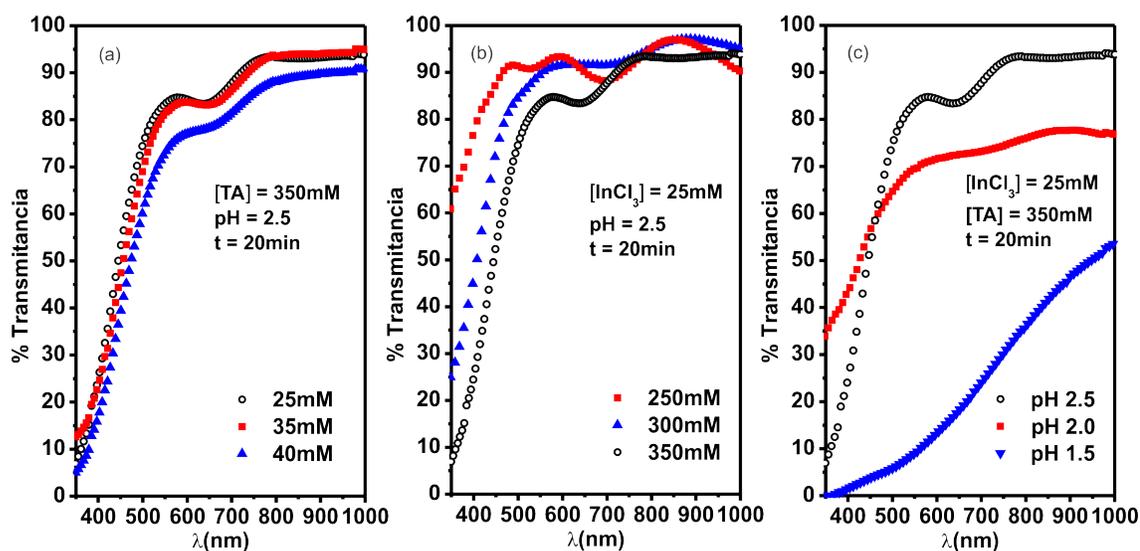


Figura 5.2.3: Cambio en el espectro de transmitancia de películas de In(O;OH)S con la variación de la concentración de: (a) $[\text{InCl}_3]$, (b) $[\text{TA}]$, y (c) pH.

El efecto de los parámetros de síntesis sobre las propiedades ópticas de las películas delgadas de In(O;OH)S se estudió a través de medidas de transmitancia espectral realizadas a muestras depositadas sobre sustrato de VITO. En la figura 5.2.3 se muestran las curvas de transmitancia de las películas de In(O;OH)S depositadas utilizando el método CBD variando la concentración de InCl_3 , TA y pH. Se puede observar que la transmitancia espectral es afectada significativamente por los diferentes parámetros estudiados. En general la mayoría de películas sintetizadas presentan transmitancias superiores al 80% en la región visible del espectro electromagnético (zona de baja absorción $\lambda > 500\text{nm}$), este valor de elevada transmitancia indica que en la superficie de la capa buffer no se han adsorbido partículas coloidales generadas durante el proceso de síntesis, adicionalmente la gran pendiente que muestra la curva de transmitancia en la región de alta absorción ($\lambda = 350\text{nm}$ aproximadamente) enseña que la capa buffer presenta baja densidad de defectos en la cercanía de las bandas de conducción.

Los resultados de la figura (5.2.3a,b) muestran que el aumento de la concentración de InCl_3 y TA producen una disminución significativa en la transmitancia espectral de las películas, esto es

ocasionado por el aumento del espesor de las películas de $\text{In}(\text{O},\text{OH})\text{S}$, ya que conforme la concentración de los precursores aumenta también se incrementa la velocidad de crecimiento y en última instancia el espesor de las películas de $\text{In}(\text{O},\text{OH})\text{S}$. Adicionalmente la pobre calidad óptica (baja transmitancia en la región visible) de las películas sintetizadas a pH inferiores a 2.5 se relaciona con un aumento excesivo en la velocidad de formación del semiconductor en solución debido a un incremento indirecto de la concentración de iones S^{2+} . El descenso en el pH ocasiona un aumento significativo en el proceso de precipitación homogénea; esto favorece la formación de agregados voluminosos en solución (clusters); algunos de estos se precipitan en el fondo del reactor y otros pueden ser adsorbidos sobre la superficie del sustrato evitando la formación de una película uniforme con transmitancia adecuada, esto tiene como consecuencia final un aumento relevante del espesor y la rugosidad de las películas, ocasionando que la transmitancia de las películas disminuya drásticamente como se muestra en la figura (5.2.3c).

En la figura (5.2.4a) se muestra curvas típicas de la transmitancia de las películas de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ depositadas sobre VITO, variando el tiempo de síntesis (espesor) y manteniendo constantes los demás parámetros de síntesis según tabla 5.3. Los resultados muestran que conforme el tiempo de síntesis se incrementa aparecen patrones de interferencia en los espectros de transmitancia debido a un incremento en el espesor de las películas. Adicionalmente, todas las películas presentan un máximo de transmitancia cercano al 90 % en la zona de baja absorción ($\lambda > 600\text{nm}$).

Utilizando el procedimiento descrito en la sección 4.1 (ec.4.1.1 y 4.1.2) y con base en los espectros de transmitancia mostrados en la figura (5.2.4a), se determinó el valor de E_g para estos ensayos. La figura (5.2.4b) muestra que los valores de E_g de las películas de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ presentan valores superiores al esperado para este compuesto (E_g 2.4 eV) [93]; como fue explicado en el aparte anterior, diferentes factores pueden ocasionar este resultado; en este caso en particular la presencia de oxígeno en las películas sintetizadas puede ser la razón principal; la precipitación de otras especies en forma paralela a la formación del In_2S_3 puede incrementar significativamente el valor del E_g de la capa buffer. La presencia de In_2O_3 en la película es comúnmente reportada cuando el proceso CBD es utilizado como método de síntesis [94]; dependiendo de la proporción de oxígeno en la capa buffer, el valor de E_g puede variar hasta valores de E_g cercanos 3.7eV correspondiente al In_2O_3 ; al respecto los estudios de XPS (sección 5.2.4.) demostraron que las películas de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ están constituidas por átomos de In, S y O, indicando que la capa sintetizada puede ser una mezcla de InS , $\text{In}(\text{OH})_3$ y In_2O_3 ; este incremento en el E_g tiene un efecto benéfico en el desempeño final de la celda solar.

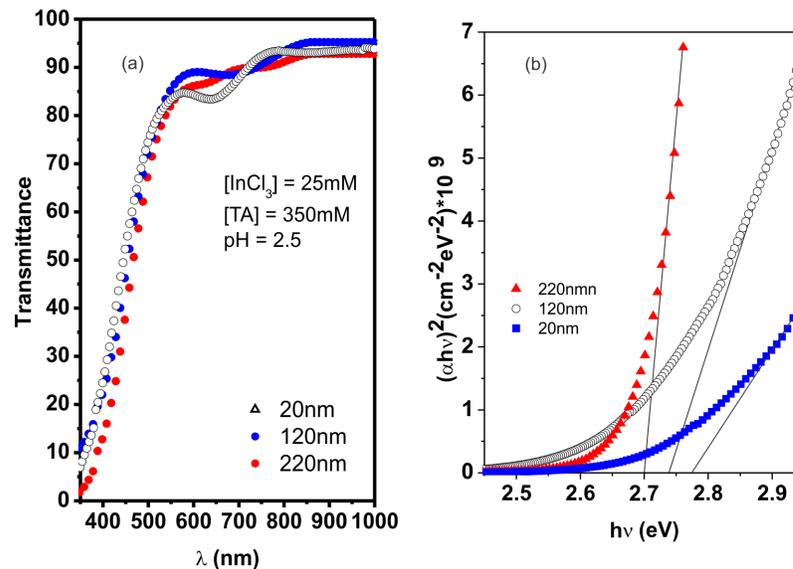


Figura 5.2.4: (a) Cambio en el espectro de transmitancia de películas delgadas de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ en función del espesor. (b) Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$.

5.2.2. Propiedades Estructurales

5.2.2.1. Películas delgadas de Zn(O;OH)S

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) de las películas de Zn(O;OH)S depositadas sobre VSL no presentaron señales de difracción en ninguno de los rangos de concentración, tiempo y pH estudiados; sin embargo cuando se utilizaron sustratos de CGS, CIS y AIS, las películas si presentaron patrones de difracción. En Figura 5.2.5 se muestran los patrones de XRD de películas de Zn(O;OH)S sintetizadas sobre sustratos de CGS, CIS y AIS; en la tabla 5.5 se muestran los valores de las constantes de red para estos sustratos y para la capa buffer. En la figura 5.2.5 se pueden observar los patrones de difracción de cada una de los planos cristalinos correspondientes a las estructuras tetragonales de las capas absorbentes. La figura 5.2.5 también muestra que para los dos tipos de sustratos utilizados, la cristalinidad de las películas obtenidas fue pequeña, esto sugiere que las películas de Zn(O,OH)S pueden estar constituida por granos de tamaño nanométrico. Los difractogramas muestran que las películas de Zn(O,OH)S depositas en 60 minutos no generan ninguna señal, sin embargo cuando el tiempo de síntesis se incrementa a 200 minutos se genera una señal en $2\theta = 28,8^\circ$; esta señal se puede asignar al plano cristalino (111) de la fase cúbica según la tarjeta (JCPDS 77-2100) y al plano cristalina (002) de la fase hexagonal según la tarjeta (75-1534 JCPDS); al respecto algunos autores han reportado una estructura cúbica para las películas de Zn(O,OH)S depositadas por el método de la CDB [80] y otros sugieren una estructura hexagonal [81, 82]; indiscutiblemente el tipo de estructura cristalina dependerá de las condiciones de síntesis utilizadas; sin embargo en nuestro caso no es posible diferenciar una única fase, en consecuencia se sugiere la presencia de una mezcla de fases cúbicas y hexagonal; esto último también concuerda con otros reportes [83]. Con el fin de verificar lo anterior se realizó un análisis de microscopía de transmisión de electrones de alta resolución (HR-TEM). En la figura 5.2.6 se muestra la imagen HR-TEM de una película de Zn(O;OH)S depositada sobre un sustrato CIS utilizando las condiciones de síntesis estipuladas en la tabla 5.1; dentro de la imagen se muestra el patrón de difracción de electrones focalizado (SAED) de la misma muestra. La figura 5.2.6 muestra que la película presenta limites de grano bien definidos, además se observa que la muestra es policristalina y presenta tamaños de grano del orden de 4nm, adicionalmente el patrón SAED muestra reflexiones correspondientes al plano (111) de la fase cúbica y al plano cristalino (002) de la fase hexagonal. Estos resultados corroboran las observaciones obtenidas de las bases de datos.

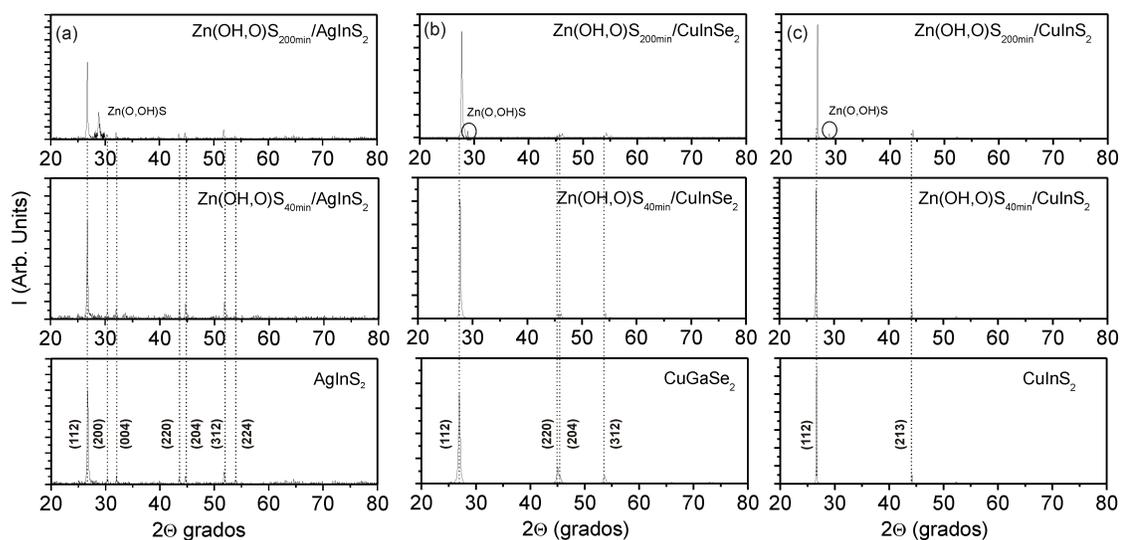


Figura 5.2.5: Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de Zn(O;OH)S depositadas sobre: (a) AIS (b) CGS y (c) CIS.

Cuadro 5.5: Estructura y constantes de red para los materiales utilizados como sustratos y las dos capas buffer obtenidas.

Material	Estructura	Constante de red a (Å)	Constante de red c (Å)
CuGaSe ₂	Tetragonal	5,612	11,03
CuInS ₂	Tetragonal	5,513	11,06
AgInS ₂	Tetragonal	5,894	11,19
Zn(O;OH)S	Cúbico	5.473	—
	Hexagonal	3,821	6,254
In(O;OH)S	Cúbico	5,352	—
	Tetragonal	7,163	32,33

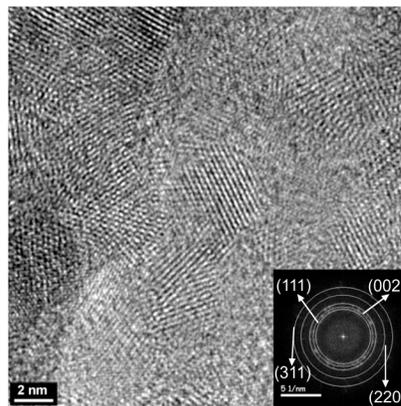


Figura 5.2.6: Imagen SAED de una película delgada de Zn(O;OH)S depositada por CBD.

5.2.2.2. Películas delgadas de In(O;OH)S

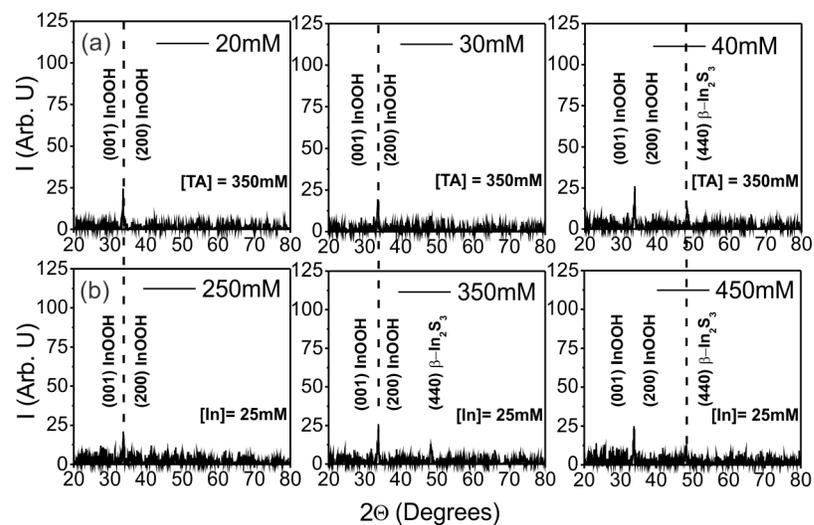


Figura 5.2.7: Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de In(O;OH)S variando concentración de: (a) InCl₃ y (b) TA.

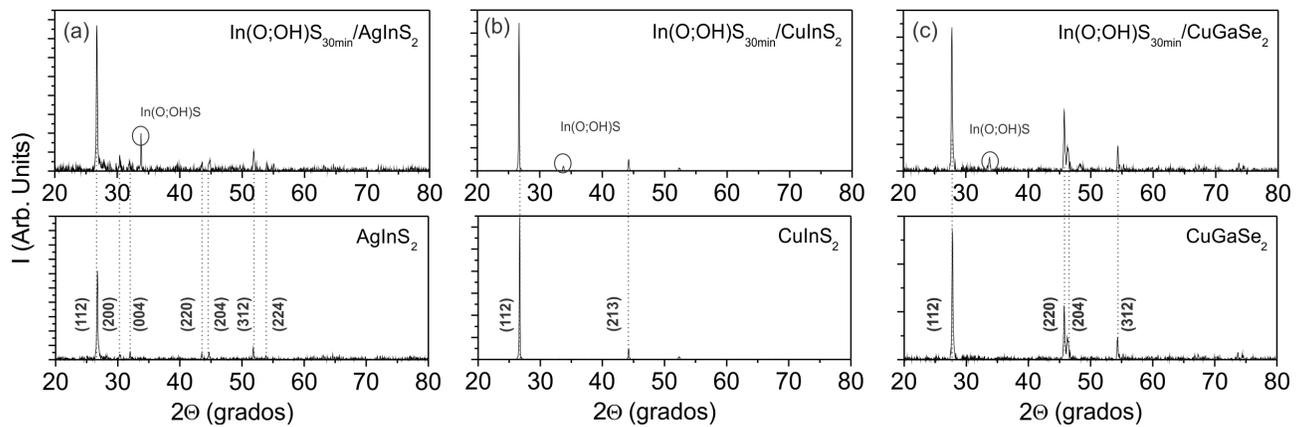


Figura 5.2.8: Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ depositadas sobre: (a) AIS, (b) CGS y (c) CIS.

La figura 5.2.7, muestra el efecto de la concentración de InCl_3 y TA sobre la estructura cristalina de películas delgadas de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ sintetizadas sobre sustratos de ITO, manteniendo constantes cada uno de los parámetros restantes según lo mostrado en la tabla 5.3; (Las señales correspondientes al sustrato no son mostradas).

Los difractogramas indican que las películas de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ presentan baja cristalinidad, sin embargo también evidencian que las películas de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ crecen de manera policristalina. La baja cristalinidad que presentan las películas de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ es debida en parte a los espesores (40-160nm) que estas presentan; adicionalmente este resultado es común en la síntesis de semiconductores utilizando el método CBD. La figura 5.2.7 muestra que conforme la concentración de síntesis del InCl_3 y TA aumentan, la cristalinidad de las películas de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ mejora, en particular para concentraciones de InCl_3 y TA bajas solo se evidencia una señal en $2\theta=33,75$ y a mayores concentraciones aparece de una segunda señal en $2\theta=48,26$; esto puede ser debido a un incremento en el espesor de las películas. Las señales ubicadas en $2\theta=33,75$ y en $2\theta=48,26$ coinciden con los planos cristalinos (109) y (2212) de la fase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ con estructura tetragonal según la tarjeta (JCPDS #25-0390); y con los planos cristalinos (011) y (211) del compuesto óxido-hidróxido de indio con estructura cúbica según la tarjeta (JCPDS #32-0456), estos resultados sugieren que las películas de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ obtenidas por CBD pueden estar compuestas por una mezcla de compuestos con dos estructuras cristalinas diferentes; estos resultados son corroborados por los altos valores de E_g (sección 5.2.1.2.) obtenidos para las diferentes capas y por el análisis de XPS (5.4.2.). Debido a las características del proceso de síntesis; es común encontrar este tipo de mezclas en las películas delgadas sintetizadas por CBD [95].

Por otro lado las películas sintetizadas a pH inferior a 2.5 crecieron de manera amorfa, únicamente las películas sintetizadas a pH 2.5 presentaron carácter policristalino. Este hecho está relacionado con el incremento en la velocidad de crecimiento de las películas conforme el pH disminuye; un aumento exagerado en la velocidad de crecimiento de las películas implica menor tiempo para que se desarrolle una orientación de crecimiento preferencial, esto ocasiona que su crecimiento ocurra de manera aleatoria evitando que se presente un crecimiento cristalino en algún plano de orientación preferencial.

Las películas delgadas de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ depositadas sobre otras superficies también presentaron baja cristalinidad. En la figura 5.2.8 se muestran los patrones de XRD de películas delgadas de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ sobre tres capas absorbentes, utilizando las condiciones de síntesis mostradas en la tabla 5.3. Se puede observar que las películas sintetizadas sobre las capas absorbentes de CGS presentan las dos señales características asociadas a dos compuestos diferentes; el $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ con estructura tetragonal y del compuesto óxido-hidróxido de indio con estructura cúbica; estos resultados sugieren que las películas de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ obtenidas por CBD están compuestas por una mezcla de fases cúbica y tetragonal.

5.2.3. Propiedades Mofológicas

5.2.3.1. Películas delgadas de Zn(O;OH)S

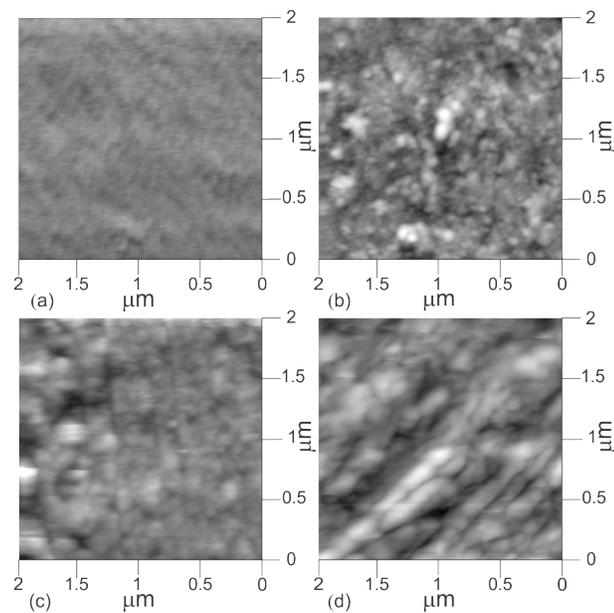


Figura 5.2.9: (a) Imágenes de AFM de sustrato VSL. Imágenes de AFM de películas delgadas de Zn(O;OH)S depositadas sobre VSL utilizando como tiempo de síntesis: (b) 40 min, (c) 60 min y (d) 90min..

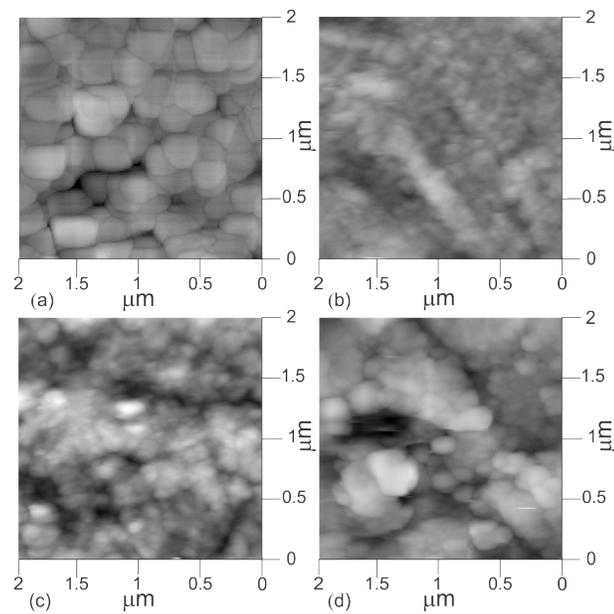


Figura 5.2.10: (a) Imágenes de AFM de sustrato CIS. Imágenes de AFM de películas delgadas de Zn(O;OH)S depositadas sobre CIS utilizando como tiempo de síntesis: (b) 40 min, (c) 60 min y (d) 90min.

En la figura 5.2.9 se muestran las imágenes de AFM correspondientes a películas de Zn(O;OH)S sintetizadas sobre VSL variando del tiempo de síntesis y manteniendo constantes los otros paráme-

tros según las condiciones establecidas en tabla 5.1. La figura (5.2.9a) muestra que el sustrato de VSL presenta una superficie poco rugosa con tamaños de grano reducido. La figura (5.2.9b,c,d) también muestra que la morfología superficial de las películas cambia significativamente con el tiempo de síntesis, conforme este tiempo, aumenta el tamaño del grano y la rugosidad de las películas de Zn(O;OH)S se incrementa. Estos resultados están relacionados con las diferentes etapas de crecimiento de la película; durante los primeros instantes de la síntesis los centros de nucleación presentes sobre la superficie del sustrato generan granos de tamaño reducido; para periodos cortos de síntesis (10-20 min) estos granos no pueden incrementar significativamente su tamaño; mientras que para periodos de síntesis mayores (60 minutos), los procesos de crecimientos pueden ocurrir, y el tamaño del grano se incrementa significativamente. La figura muestra la variación de la rugosidad R_{ms} y el tamaño de grano de las películas de Zn(O;OH)S depositadas sobre VSL en función del tiempo de síntesis.

Cuando se utilizaron diferentes sustratos en la síntesis de películas de Zn(OOH)S se observó un comportamiento similar al presentado sobre el sustrato VSL. En la figuras 5.2.10 se muestran las imágenes de AFM correspondientes a películas de Zn(O;OH)S sintetizadas sobre sustrato CIS variando el tiempo de síntesis. Se puede apreciar que desde los primeros 60 minutos de síntesis se logra un completo cubrimiento de la superficie de la capa CIS; además se observa que los valores del tamaño de grano y la rugosidad de las películas de Zn(O;OH)S también se incrementan conforme el tiempo de síntesis aumenta (figura 5.2.11b); la figura (5.2.10c) también muestra que durante los primeros 60 minutos de síntesis la película está constituida por granos de tamaño reducido que forman un depósito compacto; para tiempos superiores se observan aglomerados sobre la superficie del recubrimiento. Adicionalmente los valores de tamaño de grano y rugosidad de las películas depositadas sobre sustratos de CIS son superiores a los obtenidos para las películas depositadas sobre VSL; indicando que el proceso de crecimiento de las películas de Zn(O;OH)S ocurre más rápido sobre los sustratos de las capas absorbentes que sobre el sustrato VSL. Como fue mencionado anteriormente el proceso de nucleación se ve favorecido por el uso de sustratos cristalinos y rugosos, en comparación con sustratos amorfos y poco rugosos. La mayor rugosidad de las capas absorbentes ocasiona que su superficie presente mayor área superficial por área geométrica de contacto aumentando el número de centros de nucleación. Finalmente este aumento en la rugosidad de las películas es benéfico ya que una superficie mas rugosa garantiza que una posible fractura en la superficie de la película no será propagada, debido a que la fractura será disipada en las asperezas de la superficie; de esta manera la rugosidad de la superficie no solo garantiza un incremento en la adherencia superficial sino en la estabilidad de la misma [84].

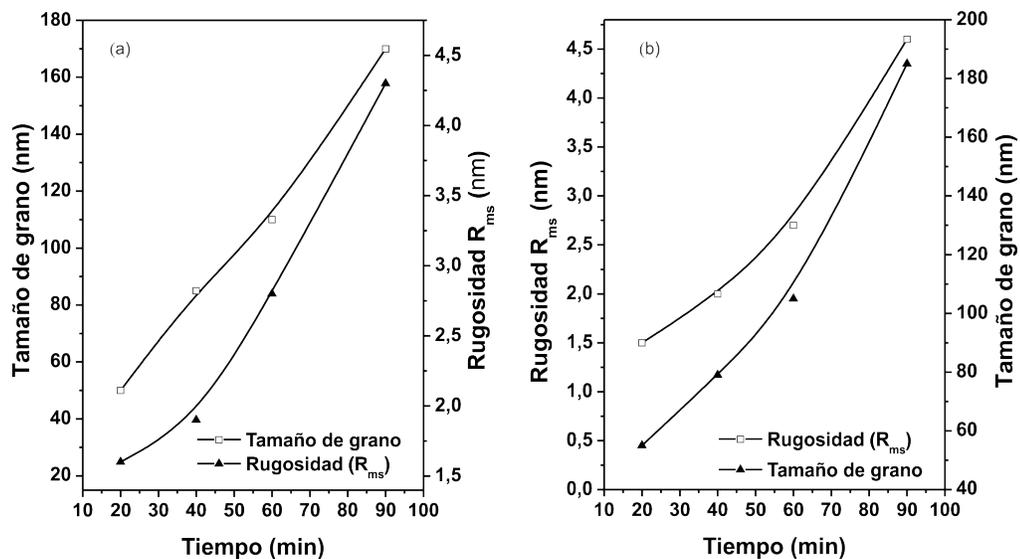


Figura 5.2.11: Variación de rugosidad y tamaño de grano de películas de Zn(O;OH)S en función del tiempo depositadas sobre sustratos: (a) VSL y (b) CIS.

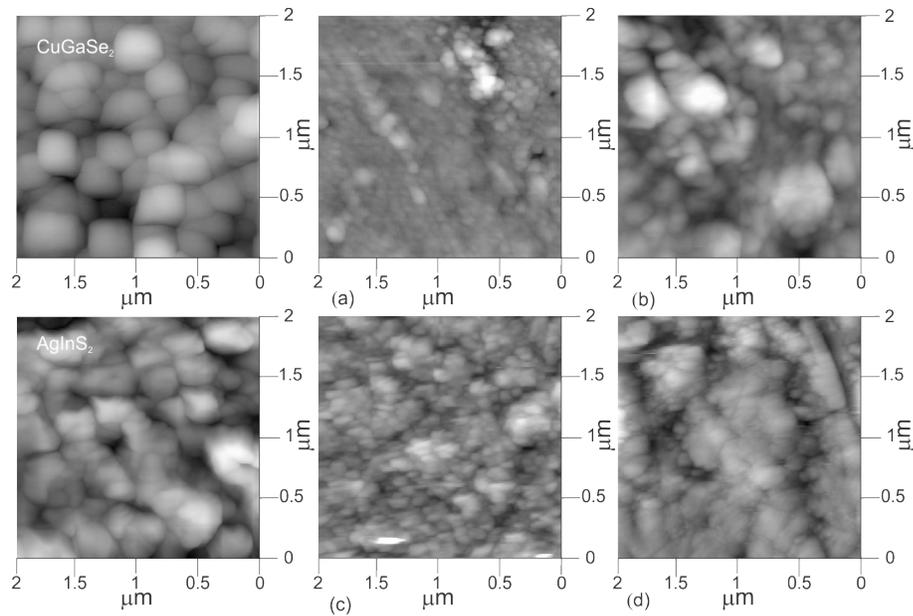


Figura 5.2.12: Imágenes de AFM de películas de Zn(O;OH)S sintetizadas sobre: (a) CGS con 60 min CBD, (b) CGS con 90min CBD, (c) AIS con 60min CBD y (d) AIS con 90min CBD.

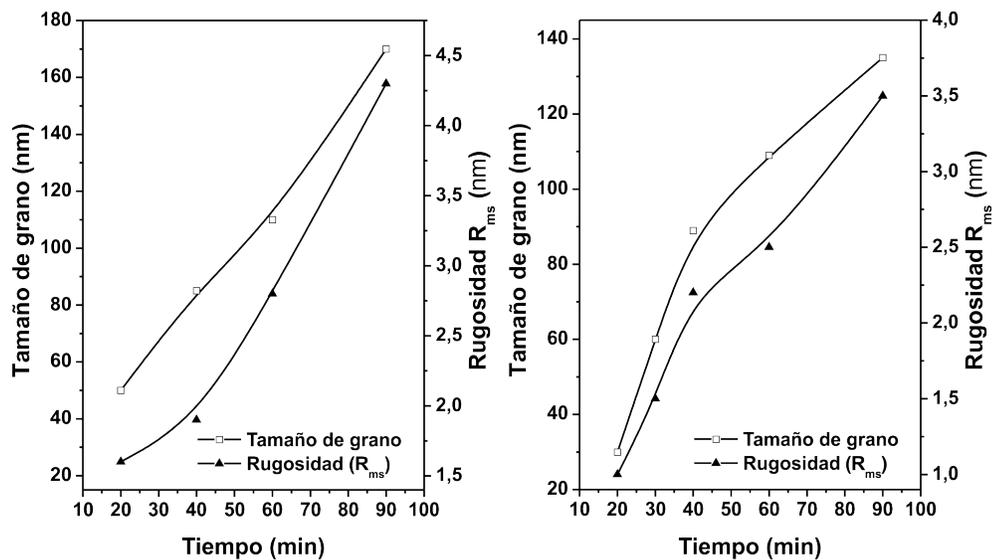


Figura 5.2.13: Variación de rugosidad y tamaño de grano de películas de Zn(O;OH)S en función del tiempo depositadas sobre sustratos: (a) CGS y (b) AIS.

Un comportamiento similar al presentado sobre sustratos de CIS se observó cuando las películas de Zn(O;OH)S fueron depositadas sobre sustratos de CGS y AIS, los valores de rugosidad y tamaño de grano de las películas aumentaron cuando el tiempo de síntesis se incrementó; en la figura 5.2.12 se muestran las imágenes de AFM correspondientes a películas de Zn(O;OH)S sintetizadas sobre sustrato CGS y AIS variando el tiempo de síntesis; adicionalmente en la figura 5.2.13 se muestran los valores de rugosidad y tamaño de grano. Los resultados muestran valores similares a los reportados para las películas depositadas sobre CIS.

5.2.3.2. Películas delgadas de In(O;OH)S

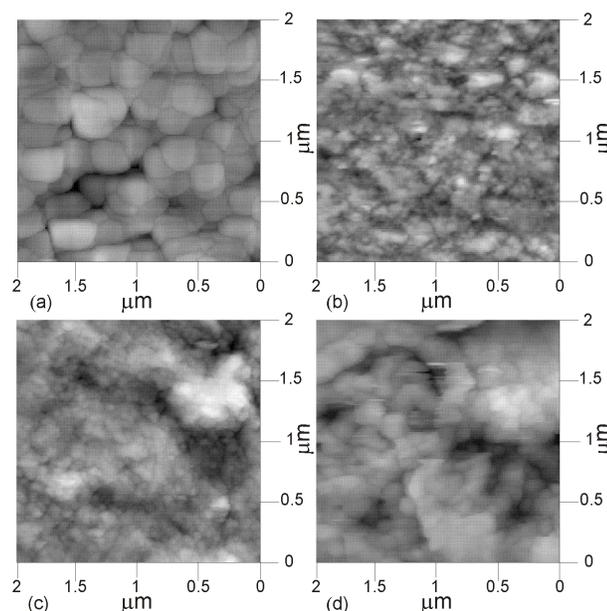


Figura 5.2.14: (a) Imagen de AFM de sustrato CIS. (b) Imágenes de AFM de películas delgadas de In(O;OH)S depositadas sobre CIS utilizando tiempos de síntesis: (b) 15min, (c) 30 min y (d) 60 min.

El efecto del tipo de sustrato sobre las propiedades morfológicas de las películas delgadas de In(O;OH)S se estudió a través de medidas AFM sobre diferentes superficies. En la figura 5.2.14 se muestran las imágenes de AFM correspondientes a películas de In(O;OH)S sintetizadas sobre CIS variando del tiempo de síntesis y manteniendo constantes los otros parámetros según las condiciones establecidas en tabla 5.3. La figura 5.2.14 también muestra que conforme el tiempo de síntesis aumenta el tamaño de grano y la rugosidad de las películas de In(O;OH)S se incrementa. Como fue mencionado en la sección anterior, estos resultados están relacionados con las etapas de crecimiento de la película. Los tiempos de síntesis de (30-60min) muestran que la película es compacta y está constituida por granos de tamaño reducido; sin embargo para tiempos de síntesis (60-90min) la rugosidad de las películas aumentó mucho más que en el caso de las películas de Zn(O;OH)S; las imágenes de AFM muestran la aparición de agregados de mayor tamaño; la aparición de estos agregados va acompañada de un incremento significativo de la rugosidad (ver figura 5.2.16a); esto puede ser interpretado como un cambio en el mecanismo de crecimiento de la película; para tiempos prolongados de síntesis (> 60 minutos) los aglomerados generados en solución pueden ser adsorbidos sobre la superficie de la película en crecimiento; esto ocasiona que la rugosidad se incremente y el recubrimiento pierde uniformidad. Esto concuerda con las observaciones visuales hechas durante el proceso de síntesis; cuando se utilizaron tiempos de síntesis superiores a 30 minutos se formó gran cantidad de precipitado en solución.

Cuando se utilizaron diferentes superficies como sustratos en la síntesis de películas de In(O;OH)S se observó un comportamiento similar al presentado sobre el sustrato CIS. En las figuras 5.2.15 se muestran las imágenes de AFM correspondientes a películas de In(O;OH)S sintetizadas sobre sustrato CGS y AIS, variando el tiempo de síntesis. Se observa que los valores del tamaño de grano y la rugosidad de las películas de In(O;OH)S también se incrementan conforme el tiempo de síntesis aumenta (ver figura 5.2.16b,c); la figura 5.2.15 también muestra que durante los primeros 30 minutos de síntesis la película está constituida por granos de tamaño reducido que forman un depósito compacto, para tiempos superiores se observan aglomerados sobre la superficie del recubrimiento.

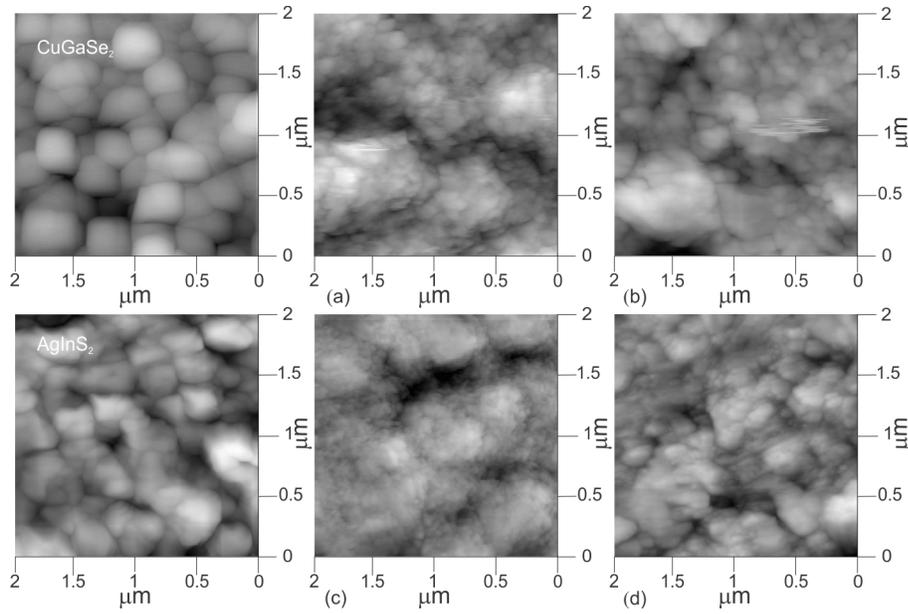


Figura 5.2.15: Imágenes de AFM de películas delgadas de In(O;OH)S depositadas sobre: (a) CGS 30 min CBD, (b) CGS 60min CBD, (c) AIS 30 minCBD y (d) AIS 60min CBD.

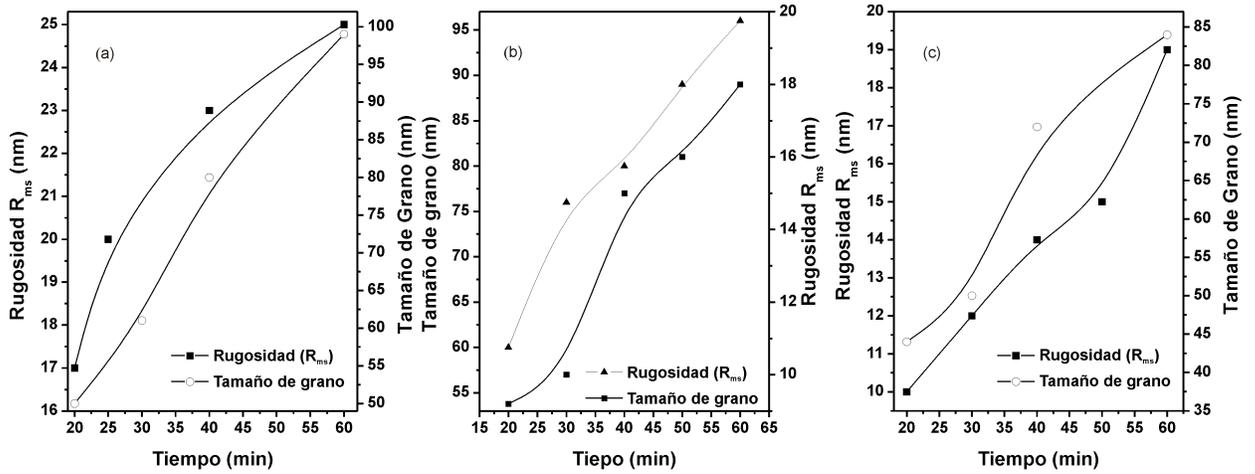


Figura 5.2.16: Variación de rugosidad y tamaño de grano de películas de In(O;OH)S en función del tiempo depositadas sobre sustratos: (a) CIS, (b) CGS y (c) AIS.

5.2.4. Análisis de XPS

5.2.4.1. Películas de Zn(O;OH)S

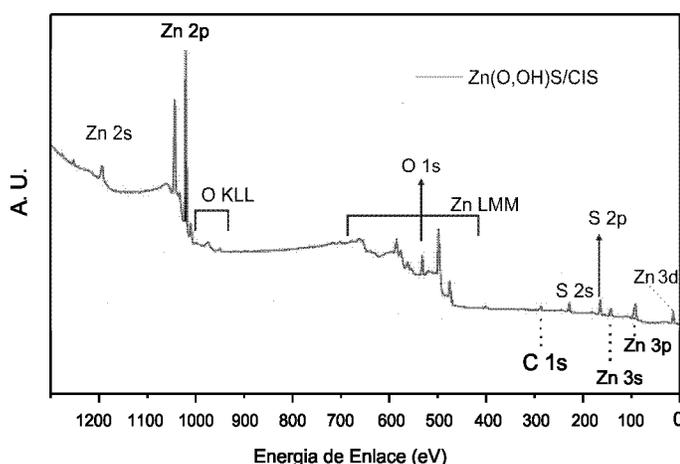


Figura 5.2.17: Perfil de XPS de una película de Zn(O;OH)S depositada sobre CIS utilizando el método CBD.

La figura 5.2.17 muestra el espectro de XPS típico de una película de Zn(O,OH)S sintetizada por CBD utilizando las condiciones de síntesis estipuladas en la tabla 5.1. El espectro muestra 4 señales características del ión de Zn^{2+} ubicadas en 10.8eV, 89.5eV, 139.8eV, 1021.8eV y 1196.5eV, estas corresponden a las transiciones electrónicas del Zn 3d, $3p_{3/2}$, 3s, $2p_{3/2}$ y 2s respectivamente; la presencia de estas señales, corroboran la presencia del ión Zn^{2+} . El espectro XPS muestra algunas transiciones Auger en el rango de 480eV y 690eV correspondientes a las transiciones Zn $L_3M_{45}M_{45}$. La figura 5.2.17 también muestra dos señales en 162.2eV y 226.2eV propias de las transiciones electrónicas de S 2p y S 2s del ión S^{2-} . El espectro de XPS también muestra una señal ubicada en 530.2eV correspondiente a la fototransición de O 1s, la presencia de esta señal sugiere la formación de $Zn(OH)_2$ y/o ZnO dentro de la capa buffer. El posible mecanismo de generación y crecimiento de la película sugiere la formación de $Zn(OH)_2$ [31, 64], sin embargo debido a que la espectroscopía de XPS no permite identificar iones H^+ no es posible comprobar la presencia de este ión en la capa buffer [85]. Es bien conocido que la coprecipitación de $Zn(OH)_2$ y/o ZnO no es eliminada completamente del medio de reacción a pesar de que las condiciones de síntesis (baja concentración del ión metálico y la adición del complejante) favorecen la formación de ZnS [86]. Todo lo anterior sugiere que la capa buffer sintetizada puede ser una mezcla de ZnS, $Zn(OH)_2$ y ZnO; comúnmente referenciado como Zn(O,OH)S).

5.2.4.2. Películas de In(O;OH)S

La figura 5.2.18 muestra el perfil típico de una película de In(O;OH)S sintetizada por CBD utilizando las condiciones de síntesis estipuladas en la tabla 5.3. El espectro muestra 4 señales características del ión de In^{3+} ubicadas en 17.1eV, 444.2eV, 452.2eV y 666.3eV, estas corresponden a las transiciones electrónicas del In $4d_{3/2}$, $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$, y $3p_{5/2}$ respectivamente; la presencia de estas señales, corroboran la presencia del ión In^{3+} . El espectro XPS muestra algunas transiciones Auger en el rango de 440eV y 490eV correspondientes a las transiciones In $L_4M_{45}M_{45}$. La figura 5.2.18 también muestra dos señales en 161.9eV y 226.0eV propias de las transiciones electrónicas de S 2p y S 2s del ión S^{2+} . El espectro de XPS igualmente revela dos señales importantes ubicadas en 530.0eV correspondientes a la fototransición de O 1s, la presencia de esta señal sugiere la formación de $In(OH)_3$ y/o In_2O_3 dentro de la capa buffer. Esto ocurre porque el proceso de coprecipitación no es eliminado completamente del medio de reacción a pesar de que las condiciones de síntesis (baja concentración del ión metálico

y la adición del acomplejante). Estos resultados corroboran los resultados obtenidos de la caracterización óptica y estructural. Esto sugiere que la capa buffer sintetizada puede ser una mezcla de In_2S_3 , $\text{In}(\text{OH})_3$ y In_2O_3 ; comúnmente referenciado como $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$. Estos resultados concuerdan con lo reportado por otros autores [96, 97].

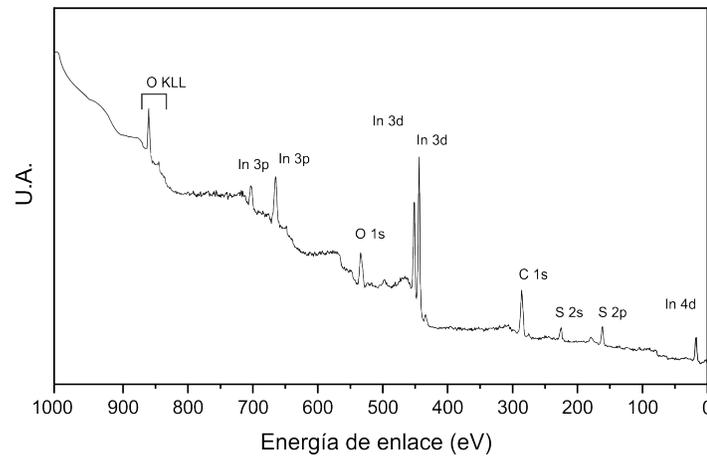


Figura 5.2.18: Perfil de XPS de una película de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ depositada sobre CIS utilizando el método CBD.

5.3. Influencia de los parámetros de síntesis sobre las propiedades de ZnO

Con el propósito de encontrar los parámetros que permiten fabricar películas delgadas altamente transparentes y conductoras (n^+ -ZnO) para ser usadas como capa TCO y películas altamente transparentes y resistivas (i -ZnO) para ser usadas como barrera de difusión en celdas solares, se usó la figura de mérito definida en la ecuación 3.2.2 (sección 4.5.6).

La transmitancia y la resistividad de las películas obtenidas son afectadas en general por todos los parámetros de síntesis listados en la tabla 3.2, sin embargo como se mencionó en la sección (3.2.1.) se encontró que estas dos propiedades son afectadas principalmente por la corriente de iones de la descarga eléctrica, la presión y por la separación y configuración de los electrodos usados para generar la descarga eléctrica. Al respecto la cantidad de oxígeno es controlada a través del sistema electrónico de regulación automática de presión, y la cantidad de Zn podría en principio controlarse a través del control de la temperatura de evaporación (sistema PID); manteniendo fija el área del orificio de salida de la celda Knudsen. Sin embargo, se encontró que el control de temperatura de evaporación de Zn por si solo no es suficiente para controlar de manera adecuada la cantidad de Zn presente en la zona de plasma; debido a la condensación del ZnO en las paredes de la cámara de reacción durante la difusión del ZnO hacia el sustrato. Cuando los átomos de $\text{Zn}_{(g)}$ ingresan a la zona de plasma, estos son ionizados y reaccionan con los átomos de oxígeno ionizado (ec. 2.3.10-2.3.12), formando moléculas de $\text{ZnO}_{(g)}$ que en su recorrido hacia el sustrato pueden condensarse en las paredes del reactor, produciendo una reducción significativa de la presión dentro de la cámara de reacción (la presión puede llegar a reducirse hasta un orden de magnitud); tal y como ocurre en las bombas de ionización; la reducción de la presión producida por este efecto da lugar a un incremento significativo de la velocidad de evaporación de Zn desde la celda Knudsen.

Como la presión del sistema puede ser controlada electrónicamente con alta precisión, se determinó finalmente que la forma más adecuada de controlar la cantidad de Zn en la zona de plasma es a través de medidas de presión; midiendo el cambio que se presenta en la presión cuando el Zn llega a la zona del plasma, utilizando un sistema electrónico de regulación automática de presión.

5.3.1. Efecto del flujo de oxígeno, corriente y la presión

En este trabajo se estudiaron tres parámetros de síntesis:

- La influencia del flujo de oxígeno (Φ_{O_2}).
- Cambio de la presión en la zona de plasma (ΔP).
- La corriente de iones (I).

Se evaluó la influencia de los parámetros de síntesis sobre la resistividad y la transmitancia de las películas obtenidas, usando como método de diagnóstico la figura de mérito mostrada en la ecuación 3.2.2. La variación de la transmitancia de las películas obtenidas se realizó midiendo su transmitancia a una longitud de onda de 600nm; se tomó este valor como punto de referencia debido a que en este valor de longitud de onda se presentan valores de radiación solar elevados en el rango visible del espectro electromagnético. Los ensayos fueron realizados utilizando las condiciones de reacción mostradas en la tabla 5.6, variando cada parámetro según el estudio realizado. La figura 5.3.1 muestra la influencia del Φ_{O_2} sobre la resistividad (ρ), la transmitancia (T) y la figura de Mérito (FM).

Cuadro 5.6: Lista de parámetros utilizados en la síntesis de películas delgadas de $n^+ - ZnO$.

PARÁMETROS DE SÍNTESIS	PARÁMETROS DE SÍNTESIS
Corriente de iones (mA)	2
Voltaje (V)	550
Temperatura de evaporación del Zn (°C)	490
Presión parcial durante la descarga eléctrica (mbar)	0,08
Flujo de O ₂ (mL/min)	15
Separación entre electrodos (cm)	3
Diámetro del orificio de salida del Zn (mm)	2

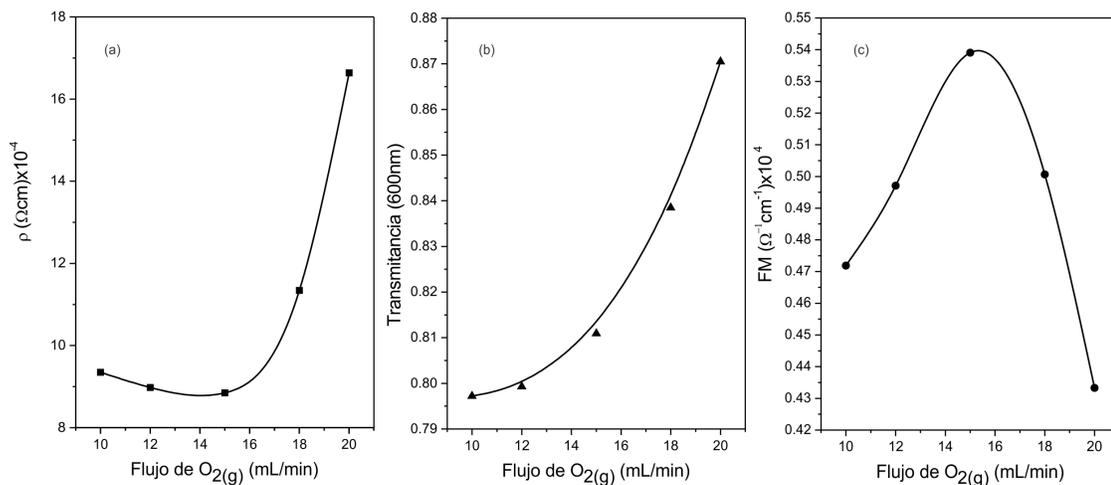


Figura 5.3.1: Variación de ρ , T and FM de películas delgadas de ZnO en función de. (a) flujo de oxígeno, (b) ΔP y (c) Corriente de iones.

La figura (5.3.1a,b) muestra que el Φ_{O_2} afecta significativamente la resistividad y la transmitancia de las películas de ZnO sintetizadas; específicamente se observa que a medida que el Φ_{O_2} aumenta, la resistividad de las películas obtenidas también lo hace. Al respecto es conocido que la elevada conductividad (baja resistividad) de las películas de ZnO está relacionada con la presencia de vacancias de oxígeno en la película, la existencia de estas vacancias permite la presencia de portadores libres dentro

de la misma. Debido a que la densidad de vacancias de Oxígeno dentro de la película en formación disminuyen conforme la cantidad de Oxígeno en la región del plasma aumenta, la resistividad disminuye significativamente. Adicionalmente la figura (5.3.1b), muestra que la transmitancia a 600nm presenta valores adecuados para ser utilizados como TCO en celdas solares, ya que este valor oscila entre 79 % y 88 %. Con respecto a la *FM*, la figura (5.3.1c) muestra un valor máximo cuando se utiliza un Φ_{O_2} de 15mL/min, este valor para Φ_{O_2} presenta un mínimo de resistividad ($8,8 \times 10^{-4} \Omega cm$) y un valor elevado de transmitancia (81 %).

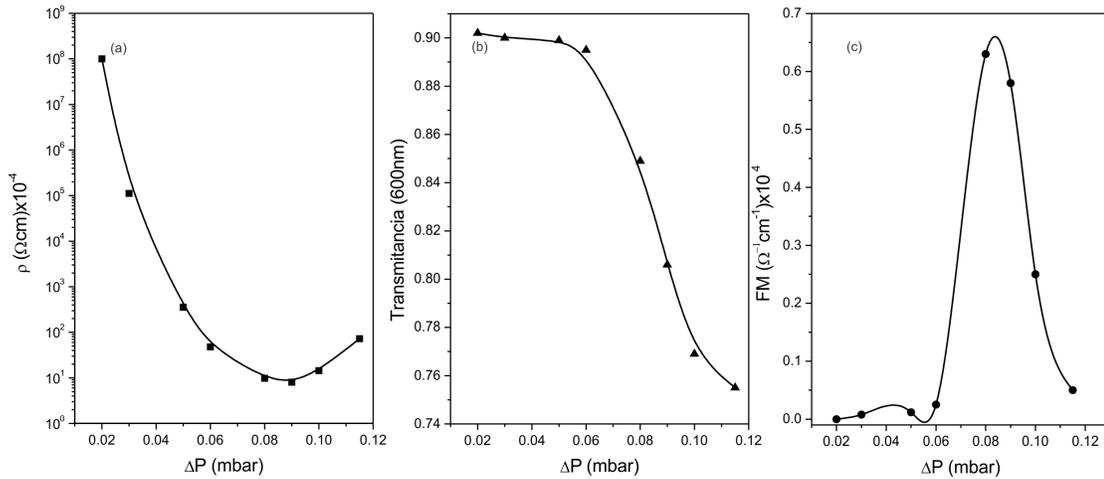


Figura 5.3.2: Variación de ρ , T and FM de películas delgadas de ZnO en función del ΔP .

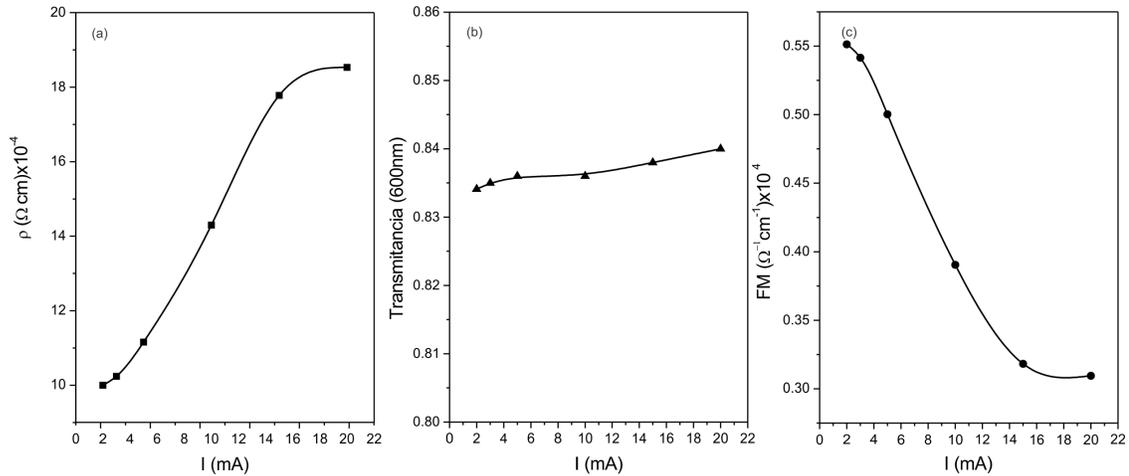


Figura 5.3.3: Variación de ρ , T and FM de películas delgadas de ZnO en función de la corriente de iones.

Con respecto a la influencia del Zn sobre las propiedades de las películas de ZnO, la figura 5.3.2 muestra la influencia del flujo del cambio en la presión (ΔP) en la zona de plasma, mayor ΔP indica mayor cantidad de Zn. La figura (5.3.2a) muestra que la resistividad de las películas de ZnO disminuye cuando se incrementa ΔP ; esto ocurre porque hay mayor proporción de Zinc que de Oxígeno para reaccionar en la zona de plasma. La densidad de vacancias de oxígeno en las películas obtenidas se incrementa; el incremento en las vacancias de oxígeno ocasiona que la resistividad de las muestras disminuya. Adicionalmente la figura (5.3.2b), muestra que la transmitancia a 600nm presenta valores adecuados para ser utilizados como TCO en celdas solares, ya que este valor oscila entre 77% y

90 %. Con respecto a la FM, la figura (5.3.2c) muestra un valor máximo cuando se utiliza un ΔP de 0.08mbar, este valor para ΔP presenta a un mínimo de resistividad ($9,8 \times 10^{-3} \Omega cm$) y un valor elevado de transmitancia (85 %).

La influencia de I en el plasma también fue evaluada; la figura 5.3.3 muestra la influencia de I sobre las propiedades de las películas de ZnO sintetizadas. Esta figura muestra que la resistividad de las películas de ZnO crece al aumentar la corriente en la descarga eléctrica. Mayor densidad de corriente en el plasma indica que hay mayor número de electrones disponibles para producir la ionización de las especies atómicas presentes en el mismo; posiblemente el incremento en la corriente ocasiona que un mayor número de átomos de oxígeno sean ionizados, ocasionando que las vacancias de Oxígeno en la película obtenida sean reducidas, haciendo que la resistividad de la muestra se incremente. La figura (5.3.3b) también muestra que la transmitancia a 600nm no varía significativamente y además presenta valores adecuados para ser utilizados como TCO en celdas solares, ya que este valor oscila entre 83 % y 84 %.

5.3.2. Síntesis *in situ* de la bicapa $i\text{-ZnO}/n^+\text{-ZnO}$

La ventana óptica constituida por el sistema [*buffer/i - ZnO/n⁺ - ZnO*] de una celda solar basadas en CIS y/o CGS debe ser altamente transparente y presentar valores de resistividad adecuados (sección 2.1.2.) para maximizar los valores de fotocorriente del dispositivo. Utilizando las curvas de la FM (figuras 5.3.1-5.3.3) se determinó que las mejores condiciones para obtener películas delgadas de $n^+\text{-ZnO}$ altamente transparentes y conductoras son: $T_{evapZn} = 490^\circ\text{C}$, $I = 2mA$, $\Phi_{O_2} = 15mL/min$ y $\Delta P = 0,09mbar$. Con estos parámetros es posible obtener películas delgadas con resistividades de $8 \times 10^{-4} \Omega cm$ y transmitancias mayores del 85 %. Adicionalmente, el estudio de parámetros permitió encontrar condiciones para la deposición de películas delgadas altamente transparentes y resistivas de $i\text{-ZnO}$ usando los siguientes parámetros: $T_{evapZn} = 465^\circ\text{C}$, $I = 20mA$, $\Phi_{O_2} = 20L/min$ y $\Delta P = 0,01mbar$. Con estos parámetros es posible obtener películas delgadas con resistividades de $10^6 \Omega cm$ y transmitancias mayores del 90 % en el rango visible del espectro electromagnético.

Resultados similares de resistividad y transmitancia han sido reportados con películas delgadas de ZnO sintetizadas por sputtering Rf [93, 94]; sin embargo para lograr alta conductividad con este tipo de muestras es necesario doparlas extrínsecamente con Aluminio. La gran ventaja del método utilizado en este trabajo es que con la ER es posible obtener películas de ZnO altamente transparentes y conductoras sin necesidad de doparlas extrínsecamente y además fue posible fabricar el sistema $i\text{-ZnO}/n^+\text{-ZnO}$ en simultaneo, utilizando el mismo método de síntesis. Este resultado es muy conveniente en un proceso de producción industrial.

5.3.3. Propiedades Ópticas

En la figura (5.3.4a) se muestra la curva de transmitancia típica de los dos tipos de película de ZnO depositadas sobre VSL utilizando el método ER; la película de $n^+\text{-ZnO}$ con un espesor de $1\mu m$ y la película de $i\text{-ZnO}$ con un espesor de 40nm. Se puede observar que las dos películas muestran transmitancias elevadas; superiores al 80 % en la región visible del espectro electromagnético (zona de baja absorbancia $\lambda > 400nm$). Adicionalmente la gran pendiente que muestran las dos curvas en la región de alta absorción ($\lambda = 350nm$ aproximadamente) indica que esta capa presentan baja densidad de defectos en la cercanía de las bandas de conducción. Adicionalmente se puede observar una diferencia importante entre los dos tipos de películas obtenidas; la película de $n^+\text{-ZnO}$ presenta patrones de interferencia mientras que la película de $i\text{-ZnO}$ no presenta ningún patrón de interferencia; esto ocurre por la diferencia en los espesores de las películas, las películas con espesores inferiores a 100 nm generalmente no presentan patrones de interferencia.

Utilizando el procedimiento descrito en la sección 4.1 (ecuaciones 4.1.1-4.1.2) y con base en el espectro de transmitancia mostrado en la figura (5.3.4a), se determinó el valor del E_g de estas muestras. En la figura (5.3.4b) se muestra el valor de E_g obtenido; esta figura muestra para la película de $n^+\text{-ZnO}$ un valor de E_g de 3.35 eV; este valor corresponde con el esperado para este compuesto; sin embargo la

película de *i*-ZnO presentó un E_g de 3.4eV, superior al esperado. Al respecto muestras muy delgadas suelen presentar valores de E_g superiores a los deseados debido a efectos de confinamiento cuántico.

Los resultados prueban que las películas de *i*-ZnO y n^+ -ZnO obtenidas en este trabajo presentan características ópticas adecuadas para ser utilizadas como TCO en celdas solares de película delgada.

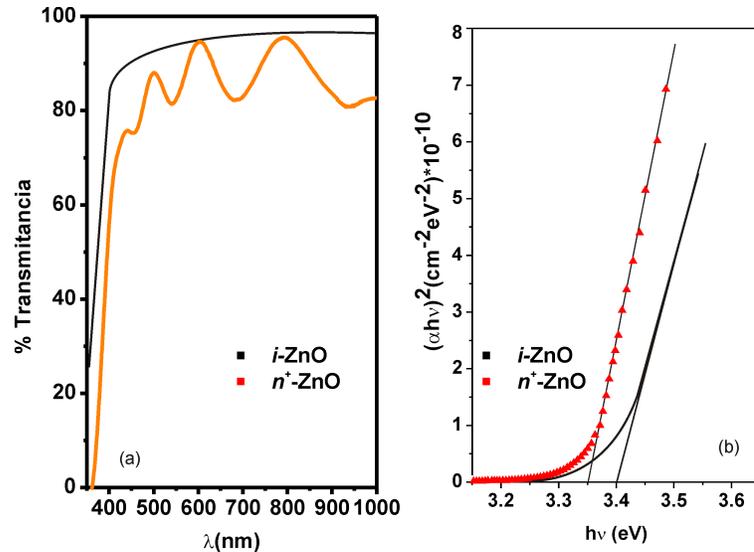


Figura 5.3.4: (a) Espectro de transmitancia espectral típico de películas delgada de *i*-ZnO y n^+ -ZnO. (b) Gráfica de $(\alpha hv)^2$ vs hv .

5.3.4. Propiedades Estructurales

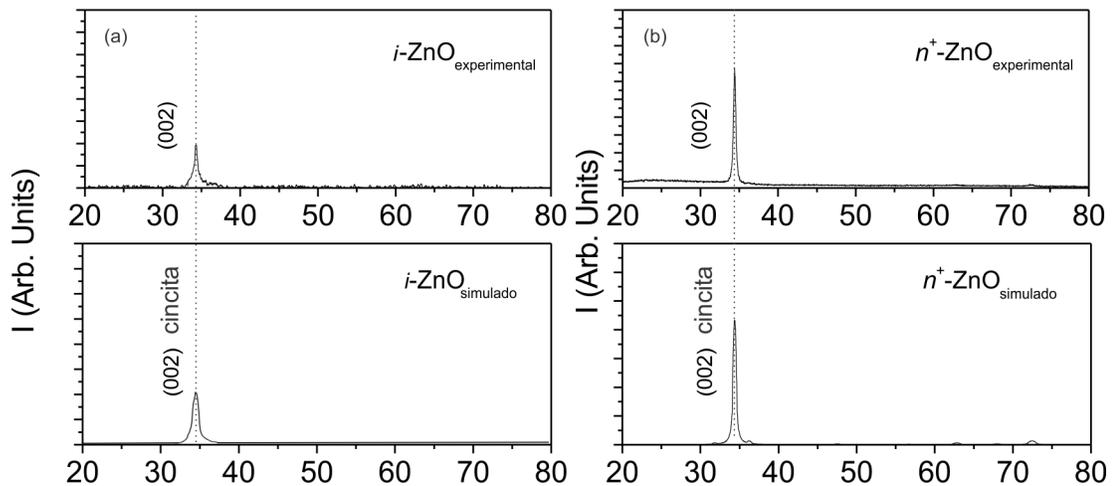


Figura 5.3.5: Patrones de difracción de rayos X experimentales y simulados de películas delgadas de: (a) *i*-ZnO y (b) n^+ -ZnO.

Las películas de ZnO sintetizadas por ER también fueron caracterizadas a través de medidas de XRD. En la Figura 5.3.5 se muestran los patrones de XRD típicos de las películas de *i*-ZnO y n^+ -ZnO sintetizadas sobre sustratos VSL utilizando el método ER. Los resultados muestran que las películas de *i*-ZnO y n^+ -ZnO presentan la misma estructura cristalina, correspondiente a la fase cristalográfica tipo wurzita con estructura hexagonal con una orientación preferencial en el plano de crecimiento (002). La intensidad de la señal presentada por la película n^+ -ZnO es superior a la presentada por

i-ZnO debido principalmente a las diferencias en el espesor de las películas ya que n^+ -ZnO presenta un espesor de $1\mu\text{m}$ y la película de *i*-ZnO presenta un espesor de 40nm .

Utilizando el programa PowderCell para Windows y el procedimiento descrito en la sección 4.3 (ecuaciones 4.2.2-4.2.5), se hizo la simulación de los patrones de difracción de las películas de *i*-ZnO y n^+ -ZnO sintetizadas. Este procedimiento permitió determinar que los dos tipos de películas presentan la misma estructura cristalina tipo hexagonal. Este resultado es muy importante ya que esta similitud en el tipo de red permitirá realizar el transporte eléctrico más eficientemente. Adicionalmente el procedimiento de simulación permitió determinar el valor de las constantes de red de las dos películas. En la tabla 5.7 se listan los valores de las constantes de red para las películas de *i*-ZnO y n^+ -ZnO obtenidas.

Cuadro 5.7: Estructura y constantes de red para las películas de *i*-ZnO y n^+ -ZnO.

Material	Estructura	Constante de red a (Å)	Constante de red c (Å)
<i>i</i> -ZnO	hexagonal	3.249	5.206
n^+ -ZnO	hexagonal	3.245	5.205

Los resultados indican que las películas de *i*-ZnO y n^+ -ZnO obtenidas presentan un estructura cristalina definida que permite que puedan ser utilizadas en celdas solares de película delgada.

5.4. Caracterización celda solar

Una vez que los materiales que constituyen la ventana óptica fueron sintetizados y caracterizados se construyó un prototipo de celda solar de película delgada utilizando cada capa buffer (In(O;OH)S y Zn(O;OH)S) y una celda con una capa buffer de CdS como referencia; en la figura 5.4.1 se muestra una figura esquemática de las tres celdas solares contruidas.

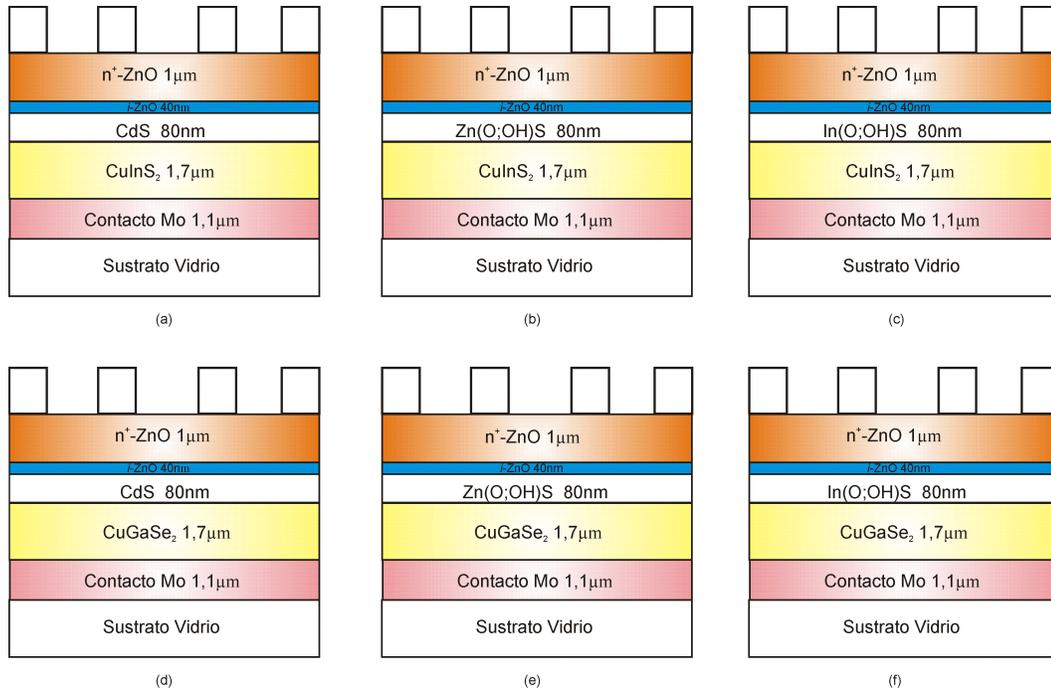


Figura 5.4.1: Estructura general de las celdas solares construidas, con la heterojuntura p-n: (a) CIS/CdS, (b) CIS/Zn(O;OH)S, (c) CIS/In(O;OH)S, (d) CGS/CdS, (e) CGS/Zn(O;OH)S, (f) CGS/In(O;OH)S

Las celdas solares de película delgada con la estructura $\text{Mo}/\text{CIS}/\text{CGS}/\text{buffer}/i\text{-ZnO}/n^+\text{-ZnO}$ fueron construidas utilizando el siguiente procedimiento: como contacto eléctrico inferior de la celda se utilizó una película de Mo con un espesor de $1.1\mu\text{m}$; esta capa fue sintetizada utilizando un sistema de sputtering magnetrón DC con una configuración de electrodo tipo S-gun [95]. La capa absorbente CIS con $1.1\mu\text{m}$ de espesor fue sintetizada por medio de co-evaporación de In y Cu en una atmósfera de S utilizando un proceso de tres etapas [96]; de la misma forma la capa absorbente CGS con $1.1\mu\text{m}$ de espesor fue sintetizada por medio de co-evaporación de Ga y Cu en una atmósfera de Se utilizando un proceso de dos etapas [97]. Como capa buffer se utilizaron recubrimientos de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ y $\text{Zn}(\text{O},\text{OH})\text{S}$ con 80nm de espesor; utilizando las condiciones de síntesis de la tabla 5.1 y 5.3. La capa de CdS de 80nm de espesor fue sintetizada utilizando el proceso CBD según la referencia [98]. Como contacto eléctrico superior se utilizó una película de $n^+\text{-ZnO}$ con $1\mu\text{m}$ de espesor y una película de $i\text{-ZnO}$ con 20nm de espesor; estas capas fueron sintetizadas por medio de evaporación reactiva. Finalmente para conectar la celda con el exterior se utilizaron recubrimientos de Al ($1\mu\text{m}$) sintetizados por coevaporación.

5.4.1. Caracterización SEM y AES

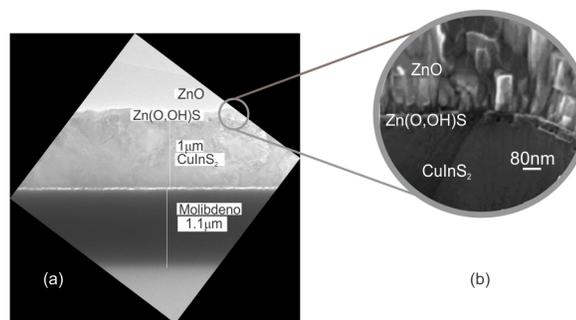


Figura 5.4.2: (a) Imagen de SEM en sección transversal de la celda solar basada en CIS. (b) ampliación de imagen SEM de la interfase CIS/ $\text{Zn}(\text{O},\text{OH})\text{S}/\text{ZnO}$.

La celda solar fue caracterizada por medio de espectroscopía electrónica Auger (AES) en superficie y en profundidad utilizando un espectroscopio Perkin-Elmer ESCA/SAM modelo 560. La espectroscopía Auger fue utilizada para caracterizar toda la celda solar en un perfil de profundidad; la erosión de las muestras se hizo con un cañón de iones de argón, irradiando la muestra con un haz de electrones (2KeV) y una densidad de corriente de $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$. La estructura de toda la celda solar fue analizada por medio de microscopía de barrido electrónico (SEM) en sección transversal, utilizando un microscopio Cambridge S360 operado con un voltaje de aceleración de 20KV .

La figura (5.4.2a) muestra la imagen SEM de sección transversal de la celda solar de película delgada con estructura $\text{Mo}/\text{CIS}/\text{Zn}(\text{O},\text{OH})\text{S}/i\text{-ZnO}/n^+\text{-ZnO}$; esta figura permite diferenciar cada uno de los recubrimientos que constituyen la celda solar; se aprecia el contacto de Mo, la capa absorbente CIS y la capa buffer; sin embargo el contraste de la imagen no permite diferenciar adecuadamente la película de ZnO; para verificar su presencia se realizó un barrido en la interfase CIS/ $\text{Zn}(\text{O},\text{OH})\text{S}/i\text{-ZnO}/n^+\text{-ZnO}$ (ver figura 5.4.2b), en esta imagen es evidente la presencia TCO; adicionalmente esta figura también permite apreciar una característica muy importante de la capa buffer; se observa que la capa buffer cubre uniformemente la capa CIS; permitiendo que el acople mecánico entre la capa CIS y el TCO sea óptimo.

La figura 5.4.3 muestra el perfil de composición atómica en profundidad de la celda solar con estructura $\text{Mo}/\text{CIS}/\text{Zn}(\text{O};\text{OH})\text{S}/\text{ZnO}$ y $\text{Mo}/\text{CIS}/\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}/\text{ZnO}$; obtenido por AES. El perfil permitió determinar la composición atómica de las diferentes capas que constituyen la celda solar.

La figura 5.4.3 muestra que durante los primeros 8 minutos de sputtering (para el $\text{Zn}(\text{O};\text{OH})\text{S}$) y los primeros 13 minutos (para el $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$), se mantiene constante la composición de Zn($49\%-52\%$) y O($42\%-43\%$) correspondiente a la película de ZnO. La composición de esta capa no es exactamente

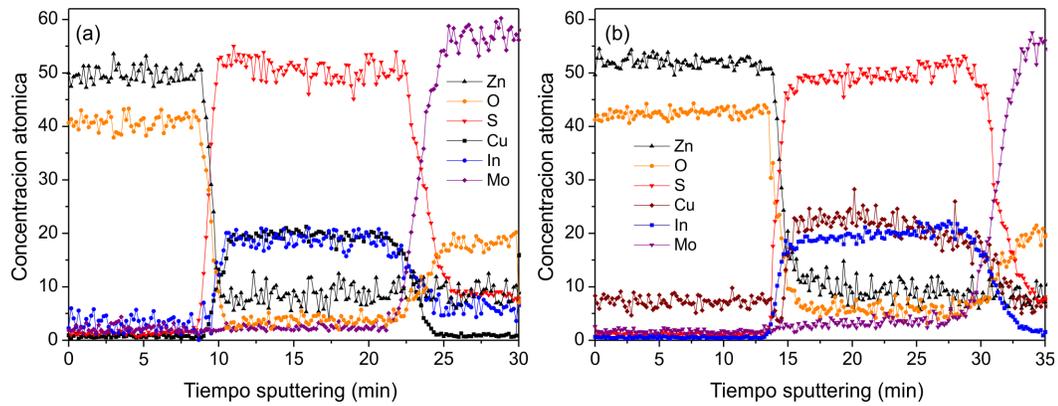


Figura 5.4.3: Perfiles de AES de la celda solar con interfase: (a) /CIS/Zn(O;OH)S y (b) CIS/In(O;OH)S.

50 %-50 % porque durante la síntesis del ZnO se generan vacancias de oxígeno (inducidas) dentro del material para favorecer la conductividad del material. Para un tiempo de sputtering entre 10 minutos (Zn(O;OH)S) y 15 minutos (In(O;OH)S) se observa la transición a través de la capa buffer; esta transición es bastante uniforme para ambas capas, y no se evidencian señales correspondientes a cambios considerables en la composición de S, O y Zn durante el sputtering de la capa buffer. Este resultado es muy significativo ya que muestra que en la interfase entre la capa absorbente y el ZnO no hay gradientes de concentración de materiales que puedan deteriorar el funcionamiento de todo el sistema. La zona correspondiente a la capa CIS (tiempo de sputtering 12-25min) muestra que la composición es bastante uniforme; además se pone en evidencia la posible difusión de una mínima cantidad de iones a través de esta capa. La incorporación de la capa *i*-ZnO busca minimizar la interdifusión de iones; sin embargo este proceso no puede ser eliminado completamente y en este caso la concentración de átomos de Zn alcanza contenido inferior al 10 % en esta zona. Para un tiempo de sputtering superior a 22 minutos se alcanza el recubrimiento de Mo; para este tiempo se sputtering se observa un contenido elevado de azufre (10 %) y Oxígeno (20 %). Al respecto se conoce que debido a las condiciones de almacenamiento y tratamiento de la muestra durante la fabricación de cada recubrimiento, es posible que Oxígeno adsorbido en la superficie pueda difundirse entre los límites de grano dentro de los cristales que componen la película de Mo; estos sitios presentan una elevada disposición para almacenar oxígeno y formar MoO₃ [99], además durante la síntesis de la capa CIS se favorece la formación de MoS₂ en la interfase de los dos materiales.

5.4.2. Desempeño de las celdas solares (curva I-V)

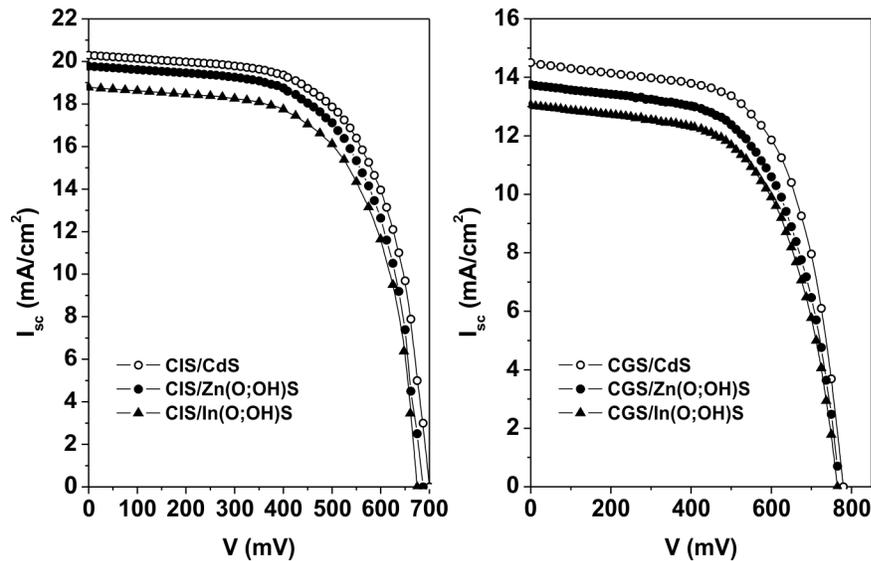


Figura 5.4.4: Comparación de las curvas $I - V$ de las celdas solares basadas en: (a) CIS y (b) CGS.

Cuadro 5.8: Valores de parámetros eléctricos de desempeño obtenidos con celdas solares basadas en CIS y CGS.

Estructura de la celda solar	V_{OC} (mV)	I_{SC} ($\frac{mA}{cm^2}$)	FF	η (%)
Mo/CIS/ Zn(O;OH)S / <i>i</i> -ZnO/ n^+ -ZnO	686	19,4	62,0	8,4
Mo/CIS/ In(O;OH)S / <i>i</i> -ZnO/ n^+ -ZnO	666	18,8	59,5	7,3
Mo/CIS/ CdS / <i>i</i> -ZnO/ n^+ -ZnO	693	20,9	63,2	9,1
Mo/CGS/ Zn(O;OH)S / <i>i</i> -ZnO/ n^+ -ZnO	770	13,6	61,0	6,7
Mo/CGS/ In(O;OH)S / <i>i</i> -ZnO/ n^+ -ZnO	765	13,1	60,0	6,0
Mo/CGS/ CdS / <i>i</i> -ZnO/ n^+ -ZnO	785	14,5	62,0	7,0

El desempeño de celdas solares fabricadas fue estudiado a través de medidas de la característica $I - V$, utilizando una irradiancia de 100 mW/cm^2 . En la figura 5.4.4 se muestran la curvas I-V correspondientes a las seis celdas solares fabricadas. Adicionalmente en la tabla 5.8 se presentan valores de los parámetros de desempeño correspondientes a cada celda.

De los resultados obtenidos con las celdas solares fabricadas se pueden destacar los siguientes hechos:

- Los resultados de la figura 5.4.4 muestran que los valores de V_{OC} , I_{SC} y FF de celdas fabricadas usando In(O;OH)S como capa buffer son inferiores a los obtenidos para las celdas solares que utilizaron películas de Zn(O;OH)S y CdS como buffer. Esto es indicativo de que la capa de In(O;OH)S no forma una heterojuntura adecuada como la heterojuntura formada por las capas de Zn(O;OH)S, CdS. Si se comparan los valores de las constantes de red de las dos capas buffer, es evidente que los valores de la capa de In(O;OH)S son bastante diferentes de los valores de la absorbente (tabla 5.5). Esto ocasiona que la heterojuntura no sea óptima y permite la formación de una alta densidad de trampas en la interface de los dos materiales, ocasionando que se generen pérdidas de fotocorriente y que haya una reducción del voltaje de circuito abierto, disminuyendo finalmente la eficiencia de la celda.
- Los resultados también muestran que el CdS forma una mejor heterojuntura con la capa absorbente CIS que el Zn(O;OH)S.

- El FF de las celdas basadas en CGS es menor que el de las celdas basadas en CIS y en general las celdas solares basadas en CGS fabricadas en este trabajo son caracterizadas por tener valores bajos de corriente de corto circuito. Este comportamiento parece ser causado por recombinación de portadores en el volumen, debido a estados generados por defectos estructurales en la red, inducidos por el desacople mecánico entre la red superficial y la red en el volumen. Al parecer la densidad de este tipo de defectos es mucho mayor en el CGS que en el CIS. El incremento de la recombinación en el volumen tiende a disminuir la corriente de corto circuito y la longitud de difusión de los electrones, lo que a su vez da lugar a una disminución de la eficiencia del dispositivo.
- El mejor resultado para la eficiencia de conversión utilizando un buffer libre de Cd se obtuvo con el sistema Mo/CIS/Zn(O;OH)S/*i*-ZnO/*n*⁺-ZnO con una eficiencia de conversión de 8,4 %.

Capítulo 6

Conclusiones

Todos los objetivos propuestos en el proyecto de tesis Doctoral fueron realizados exitosamente. En particular, se contribuyó al estudio y desarrollo de nuevos materiales fotovoltaicos libres de cadmio para ser utilizados como capa buffer en celdas solares de película delgada. Para esto se implementó una infraestructura moderna de laboratorio para la síntesis de películas delgadas de In(O;OH)S y Zn(O;OH)S por el método CBD, y la fabricación del sistema $i\text{-ZnO}/n^+\text{-ZnO}$ por evaporación reactiva. Adicionalmente se encontró una ruta para la síntesis de estos compuestos a través del estudio de la influencia de los parámetros de síntesis sobre las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas.

Los aportes mas importantes que se realizaron en el marco de este trabajo se resumen a continuación:

1. Las películas delgadas de Zn(O;OH)S sintetizadas en este trabajo tuvieron un E_g de 3,75eV, con una mezcla de fases cúbica hexagonal para su estructura cristalina; por su parte las películas delgadas de In(O;OH)S obtenidas presentaron un E_g de 2,75eV con una mezcla de fases cúbica y tetragonal para su estructura cristalina. Ambas capas presentaron elevados porcentajes de transmittancia en el rango visible del espectro electromagnético.
2. El modelo Avrami fue utilizado para modelar las curvas de crecimiento de las dos capas buffer y permitió comparar de una manera cuantitativa la velocidad de crecimiento de las dos capas buffer sobre sustratos diferentes. Los resultados mostraron que bajo las condiciones de síntesis estipuladas en este trabajo, las películas de In(O;OH)S y Zn(O;OH)S crecen mas rápidamente sobre el sustrato CGS.
3. El estudio cinético de las capas buffer demostró que los precursores afectan la velocidad inicial de formación de los dos tipos de capas buffer. Las ecuaciones de velocidad obtenidas explican el perfil de velocidad inicial en función de cada reactivo; específicamente estas ecuaciones muestran la relación directa con respecto a la fuente de cada metal y la fuente de iones de S^{2-} , y la relación inversa con los complejantes utilizados en la síntesis cada capa buffer.
4. La morfología de los compuestos In(O;OH)S y Zn(O;OH)S es significativamente afectada por las condiciones de síntesis utilizadas. En particular, el tamaño de grano y la rugosidad de ambos compuestos aumentan significativamente al aumentar el tiempo de síntesis durante el proceso de CBD.
5. El tipo de superficie utilizada como sustrato en la síntesis de películas por CBD afecta la velocidad con la que los recubrimientos crecen. El análisis morfológico demostró que las capas absorbentes presentan los mayores valores de rugosidad; indicando que este tipo de sustratos presentan mayor área superficial por área geométrica de contacto. Así estos presentan una área disponible mayor para el proceso de nucleación. Los sustratos rugosos y cristalinos usados como capas absorbentes favorecieron el crecimiento de las películas con estructura cristalina definida, mientras que los sustratos poco rugosos y amorfos no favorecen ningún plano de crecimiento.

6. La caracterización por XPS de los dos tipos de capas buffer sintetizadas en este trabajo, indicó que las películas delgadas de Zn(O;OH)S están constituidas por una mezcla de compuestos que contienen ZnS, Zn(OH)₂ y ZnO. Con respecto a las películas delgadas de In(O;OH)S obtenidas, el análisis por XPS indicó que están constituidas por una mezcla de compuestos que contienen In₂S₃, In(OH)₃ y In₂O₃.
7. La caracterización óptica, morfológica y estructural de las películas sintetizadas indican que las películas de In(O;OH)S y Zn(O;OH)S sintetizadas en este trabajo son adecuadas para ser utilizadas como capas buffer libres de Cadmio en reemplazo de las películas de CdS, convencionalmente utilizadas.
8. Comparando la dos capas buffer obtenidas en este trabajo podemos decir que la capa buffer de Zn(O;OH)S permite que el acople mecánico entre las capas absorbentes CGS y/o CIS y el TCO sea mejor que el obtenido cuando se utilizan las películas de In(O;OH)S; esto puede estar relacionado con las diferencias significativas en los valores de las constantes de red de las películas de In(O;OH)S y las capas absorbentes utilizadas para fabricar el dispositivo.
9. El análisis óptico indicó que las de películas delgadas de *i*-ZnO y *n*⁺-ZnO sintetizadas por ER presentan transmitancias elevadas en un rango comprendido entre 75 % y 90 % en la región visible del espectro electromagnético sin importar los valores de resistividad, resaltando una de las principales características del método de ER como método de síntesis.
10. Los estudios de XRD mostraron que las películas delgadas de *i*-ZnO y *n*⁺-ZnO sintetizadas por ER presentan una estructura cristalina hexagonal y un alto grado de orientación preferencial en el plano (002). La tendencia a crecer con esta orientación preferencial y el valor de las constantes de red no son afectados significativamente por los cambios en los parámetros de síntesis.
11. La fabricación de los sistemas de ventana óptica de In(O;OH)S/*i*-ZnO/*n*⁺-ZnO y Zn(O;OH)S/*i*-ZnO/*n*⁺-ZnO, constituye un avance significativo en el desarrollo de celdas solares de película delgada basadas en CIS y CGS para el Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar de la Universidad Nacional ya que elimina la capa altamente tóxica de CdS del proceso de fabricación y reduce los costos de fabricación del dispositivo.
12. El mejor resultado que se obtuvo en este trabajo para la eficiencia de las celdas solares fabricadas utilizando un sustituto del CdS fue el sistema Mo/CIS/Zn(O;OH)S/*i*-ZnO/*n*⁺-ZnO y presentó una eficiencia de conversión 8,4 %.
13. Las celdas solares fabricadas con las capas buffer de In(O;OH)S y Zn(O;OH) presentaron valores de eficiencia muy cercanos a los obtenidos con celdas solares que utilizaron capas de CdS como buffer, probando que pueden funcionar como sustitutos de la capa de CdS sin deteriorar significativamente la eficiencia de la celda solar..

Bibliografía

- [1] REN21. Renewables 2010 global status report. Technical report, REN21, 2010.
- [2] EIA. Annual energy review 2009. Technical report, Energy Dept., Energy Information Administration, Oce of Energy Markets and End Use, 2009.
- [3] T. Markvart. Solar Electricity. John Wiley & Sons, USA, second edition, 2000.
- [4] R. W. Miles, G. Zoppi, and I. Forbes. Inorganic photovoltaic cells the inorganic semiconductor materials used to make photovoltaic cells. *Materials today*, 10 (11): 2027, 2007.
- [5] O. Lundberg, M. Bodega, J. Malmström, and L. Stolt. Influence of the Cu(In,Ga)Se₂ thickness and Ga grading on solar cell performance. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 11 (2): 7788, 2003.
- [6] R. Alasmar, G. Ferblantier, J. Sauvajol, a G. Khoury, and A. Foucaran. Fabrication and characterisation of high quality zno thin lms by reactive electron beam evaporation technique. *Microelectronics Journal*, 36 (8): 694-699, August 2005.
- [7] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta. Solar cell eciency tables (version 37). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19 (1): 8492, 2011.
- [8] Y. Tanaka, N. Akema, T. Morishita, D. Okumura, and K. Kushiya. Improvement of voc upward of 600mv/cell with cigs-based absorber prepared by selenization/ sulfurization. In *Conference Proceedings, 17th EC Photovol- taic Solar Energy Conference*, p. 989-994, Munich, 2001.
- [9] D. Cunningham, K. Davies, L. Grammond, E. Mopas, N. O'Connor, M. Rubcich, M. Sadeghi, D. Skinner, and T. Trumbly. Large area apollo tm module performance and reliability. In *Conference Record, 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, p. 1318, Alaska, 2000.
- [10] W. Tang, J. Hai, Y. Dai, Z. Huang, B. Lu, F. Yuan, J. Tang, and F. Zhang. Recent development of conjugated oligomers for high-eciency bulk-heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (12): 1963-1979, December 2010.
- [11] K. Kimura and H. Tsubomura. Solar cells. *Critical Reviews in Solid State Materials Sciences*, 18 (3): 349-358, 1993.
- [12] J. Pearce. Catalyzing mass production of solar photovoltaic cells using university driven green purchasing. *Intenational Journal of Sustainability in Higher Education*, 7 (4): 425-436, 2006.
- [13] H.Hoppe and N. Serdar Sariciftci. Organic solar cells: An overview. *Journal of Materials Research*, 19 (7):1 924-1945, 2004.
- [14] P. Würfel. *Prospects for the Future*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007.
- [15] G. Conibeer. photovoltaics. *Review Literature And Arts Of The Americas*, 10 (11): 4250, 2007.
- [16] Hariskos, D., Menner, R., Spiering, S., Eicke, A., Powalla, M., Ellmer, K. *Proceedings 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Paris, 2004.

- [17] L. L. Kazmerski. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2010.
- [18] J. Zhao, A. Wang, P. Altermatt, and M. A. Green. Twenty-four percent efficient silicon solar cells with double layer antireflection coatings and reduced resistance loss. *Applied Physics Letters*, 66: 3636, 1995.
- [19] L. L. Kazmerski. Solar photovoltaics r&d at the tipping point: A 2005 technology overview. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 150 (2-3): 105-135, 2005.
- [20] G. Hadziioannou and P. Van Hutten. *Semiconducting Polimers-Chemistry, Physics and Engineering*. Wiley-VCH, 2000.
- [21] A. Ennaoui, M. Bar, M. Rusu, R. Klenk, J. Klaer, T. Kropp, Sáez-Araoz R., H. W. Schock, and M. Lux-steiner. Highly eicient CuInS₂-based solar cell devices with an optimized Cd-free window structure. In *Proceeding of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, p. 1835-1838, Dresden, 2006.
- [22] K. Hynes, J. Newham In *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, p. 2297-2300, Glasgow, 2000
- [23] F. Gode, C Gumus, and M. Zor. Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin lms deposited by the chemical bath deposition method. *Journal of Crystal Growth*, 299 (1): 136-141, February 2007.
- [24] D. Neamen. *SEMICONDUCTOR PHISICS &DEVICES*. 2nd Edition. Mc Graw Hill. New York. 1997.
- [25] G.A. Kitaev, V.Y. Dvoinin, A.V. Ust'yanseva, M.N. Belayeva and L.G. Skorniyakov. *Inorganic Materials*. 12: 1448, 1976.
- [26] C Lokhande. Chemical bath deposition of indium sulphide thin lms: prepa- ration and characterization. *Thin Solid Films*, 340 (1-2): 1823, February 1999.
- [27] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A.N. Tiwari. Törndahl, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 18(6): 411–433, September 2010.
- [28] U Gangopadhyay. Low cost CBD ZnS antireflection coating on large area commercial monocrystalline silicon solar cells. *Applied Surface Science*, 230 (1-4): 364-370, May 2004.
- [29] I. Oladeji. A study of the effects of ammonium salts on chemical bath deposited Zinc Sulphide Thin Films. *Thin Solid Films*, 339 (1-2): 148-153, February 1999.
- [30] Dimo Kashchiev. *Nucleation basic theory with applications*. Butterworth Heinemann, Elsevier Science, p.120-140, Oxford, 2003.
- [31] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of semiconductor films*, Marcel Dekker, Inc. New York, p. 2002.
- [32] D, Lincot. Phase formation processes in solution at the atomic level: Metal chalcogenide semiconductors. *Electrochemica Acta*. 40: 1293-1303, 1995.
- [33] A. Clavijo. *Fundamentos de Química Analítica. Equilibrio Químico y análisis iónico*. 1^{ra} edición. Editorial Universidad Nacional de Colombia. Bogota Colombia, p. 281-330, 2002.
- [34] D. R. Cote, S. V. Nguyen, A. K. Tamper, D.S. Armbrust, D. Többen, R. A. Cont, G. Lee. Low-temperature chemical vapor deposition processes and dielectrics for microelectronic circuit manufacturing at IBM. *IBM Journal of Research and Developments*. 39 (4), 8646, July 1995

- [35] K. Marcus, J. Broekaert. *Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*. Wiley. p231-251, England. 2002.
- [36] A. Fridman. *Plasma Chemistry*. Cambridge Press. p.12-100, New York. 2008.
- [37] M. Ladar, E. Popovici, I. Baldea, R. Grecu, and E. Indrea. Studies on chemical bath deposited zinc sulphide thin films with special optical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 434: 697-700, May 2007.
- [38] B. Asenjo, A. Chaparro, M. Gutierrez, J. Herrero, and J. Klaer. Study of CuInS₂/buffer/ZnO solar cells, with chemically deposited ZnS-In₂S₃ buffer layers. *Thin Solid Films*, 515 (15): 6036-6040, May 2007.
- [39] J. Cheng, D.B. Fan, H. Wang, B.W. Liu, Y.C. Zhang, H. Yan. *Semiconductor Science and Technology*. 18: 676, 2003.
- [40] E.J. Ibanga, C.L. Luyer, J. Mugnier. Zinc oxide waveguide produced by thermal oxidation of chemical bath deposited zinc sulphide thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 80: 490-495, May 2003.
- [41] T. Bennisr, N. Kamoun, & C. Guasch. Physical properties of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition. *Applied Surface Science*, 254 (16): 5039-5043. 2008.
- [42] U. Gangopadhyay. Low cost CBD ZnS antireflection coating on large area commercial monocrystalline silicon solar cells. *Applied Surface Science*, 230 (1-4): 364-370, May 2004.
- [43] A. Kassis, M. Saad. Fill factor losses in ZnO/CdS/CuGaSe₂ single-crystal solar cells. 80 (4): 491-499, December 2003.
- [44] J.B. Lee, H.J. Kim, S.G. Kim, C.S. Hwang, H. Hong, Y.H. Shin, N.H. Lee. Deposition of ZnO thin films by magnetron sputtering for a film bulk acoustic resonator. *Thin Solid Films*. 435 (1-2): 179-185, July 2003.
- [45] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothe, A. Kachouane. Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and Tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*. 80 (2): 438-445, May 2003.
- [46] R. Ondo-Ndong, G. Ferblantier, F. Pascal-Delannoy. *J. Microelec.* Electrical properties of zinc oxide sputtered thin films. 34 (2): 1087-1092, November 2003.
- [47] R. Ondo-Ndong, F. Pascal-Dellanoy, A. Boyer, A. Giani. Structural properties of zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Materials Science and Engineering B*. 97 (1): 68-73, January 2003.
- [48] C.J. Youn, T.S. Jeong, M.S. Han, J.H. Kim. Optical properties of Zn-terminated ZnO bulk. *Journal of Crystal Growth*, 261(4): 526-532, February 2004.
- [49] D Yuvaraj and K Rao. Optical and electrical properties of ZnO films deposited by activated reactive evaporation. *Vacuum*, 82(11): 12741279, June 2008.
- [50] A. Von Engel. *Electric Plasmas Their Nature and Uses*. Taylor and Francis Ltda. p80-150. New York, 1983.
- [51] Vinod K. Jain, Arun P. Kulshreshtha. Indium-Tin Oxide transparent conducting coatings on silicon solar cells and their "figure of merit". *Solar Energy Materials*, 4(2): 151-158, February 1981.
- [52] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, 1976.

- [53] E. R. Romero. Estudio de propiedades ópticas y estructurales de materiales usados en la fabricación de celdas solares basadas en $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ y SnS . Tesis de Doctorado en Ciencias - Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2008.
- [54] J. I. Clavijo. Síntesis y caracterización de películas delgadas de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ e In_2Se_2 para la fabricación de celdas tipo tandem. Tesis de Doctorado en Ciencias-Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2011.
- [55] R Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16: 1214, 1983.
- [56] J. Singh. *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*. 1st edition. John Wiley & Sons Ltd, England. pp.7-15. 2006.
- [57] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structure. *Journal of Applied Crystallography*, 2: 65-71, 1969.
- [58] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echilin, D.C. Joy, A.D. Romig, C.E. Lyman, C. Fiori and E. Lifshin. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, 3rd edition, Plenum Press, 2003.
- [59] P. Bartolo-Perez, J. L. Peña. *Revista Mexicana de Física*, 44: 9, p. 450-500, 1998.
- [60] Gram. C. Smith. *Surface Analysis by Electron Spectroscopy: Measurement and Interpretation*. Plenum Press, New York, p. 150, 1994.
- [61] J. M. Hollas. *Modern Spectroscopy*. 4th edition, John Wiley & Sons, Ltd. England, p. 109, 2004.
- [62] W. De la Cruz. Estudio de las propiedades optoelectricas de películas delgadas de SnO_2 y $\text{SnO}_2\text{:F}$. Tesis de maestría en Ciencias-Física, Universidad Nacional de Colombia, 1993.
- [63] A. Luque, S. Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons. England, p.359, 2003.
- [64] T. Zdanowicz, T. Rodziewicz, M. Zabkowska-Waclawek. Theoretical analysis of the optimum energy band gap of semiconductors for fabrication of solar cells for applications in higher latitudes locations. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87 (1-4): 757-769, May 2005.
- [65] P. O'Brien, J. McAleese. Developing and understanding of the processes controlling the chemical bath deposition of ZnS and CdS . *Journal of Materials Chemistry*, 8: 2309-2314, 1998.
- [66] M. Froment, D. Lincot. Phase formation processes in solution at the atomic level: metal chalcogenide semiconductors. *Electrochimica Acta*, 40: 1293-1303, 1995.
- [67] M. Ohring. 'Materials science of thin films, deposition and structure' 2nd edition, elsevier, U.S.A. p. 375, 1995.
- [68] J. M. Doña, J. Herrero. *Journal of The Electrochemical Society*, 140: 3464, 1993.
- [69] S. Tober. Production and Characterization of thin film solar cells based on CuInSe_2 and CuGaSe_2 , Thesis, Free University of Berlin Department of Physics, Berlin, Germany, 1999.
- [70] S. Zhang, S. Wei, A. Zunger. *Physical Review Letters*, 78: 4059-4062, 1997.
- [71] S. Zumdahl, *Chemistry*, 5th edition, Houghton Mifflin, US.A. pp. 559, 2000.
- [72] J. M. Doña, J. Herrero. *Journal of The Electrochemical Society*, 144: 4081-4091, 1997.
- [73] A. M. Chaparro, M. T. Gutiérrez, J. Herrero. Quartz-crystal microbalance study of the growth of $\text{Zn}(\text{Se,O})$ thin-films in a chemical bath. A sequential electroless-chemical process. *Electrochimica Acta*, 47 (6): 977-986, December 2001.

- [74] C. Hubert N. Naghavi, B. Canava, A. Etcheberry, D. Lincot. Thermodynamic and experimental study of chemical bath deposition of Zn(S,O,OH) buffer layers in basic aqueous ammonia solutions. Cell results with electrodeposited CuIn(S,Se)₂ absorbers. *Thin Solid Films* 515 (15): 6032–6035, May 2007.
- [75] Liu Qi, Guobing Mao, Jianping Ao. Chemical bath-deposited ZnS thin films: Preparation and characterization. *Applied Surface Science*, 254 (18): 5711-5714, July 2008.
- [76] M. Gracia, F. Rojas. and G. Gordillo. In proceedings of 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 2005.
- [77] S. Siebentritt. Alternative buffers for chalcopyrite solar cells. *Solar Energy*, 77 (6): 767-775, December 2004.
- [78] R. S. Mane, C. D. Lokhande. Thickness-dependent properties of chemically deposited Sb₂S₃ thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 82 (2): 347-354, November 2003.
- [79] J.D. Dow and D. Redeld. *Physical Review B*, 5: 594-599, 1972.
- [80] C.D. Lokhande, P.S. Patil, H. Tributsch, and A. Ennaoui. Chemical bath deposition of indium sulphide thin films: preparation and characterization. *Thin Solid Films*, 340(1-2):1823, February 1999.
- [81] N. Barreau, S. Marsillac, D. Albertini, and J. C. Bernede. Structural, optical and electrical properties of -In₂S_{3-3x}O_{3x} thin films obtained by PVD. *Thin Solid Films*, 403-404:331-334, February 2002.
- [82] T. Yoshida, K. Yamaguchi, H. Toyoda, K. Akao, T. Sugiora, H. Minoura, and Y. Nosaka. *Proceedings of the Electrochemical Society*. 20: 3741, 1997.
- [83] T. Bennisr, N. Kamoun, and C. Guasch. Physical properties of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition. *Applied Surface Science*, 254 (16): 5039-5043, June 2008.
- [84] D. Johnston. Chemical bath deposition of zinc sulfide based buffer layers using low toxicity materials. *Thin Solid Films*, 403-404: 102-106, February 2002.
- [85] F. Gode, C. Gumus, and M. Zor. Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method. *Journal of Crystal Growth*, 299 (1): 136-141, February 2007.
- [86] B. R. Sankapal, S. D. Sartale, and A. Enaoui. Chemical synthesis of Cd-free wide band gap materials for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83 (4): 447-458, July 2004.
- [87] L. Larina, K. Hwan Kim, K. Hoon Yoon, and M. Konagai. Thin Film CIGS-Based Solar Cells with an In-Based Buffer Layer Fabricated by Chemical Bath Deposition 3rd world conference on photovoltaic Energy conversion, volume 1, p. 531-534, 2003.
- [88] Lieng-Huang Lee. *Fundamentals of adhesion*. Xerox, Cap. 13, 1991.
- [89] J. Watts and J. Wolstenholme. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [90] B. R. Sankapal, S. D. Sartale, and A. Enaoui. Chemical synthesis of Cd-free wide band gap materials for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83 (4): 447-458, July 2004.
- [91] C.H. Huang, S. Li, W.Shafarman, C. Chang, E. Lambers, L. Rieth, J. Johnson, S. Kim, B. Stanbery, T. Anderson, and P. Holloway. Study of Cd-free buffer layers using In_x(OH,S)_y on CIGS solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 69 (2): 131-137, September 2001.
- [92] C. Kaufmann, P. Dobson, S. Neve, W. Bohne, J. Klaer, R. Klenk, C. Pettenkofer, J. Rehrich, R. Scheer, and U. Störkel. In 33th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 2000.

- [93] K. Yamaya, Y. Yamki, H. Nakanishi, and S. Chichibu. Use of a helicon-wafer excited plasma for Al-doped ZnO thin films sputtering. *Applied Physics Letters*, 72: 2, 1998.
- [94] K. Ellmer, R. Wendt, and R. Cebulla. ZnO/ZnO:Al window and contact layer for thin film solar cells: high rate deposition by simultaneous RF and dc magnetron sputtering. In *Proceedings of the 25th IEEE PV specialist Conference*, 1996.
- [95] G. Gordillo, F. Mesa, and C. Calderón. Electrical and morphological properties of low resistivity Mo thin films prepared by magnetron sputtering. *Brazilian Journal of Physics*, 36 (3b): 982-985, September 2006.
- [96] C. Calderón, P. Bartolo-Pérez, J. Clavijo, J. Oyola, and G. Gordillo. Morphological characterization and AES depth profile analysis of CuInS₂ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (1): 1721, January 2010.
- [97] E. Romero, J. Clavijo, J. Oyola, and G. Gordillo. Effect of synthesis parameters on the optical and structural properties of CuGaSe₂ thin films. *Revista Mexicana de Física*, 53, 7: 265-269, 2007.
- [98] C. Guillén, M. A. Martínez, and J. Herrero. Accurate control of thin film CdS growth process by adjusting the chemical bath deposition parameters. *Thin Solid Films*, 335 (1-2): 37-42, 1998.
- [99] H. Al-Thani, M. Young, S. Asher, F. Hasoon. In *proceedings of 4rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Shanghai, China, 2006.

Producción Científica

Al finalizar este trabajo de tesis Doctoral se obtuvieron en total 10 productos científicos distribuidos de la siguiente manera:

Publicaciones

1. W. Vallejo, M. Hurtado, G. Gordillo. 'Kinetic study on Zn(O,OH)S thin films deposited by chemical bath deposition'. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5610-5616.
2. W. Vallejo, C. Arredondo, G. Gordillo. 'Synthesis and characterization of Zn(O,OH)S and AgInS₂ layers to be used in thin film solar cells', *Applied Surface Science* 257 (2010) 503-507.
3. W. Vallejo, J. Clavijo, G. Gordillo. 'CGS based solar cells with In₂S₃ buffer layers deposited by CBD and co-evaporation'. *Brazilian Journal of Physics* 40 (2010) 30-37.
4. W. Vallejo. 'Estudio del efecto del tipo de sustrato sobre la morfología y estructura cristalina de películas de In(O,OH)S sintetizadas por el método Chemical Bath Deposition'. *Revista Colombiana de Física* 43 (2011) *In press*.
5. W. Vallejo, M. Hurtado, G. Gordillo, A. Ennaoui, R. Sáez-Araoz. 'Study of the kinetic growth and chemical properties of Zn(O,S) thin films deposited by CBD'. *Proceedings 25rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. Valencia, Spain. 2010.
6. E. Romero, W. Vallejo; G. Gordillo. 'Comparative study of ZnS thin films deposited by CBD and co-evaporation'. *Proceedings 33rd IEEE Photovoltaic conference*. San Diego, USA. 2008.

Congresos

1. XXIX Congreso Latinoamericano de Química CLAQ2010. Se presentó un seminario y un trabajo escrito que llevaba por título: Estudio del crecimiento y la morfología de películas delgadas de Zn(O,OH)S sintetizadas sobre CuGaSe₂ por el método CBD. Cartagena, Colombia Octubre 2010
2. 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Se presentó un poster y un trabajo escrito que llevaba por título: Study of the kinetic growth and chemical properties of Zn(O,S) thin films deposited by CBD. Valencia, Spain. September 2010.
3. XXIII Congreso Nacional de Física. Se presentó un trabajo escrito y una exposición oral que llevaban por título: Estudio del efecto del tipo de sustrato sobre la morfología y estructura cristalina de películas de In(O;OH)S sintetizadas por el método Chemical Bath Deposition'. Santamarta, Colombia Octubre 2009.
4. 33rd IEEE Photovoltaic Specialist conference. Se presentó un poster y un trabajo escrito que llevaba por título: 'Comparative study of ZnS thin films deposited by CBD and co-evaporation'. San Diego, USA. 2008.