



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Desarrollo de celdas solares con estructura Mo/CuInS₂/In₂S₃/ZnO

Johana Sofia Oyola Villegas

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias - Departamento de Física
Doctorado en Ciencias Física
Bogotá, 2012

Desarrollo de celdas solares con estructura Mo/CuInS₂/In₂S₃/ZnO

Johana Sofia Oyola Villegas
Código: 183181

Tesis de grado presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctor en Ciencias-Física

Directora:
Dra., Clara Lilia Calderón Triana

Línea de Investigación:
Semiconductores
Grupo de Investigación:
Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias - Departamento de Física
Doctorado en Ciencias Física
2012

*A mi Padre Grande y de Poder
y a mi hijo Camilo*

Agradecimientos

Mi agradecimiento al Director del Grupo de Materiales Semiconductores & Energía Solar de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, el Dr. Gerardo Gordillo Guzmán, a mi directora de tesis la Dra. Clara Lilia Calderón Triana, a los jurados que amablemente colaboraron con la sustentación de la tesis y a todas aquellas personas que me ayudaron durante el desarrollo de la misma.

También quiero agradecer al Dr. Pascual Bartolo Pérez del Cinvestav-IPN de Mérida, México, a los Drs. Hanne Lichte y John Sandino de Institute of Structure Physics, Dresden University, Germany.

Igualmente agradezco el apoyo económico a Colciencias (contrato No. 247-08) y a la Universidad Nacional de Colombia convocatoria "Apoyo de la DIB a tesis de investigación en posgrados-tercer corte", (código 13048).

Resumen

Esta tesis está enfocada al desarrollo de celdas solares de película delgada con estructura Mo/CuInS₂/In₂S₃/i-ZnO/n⁺ZnO/Al, donde las películas de n⁺-ZnO son altamente transparentes y conductoras y las películas de i-ZnO son altamente transparentes y resistivas. Previo a la fabricación del dispositivo fueron encontradas las condiciones para preparar cada una de las capas que constituyen el dispositivo con propiedades adecuadas para que cumpla su función específica en el dispositivo. Películas delgadas de Mo depositadas por sputtering DC fueron usadas como contacto inferior y películas delgadas de CuInS₂ preparadas por co-evaporación secuencial de sus precursores fueron usadas como capa absorbente. Como capa buffer se usaron películas delgadas de In₂S₃ depositadas por co-evaporación de indio y azufre elemental y por CBD (chemical bath deposition) y como capa TCO (transparent conductive oxide) se usaron películas delgadas de ZnO depositadas por el método de evaporación reactiva usando un procedimiento novedoso desarrollado en este trabajo. La preparación de las películas de ZnO por evaporación reactiva representa una alternativa de bajo costo a la técnica de sputtering RF de magnetrón típicamente usada para la fabricación de este material.

Las principales contribuciones de esta tesis son las siguientes:

- i) Determinación de las condiciones para la preparación de las capas que conforman la celda solar de CIS a través de la correlación de parámetros de crecimiento variados en un amplio rango con los resultados obtenidos de análisis químico y estudio de las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales utilizando las técnicas de Espectroscopía de Electrones Auger (AES), Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS), Espectrofotometría UV-VIS-NIR, Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Es importante resaltar que las celdas solares fabricadas en este trabajo no usan materiales tóxicos y los reactivos usados para la deposición de la capa buffer tampoco incluye reactivos tóxicos que es una de las grandes limitantes que tiene la tecnología de celdas basadas en CIS. La capa de CdS que normalmente se utiliza como buffer en este tipo de dispositivos fue sustituido por In₂S₃ y la hidracina usada como agente acomplejante en el crecimiento por CBD de la capa buffer fue sustituida por citrato de amonio.
- ii) Investigación de los mecanismos que afectan el transporte eléctrico de las películas de CIS y de ZnO, a través de medidas de conductividad y voltaje Hall dependientes de la temperatura.

iii) Diseño e implementación de un novedoso sistema para la deposición reproducible in situ del sistema i-ZnO/n⁺-ZnO, donde las películas de i-ZnO son altamente transparentes y resistivas y las películas de n⁺-ZnO son altamente transparentes y conductoras; la deposición del ZnO fue realizado usando el método de evaporación reactiva activada.

iv) Optimización de las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas de ZnO a través de un estudio de la influencia de los parámetros de preparación sobre una figura de mérito definida en términos de la transmitancia y la resistividad. Películas de n⁺-ZnO con resistividades alrededor de $8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ y transmitancias de alrededor del 85% y películas de i-ZnO con transmitancias del 90% y resistividades mayores que $10^4 \Omega \text{cm}$ fueron depositadas en un mismo proceso (in situ).

v) La aplicabilidad de las películas delgadas de Mo, CuInS₂, ZnO e In₂S₃ preparadas y optimizadas durante el trabajo de tesis fue comprobada mediante la fabricación de celdas solares cuyas eficiencias fueron mayores al 8%, para un área efectiva de 1 cm².

Palabras clave: CuInS₂, propiedades ópticas, estructurales, películas delgadas, celdas solares, HRTEM, Defectos Microestructurales.

Contenido

	Pág.
1. Lista de figuras	
2. Lista de tablas.....	
3. Introducción	
4. Capítulo 1	
4.1 Estado actual de la tecnología de celdas solares .	
4.2 Fundamentos de las celdas solares basadas en CuInS_2	9
5. Capítulo 2	
5.1 Propiedades Estructurales.....	17
5.2 Propiedades Eléctricas	19
5.3 Propiedades Ópticas.....	23
5.4 Efecto Hall	24
5.5 Curva I – V.....	26
5.6 Análisis Químico.....	27
5.6.1 <i>Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)</i>	27
5.6.2 <i>Espectroscopía de Electrones AUGER (AES)</i>	32
5.7 Técnicas basadas en Microscopía Electrónica SEM y TEM.....	37
6. Capítulo 3	
6.1 Preparación de contactos eléctricos.....	42
6.2 Síntesis de películas de CuInS_2	42
6.3 Síntesis de la capa Buffer	48
6.4 Síntesis de películas delgadas de ZnO	52
7. Capítulo 4	
7.1 Caracterización de los materiales usados en la fabricación de celdas solares basadas en CuInS_2	61
7.1.1 Caracterización de la capa absorbente de CuInS_2	61
7.1.1.1 Caracterización Estructural.....	61
7.1.1.2 Caracterización Óptica.....	65
7.1.1.3 Caracterización Eléctrica	68
7.1.1.4 Análisis químico en perfil de profundidad con espectroscopía AES y espectroscopía XPS	73
7.1.2 Caracterización de la capa buffer In_2S_3	77
7.1.3 Caracterización de la capa TCO de ZnO.....	82
7.2 Fabricación y caracterización de celdas solares basadas en CuInS_2	88
7.2.1 Optimización del desempeño de las celdas solares.....	92

8. Conclusiones
9. Producción Científica	
9.1 Publicaciones en Journals	103
10. Bibliografía	

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1-1.: Evolución de las eficiencias para diferentes tecnologías en celdas solares	8
Figura 1-2-1: Sección transversal de una celda solar de tipo heterojuntura <i>p/n</i> , mostrando la estructura del concepto capa absorbente-ventana óptica	12
Figura 1-2-2: Diagrama de bandas de energía de la heterojuntura $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$, mostrando las posibles rutas de recombinación	13
Figura 2-3-1: Diagrama de flujo donde se resume el procedimiento desarrollado para el cálculo de las constantes ópticas.	25
Figura 2-4-1: Esquema del principio básico del efecto Hall.	25
Figura 2-5-1: Curva I-V en oscuro y bajo iluminación.	27
Figura 2-5-2: Esquema del sistema usado para hacer medidas de I vs V y determinar parámetros de desempeño (I_{sc} , V_{oc} , P_{max} , η).	27
Figura 2-6-1-1: Diagrama de niveles de energía y transiciones que dan lugar a emisión de fotoelectrones de un material, mediante excitación de éste con fotones de rayos-x.	28
Figura 2-6-1-2: Diagrama de energía de muestra conductora en contacto con el espectrómetro y ambos conectados a tierra.	30
Figura 2-6-1-3: Espectro XPS del poliuretano.	31
Figura 2-6-1-4: Diagrama esquemático de un espectrómetro XPS	32
Figura 2-6-1-5: Esquema del analizador de energía tipo CMA (cylindrical mirror analyzer).	33
Figura 2-6-2-1: Proceso de generación de electrones Auger de un átomo en estado base con dos o más capas inicialmente ocupadas.	34
Figura 2-6-2-2: Producción de rayos-x y electrones Auger en función del número atómico, para vacancias en la capa K.	37
Figura 2-7-1: Radiaciones resultantes de la interacción de un haz de electrones con un sólido y posibles usos en diferentes técnicas de análisis.	39
Figura 3-1: Estructura de la celda solar fabricada, mostrando las capas que la conforman y sus respectivos espesores.....	41
Figura 3-2-1: Diagrama de fases a) del sistema ternario Cu-In-S y b) pseudobinario del sistema $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$	43
Figura 3-2-2: Diagrama de fases para a) sistema In-S y b) sistema Cu-S	45
Figura 3-2-3: Diagrama del equipo utilizado para la fabricación de películas delgadas de CIS por el método de co-evaporación en dos y tres etapas.	46
Figura 3-2-4: Rutina usada para la fabricación de películas delgadas de CuInS_2 a través de procesos en dos o tres etapas.	48
Figura 3-3-1: Diagrama del reactor utilizado en la síntesis de películas delgadas de $\text{Zn}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ y $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ por el método CBD.	51

- Figura 3-4-1:** Sistema usado para depositar películas delgadas de ZnO mediante el método de evaporación reactiva..... 55
- Figura 3-4-2:** Perfil de temperatura de evaporación de cinc y de ΔP , usado para depositar películas delgadas de ZnO. 58
- Figura 4-1-1-1-1:** Difractogramas de películas delgadas de CuInS₂ depositadas en dos etapas a diferentes temperaturas de sustrato (2^a etapa), manteniendo la relación $M_{Cu}/M_{In}=0.65$ $[M_{Cu}]/[M_{In}]=1.1$ 62
- Figura 4-1-1-1-2:** Comparación del difractograma experimental de una muestra típica de CuInS₂ depositada a 550°C y una relación $M_{Cu}/M_{In}=0.65$, con el difractograma simulado teóricamente usando el programa Powder Cell, asumiendo que la muestra tiene mezcla de las fases CuInS₂, Cu₂S y In₂S₃. 62
- Figura 4-1-1-1-3:** Espectros de XRD realizados a la muestra preparada a 550°C (con $M_{Cu}/M_{In}=0.6$) en el modo de haz rasante, variando el ángulo de incidencia del haz de rayos-x entre 1.5 y 4.0 grados. 63
- Figura 4-1-1-1-4:** Difractogramas de películas delgadas de CuInS₂ depositadas en dos etapas manteniendo la temperatura de sustrato en 500°C (2^a etapa) y variando la relación M_{Cu}/M_{In} entre 0.56 y 0.67.... 64
- Figura 4-1-1-1-5:** Comparación del difractograma tomado a una película de CIS depositada en dos etapas con el difractograma tomado a una muestra depositada en tres etapas..... 65
- Figura 4-1-1-2-1:** Curvas de transmitancia espectral de películas delgadas de CuInS₂ 66
- Figura 4-1-1-2-2:** curvas típicas de α vs. λ y $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ obtenidas para una película delgada de CuInS₂ 67
- Figura 4-1-1-3-1:** Variación de **a)** conductividad σ , **b)** concentración de portadores p y **c)** movilidad μ de películas delgadas de CuInS₂ 69
- Figura 4-1-1-3-2:** Curva de conductividad vs temperatura, correspondiente a una muestra de CIS libre de fases secundarias. 71
- Figura 4-1-1-3-3:** Curva de $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$ 71
- Figura 4-1-1-3-4:** Variación de la movilidad μ y concentración de huecos p en dependencia de la temperatura de una muestra típica de CuInS₂ 72
- Figura 4-1-1-4-1:** Variación de la concentración atómica en perfil de profundidad de películas delgadas de CIS depositadas en dos etapas, variando la relación de masas evaporadas de precursores metálicos M_{Cu}/M_{In} . 74
- Figura 4-1-1-4-2:** Comparación del perfil de profundidad de la concentración atómica de una película delgada de CIS depositada en dos etapas con el perfil de una muestra de CIS depositada en tres etapas usando los mismos parámetros de preparación. 74
- Figura 4-1-1-4-3:** Espectro XPS de películas delgadas de CuInS₂ crecidas en dos y tres etapas, bajo los mismos parámetros. 76
- Figura 4-1-1-4-4:** Barridos de la señal XPS realizados alrededor de los picos correspondientes a las transiciones: Cu 2p, In 3d and S 2p y medidos a diferentes profundidades de películas delgadas de CuInS₂ 77
- Figura 4-1-2-1:** Comparación de curvas de crecimiento de películas delgadas de In₂S₃ depositadas por co-evaporación y por CBD sobre una película delgada de CIS con la de ZnS depositada por CBD sobre una película de CIS. 79
- Figura 4-1-2-2:** Influencia del espesor sobre la transmitancia de películas delgadas de In₂S₃..... 80
- Figura 4-1-2-3:** **a)** comparación de la transmitancia de películas de In₂S₃ de 60 nm de espesor (depositadas por CBD y por evaporación) con la transmitancia de una película de ZnS de similar espesor 80

- Figura 4-1-2-4:** Comparación de difractogramas típicos de películas delgadas de In_2S_3 depositadas sobre películas delgadas de CuInS_2 83
- Figura 4-1-3-1:** Variación de la resistividad ρ , transmitancia T y figura de mérito FM de películas delgadas de ZnO en dependencia de ΔP , flujo de oxígeno y corriente de descarga eléctrica I 84
- Figura 4-1-3-2:** Espectros de transmitancia y reflectancia espectral típicos de películas delgadas de: **a)** n^+ - ZnO , **b)** i - ZnO . **c)** Curva de $(\alpha h\nu)^2$ Vs $h\nu$. 86
- Figura 4-1-3-3:** Curvas de σ vs. T y $\ln \sigma$ vs. $1000/T$ correspondientes a películas delgadas de ZnO con diferente resistividad ρ . 88
- Figura 4-1-3-4:** Variación de la movilidad μ y concentración de portadores n en función de la temperatura obtenidas con muestras de ZnO 89
- Figura 4-2-1:** Sección transversal de las celdas solares estudiadas indicando los espesores de las diferentes capas. . 90
- Figura 4-2-1-1:** Curvas J-V de las mejores celdas fabricadas en este trabajo, usando capas buffer de In_2S_3 y ZnS depositadas por CBD y de In_2S_3 depositadas por co-evaporación. 97
- Figura 4-2-2:** **a)** Imágenes HRTEM en sección transversal de la estructura $\text{Mo}/\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 91
- Figura 4-2-3:** Imágenes HRTEM de las interfaces **a)** $\text{CuInS}_2/\text{CBD-ZnS}$ y **b)** $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -evaporado. 92
- Figura 4-2-4:** Perfiles AES de composición atómica obtenidos para heterojunturas de **a)** $\text{Mo}/\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ y **b)** $\text{Mo}/\text{CuInS}_2/\text{ZnS}/\text{ZnO}$. 93
- Figura 4-2-5:** Imagen HRTEM de la interface Mo/CuInS_2 mostrando la formación de la capa de MoS_2 93

Lista de tablas

Tabla 1-1: Comparación de los parámetros de desempeño calculados para una celda solar ideal con $E_g = 1.52$ eV [45], con los obtenidos de mediciones realizadas a las celdas de más alta eficiencia reportadas.	15
Tabla 1-2: Posibles defectos nativos en CuInS_2 y respectivo estado y energía de formación.....	16
Tabla 3-1: Parámetros de síntesis y rangos de variación para la fabricación de películas delgadas de CuInS_2	47
Tabla 3-2: Lista de parámetros y valores que permitieron depositar películas delgadas de In(O;OH)S y Zn(O;OH)S por la técnica CBD con propiedades adecuadas para su aplicación como capa buffer.	52
Tabla 3-3: Lista de parámetros de deposición del ZnO estudiados y rango de variación de los mismos.	59
Tabla 4-1: Lista de parámetros usados para depositar películas delgadas altamente transparentes de n^+ - ZnO e i - ZnO por el método de evaporación reactiva.	85
Tabla 4-2: Influencia de la relación de masas evaporadas $M_{\text{Cu}}/M_{\text{In}}$ sobre los parámetros de desempeño de celdas solares basadas en CIS.	94
Tabla 4-3: Influencia del método de síntesis y del espesor de las capas buffer sobre los parámetros de desempeño de celdas solares basadas en CIS.	95
Tabla 4-4: Valores de parámetros eléctricos de desempeño obtenidos con celdas solares basadas en CIS usando In_2S_3 , ZnS y CdS depositados por CBD e In_2S_3 depositado por co-evaporación como capa buffer.	97

Introducción

Según estimaciones, para el año 2050 la demanda energética mundial se habrá duplicado [1] y será necesario por consiguiente encontrar nuevas fuentes que permitan generar esa cantidad de energía. De otro lado, es bien conocido el impacto que sobre el medio ambiente tienen los gases de efecto invernadero (GHG), donde la generación y suministro de energía aportan buena parte de las emisiones de GHG [2], debido a que un gran porcentaje de la energía se genera a partir de combustibles fósiles.

Considerando las reservas mundiales de petróleo comprobadas y su consumo actual podría estimarse que esta fuente de energía debe agotarse en menos de cincuenta años [3] y si se tienen en cuenta las reservas de los demás combustibles fósiles el plazo de su agotamiento puede extenderse cincuenta años más aproximadamente.

Los factores antes mencionados imponen unos retos enormes, ya que no solo va a ser necesario duplicar la capacidad de generación de energía, sino que dicha generación debe hacerse de forma ambientalmente sostenible, utilizando recursos de extensa duración, preferiblemente renovables.

Estudios realizados señalan que para lograr una contribución significativa a la demanda energética mundial y un impacto significativo en materia de reducción de la contaminación ambiental, las fuentes renovables de energía deberán crecer de tal forma que para el año 2050, éstas satisfagan más de la mitad de las necesidades energéticas mundiales[4].

Entre las tecnologías de generación a partir de fuentes renovables, la tecnología solar fotovoltaica es la que técnicamente es más apropiada para generar electricidad limpia. Los avances logrados tanto en investigación básica de materiales fotovoltaicos como en tecnología de dispositivos fotovoltaicos han dado lugar a una poderosa industria de manufactura de módulos solares que conjuntamente con la implementación de políticas gubernamentales y normas regulatorias encaminadas a dar incentivos económicos a la inversión en generación limpia de electricidad, son el soporte del enorme crecimiento de la generación fotovoltaica a nivel mundial, la cual ha tenido un crecimiento promedio anual del 60% en los últimos 5 años [5].

Desde el punto de vista económico, la generación fotovoltaica tiene limitaciones debido a que el kWh generado fotovoltaicamente es significativamente más costoso que el generado convencionalmente, debido fundamentalmente al alto costo de fabricación de los módulos FV de silicio, asociado al alto costo de los materiales y de los procesos de

manufactura. Sin embargo, actualmente se encuentran en ejecución estrategias que garantizan que en el mediano plazo el costo de la energía generada fotovoltaicamente 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 por la adopción de subsidios gubernamentales, además de políticas de promoción a la demanda a través del apoyo a instituciones gubernamentales para la compra de sistemas “ecológicos” de generación de energía (*Green purchasing*) [6] y por la incorporación de normas regulatorias tales como las denominadas tarifas de inyección (“feed-in tariff”) [6].

Otra estrategia adoptada para reducir el costo de generación fotovoltaica es la incorporación de nuevas tecnologías que permiten reducir la relación eficiencia/costo de módulos, en comparación con la tecnología de silicio. La primera tecnología que surgió como alternativa a la tecnología de silicio fue la denominada tecnología de película delgada (o de tecnología de segunda generación). Esta tecnología hizo tránsito a una etapa de producción industrial a través de la fabricación de módulos basados en tres tipos diferentes de materiales: Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS), CdTe y silicio con estructura amorfa (a-Si). Actualmente el mercado mundial de módulos sigue siendo dominado por la tecnología de silicio cristalino y policristalino [7], sin embargo la capacidad de manufactura de módulos de película delgada está creciendo muy rápidamente debido a que su costo es significativamente más bajo que el costo de manufactura de los módulos de Si. El costo de manufactura de módulos de película delgada es más bajo que el de Si debido básicamente a que de un lado solo se necesitan espesores de 2-3 μm para absorber toda la radiación solar incidente debido a que los compuestos CIGS, CdTe y a-Si presentan coeficientes de absorción del orden de 10^4 - 10^5 cm^{-1} ya que tienen un gap de energía directo. En contraste el Si cristalino tiene baja capacidad de absorción debido a que tiene un gap indirecto, necesiándose por consiguiente espesores del orden de 300 μm para absorber la radiación solar. De otro lado, los requerimientos tecnológicos para fabricar Si cristalino grado semiconductor (con propiedades adecuadas para usarlo en la fabricación de celdas de alta eficiencia) son mucho más complejos y costosos que los requeridos para fabricar películas delgadas policristalinas de buena calidad [8]. Tanto el uso de mayor cantidad de material como el alto costo de producción de los materiales y dispositivos basados en Si cristalino contribuyen a sobre costos en su manufactura.

Las tecnologías de CIGS y CdTe permitieron fabricar celdas solares con eficiencias a nivel de laboratorio mayores del 15% (16.7% para CdTe y 20.1% para CIGS) que no están muy lejanas a las obtenidas con tecnología de Si (24.5 %) [9] y eficiencias de módulos a nivel de producción industrial mayor del 10% [9]. Para minimódulos de CIGS se han reportado eficiencias del 16% [10]. El record mundial en eficiencia de celdas solares basadas en películas delgadas es del 20%, el cual se obtuvo con celdas de 0,5 cm^2 de área que usan CIGS como capa absorbente y CdS depositado por la técnica CBD (chemical-bath-deposition) como capa buffer [11].

El crecimiento de la producción de módulos manufacturados usando las tecnologías de CIGS y CdTe ha crecido fuertemente en los últimos años; la firma First Solar (USA) fue la primera en el mundo que logró producciones mayores que 1 GW/año de módulos manufacturados con tecnología de CdTe y también la primera en lograr un costo de producción inferior a un dólar por Watt (US \$0.76/Wp en Agosto de 2010) [12]. De otro lado, First Solar logró también reducir en los últimos años el precio de manufactura de módulos de Si en más del 50%, incrementando la capacidad de producción a valores mayores de 1 GW/año. De esta forma el precio de los módulos de Si es actualmente del orden de US\$2.0/Wp [5]. Se espera igualmente que la producción industrial de módulos basados en CIGS alcance también el nivel de los GW a finales de 2011[13].

Otras nuevas tecnologías de fabricación de celdas y módulos FV han sido introducidas con el propósito de aumentar la relación eficiencia/costo, entre las que se destacan las denominadas celdas sensibilizadas con colorantes [14], con las cuales se han logrado eficiencias del 11.8% y las celdas orgánicas basadas en polímeros conductores [15], con las cuales se han logrado eficiencias 10.0%; estas últimas son de muy bajo costo, lo cual permite pensar en que en el futuro su relación eficiencia/costo sea mayor que el de los otros tipos de celdas.

La tendencia futura en tecnología de celdas solares es el desarrollo de nuevos materiales que darán lugar a la denominada tercera generación de dispositivos fotovoltaicos; estos no se fabrican aún pero se han hecho avances significativos en aspectos teóricos fundamentales y en el diseño, lo cual permite predecir que sería posible obtener eficiencias mayores del 35%.

Existen varias aproximaciones para el desarrollo de estos nuevos materiales, sin embargo los denominados materiales con banda metálica intermedia (*BI*) [16] son los que han logrado un mayor desarrollo. La idea fundamental de estos es incorporar una banda metálica intermedia en el gap de un semiconductor para lograr que se generen portadores mediante absorción de dos fotones con energías menores que la correspondiente al gap E_g , sin que se presenten procesos de recombinación a través de la *BI*. Estos portadores se suman a los que se generan mediante absorción de fotones que dan lugar a la excitación de electrones de la *BV* a la *BC*.

Una posible forma de generar la *BI* en un material semiconductor es a través de la incorporación de puntos cuánticos, 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 E_g .

Las tecnologías de CIGS y CdTe han sido muy exitosas en materia de reducción del costo de manufactura de módulos FV ya que se está muy cerca de igualar el precio del kWh generado convencionalmente; sin embargo estas dos tecnologías tienen dos grandes limitaciones. Una de estas se relaciona con el hecho de que tanto el CdTe como el CIGS están constituidos por elementos escasos en la naturaleza (Te, In, Ga) [17,18];

este hecho traería en el futuro sobre costos en la fabricación de módulos y limitaciones para escalar la producción de módulos a niveles de los TW/año [19]. Para dar solución a esta limitación en las tecnologías de CdTe y CIGS, recientemente se iniciaron actividades investigativas tendientes a desarrollar nuevos materiales caracterizados por ser de bajo costo, abundantes en la naturaleza y cuyas propiedades permitan sustituir a los compuestos CIGS y CdTe como capa absorbente en celdas solares de película delgada, garantizando eficiencias de conversión similares. Entre los materiales fotovoltaicos que cumplen los requisitos mencionados previamente se encuentran los compuestos calcogenuros basados en elementos de los grupos I, II y IV los cuales constituyen un amplia familia que crece en la fase $\text{Cu}_2(\text{M}_{\text{II}})(\text{M}_{\text{IV}})(\text{S},\text{Se})_4$ con estructura tetragonal, conocida como kesterita; $\text{M}_{\text{II}}=(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd})$ y $\text{M}_{\text{IV}}=(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$. El representante de la familia de kesteritas más investigado y con el cual se han obtenido resultados prometedores es el compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) [20-23].

La segunda limitación de las tecnologías de CdTe y CIGS tiene que ver con aspectos medioambientales ya que ambas tecnologías utilizan el CdS depositado por CBD como capa buffer que es un material altamente tóxico. Adicionalmente, en el proceso CBD se usa hidracina como acomplejante que es tóxico. El CIGS por su parte contiene Se que puede formar selenuros de hidrógeno (o ácido selenídrico) que también son tóxicos. Para reducir el impacto ambiental que se genera con la producción masiva de este tipo de módulos se han venido realizando investigaciones tendientes a utilizar el compuesto CuInS_2 como capa absorbente y a sustituir la capa buffer de CdS por otros materiales menos tóxicos tales como el ZnS , In_2S_3 [24, 25].

La propuesta de este trabajo de tesis fue motivada por la posibilidad de hacer contribuciones en dos áreas específicas. La primera se relaciona con el desarrollo de celdas solares basadas en películas delgadas libres de elementos tóxicos y la segunda con el diseño e implementación de un sistema novedoso de deposición de películas delgadas de ZnO usando el método de evaporación reactiva activada.

Las celdas solares se fabricaron con la estructura: $\text{Mo}/\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/i\text{-ZnO}/n^+\text{-ZnO}/\text{Al}$. La deposición de las películas de CuInS_2 (CIS) fue realizada por el método de co-evaporación en dos y tres etapas que es un procedimiento ampliamente usado; sin embargo para la fabricación del dispositivo se incorporaron algunas ideas novedosas las cuales se resumen a continuación:

- i) Remoción de la fase secundaria superficial de CuS que inevitablemente se forma en películas delgadas de CIS ricas en Cu depositadas por co-evaporación en dos etapas sin usar el tratamiento (etching) químico con KCN (cianuro de potasio) típicamente usado. En su lugar se empleó un procedimiento consistente en adicionar una tercera etapa en el proceso de deposición durante la cual se evaporó indio en presencia de azufre elemental para reconvertir el compuesto binario de Cu-S en la fase CuInS_2 . La deposición del CIS en tres etapas permitió mejorar significativamente la eficiencia de las celdas en comparación con las preparadas en dos etapas.

- ii) Las películas delgadas de molibdeno usadas como contacto inferior fueron depositadas por sputtering DC de magnetrón, usando una configuración de electrodos tipo “s-gun”, que es esencialmente diferente a la configuración de electrodos planos paralelos usada convencionalmente. Esta configuración permite ubicar el sustrato fuera de la zona de la descarga eléctrica con lo cual se evita que electrones y iones choquen con la superficie de la película formada reduciendo los daños superficiales y además crecer las capas de molibdeno a velocidades mucho mayores que la configuración convencional.
- iii) Las películas delgadas de In_2S_3 usadas como capa buffer en sustitución del CdS típicamente usado en la fabricación de este tipo de celdas solares, se depositaron por CBD usando una ruta química novedosa que permite depositar películas delgadas de In_2S_3 usando una solución libre de reactivos tóxicos. La solución incluye los siguientes precursores: thioacetamida y cloruro de indio (InCl_3) como fuentes de S^{2-} e In^{3+} respectivamente, citrato de sodio como acomplejante y ácido acético y ácido clorhídrico como regulador de pH (buffer).
- iv) Las películas delgadas de i-ZnO y n^+ -ZnO usadas como ventana óptica fueron depositadas in-situ usando un procedimiento novedoso basado en la técnica de evaporación reactiva.
- v) A través de un extenso proceso de optimización de las propiedades de las diferentes capas que conforman la celda solar, se logró fabricar celdas solares con eficiencias mayores del 8%, comprobando con esto la aplicabilidad de las películas delgadas preparadas durante este trabajo de tesis.

La capa TCO de ZnO usada en la fabricación de las celdas solares basadas en CIS fue depositada por el método de evaporación reactiva activada usando un sistema novedoso diseñado e implementado durante este trabajo. Los aspectos novedosos del sistema de deposición de ZnO son básicamente los siguientes:

- i) El diseño de la celda Knudsen usada para evaporar cinc y del reactor donde ocurre la descarga eléctrica luminescente que ioniza las especies precursoras (Zn y O_2) que activa la reacción química que da lugar a la formación del ZnO incluye conceptos novedosos que permiten depositar películas delgadas altamente transparentes y conductoras (n^+ -ZnO) y altamente transparentes y resistivas (i- ZnO) (ver detalles en la sección 3.4).
- ii) Desarrollo de un sistema de control del proceso que permite depositar in-situ y en forma reproducible el sistema i-ZnO / n^+ -ZnO, lo cual tiene ventajas en un proceso de producción industrial. El sistema de control fue desarrollado usando instrumentación virtual y el algoritmo de control se desarrolló con LabView usando como variable de control el cambio de presión observado en la cámara de evaporación cuando se inicia

la evaporación de cinc, lo cual permite controlar con mejor precisión las propiedades de las películas de ZnO, que la que se obtiene controlando la temperatura de evaporación del cinc que es lo que se usa convencionalmente. De este desarrollo no se dan detalles porque se está preparando una patente que incluye el control electrónico del proceso de preparación de películas delgadas de ZnO por evaporación reactiva.

- iii) El aspecto más relevante del sistema desarrollado es que se pueden obtener películas delgadas de ZnO con propiedades similares a las obtenidas por el método de sputtering RF usado convencionalmente pero a menor costo, principalmente para deposición en áreas grandes a nivel industrial, debido al alto costo de los targets cerámicos usados en la técnica de sputtering RF. En contraste, con la técnica de evaporación reactiva se pueden depositar grandes áreas usando un reactor pequeño debido a que las moléculas de ZnO formadas en la zona del reactor difunden en todas las direcciones con iguales características, permitiendo recubrir grandes áreas con solo aumentar el tamaño de la cámara de deposición.

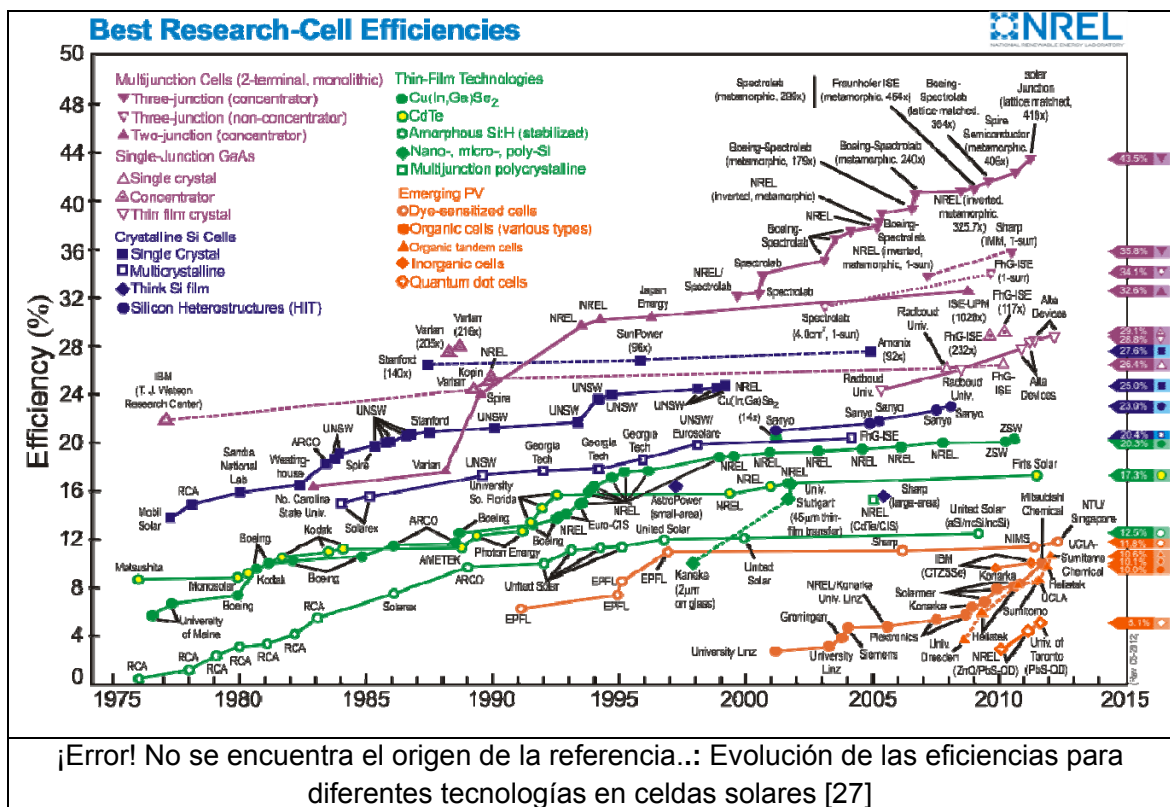
Otras contribuciones relevantes realizadas en este trabajo que fueron necesarias hacer para lograr el objetivo principal que era el desarrollo de celdas solares libres de materiales tóxicos fueron las siguientes:

- i) Obtención de las condiciones de preparación de las películas delgadas usadas en la fabricación de las celdas solares con propiedades adecuadas para que cumplieran correctamente su función específica dentro del dispositivo. Para esto fue necesario realizar un exhaustivo estudio de parámetros y hacer una correlación de estos con resultados obtenidos del análisis químico y de la caracterización óptica, eléctrica y estructural realizada usando técnicas tales como: espectroscopía de electrones Auger (AES), espectroscopía de fotoelectrones de rayos-x (XPS), difracción de rayos-x (DRX), espectrofotometría UV-VIS-IR, microscopía electrónica de transmisión (TEM), conductividad y efecto Hall en función de la temperatura.
- ii) Investigación del efecto de las condiciones de preparación sobre los mecanismos de transporte eléctrico de películas delgadas de CuInS_2 a través de medidas de conductividad en dependencia de la temperatura.
- iii) Optimización de las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas de ZnO mediante correlación de parámetros de deposición con una figura de mérito definida en términos de la transmitancia y la resistividad. Películas delgadas de n^+ -ZnO con transmitancias mayores del 80% y resistividades del orden de $8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ y de i -ZnO con transmitancias del orden del 85% y resistividades mayores de $10^4 \Omega\text{cm}$ fueron depositadas in-situ variando adecuadamente los parámetros de deposición.

1. Desarrollo de celdas solares con estructura Mo/CuInS₂/In₂S₃/ZnO

1.1 Estado actual de la tecnología de celdas solares

Actualmente la generación fotovoltaica de electricidad para uso terrestre se realiza utilizando módulos solares fabricados usando dos tecnologías diferentes. La primera de éstas es la denominada tecnología de silicio mono y poli-cristalino (también conocida como tecnología de primera generación). La segunda es la denominada tecnología de películas delgadas (también conocida como tecnología de segunda generación) que ha sido muy exitosa mediante la fabricación de módulos basados en tres tipos diferentes de materiales: Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS), CdTe y silicio con estructura amorfa (a-Si).



En el área de la tecnología de celdas de película delgada, los compuestos I-II-VI con estructura tipo calcopirita han sido ampliamente investigados, en especial la familia Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (CIGSSe), debido a que su brecha de energía prohibida E_g se puede cambiar, variando el contenido de galio en la capa de CIGS, lo cual se realiza fácilmente variando la relación entre la masa de galio y la masa de indio que se usa para la preparación de las películas. La importancia de modificar esta propiedad radica en el hecho de que la eficiencia máxima que se puede obtener con una celda solar depende del valor del E_g [26]. Los mejores resultados logrados hasta el momento con celdas de película delgada se obtuvieron con celdas solares que usan CIGS como capa absorbente y CdS depositado por la técnica CBD (chemical-bath-deposition) como capa buffer.

Aunque los primeros módulos fotovoltaicos se emplearon para aplicaciones espaciales desde los años 50, su uso en aplicaciones terrestres se dio a partir de los años 70. Desde entonces, se han dado enormes avances tanto en el campo de la investigación de materiales fotovoltaicos como en la tecnología de fabricación de celdas solares, lo cual ha conducido a su vez a un continuo incremento de la eficiencia de conversión de las celdas. En la figura 1-1-1 se muestra la evolución en el tiempo (desde mediados de la década de los 70 hasta el 2015) de la eficiencia de conversión de los diferentes tipos de celdas solares que se han desarrollado con tecnologías de primera y segunda generación. La figura 1-1-1 muestra también los centros de investigación que mayor aporte han hecho para la consecución de estos resultados.

Entre los desarrollos tecnológicos más 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 localy cells) con las cuales se han logrado eficiencias cercanas al 25% [28], valor que está muy cercano al límite teórico.
- 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 mayores al 20% y que constituye el record mundial en materia de eficiencia lograda con celdas de película delgada [11].
- Celdas basadas en nuevos materiales fotovoltaicos, entre las que se destacan las celdas sensibilizadas con colorantes [29] y las celdas orgánicas basadas en polímeros conductores [30]. Con estos dos tipos de celdas se han logrado eficiencias del 11.8% y 10.0% respectivamente; estas son de muy bajo costo, lo cual permite pensar que en el futuro su relación eficiencia/costo sea mayor que el de los otros tipos de celdas.
- Celdas tipo tandem o multijuntura con las cuales se han logrado eficiencias de conversión mayores del 40% cuando son iluminadas con radiación solar con nivel de concentración (1000 soles) [31].

Entre los compuestos I-III-VI con estructura calcopirita, el CuInS_2 (CIS) ha recibido una especial atención debido a que tiene un gap de energía E_g de 1.49 eV y un alto coeficiente de absorción $>10^5 \text{ cm}^{-1}$ para energías $h\nu > 1.49 \text{ eV}$. Estas propiedades hacen que este material sea una alternativa para ser usado como capa absorbente en celdas solares de alta eficiencia y bajo costo [31]. La máxima eficiencia reportada para celdas solares basadas en $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ es del 12.5% [32]. La eficiencia de celdas solares basadas en CuInS_2 está limitado principalmente por el voltaje de circuito abierto que es mucho menor que el esperado teóricamente. Sin embargo se vienen realizando diferentes estudios para intentar solucionar la limitación del bajo valor de V_{oc} en este tipo de celdas.

Enormes esfuerzos se han realizado para desarrollar métodos de preparación que permitan obtener películas delgadas de CIS de alta calidad y bajo costo. Los más usados son los procesos basados en deposición secuencial de precursores metálicos por sputtering o evaporación seguido de sulfurización en atmósfera de azufre elemental o H_2S [33-36] y los basados en co-evaporación secuencial de precursores [37]. Usualmente se introduce cobre en exceso porque crea un efecto benéfico para el crecimiento de los granos [38]. Sin embargo, durante la sulfurización se generan fases secundarias superficiales de Cu-S, que deben ser removidas mediante etching con KCN ya que producen efectos negativos en el desempeño del dispositivo. El uso de sulfuros binarios en lugar de precursores metálicos mejora la adherencia al sustrato y evitan la formación de colinas ricas en In en la superficie de muestras preparadas por sulfurización [39].

Varios estudios han sido realizados para evitar la formación de fases secundarias de Cu-S en películas delgadas de CIS fabricadas por sulfurización de precursores metálicos en dos etapas, mediante la incorporación de una tercera etapa durante la cual se co-evapora indio y azufre. Las especies evaporadas durante la tercera etapa reaccionan con las fases binarias segregadas superficialmente para dar lugar a la formación del compuesto CuInS_2 [34,35].

1.2 Fundamentos de las celdas solares basadas en CuInS_2

La celda solar es un dispositivo capaz de convertir luz solar directamente en electricidad, mediante el fenómeno físico denominado efecto fotovoltaico, el cual incluye los siguientes procesos:

- Generación de portadores de carga (huecos y electrones) en un semiconductor mediante absorción de fotones.
- Generación de corriente eléctrica a través de un campo eléctrico interno formado generalmente a través de la unión de un semiconductor tipo n con uno tipo p .

El funcionamiento de una celda solar incluye básicamente los siguientes procesos:

1. Formación de pares electrón-hueco, en las capas activas del dispositivo mediante la excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción como consecuencia de la absorción de fotones con energías mayores o iguales a la brecha de energía prohibida E_g del semiconductor. Los portadores generados quedan libres para participar en los procesos de transporte eléctrico.
2. Difusión de portadores generados hacia el borde de la denominada zona de carga espacial (ZCE).
3. Separación de los portadores de carga a través del campo eléctrico interno \vec{E} generado en la ZCE y posterior arrastre de estos hacia los contactos eléctricos. Los portadores de carga que llegan a los contactos son extraídos hacia el exterior de la celda solar a través de contactos óhmicos, generándose de esta manera la fotocorriente.

El transporte eléctrico de portadores en la celda solar es afectado por varios procesos que causan pérdidas de la fotocorriente. Los más importantes son los siguientes:

- Atrapamiento de electrones en estados superficiales generados por la presencia de enlaces incompletos en la superficie del material.
- Recombinación de electrones con huecos en el volumen del material y en la zona de carga espacial.
- Atrapamiento (recombinación) de portadores en estados interfaciales causados por desacople de las constantes de red de los materiales que forma la juntura p/n . Este mecanismo es muy importante en celdas solares tipo heterojuntura.

Una celda solar ideal puede ser representada por una fuente de corriente en paralelo con un diodo rectificante y la correspondiente característica I-V puede ser descrita por la ecuación de Shockley [40] dada por la expresión:

$$I = I_{ph} - I_o \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

Donde I_{ph} es la corriente fotogenerada que es proporcional al flujo de fotones incidentes, I_o es la corriente de saturación de diodo, V el voltaje de polarización, T la temperatura de la celda en grados kelvin y k la constante de Boltzman.

La corriente generada por la celda bajo condiciones de corto circuito I_{sc} ($V=0$) es igual a I_{ph} y el voltaje generado por la celda bajo condiciones de circuito abierto V_{oc} ($I=0$) esta dado por la relación:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(1 + \frac{I_{ph}}{I_o} \right) \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

La característica I - V de una celda solar real en la práctica difiere significativamente de la característica ideal. Un modelo de dos diodos es frecuentemente usado para construir la curva de I vs V . En este modelo dos diodos diferentes incluyen los efectos de recombinación en la región cuasineutral de la celda y en la zona de carga espacial separadamente.

La correspondiente curva I - V es descrita por la siguiente relación [41]:

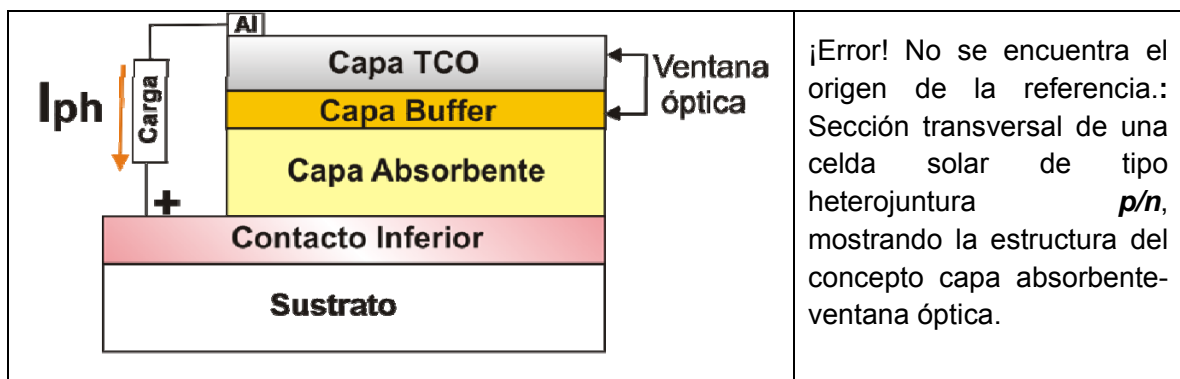
$$I = I_{ph} - I_{01} \left\{ e^{\frac{q(V+IR_s)}{m_1 kT}} - 1 \right\} - I_{02} \left\{ e^{\frac{q(V+IR_s)}{m_2 kT}} - 1 \right\} - \frac{V + IR_s}{R_{sh}}$$

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.

Donde R_s y R_{sh} representan las resistencias en serie y en paralelo de la celda respectivamente, y m_1 y m_2 son los factores de idealidad.

Las celdas solares basadas en películas delgadas como las que se desarrollaron dentro de este trabajo son tipo heterojuntura ya que el material tipo n es diferente al material tipo p . Este hecho genera discontinuidad en las bandas de conducción y de valencia como consecuencia de la diferencia en el gap y en las afinidades electrónicas de los dos materiales y adicionalmente presencia de trampas en la interfaz como consecuencia de las diferencias de constante de red de los dos materiales.

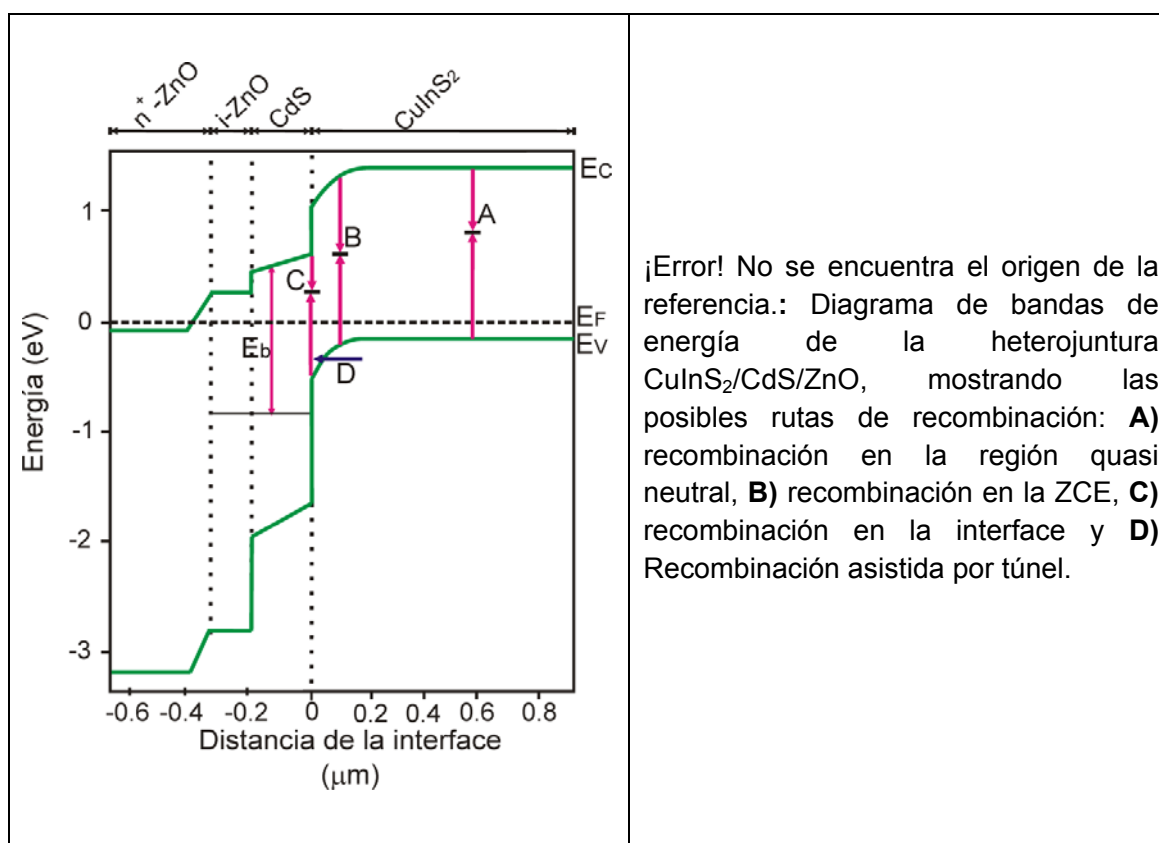
Para reducir las pérdidas de fotocorriente en celdas tipo heterojuntura, éstas se fabrican siguiendo un concepto denominado capa absorbente-ventana óptica. En la figura 1-2-1 se muestra la sección transversal de una celda con estructura capa absorbente-ventana óptica.



La función de la capa absorbente es absorber la mayor cantidad de radiación solar posible dentro de la ZCE, con el propósito de generar una alta fotocorriente ya que la presencia del alto campo eléctrico en la ZCE arrastra los portadores generados dentro de esta zona y adicionalmente contribuye a reducir las pérdidas de fotocorriente asociadas a procesos de recombinación en estados de interfaz. La capa absorbente es la más

importante de la celda solar, debido a que ésta es la única capa activa del dispositivo, donde se genera toda la fotocorriente.

La ventana óptica está constituida por la capa buffer y la capa TCO (transparent conducting oxide) y su función principal es facilitar que la mayor cantidad de radiación solar llegue hasta la capa absorbente y además formar el campo eléctrico en la ZCE que da lugar a la diferencia de potencial entre los contactos del dispositivo. A su vez, la capa buffer cumple la función de acople mecánico entre la capa absorbente y la capa TCO; como la capa buffer tiene en general un alto coeficiente de absorción, ésta debe ser ultradelgada (del orden de 60 nm de espesor) para lograr que un alto porcentaje de radiación llegue a la capa absorbente. De otro lado, la capa TCO actúa también como contacto eléctrico superior transparente.



En las celdas solares que se desarrollaron dentro de este proyecto el compuesto γ -CuInS₂ será usado como capa absorbente, el In₂S₃ y ZnS como capa buffer, el ZnO como capa TCO y el molibdeno como contacto eléctrico inferior. Estos materiales están caracterizados por tener diferentes valores de gap de energía (1.52 eV para CuInS₂, 2.75 eV para el In₂S₃ y 3.2 eV para el ZnO) y por tener una discontinuidad en la banda de conducción (band offset) ΔE_c negativo en la interface CIS/In₂S₃. La figura 1-2-2 muestra esquemáticamente el diagrama de bandas de energía de la heterojuntura CuInS₂/CdS/ZnO, basado en datos de E_g y banda off-set en la banda de valencia ΔE_v .

reportados por Hengel [42]. Se observan cuatro posibles rutas de recombinación; recombinación en la región cuasi neutral (RCN) (A), recombinación en la ZCE (B) y recombinación en la interface buffer/capa absorbente (C). Debido a la presencia de un campo eléctrico alto en la región de la juntura, los últimos dos mecanismos pueden ser incrementados mediante transporte túnel (D).

La ecuación básica para el transporte de portadores en heterojunturas bajo la presencia de los procesos de recombinación (A-C) es escrita por la relación [43]:

$$J_R = J_0 \left\{ \exp\left(\frac{qV}{AkT}\right) - 1 \right\} \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

Donde V es el voltaje aplicado, A el factor de idealidad de diodo y kT/q el voltaje térmico. La corriente de saturación J_0 es en general una cantidad térmicamente activada y puede ser escrita en la forma:

$$J_0 = J_{00} \exp\left(\frac{-E_a}{AkT}\right) \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

Donde E_a es la energía de activación y el prefactor J_{00} depende levemente de la temperatura.

La energía de activación E_a para los procesos de recombinación en la región cuasineutral y en la ZCE es igual al gap de energía E_g del material absorbente, mientras que para la recombinación en la interface, E_a es igual a la barrera E_b que evita que huecos de la capa absorbente lleguen a la interface buffer/capa absorbente. El factor de idealidad de diodo A es generalmente asumido como igual a la unidad para recombinación en la RCN y en la interface; para recombinación en la ZCE el factor $A=2$.

El voltaje de circuito abierto V_{oc} se puede obtener igualando la densidad de corriente de recombinación a la densidad de corriente de corto circuito J_{sc} en la ecuación ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.. Haciendo $J_R = J_{sc}$ y reemplazando la ecuación ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. en la ecuación ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. obtenemos:

$$V_{oc} = \frac{E_a}{q} - \frac{AkT}{q} \ln\left(\frac{J_{00}}{J_{sc}}\right) \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

La ecuación ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. da el voltaje de circuito abierto en una situación cuando en un dispositivo específico existe un mecanismo de recombinación claramente dominante. En heterojunturas con ΔE_C negativo generalmente la recombinación a través de estados de interface es el mecanismo de transporte dominante porque en este caso se favorece la recombinación de electrones de la ventana óptica con huecos proveniente de la capa absorbente. Reis [44] encontró que

en celdas solares basadas en CuInS₂ la recombinación en la interface (asistida por transporte túnel) es el mecanismo dominante. La relación J-V para el caso en que el mecanismo dominante es la recombinación en estados de interface está dada por la relación:

$$J(V) = J_0 \left(\exp \frac{qV}{kT} - 1 \right); \quad J_0 = qSN_V \exp \left(\frac{-E_b}{kT} \right); \quad E_b = E_g - \Delta E_c \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

Donde S es la velocidad de recombinación en la interface, N_V la densidad de estados en la banda de valencia, E_b la altura de la barrera en la interface, ΔE_c la discontinuidad en la banda de conducción en la interface.

En este caso el voltaje de circuito abierto está dado por la relación:

$$V_{oc} = \frac{E_b}{q} - \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{qSN_V}{J_{sc}} \right) \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

La eficiencia de conversión calculada para una celda ideal con $E_g = 1.52$ eV es alrededor del 30% [31]. Sin embargo, la mejor eficiencia reportada para celdas basadas en CuInS₂ ($E_g = 1.52$ eV) es 12.7% [32]. Los cálculos teóricos de J_{sc} , V_{oc} y FF muestran adicionalmente que los valores calculados para una celda ideal son significativamente más altos que los obtenidos con celdas reales (ver ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.).

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Comparación de los parámetros de desempeño calculados para una celda solar ideal con $E_g = 1.52$ eV [45], con los obtenidos de mediciones realizadas a las celdas de más alta eficiencia reportadas.

	Celda solar de CuInS₂ ideal	Celda solar real de CuInS₂
J_{sc} (mA/cm ²)	27.1	24.3
V_{oc} (mV)	1249	729.4
η (%)	30.5	12.7

Se observa que el desempeño de celdas solares basadas en CuInS₂ está limitado principalmente por el voltaje de circuito abierto que es mucho menor que el esperado teóricamente (40%).

Diferentes estudios han sido propuestos para intentar solucionar la limitación del bajo valor de V_{oc} en celdas basadas en CIS. Los más importantes se resumen a continuación:

i) Variación de la relación Cu/In:

Las mayores eficiencias reportadas para celdas solares basadas en CIS han sido obtenidas usando capas de CIS ricas en Cu, las cuales presentan una fase secundaria de un compuesto binario de CuS, el cual es removido mediante un tratamiento con KCN previo a la deposición de la capa buffer [46]. Para evitar el tratamiento con KCN que puede introducir daños superficiales en la capa de CIS, se ha intentado usar capas de CIS pobres en cobre, pero desafortunadamente éstas tienen conductividades muy bajas que las hacen no adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas. Sin embargo, incluyendo una etapa de dopado y usando el concepto de capas precursoras apiladas (stacked layer concept) se obtuvieron celdas con eficiencias alrededor del 10.6% [47]. Desafortunadamente este intento no arrojó un incremento en el Voc.

En este trabajo de tesis se fabricaron celdas solares usando capas de CIS ricas en cobre depositadas por co-evaporación en dos etapas, donde la remoción de la fase superficial secundaria de Cu-S no se realizó mediante etching con KCN. En su lugar se usó un procedimiento usado con éxito en celdas solares basadas Cu(In,Ga)Se₂ ricas en cobre que también presentan fases superficiales secundarias de Cu-Se. Este consiste en adicionar una tercera etapa en el proceso de deposición durante la cual se evaporó indio en presencia de azufre elemental para reconvertir el compuesto binario de Cu-S en la fase CuInS₂. La deposición del CIS en tres etapas permitió mejorar significativamente la eficiencia de las celdas en comparación con las preparadas en dos etapas.

ii) Introducción de impurezas dopantes

Varios autores han intentado mejorar el Voc mediante incorporación de impurezas de galio en celdas solares basadas en CuInS₂ [47, 48, 49, 50]. El máximo valor de Voc alcanzado fue 830 mV [36]. Incorporación de impurezas de cinc han conducido también a un incremento del Voc [51].

Es bien conocido que en celdas solares basadas en películas delgadas policristalinas, los principales mecanismos de pérdidas de fotocorriente son asociados a procesos de recombinación vía defectos nativos. En particular, en películas delgadas de CuInS₂ se han identificado una gran cantidad de defectos nativos, entre los que se encuentran: defectos antisitio (Cu_{ln}, In_{cu}), vacancias (V_{cu}, V_{ln}, V_s) y posiciones intersticiales (Cu_i, In_i, S_i). En la \uparrow Error! No se encuentra el origen de la referencia. se listan los defectos con sus correspondientes valores de energía de formación (E_f) y designación como aceptores (A) o donores (D) [52-56].

\uparrow Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Posibles defectos nativos en CuInS₂ y respectivo estado y energía de formación.

Defecto	Cu _{ln}	In _{cu}	V _{cu}	V _{ln}	V _s	Cu _i	In _i	S _i
Estado	A	D	A	A	D	D	D	A
E _f (meV)	150	110	100	150	35		70	150

2. Propiedades de los Materiales

2.1 Propiedades Estructurales

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 poli cristales, defectos, estrés, etc.) e identificar las fases de compuestos desconocidos.

Sin embargo, el uso del método de difracción de rayos X para caracterizar estructuralmente materiales en forma de película delgada tiene limitaciones, debido a que éstas pueden crecer preferencialmente a lo largo de un determinado plano, información que no es incluida en la base de datos PDF (powder diffraction files) ya que ésta incluye solo información de difractogramas realizados a muestras en polvo constituidas por granos orientados aleatoriamente.

Para mejorar la confiabilidad del análisis de los resultados obtenidos a través de las medidas de DRX realizadas en este trabajo empleando un difractómetro Shimadzu XRD-6000, estos resultados se analizaron inicialmente usando la información reportada en la base de datos PDF y luego el análisis se complementó con 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 se compara con la correspondiente intensidad y_{ic} calculada asumiendo una minimización de los residuales por el proceso de mínimos cuadrados:

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

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.

Donde: w_i , está dado por

$$(w_i)^{-1} = \sigma_i^2 = \sigma_{ip}^2 + \sigma_{ib}^2 \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

Siendo σ_{ip} la desviación estándar asociada con el pico (usualmente basado en estadística de conteo) y σ_{ib} está asociado con la intensidad de la señal de fondo (background, y_{ib}). y_{ic} es la suma de las contribuciones desde las reflexiones de Bragg cercanas y de la señal de fondo:

$$y_{ic} = s \sum_k m_k L_k |F_k|^2 G(\Delta\theta_{ik}) O_k A + y_{ib} \quad \text{¡Error!}$$

Donde: s es el factor de escala, L_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, $\Delta\theta_{ik} = 2\theta_i - 2\theta_k$ 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 el cual se hace importante cuando no se tiene los cristales en la disposición aleatoria, A es un factor de absorción, el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción.

Dentro de los parámetros que son ajustados por el refinamiento incluye las constantes de red de la celda unitaria, la posición atómica y los parámetros que definen $G(\Delta\theta_{ik})$ y 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. Por lo tanto, hay muchas opciones de funciones analíticas para la simulación de la forma del pico:

$$\frac{C_0^{1/2}}{\sqrt{\pi H_k}} \exp(-C_0 X_{ik}^2) \quad \text{(Gaussiana)}$$

$$\frac{C_1^{1/2}}{\pi H_k} (1 + C_1 X_{ik}^2)^{-1} \quad \text{(Lorentziana)}$$

$$\frac{C_2^{1/2}}{\pi H_k} (1 + C_2 X_{ik}^2)^{-2} \quad \text{(Lorentziana modificada 1)}$$

$$\frac{C_3^{1/2}}{2H_k} (1 + C_3 X_{ik}^2)^{-1.5} \quad \text{(Lorentziana modificada 2)}$$

$$\frac{\eta C_1^{1/2}}{\pi H_k} (1 + C_1 X_{ik}^2)^{-1} + (1 - \eta) \frac{C_0^{1/2}}{\sqrt{\pi} H_k} \exp(-C_0 X_{ik}^2) \quad \text{Con } 0 \leq \eta \leq 1 \text{ (pseudo-Voigt)}$$

$$\frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta - 0.5)} \frac{2C_4}{\pi H_k} (1 + 4C_4 X_{ik}^2)^{-\beta} \quad \text{(Pearson VII)}$$

Donde: $C_0=4\ln 2$, $C_1=4$, $C_2=4(2^{1/2}-1)$, $C_3=4(2^{2/3}-1)$, $C_4=2^{1/\beta}-1$ y $X_{ik}=\Delta\theta_{ik}/H_k$. H_k es el ancho de pico a su altura media (FWHM) del k -ésima reflexión de Bragg, y Γ es la función gamma.

Se ve que la simulación a través de la función de pseudo-Voigt presenta un parámetro de mezcla η , el cual es el porcentaje de carácter Lorentziano de la forma del pico. Si en la función Person VII, β toma alguno de los siguientes valores $1, 2, \infty$, ésta se convierte en una función Lorentziana, Lorentziana modificada y Gaussiana respectivamente. También es de utilidad la función de Voigt que es la deconvolución de las formas Gaussiana y Lorentziana. El FWHM se considera que varía con el ángulo de dispersión. Cuando la forma del pico es Gaussiana, FWHM varía de acuerdo con:

$$(FWHM)_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta - W)^{1/2} \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

y cuando la forma del pico es Lorentziana, FWHM varía de la siguiente forma:

$$(FWHM)_L = X \tan \theta + Y / \cos \theta \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

U, V, W , y/o X, Y son parámetros variables que pueden ser refinados en el perfil.

2.2 Propiedades Eléctricas

La forma típica de determinar mecanismos de transporte eléctrico en materiales semiconductores es a través de medidas de conductividad eléctrica en función de la temperatura que está dada por la relación:

$$\sigma = en\mu_e + ep\mu_h \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

donde n es la concentración de portadores (electrones y huecos) y μ la movilidad.

La concentración de portadores se puede obtener experimentalmente a través de medidas del coeficiente Hall R_H y la movilidad de los portadores de carga se puede calcular usando la siguiente relación:

$$\mu_{n,p} = \frac{\langle V_{e,h} \rangle}{E} = \frac{e\tau_{e,h}}{m_{e,h}^*} \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

Siendo $\langle V_{e,h} \rangle$ la velocidad de arrastre promedio de los portados, E el campo eléctrico externo y $\tau_{e,h}$ el tiempo medio de relajación del electrón/hueco (que depende de los mecanismos de transporte dominantes) y m^* la masa efectiva de los portadores.

En materiales monocristalinos, $\tau_{e,h}$ y por consiguiente la movilidad es afectada por diferentes mecanismos de dispersión; los más importantes son los siguientes [58]:

- **Dispersión de portadores de carga por impurezas ionizadas.** Si este mecanismo es dominante la movilidad varía con la temperatura de la siguiente forma:

$$\mu_i(T) = \frac{A}{N_i m^{*1/2}} T^{3/2}, \quad A = \frac{8\sqrt{2}\epsilon^2 K^{3/2} T^{3/2}}{\pi^{3/2} Z^2 e^4 \ln \left[1 + \left\{ \frac{3\epsilon K T}{Z e^2 N_i^{1/3}} \right\} \right]} \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

donde K es la constante de Boltzmann, N_i la densidad de impurezas ionizadas, ϵ la permitividad del medio, m^* la masa efectiva y Ze la carga del ion. La variación logarítmica de μ a temperaturas por encima de 10^2 K es más débil que la variación respecto a $T^{3/2}$. De esta manera, la ecuación 16 se puede expresar $\mu_i(T) = \mu_{0i} T^{3/2}$. En este caso se deduce que la movilidad debida a la dispersión por impurezas ionizadas decrece al reducirse la temperatura.

- **Dispersión de portadores de carga por impurezas neutrales.** Este mecanismo actúa más débilmente que la dispersión de impurezas ionizadas, sin embargo, a bajas temperaturas, cuando la concentración de impurezas ionizadas es mucho menor que la concentración de impurezas neutrales, este mecanismo de dispersión juega un papel importante. En este caso la movilidad de portadores no depende de la temperatura y está dada por:

$$\mu_A = \frac{e^2 m^*}{20\epsilon\hbar^3} \frac{1}{N_A} \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

- **Dispersión de portadores por dislocaciones.** En este caso, la dispersión de portadores de carga puede ocurrir por defectos de la red, ocasionados por las

dislocaciones. Cuando este mecanismo domina el transporte eléctrico la movilidad está dada por:

$$\mu_D(T) = \frac{B}{m^{*1/2} N_D} T^{-1/2}, \quad B = \frac{e}{2^{3/2} \pi^{1/2} R} \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

Donde N_D es la densidad de dislocaciones en la unidad de superficie y R es el radio de las dislocaciones asumiendo que ésta es de forma cilíndrica.

- **Dispersión de portadores de carga por oscilaciones (fonones) acústicas en la red.** Si este mecanismo es dominante, la movilidad está dada por:

$$\mu(T) = \frac{4e}{3\sqrt{\pi}} \frac{\tau_0}{k^{1/2} m^{*5/2}} T^{-3/2} \quad \text{donde } \tau_0 = \frac{9\pi}{4\sqrt{2}} \frac{\hbar^4 M v_{son}^2}{C^2 a^3 k} \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

donde C es la constante de Bloch, M la masa del átomo, v_{son} es la velocidad de propagación de la onda sonora longitudinal, a la constante de red, τ_0 tiempo medio de relajación y k la constante de Boltzmann.

Este mecanismo es generalmente más efectivo a altas temperaturas [59].

De otro lado, para bajas temperaturas, cuando $KT \ll \hbar\omega_0$, la mayoría de las cargas, cuya energía es $E \ll \hbar\omega_0$, pueden absorber solamente fonones ópticos [58]. En este caso la movilidad está dada por:

$$\mu_{op}(T) = \frac{D}{m^{*3/2}} e^{\frac{\hbar\omega_0}{KT}}, \quad \text{siendo } D = \frac{3\sqrt{2} M a^3 (\hbar\omega_0)^{3/2}}{4\pi Z^2 e^3} \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

donde Ze es la carga del ion y ω_0 es la frecuencia límite de la rama óptica longitudinal.

A medida que varía la energía térmica de los portadores de carga, el papel de unos mecanismos de dispersión disminuye y el otro aumenta. A bajas temperaturas, los mecanismos de dispersión dominantes se deben a interacción con impurezas neutras y dislocaciones, al incrementar la temperatura las impurezas ionizadas juegan un papel importante en los mecanismos de dispersión, y en altas temperaturas, el mecanismo dominante es dispersión por fonones acústicos.

En materiales policristalinos, se deben tener en cuenta además de los mecanismos anteriores, efectos de frontera de grano. Existen modelos propuestos por Volger y Petriz [60,61] para explicar el transporte eléctrico tanto en materiales monocristalinos como policristalinos, en donde se introduce el concepto de barrera de potencial en las fronteras

de grano. La movilidad de los portadores de carga que presenta este modelo, se relaciona por:

$$\mu = \mu_0 e^{-\left(\frac{\phi_b}{KT}\right)} \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

donde ϕ_b es la altura de la barrera de potencial que tienen que atravesar los portadores cuando se mueven a través de las fronteras de grano.

Los mecanismos de dispersión descritos arriba afectan generalmente el transporte a través de estados extendidos de las bandas; sin embargo, en materiales amorfos el transporte eléctrico ocurre a través de estados localizados. E.A. Davis y N.F. Mott desarrollaron un modelo que describe bastante bien el transporte vía estados localizados [62]. Este modelo de transporte eléctrico puede ser en ocasiones extendido a semiconductores policristalinos dopados y compensados [63,64]. Mott establece que las fluctuaciones en el potencial causadas por el desorden configuracional que presentan los materiales amorfos, dan lugar a la formación de estados localizados en colas de bandas que se extienden por encima y por debajo de las bandas. Mott y Davis proponen además la existencia de una banda de niveles compensados cerca de la mitad del gap, originada por los defectos de la red asociados a enlaces incompletos (dangling bonds), vacancias, etc.

De acuerdo a este modelo, pueden existir tres procesos de conducción en semiconductores amorfos, que pueden dominar en diferentes rangos de temperatura. A temperaturas muy bajas la conducción puede ocurrir por tunelamiento asistido térmicamente entre estados localizados cerca del nivel de Fermi. A temperaturas mayores los portadores son excitados dentro de estados localizados de las colas de bandas; los portadores en esos estados localizados pueden tomar parte en el transporte de carga eléctrica únicamente por “*hopping*” o saltos. Los portadores en altas temperaturas pueden ser excitados a estados extendidos.

Si el transporte es dominado por movimiento de portadores (huecos) excitados a estados extendidos, la conductividad está dada por [65]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-(E_F - E_V)/kT\right] \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

donde $E_{V/F}$ son valores de energía asociados al borde superior de la banda de valencia y al nivel de Fermi respectivamente, σ_0 es un factor preexponencial y k la constante de Boltzmann.

Si la conductividad es dominada por transporte en estados localizados, los portadores pueden moverse entre estos estados vía procesos túnel asistido por fonones (*phonon-assisted tunneling process*) conocido como “Variable Range Hopping”. Este transporte

es análogo al de conducción por impurezas observado en semiconductores altamente dopados y compensados. Para este proceso de transporte se asume que un electrón es dispersado por fonones desde un estado localizado a otro con una probabilidad P dada por la estadística de Boltzmann. En este caso la conductividad en dependencia de la temperatura está dada por [65]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T^{1/4}}\right), \quad \text{donde} \quad T_0 = \frac{C^4 \alpha^3}{k N(E_F)} \quad \begin{array}{l} \text{¡Error! No se encuentra el origen} \\ \text{de la referencia.} \end{array}$$

donde C es un número entre 1.84-2.28 [66], $N(E)$ es la densidad de estados localizados, α es la extensión espacial de la función de onda asociada con el estado localizado y k la constante de Boltzmann. T_0 puede ser obtenido experimentalmente a partir del gráfico de $\ln \sigma$ vs $T^{-1/4}$.

2.3 Propiedades Ópticas

El desempeño de una celda solar depende de las propiedades, ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales de cada uno de los materiales que la constituyen, siendo sus propiedades ópticas una de las más importantes.

Como las celdas solares deben responder adecuadamente al espectro de la radiación solar y las diferentes capas que la conforman tienen funciones específicas diferentes, es necesario investigar si efectivamente estas tienen propiedades ópticas adecuadas para cumplir con 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 no debe absorber la radiación solar, para lo cual es deseable que ésta tenga una brecha de energía prohibida grande.

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 brecha de energía prohibida (gap, E_g), las cuales pueden ser obtenidas 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.

Swanepoel [67] desarrolló un procedimiento para calcular las constantes ópticas de películas delgadas de materiales semiconductores amorfos a partir de datos obtenidos de medidas experimentales del espectro de transmitancia. Este procedimiento asume un sistema compuesto por una película delgada homogénea en espesor con índice de refracción complejo η ($\eta = n - ik$) depositada sobre un sustrato transparente de índice de

refracción s y espesor mucho mayor que el de la película. La parte real n del índice de refracción determina la velocidad con que la radiación se propaga en el material y el factor k (llamado coeficiente de extinción) es expresado en términos del coeficiente de absorción (α), mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot k}{\lambda} \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

Swanepoel hace un análisis riguroso de los efectos de interferencia que se observan en los espectros de transmitancia como consecuencia de la superposición de los haces reflejados y transmitidos en las interfaces película/aire y sustrato/película, obteniendo una expresión general para el valor de la transmitancia T en función de la longitud de onda λ y de los parámetros n , n_s , α y espesor d .

La relación obtenida para T es la siguiente:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

Donde:

$$\begin{aligned} A &= 16s(n^2 + k^2) \\ B &= \{(n+1)^2 + k^2\} \{(n+1)(n+s^2) + k^2\} \\ C &= 2 \cdot \{(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)\} \cos \phi \\ &\quad - 2 \cdot k \cdot \{2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)\} \sin \phi \\ D &= \{(n-1)^2 + k^2\} \{(n-1)(n-s^2) + k^2\} \end{aligned} \quad \text{¡Error! No se}$$

$$\phi = 4\pi d / \lambda;$$

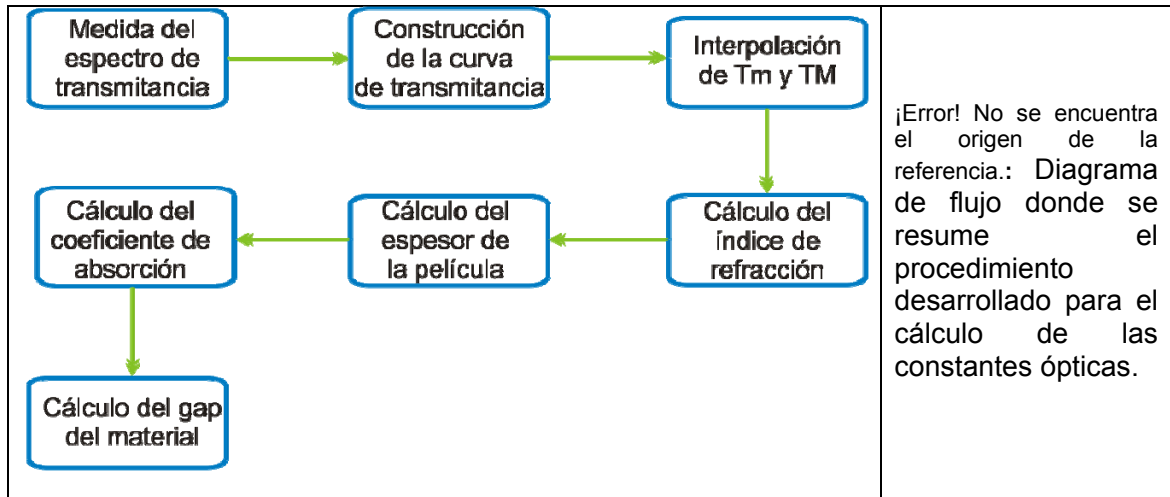
$$x = \exp(-\alpha d)$$

$$\alpha = 4\pi k / \lambda$$

encuentra el origen de la referencia.

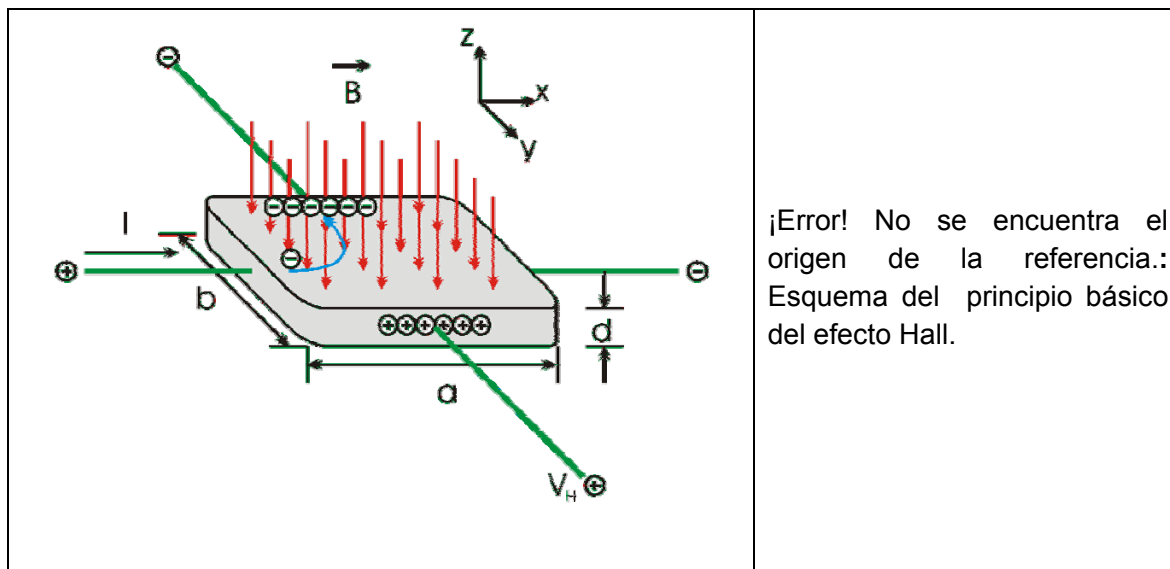
Basados en las expresiones obtenidas por Swanepoel y medidas experimentales de la transmitancia espectral, nuestro grupo desarrolló un método práctico para determinar las constantes ópticas de películas delgadas policristalinas. Este procedimiento se ha venido usando rutinariamente para la caracterización óptica de los múltiples materiales semiconductores que se fabrican en nuestro grupo. La figura 2-3-1 muestra el diagrama

de flujo que resume dicho método. En la referencia [68] se dan detalles del método desarrollado.



2.4 Efecto Hall

Cuando un conductor que conduce corriente se introduce en un campo magnético B perpendicular, se genera un voltaje en dirección perpendicular tanto a la corriente como al campo magnético, conocido como Voltaje Hall V_H . El V_H se genera como consecuencia de la desviación de los portadores de carga hacia un lado del conductor por efecto de la fuerza magnética que experimentan (ver figura 2-4-1).



El campo eléctrico generado por la acumulación lateral de cargas (campo Hall E_H) da lugar a una fuerza eléctrica qE_H que se equilibra con la fuerza magnética lateral.

$$qvB = qE_H; \quad E_H = \frac{V_H}{b}$$

encuentra el origen de la referencia. ¡Error! No se

La densidad de corriente $J = I/A = qnv$, entonces $v = I/qnA$

Donde $A = bd$ es la sección transversal de la muestra y v la velocidad con que se mueven los portadores en la muestra.

Reemplazando v en la ecuación ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia., resulta:

$$V_H = \frac{IBb}{qA} \left(\frac{1}{n} \right) = \frac{IB}{qnd}$$

$$n = \frac{IB}{qdV_H}$$

Por consiguiente las medidas de V_H permiten determinar la densidad de portadores n .

Si combinamos medidas de V_H con medidas de conductividad, podemos determinar la movilidad μ de los portadores.

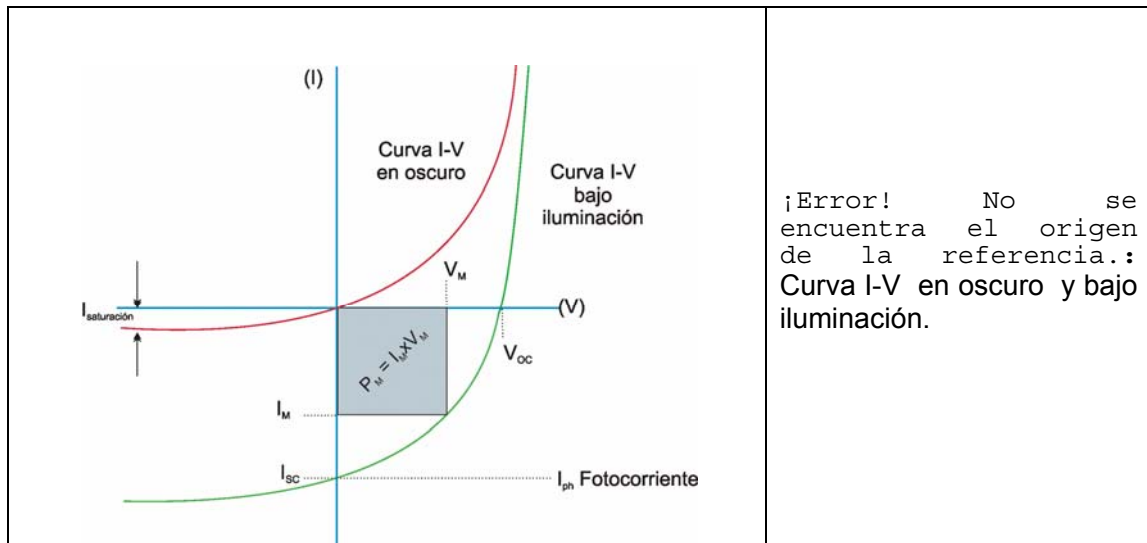
Detalles del sistema usado dentro de nuestro grupo para hacer las medidas de voltaje Hall y conductividad eléctrica así como la metodología se dan en la referencia [69].

$$\sigma_e = qn\mu_e \Rightarrow \mu_e = \frac{\sigma_e}{qn}$$

2.5 Curva I – V

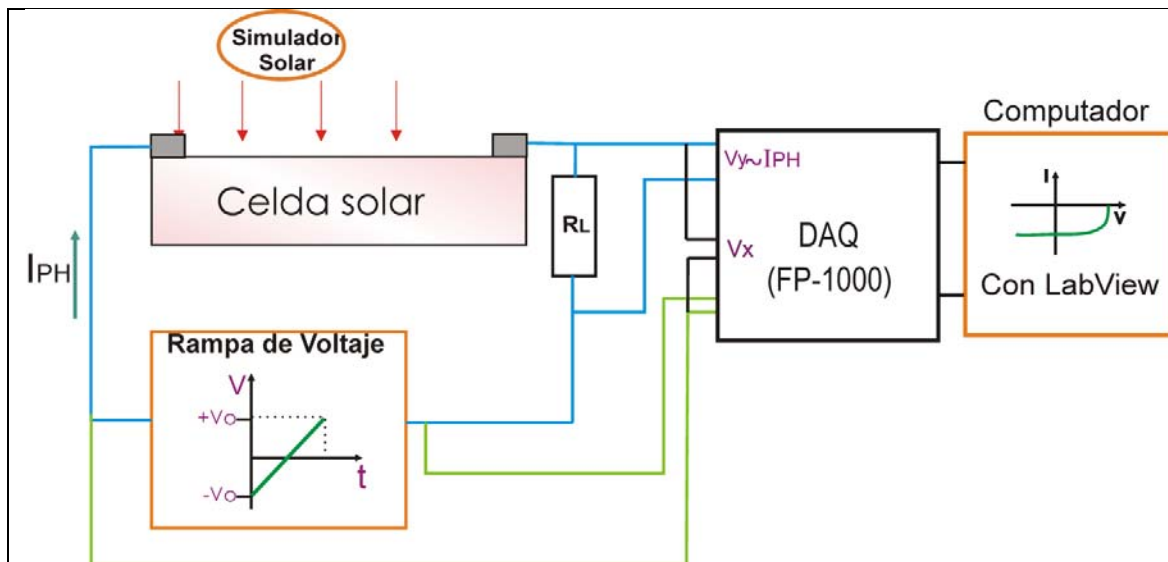
El desempeño de las celdas solares basadas en CIS se evaluó a través de medidas de corriente (I) en función del voltaje de polarización (V) (*curva I-V*) en oscuro y bajo iluminación. En la figura 2-5-1 se muestra una curva I-V típica de una celda solar, en donde se aprecian cada uno de los parámetros que caracterizan su desempeño:

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



¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Curva I-V en oscuro y bajo iluminación.

Para hacer medidas experimentales de la curva I-V nuestro grupo implementó un sistema con facilidades para obtener curvas I-V y P-V y determinar los parámetros de desempeño en forma automática. La figura 2-5-2 muestra un esquema del sistema usado para hacer medidas de la característica I-V y determinar los parámetros de desempeño de celdas solares.



¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Esquema del sistema usado para hacer medidas de I vs V y determinar parámetros de desempeño (I_{sc} , V_{oc} , P_{max} , η).

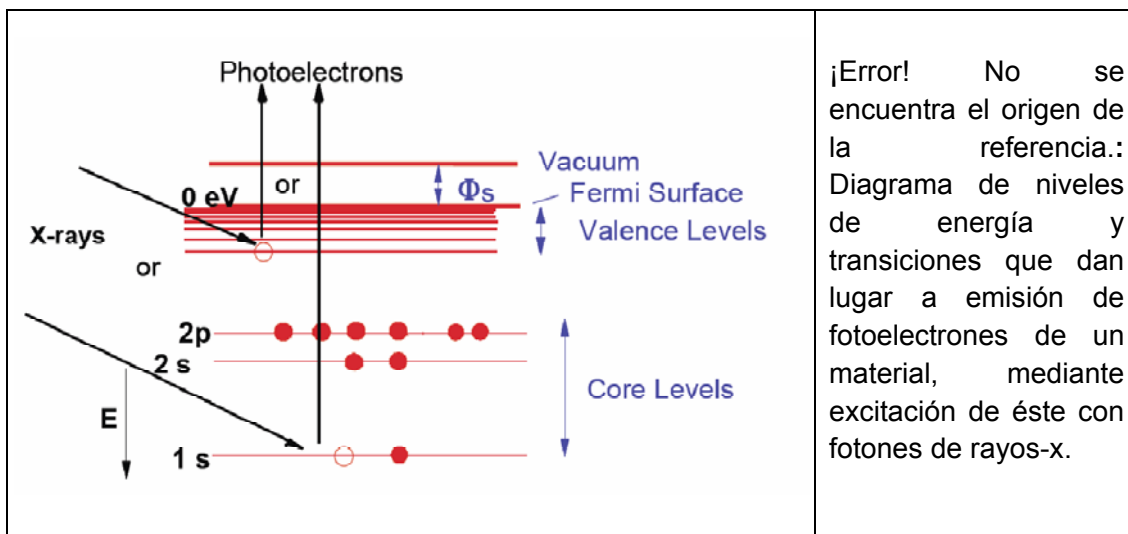
El sistema fue desarrollado usando el concepto de instrumentación virtual donde como hardware se usó un módulo Field point 1000 (FP 1000) de la National Instruments y como software el paquete LabView.

2.6 Análisis Químico

2.6.1 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, **XPS** ó **ESCA** (Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico), es otro método de caracterización de superficies ampliamente utilizado hoy en día.

El principio básico de funcionamiento de la técnica XPS se basa en el efecto fotoeléctrico enunciado por Einstein en 1905 que establece que cuando un fotón interactúa con un material éste puede transferir su energía a un electrón de un orbital atómico, dando lugar a la emisión del electrón del átomo. Para el caso de la espectroscopía XPS, un haz monoenergético de fotones (rayos-x) es usado para excitar la muestra. Analizando la energía cinética de los electrones eyectados se puede identificar los elementos y el estado de oxidación de los átomos de la muestra. El número de electrones emitidos es proporcional a la intensidad de la iluminación. El diagrama de niveles de energía de la figura 2-6-1-1 muestra las transiciones que dan lugar a emisión de fotoelectrones.



La gran importancia de esta técnica radica en las siguientes aplicaciones, realizadas en los primeros 10 nm de una superficie:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie.
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros.

- Variaciones laterales en la composición de la superficie.

La física básica del proceso de fotoemisión se describe mediante la ecuación de Einstein:

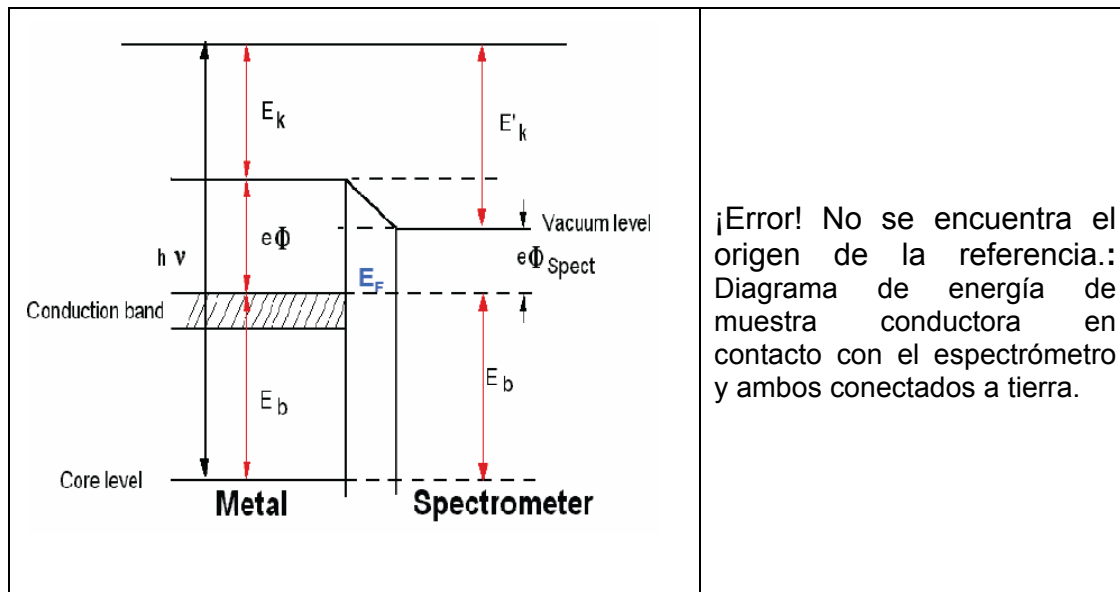
$$E_B = h\nu - KE \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X, y KE es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS. La energía de enlace de un electrón varía según el tipo de átomo (valor absoluto de su carga nuclear) y de los átomos que a él se unan (los cuales pueden alterar la distribución electrónica).

Para los gases, la energía de enlace de un electrón es igual a su energía de ionización. En cambio, en los sólidos existe una influencia por parte de la superficie, y una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma, esta energía extra es denominada *función de trabajo*.

Otros tipos de efectos sobre el estado final de energía y que contribuyen a la E_B son el desdoblamiento en multipletes y la aparición de picos satélites. El primero se origina por la interacción del hueco electrónico con electrones desapareados de orbitales más externos, mientras que el segundo surge cuando el fotoelectrón emitido pierde parte de su energía cinética para excitar a un electrón de valencia hacia un orbital desocupado (transición $\Pi \rightarrow \Pi^*$).

Dado que la E_B se determina midiendo la energía cinética del fotoelectrón emitido, esto se ha de realizar de un modo riguroso, por lo que se requiere que el espectrómetro XPS sea calibrado y referenciado. Se utilizan metales conductores que son colocados en contacto con el espectrómetro, uniéndose ambos, muestra e instrumento, a una toma de tierra. Esta operación coloca el nivel de Fermi (E_f) de ambos al mismo nivel de energía (ver figura 2-6-1-2). La medida de E_B es independiente de la función de trabajo de la muestra, Φ_s , pero es dependiente de la función de trabajo del espectrómetro, Φ_{sp} .



¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Diagrama de energía de muestra conductora en contacto con el espectrómetro y ambos conectados a tierra.

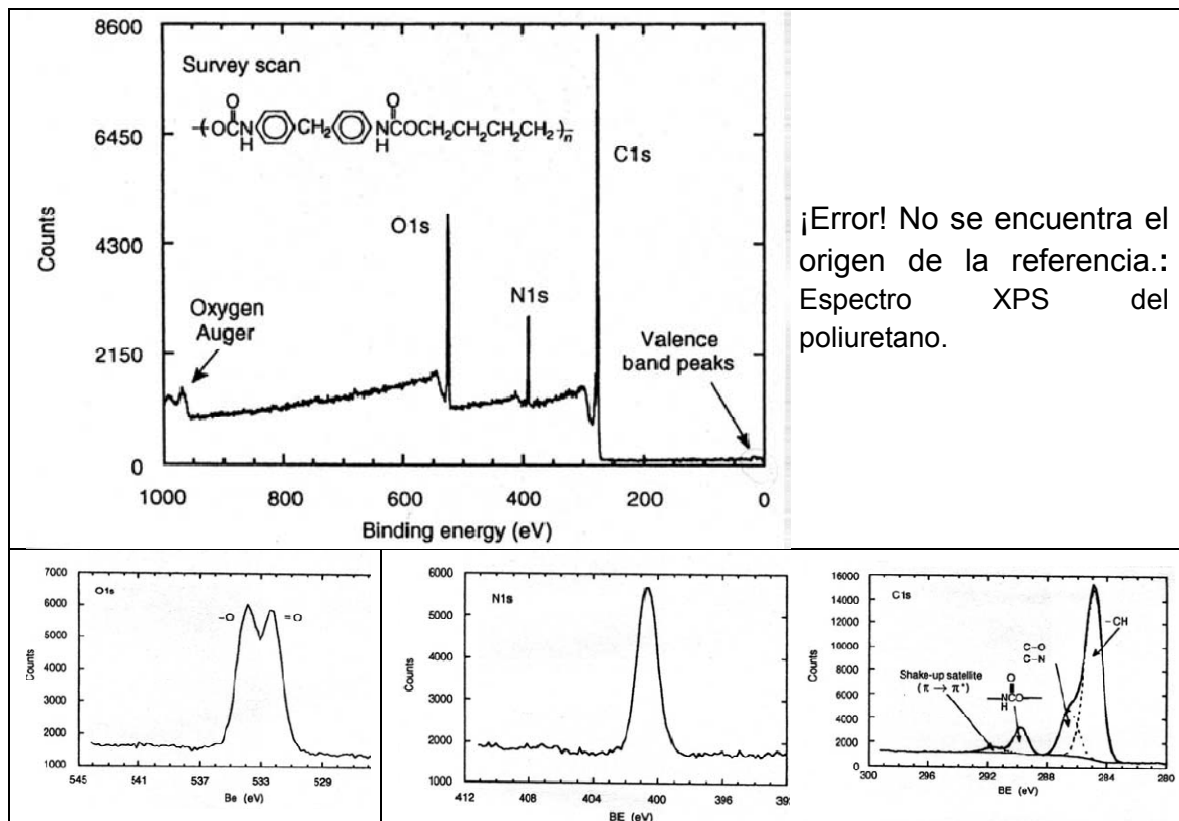
De este modo, la energía de enlace referenciada al nivel de Fermi $E_{B,f}$ resulta ser:

$$E_{B,f} = h\nu - KE - \Phi_{sp} \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

El espectrómetro se calibra usando generalmente un estándar de Au, cuya energía de enlace $4f_{7/2}$ es igual a 83.98 eV.

En un análisis de XPS se ha de realizar un amplio barrido del espectro, cubriendo un rango de unos 1000 eV, y posteriormente se ha de mirar con más detalle rangos más pequeños, de unos 20 eV. En el eje horizontal se muestran valores de energía de enlace y en el eje vertical se da la intensidad o cuentas medidas (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Las líneas de poca intensidad que aparecen a bajas energías de enlace, 0 – 30 eV, son originadas por la fotoemisión de los electrones de valencia (orbitales más externos).

Como regla general, un espectro XPS se estudia realizando espectros locales de alta resolución sobre cada una de las zonas características encontradas en un primer espectro de barrido amplio (ver recuadros de figura 2-6-1-3).



Los espectros XPS aportan información tanto en el análisis de sistemas orgánicos como inorgánicos. En estos últimos suelen aparecer picos relacionados con aparición de dobletes spin-orbital y desdoblamiento multipletes.

Análisis Cuantitativo

El análisis cuantitativo se realiza mediante estudio de la relación de áreas encerradas bajo cada pico para los diferentes elementos. Se puede determinar el porcentaje de cada elemento presente (siempre en los primeros 10 nm de la superficie y exceptuando H y He), usando la ecuación:

$$I_{ij} = \text{Ln}(KE) L_{ij}(\gamma) \sigma_{ij} \int n_i(z) e^{-z/\lambda_{KE} \cos \theta} dz \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

Donde:

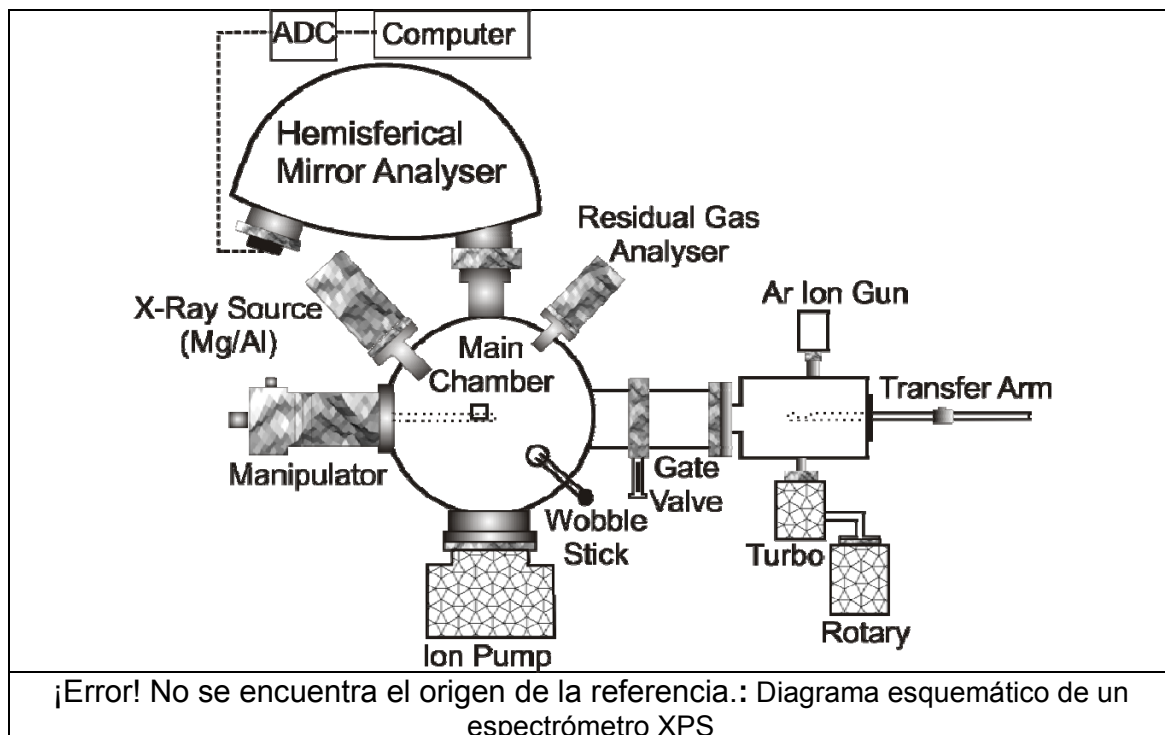
- I_{ij} es el área del pico j para el elemento i.
- K es una constante instrumental que contiene magnitudes como el flujo de rayos X, el área de muestra irradiada, y el ángulo sólido de fotoelectrones aceptado por el analizador.

- $T(KE)$ es la función de transmisión del analizador.
- $L_{ij}(\gamma)$ representa el factor de asimetría angular para un orbital j de un elemento i . Tiene en cuenta el tipo de orbital desde el cual un electrón es emitido, y el ángulo existente entre la radiación X incidente y los electrones fotoemitidos.
- σ_{ij} es la sección transversal de fotoionización.
- $n_i(z)$ indica la concentración de un elemento i a una distancia z por debajo de la superficie.
- $\lambda(KE)$ es la longitud promedio de camino libre inelástico.
- θ es el ángulo que forman los fotoelectrones medidos respecto a la normal de la superficie.

Para evaluar la validez de la ecuación de cuantificación se trabaja con muestras estándar de composición homogénea conocida.

Instrumentación

Los componentes básicos de un sistema XPS son: el sistema de vacío, la fuente de rayos X, un analizador de energía del electrón y un sistema de adquisición y procesamiento de datos (ver figura 2-6-1-4).



La parte central del equipo lo constituye la **cámara principal de vacío** en la que la muestra es analizada. La realización del experimento en condiciones de ultra-alto vacío se debe a:

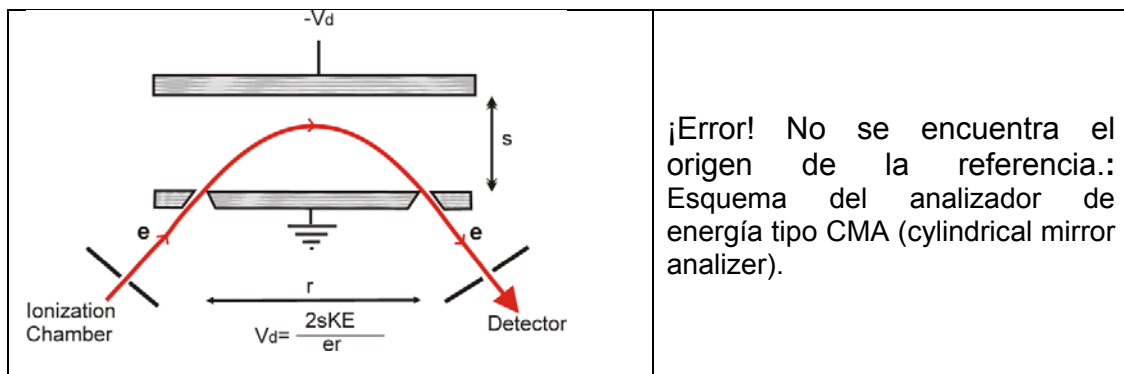
- Los fotoelectrones han de viajar desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula de fase gaseosa.
- La composición superficial de la muestra ha de permanecer invariable durante el experimento.

Las muestras son introducidas en una primera cámara donde se procede a evacuar la atmósfera existente y acercarse a un vacío de 10^{-6} torr. Alcanzar el ultra-alto vacío es una operación lenta, cuya duración oscila entre varios minutos y horas.

La colocación de la muestra en el interior de la cámara se realiza mediante una barra unida a un portamuestras. Dentro de la cámara principal, la muestra puede ser orientada en distintas posiciones y se puede elegir la zona de la superficie a trabajar, todo ello es controlado mediante una cámara de video.

Las fuentes de rayos X más utilizadas son las que emplean ánodos de Al o Mg. Electrones emitidos en un filamento caliente son acelerados hacia el ánodo (Al o Mg) con potenciales entre 5 y 30 kV. El resultado del choque da lugar a la emisión de rayos-x con las siguientes características: Mg K_{α} a 1236.6 eV y Al K_{α} a 1486.6 eV.

El funcionamiento básico del analizador de energías se visualiza en la figura 2-6-1-5.



Un campo es aplicado entre dos placas paralelas, separadas una distancia S . La placa inferior tiene dos rendijas separadas (entrada y salida) una distancia r . Los fotoelectrones con energía cinética KE son enfocados hacia el detector variando el voltaje V_d . Un espectro de las energías cinéticas de los electrones puede ser entonces obtenido. Como KE es proporcional a V_d , entonces el flujo de electrones en el detector vs V_d es el espectro de fotoemisión.

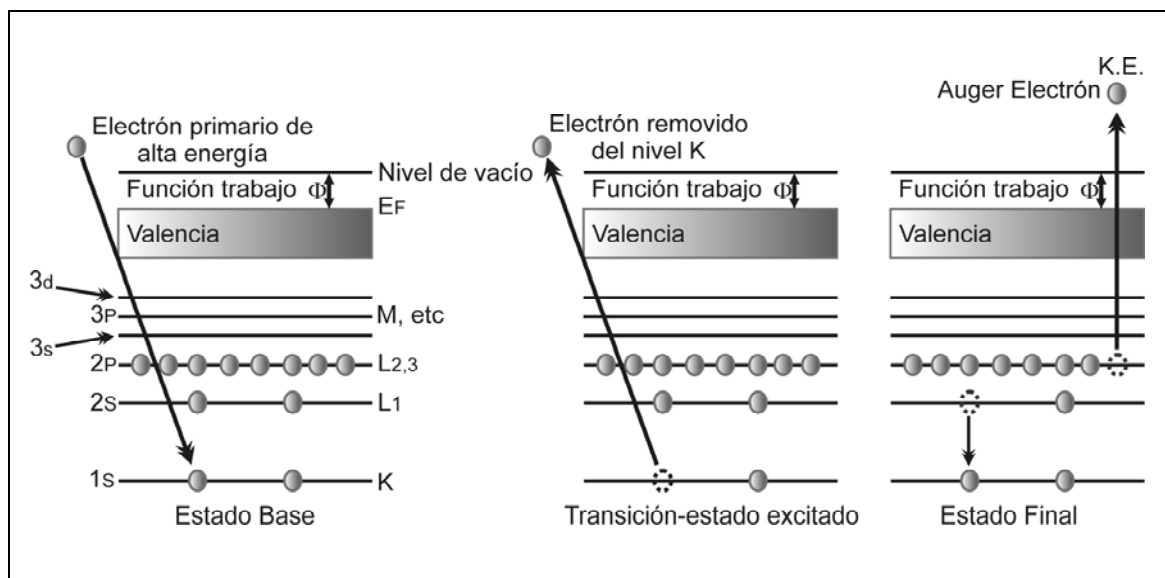
2.6.2 Espectroscopía de Electrones AUGER (AES)

La Espectroscopía de electrones AUGER (AES) es una de las técnicas analíticas más ampliamente usadas para obtener la composición química superficial de un sólido. Las principales ventajas de esta técnica son: alta sensibilidad para análisis químico en la región entre 5 y 20 Å cerca de la superficie, habilidad para detectar todos los elementos por encima del helio y alta resolución espacial.

Cuando un átomo es excitado por fotones o electrones con energías en el rango de 2 a 50 keV, un electrón de un nivel profundo (p. ej. un nivel K en figura 2-6-2-1) puede ser removido (ionizado) dejando un hueco. La vacancia resultante puede ser posteriormente ocupada por un segundo electrón de una capa más exterior (p. ej. un nivel L₁), generando un proceso radiativo (rayos-x) o un proceso no radiativo (proceso Auger). La transición del segundo electrón hacia un nivel de menor energía da lugar a una pérdida de energía igual a la diferencia entre los niveles de energía ($E_K - E_{L1}$). Esta diferencia de energía puede ser transferida a un tercer electrón de una capa más exterior (p. ej. un nivel L₂), el cual será emitido del átomo si la energía transferida es mayor que la energía de enlace del correspondiente orbital [70]. El electrón emitido del átomo es denominado electrón Auger y la energía cinética con que sale está dada por la relación:

$$E_C = E_K - E_{L(1)} - E_{L(2)}$$

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.



¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Proceso de generación de electrones Auger de un átomo en estado base con dos o más capas inicialmente ocupadas. **a)** Excitación (ionización) por (fotones o electrones) de un electrón del nivel K, dejando una vacancia (hueco). **b)** La vacancia en el nivel K es llenada por un electrón L₁. **c)** la energía liberada en este proceso ($E_K - E_{L1}$) es transferida internamente a un electrón L₂ que sale del átomo como un electrón Auger.

El diagrama de niveles de energía de la figura 2-6-2-1 muestra las transiciones que dan lugar a la generación de electrones Auger.

Es claro que por lo menos dos niveles de energía y tres electrones deben participar en un proceso Auger. Por consiguiente átomos de H y He no pueden dar lugar a electrones Auger. Para el proceso ilustrado en la figura 2-6-2-1, el electrón Auger es designado KL1L2. Como la transferencia de energía entre niveles en transiciones no radiativas es un proceso puramente interno, solo es necesario determinar la energía cinética del electrón Auger para identificar el elemento involucrado. Las energías de los electrones Auger son características del material del target e independiente de la energía del haz incidente.

Las transiciones Auger más pronunciadas que se observan en espectroscopía AES involucra electrones de orbitales vecinos de las familias KLL, LMM, MNN, NOO, MMM, y OOO. La transición más prominente es la KLL que ocurre en elementos con $Z = 3$ a 14, las transiciones LMM en elementos con $Z = 14$ a 40, las transiciones MNN en elementos con $Z = 40$ a 79 y las transiciones NOO en elementos pesados. Los picos Auger son comúnmente identificados por el pico máximo negativo en el espectro $dN(E)/dE$ versus E . No todas las posibles transiciones Auger pueden ser intensas, debido a que éstas deben competir con transiciones luminescentes que generan fotones de rayos-x.

Para electrones de valencia, se debe tener en cuenta las bandas de energía en lugar de orbitales discretos. En este caso niveles cercanos al nivel de Fermi E_f son ocupados. Entre estos niveles y la superficie del sólido (nivel de vacío) existe una barrera de potencial denominada función trabajo ϕ (ver figura 2-6-2-1). En este caso, la energía cinética de los electrones Auger medida con respecto al nivel de vacío (E_{vac}) está dada por:

$$E_C = E_K - E_I - (E_u + e\phi) \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

Donde E_I y E_u son la energía de los niveles dentro de la banda de valencia que originan las transiciones Auger y ϕ la función trabajo de la muestra. Generalmente la función trabajo de la muestra es alterada por el potencial de contacto entre la muestra y el portasustrato; en este caso es mejor usar la función trabajo del espectrómetro ϕ_{sp} .

Cuando se trabaja con niveles de energía dentro de la banda de valencia de ancho ΔE_v , una incertidumbre de alrededor $2\Delta E_v$ genera un ensanchamiento del pico espectral. Esta incertidumbre no puede ser fácilmente removida debido a que para hacer una corrección de ésta se requiere tener conocimiento de las probabilidades de transición y de la densidad de estados de energía. Si asume que los niveles de energía involucrados en las transiciones Auger (E_I y E_u) coinciden con el nivel de Fermi E_F , el error es menor que 10 eV.

El sistema usado para hacer análisis químico mediante la técnica de espectroscopía de electrones Auger (Espectrómetro AES) incluye típicamente las siguientes componentes: sistema de ultra-alto vacío (UHV), cañón de electrones, analizador de energía de electrones, detector de electrones y sistema de control del proceso y adquisición y procesamiento de datos. Las muestras son inicialmente incorporadas en una cámara de UHV donde son irradiadas con electrones generados con el cañón de electrones. El ambiente en UHV es necesario debido a que la sensibilidad es limitada por la trayectoria libre media de los electrones en el rango de energías comprendido entre 0 y 2500 eV. Los electrones secundarios emitidos son posteriormente analizados en el analizador de energías y luego de este proceso son detectados y procesados en una unidad externa que incluye un software especializado para construcción y procesamiento de los espectros.

El sistema de ultra-alto vacío (UHV), el analizador de energía y el detector de electrones usados en el espectrómetro AES son básicamente los mismos que se usan en el espectrómetro de XPS. La principal diferencia de estos dos espectrómetros es la fuente de excitación que en AES se usa un cañón de electrones y en XPS un tubo de rayos-x. El software de adquisición, procesamiento y análisis de datos es también diferente en ambos tipos de espectrómetros.

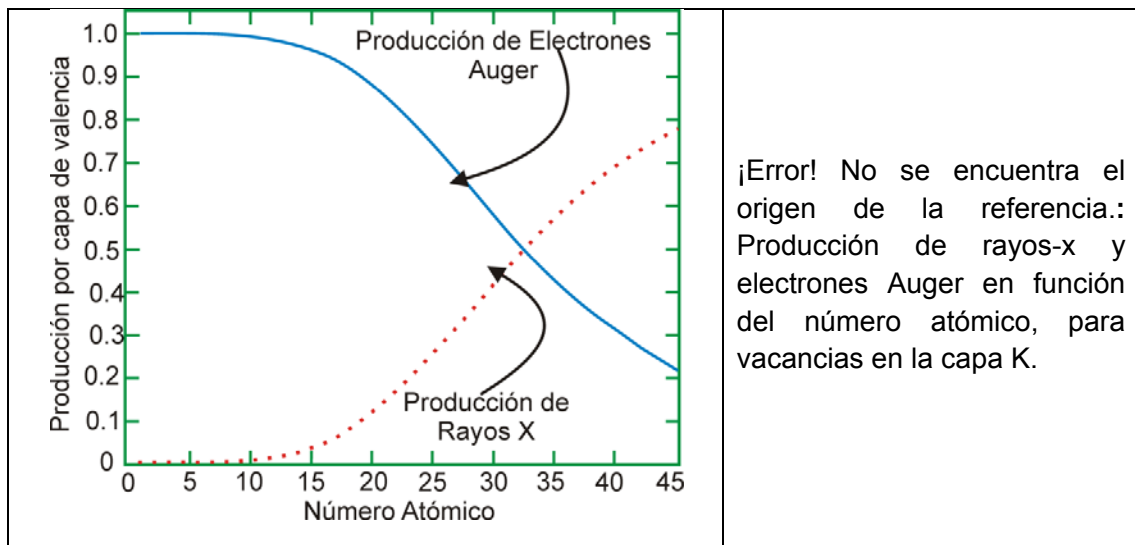
Elementos de una muestra desconocida pueden ser identificados fácilmente graficando el espectro AES en un amplio rango (generalmente entre 0 y 2.000 eV). Las energías cinéticas de los picos presentes en el espectro son comparados con los picos asociados a elementos conocidos de espectros que se encuentran disponibles en bases de datos.

Análisis Cuantitativo

La producción de electrones Auger depende críticamente de parámetros tales como sección transversal de impacto de electrones y producción de fotones de rayos-x [71]. La rata de transición total ω está dada por la suma de los procesos no radiativos (emisión de electrones Auger) y los procesos radiativos (emisión de fotones de rayos-x). La producción de electrones Auger (ω_A), está entonces relacionada con la producción de rayos-x (ω_x) mediante la siguiente ecuación:

$$\omega_A = 1 - \omega_x = 1 - \frac{W_x}{W_A + W_x}$$

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.



¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Producción de rayos-x y electrones Auger en función del número atómico, para vacancias en la capa K.

Donde ω_x es la probabilidad de transición de rayos-x y ω_A es la probabilidad de transición Auger [68]. La figura 2-6-2-2 compara la producción de electrones Auger con la producción de rayos-x en dependencia del número atómico para vacancias en la capa K. Transiciones Auger (curva azul) son más probables para elementos livianos, mientras que la producción de rayos-X (curva roja) es dominante para números atómicos grandes, indicando que es más difícil medir picos asociados a electrones Auger en átomos de número atómico grande. Comportamientos similares han sido observados para transiciones de las capas L y M.

La sección transversal de impacto de electrones σ_{ax} se puede determinar usando la relación empírica.

$$\sigma_{ax}(E) = 1.3 \times 10^{13} b \frac{C}{E_p} \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

Con b actuando como factor de escala (entre 0.25 y 0.35), y C una función de la energía del electrón primario E_p . El valor de σ_{ax} es calculado para un átomo aislado y debe hacerse una modificación simple para incluir el efecto de matriz.

$$\sigma(E) = \sigma_{ax}[1 + r_m(E_p, \alpha)] \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

donde α es el ángulo del haz incidente respecto de la normal a la superficie y r_m puede ser establecida empíricamente.

Entonces la producción total de electrones Auger puede ser escrita como:

$$Y(t) = N_x * \delta t * \sigma(e, t) [1 - \omega_x] \exp(-t \cos \frac{\theta}{\lambda}) * I(x) * T * \frac{d\Omega}{4\pi} \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

Donde N_x es el número de átomos por unidad de volumen, λ la profundidad de escape de electrones, θ el ángulo del analizador, T la transmisión del analizador, $I(t)$ el flujo de electrones de excitación a la profundidad t , $d\Omega$ el ángulo sólido, y δ es el espesor de la muestra.

2.7 Técnicas basadas en Microscopía Electrónica SEM y TEM

De acuerdo al principio de dualidad onda partícula, se plantea que partículas como electrones pueden comportarse como ondas electromagnéticas (comportamiento dual onda-partícula), permitiendo así, el posible uso de electrones para “observar” la materia a niveles menores de los que se podían lograr con el microscopio óptico utilizando dispositivos con funcionamiento similar.

Gracias a las ecuaciones de Abbey (ecuación ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.) y de Broglie (ecuación ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.) es posible conocer la resolución máxima que es capaz de obtenerse con un microscopio óptico o electrónico, alcanzando con un microscopio óptico que trabaja con luz visible ($\lambda \sim 350$ nm hasta ~ 900 nm) una resolución de $0,2\mu\text{m}$; mientras que con un microscopio electrónico hasta 5 \AA , unos tres órdenes de magnitud mayor, ya que en este caso se emplean partículas cuya longitud de onda es inversamente proporcional a su velocidad, logrando así, longitudes de onda muy bajas cuando son aceleradas aplicando voltajes en las lentes electromagnéticas muy altos.

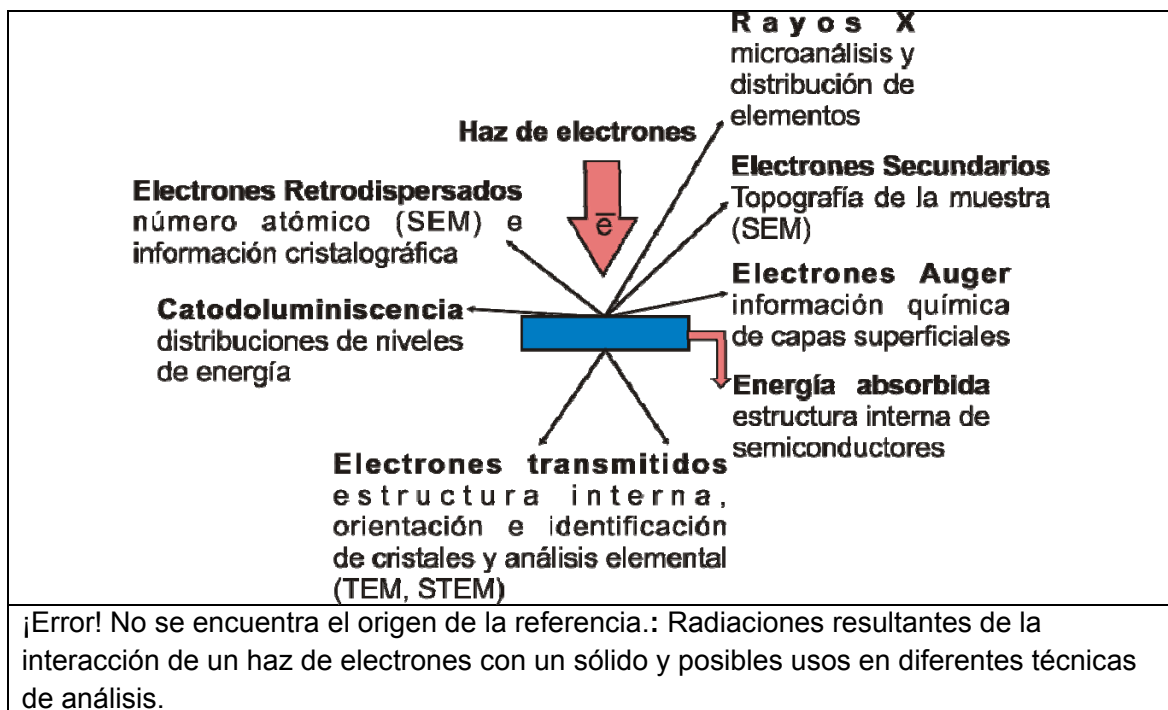
$$d = \frac{0.612\lambda}{n \sin \alpha} \quad \text{¡Error!} \quad \lambda = \frac{h}{mV} = \frac{1.23\text{nm}}{\sqrt{V}} \quad \text{¡Error!}$$

Donde d es el diámetro de la imagen aumentada, λ la longitud de onda de la partícula, n el índice de refracción del espacio lente objeto, α el emiángulo de incidencia, V el voltaje de aceleración y m la masa de la partícula.

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.

El proceso físico de la formación de imagen en el microscopio electrónico es exactamente el mismo que se tiene en el microscopio óptico, este último consiste en una fuente de luz visible o ultravioleta, mientras que en el microscopio electrónico es un haz de electrones acelerados a través de un voltaje determinado. Los electrones emitidos pasan por un lente condensador y luego se hacen incidir sobre la muestra. Los electrones que inciden sobre la muestra pueden presentar varios comportamientos dependiendo del lugar y la forma en que colisiona con los átomos de la muestra, ya que pueden ser transmitidos, dispersados, retrodispersados y adicionalmente los átomos excitados pueden emitir electrones secundarios, electrones Auger, Rayos X y fotones de

menor energía (ver figura 2-7-1). Cada uno de los cuales puede dar información acerca de la morfología o estructura de la muestra o composición de la muestra, en donde, imágenes superficiales pueden obtenerse con los electrones retrodispersados (microscopía electrónica de barrido, SEM) y con los electrones transmitidos puede ser obtenida la estructura interna y detalles ultraestructurales (microscopía electrónica de transmisión), con la microscopía electrónica de transmisión (TEM) es posible formar imagen con los electrones transmitidos y con los electrones dispersados; la imagen obtenida con los electrones transmitidos se conoce como imagen de campo claro, mientras que la imagen obtenida con los electrones dispersados se conoce como imagen de campo oscuro, adicionalmente, TEM permite obtener imágenes con una mayor resolución agregando una pequeña lente auxiliar, conocida como microscopía electrónica de alta resolución.



La información con la cual se forma la imagen de la muestra, o su patrón de difracción, en la pantalla del microscopio electrónico de transmisión es aquella que llevan los haces transmitidos y difractados, por lo que la interpretación completa de la imagen es muy compleja, ya que depende críticamente de las condiciones de operación del microscopio, así como de la orientación de la muestra con respecto al haz y el desenfoque de la lente objetivo utilizada para tomarla.

Las microscopías electrónicas están clasificadas según el tipo de interacción haz/muestra:

- Microscopía electrónica de barrido (SEM): Técnica que está basada en la detección de electrones secundarios y retrodispersados.

- Microscopía electrónica de transmisión (TEM): Técnica que está basada en la detección de electrones transmitidos a través de capas delgadas.

Estas 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.

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.

Si el microscopio SEM dispone de varios sistemas de detección es posible diferenciar entre energías electrónicas, principalmente entre la señal producida por los electrones secundarios y la generada por los electrones retrodispersados. Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra y con los retrodispersados se logra un mayor contraste.

La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste:

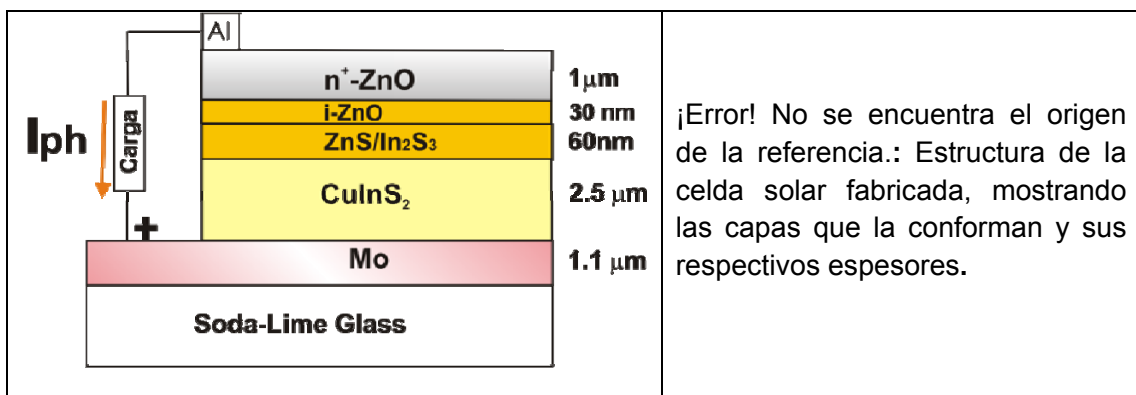
Es posible mejorar la calidad de resolución del microscopio electrónico TEM mejorando la calidad de la lente objetivo e incluyendo una pequeña lente auxiliar, que permite disminuir bastante la aberración esférica del sistema y aumentar su poder de resolución, además de aplicar un mayor voltaje que reduzca la longitud de onda de los electrones. La resolución que se ha logrado obtener hasta el momento en este tipo de microscopios es de 0,17 nm, es decir, resolución atómica. Este tipo de microscopía es conocida como de alta resolución.

A diferencia del procedimiento seguido para obtener imágenes de campo claro y campo oscuro, para obtener una imagen de alta resolución la apertura objetivo debe permitir el paso de varios haces difractados junto con el haz transmitido. De esta forma, la imagen es formada por la interferencia de un número grande de haces difractados. Mientras más grande es el número de haces difractados que son usados para formar la imagen final, más confiable será su contraste para conocer las características de la muestra. Un patrón de difracción contiene básicamente información de la estructura cristalina y de la cristalografía de la muestra.

Mediante TEM también es posible tener información acerca una gran cantidad de procesos y modificaciones que pueden realizarse a determinados materiales; procesos

como el crecimiento cristalino, transformaciones de fase, corrosión, u oxidación, precipitación, implantación iónica, determinación de estructura cristalina, determinación de impurezas, determinación de fronteras de grano o interfaces, determinación de defectos, identificación de planos cristalinos pueden ser identificados con esta técnica.

3. Síntesis de los materiales usados en la fabricación de celdas solares basadas en CIS



La figura 3-1 muestra una sección transversal de la estructura de las celdas solares fabricadas y optimizadas durante este trabajo de tesis. Los materiales utilizados en la fabricación de la celda solar deben tener ciertas propiedades para poder cumplir adecuadamente con la función específica dentro del dispositivo. Las más importantes son las siguientes:

- i) Los materiales usados como contacto eléctrico deben hacer contacto óhmico con la capa absorbente para facilitar el transporte de los portadores fotogenerados hacia el circuito exterior y además tener resistividades bajas para reducir la resistencia serie del dispositivo.
- ii) Los materiales usados como capa buffer deben tener las siguientes características:

Ser altamente transparentes a la radiación incidente, para lo cual se requiere que tengan un gap de energía grande (>3eV) o un bajo coeficiente de absorción. Cuando los dos requisitos anteriores no se cumplen, las capas deben ser muy delgadas (<100 nm) para que la absorción de radiación sea baja.

- iii) La capa n⁺-TCO debe ser altamente transparente y conductora ($\rho < 10^{-3} \Omega\text{cm}$) ya que ésta actúa también como contacto superior de la celda y la capa i-TCO debe ser altamente transparente y resistiva ($\rho < 10^3 \Omega\text{cm}$).

En este trabajo se investigaron los compuestos In₂S₃ y ZnS como capa buffer, el compuesto ZnO como capa TCO y molibdeno como contacto inferior de la celda solar.

Los materiales usados como capa absorbente deben tener las siguientes características:

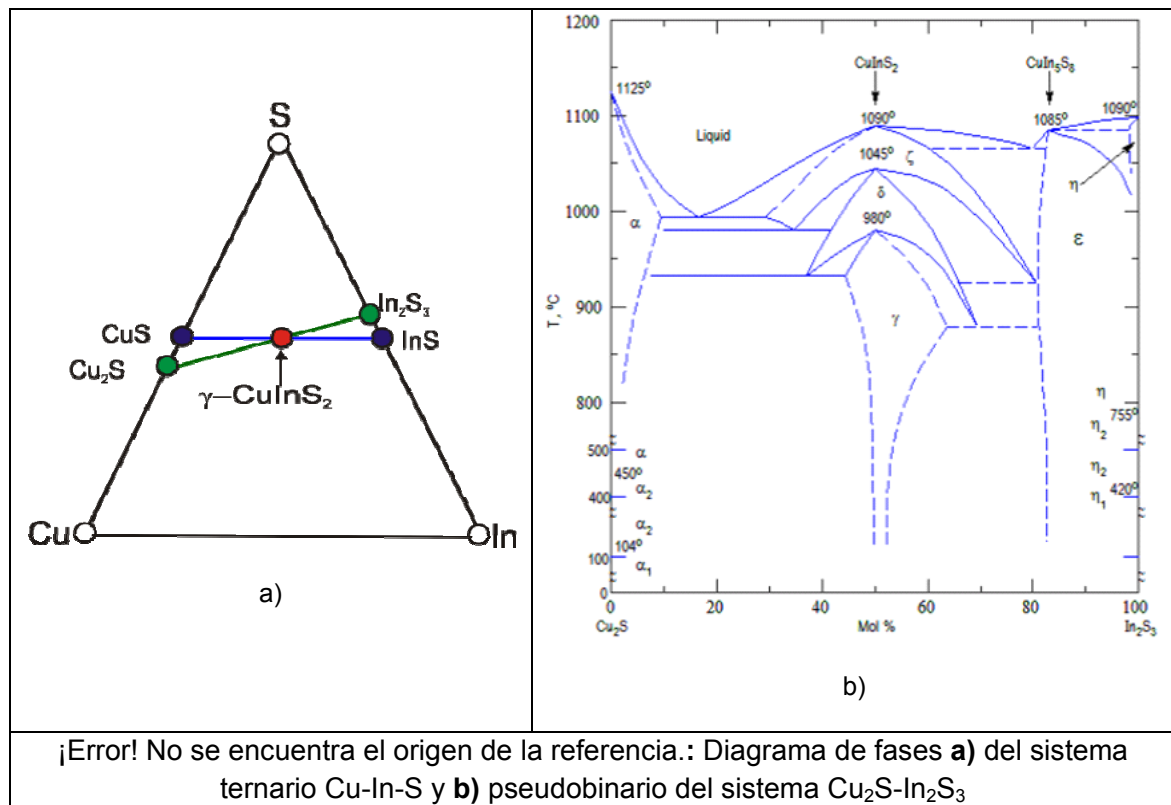
Crece en la fase γ -CuInS₂ con estructura tipo calcopirita, alto coeficiente de absorción ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$), gap de energía cercano al valor óptimo (1.5 eV) y buenas propiedades de transporte eléctrico, las cuales se consiguen si el material tiene longitudes de difusión mayores de 1 μm y baja densidad de defectos nativos.

3.1 Preparación de contactos eléctricos

Como contactos eléctricos superior e inferior de la celda se usaron Al y Mo depositados por la técnica de sputtering DC de magnetrón, con configuración de electrodos S-gun. Estos materiales se depositan rutinariamente en el laboratorio usando procedimientos optimizados en el marco de una tesis realizada previamente (ver detalles en referencia [72]).

3.2 Síntesis de películas de CuInS₂

Los compuestos basados en Cu, In y S pueden crecer en forma estable con diferentes fases y estructuras cristalinas, sin embargo solo la fase γ -CuInS₂ crecida con estructura tipo calcopirita presenta buenas propiedades de transporte eléctrico y baja densidad de defectos nativos que permiten obtener alta fotocorriente y con ello alta eficiencia de conversión.



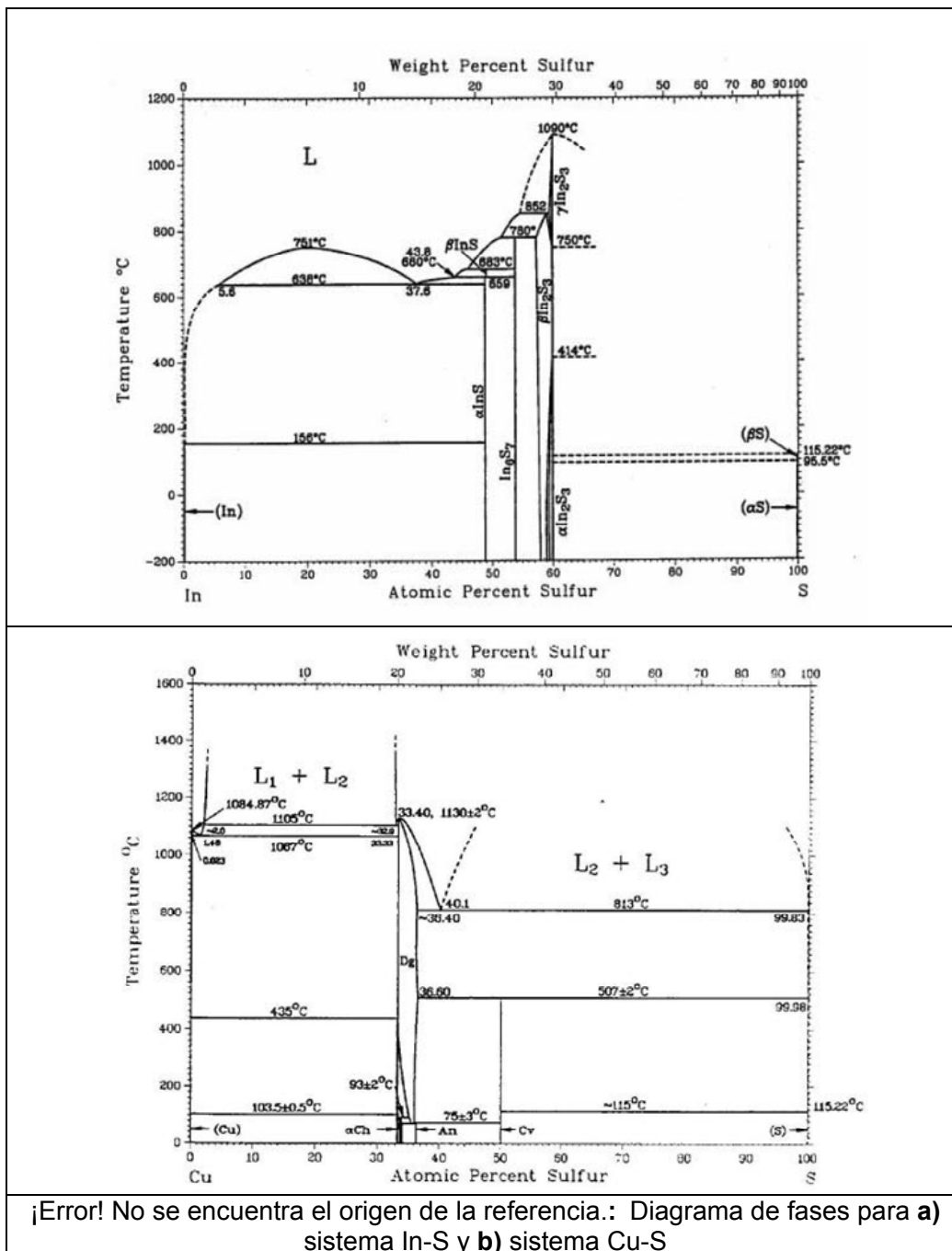
De acuerdo al diagrama de fases del sistema ternario Cu-In-S (figura 3-2-1a) [70], existen varias rutas químicas que permiten obtener los precursores binarios (Cu_2S - In_2S_3 y CuS - InS) que pueden conducir al compuesto $\gamma\text{-CuInS}_2$; sin embargo, en este trabajo se creció el compuesto ternario $\gamma\text{-CuInS}_2$ usando como precursores los compuestos binarios Cu_2S e In_2S_3 . El diagrama de fases pseudobinario del sistema Cu_2S - In_2S_3 mostrado en la figura 3-2-1b [73] da información sobre la relación de concentraciones molares de los precursores binarios y de los rangos de temperatura en los cuales crece el compuesto $\gamma\text{-CuInS}_2$.

La figura 3-2-2 muestra el diagrama de fases de los sistemas In-S [74] y Cu-S [75] que dan información para obtener la fase Cu_2S a partir de Cu y S y la fase In_2S_3 a partir de In y S.

Con base en la información suministrada por los diagramas de fase y datos reportados en la literatura, se hizo un estudio del efecto de los principales parámetros de síntesis (temperatura de sustrato, relación de las masas de los precursores) sobre la fase, estructura cristalina y propiedades ópticas del CuInS_2 . Mediante correlación de los parámetros de síntesis con los resultados del estudio de las propiedades ópticas y estructurales, se encontraron las condiciones que permiten crecer películas en la fase $\gamma\text{-CuInS}_2$ que presentan a su vez un alto coeficiente de absorción, características que permiten asumir que este compuesto tiene propiedades adecuadas para ser usado como

capa absorbente en celdas solares. Las películas delgadas de CuInS₂ se obtuvieron a través de un proceso en dos y tres etapas como sigue:

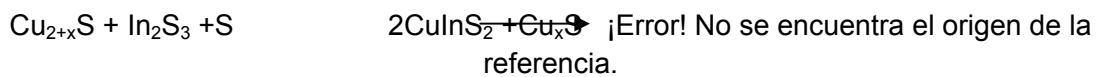
- En la primera etapa se forma el sulfuro de indio (In₂S₃) mediante co-evaporación de In y S a una temperatura de sustrato alrededor de 300° C.



- En la segunda etapa, el sustrato recubierto con la capa de sulfuro de indio depositada en la primera etapa se calienta a una temperatura del orden de 500° C y sobre ésta se co-evapora Cu y S. Si se utilizan relaciones molares de $[Cu]/[In] \leq 1$, la reacción química que ocurre durante la segunda etapa da lugar en general a una película de $CuInS_2$ pobre en Cu, según la reacción:



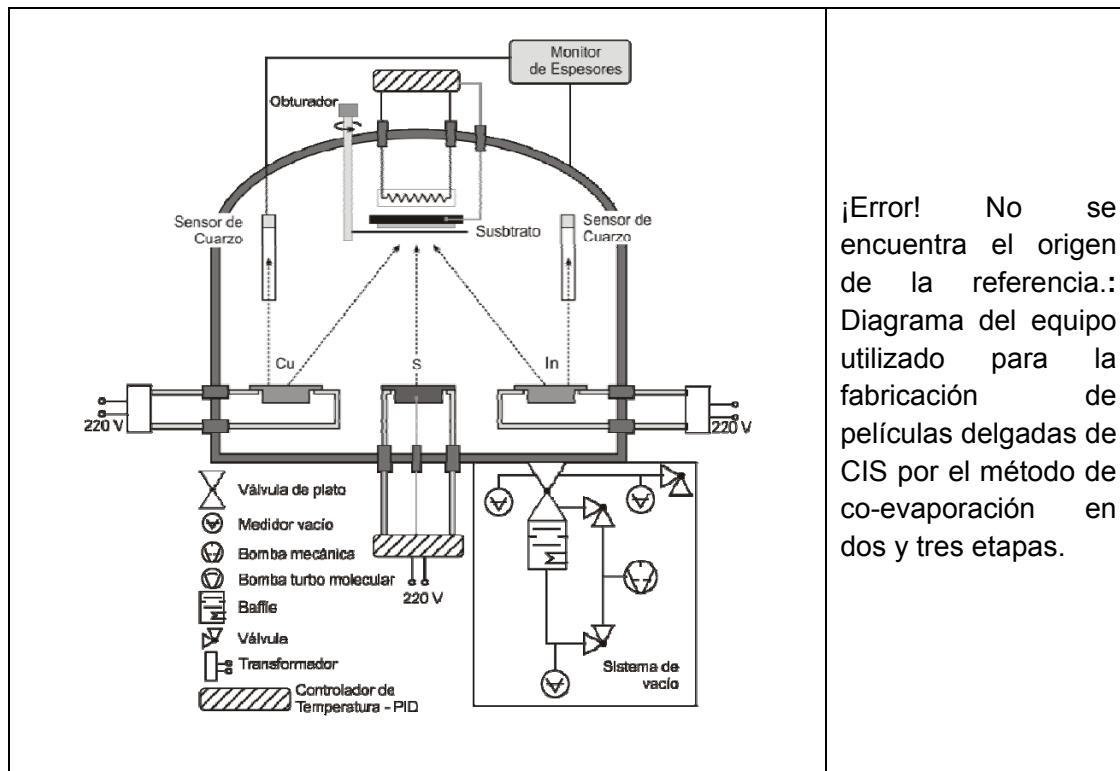
Este tipo de muestras son en general altamente resistivas y no son adecuadas para aplicaciones en celdas solares. Para obtener películas de $CuInS_2$ con resistividades adecuadas para aplicaciones en celda solares ($\rho \sim 100 \Omega cm$) es necesario crecer éstas ricas en Cu (relaciones molares de $[Cu]/[In] > 1$). En este caso la reacción química del sulfuro de indio con el sulfuro de Cu, da lugar a la formación del compuesto $\gamma-CuInS_2$ + sulfuros de Cu superficiales.



La fase secundaria superficial del compuesto binario de Cu-S, es generalmente removida mediante un tratamiento con KCN previo a la deposición de la capa buffer [46]. Sin embargo, para evitar el tratamiento con KCN que puede introducir daños superficiales en la capa de CIS, en este trabajo se removió el sulfuro de cobre superficial empleando un procedimiento diferente; éste consiste en adicionar una tercera etapa en el proceso de deposición durante la cual se evapora un 10% más de indio en presencia de azufre elemental manteniendo la temperatura de sustrato de 500° C. Las especies evaporadas durante la tercera etapa reaccionan químicamente con el sulfuro de cobre superficial dando lugar a una reconversión de este último en $CuInS_2$.

La figura 3-2-3 muestra un esquema del equipo usado para la fabricación de películas delgadas de CIS; éste está conformado básicamente por las siguientes unidades:

- Sistema de alto vacío constituido por una bomba mecánica y una turbo molecular que permiten obtener una presión base del orden de 2×10^{-5} mbar.
- Cámara de evaporación, la cual contiene: dos crisoles de molibdeno (el primero para evaporar cobre y el segundo para evaporar indio), una celda de efusión de acero inoxidable para evaporar el azufre, un monitor de espesores que usa como sensor un cristal de cuarzo y un sistema de calentamiento del sustrato por radiación proveniente de una resistencia de grafito, cuya temperatura es controlada por un control de temperatura PID.



En la ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. se muestran los parámetros de síntesis y el rango de variación estudiado para la preparación de películas delgadas de CIS.

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Parámetros de síntesis y rangos de variación para la fabricación de películas delgadas de CuInS₂.

PARÁMETROS DE FABRICACIÓN	RANGO DE VARIACIÓN
Temperatura de sustrato (1 ^a etapa) (°C)	300
Temperatura de sustrato (2 ^a y 3 ^a etapas) (°C)	400 – 600
Temperatura de evaporación de azufre (°C)	140
Flujo de Cu (Å/s)	1.8
Flujo de In (Å/s)	2.3
Masa evaporada de Cu M _{Cu} (gr.)	0.10 – 0.22
Masa evaporada de In M _{In} (gr.)	0.3
Masa evaporada de S (g)	3.0

Debido a que todos los parámetros de síntesis afectan tanto la fase en que crece el compuesto CIS como sus propiedades ópticas y estructurales, es muy dispendioso encontrar las condiciones para obtener películas delgadas con la fase y propiedades ópticas y estructurales adecuadas para su uso como capa absorbente en celdas solares.

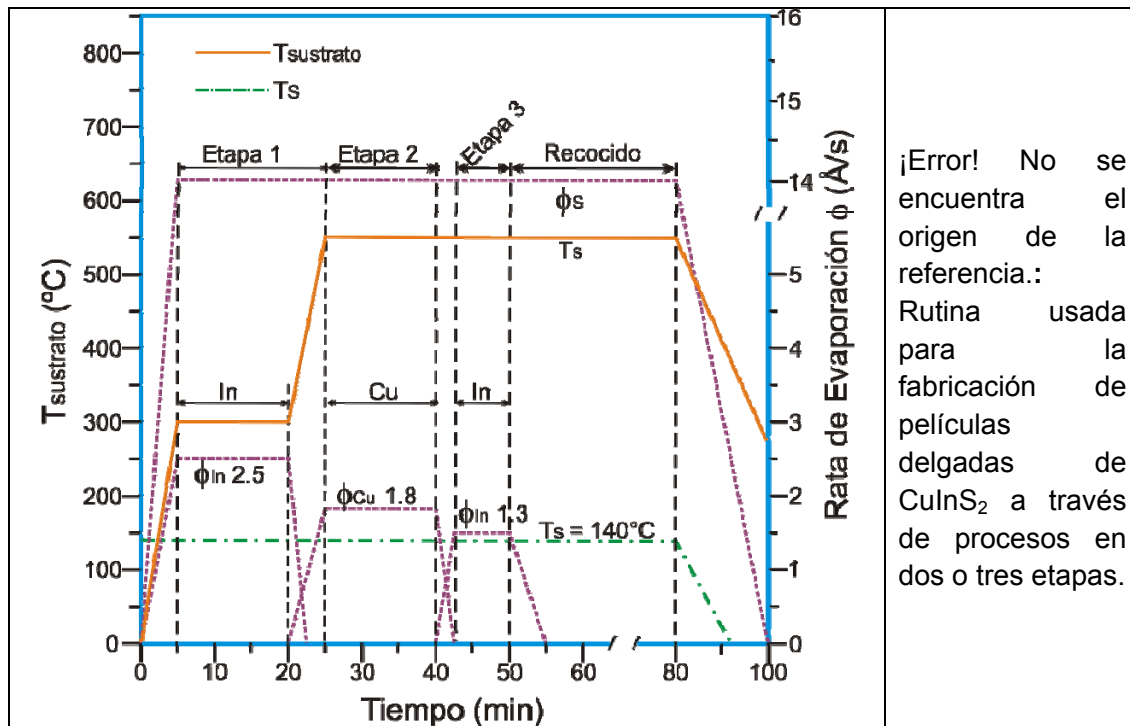
A través de un minucioso estudio de parámetros basado en una metodología implementada en este trabajo, se logró obtener condiciones óptimas de síntesis realizando un reducido número de ensayos. Se logró crecer películas delgadas de CIS en la fase γ -CuInS₂ con buenas propiedades para la aplicación deseada. La metodología usada fue la siguiente:

i) Inicialmente se hizo una gran cantidad de ensayos preliminares para fabricar películas de CIS usando la información de los diagramas de fase de los compuestos binarios precursores y del pseudo-binario y valores de parámetros reportados en la literatura y en trabajos investigativos anteriores. Las muestras depositadas en la etapa preliminar fueron caracterizadas a través de medidas de transmitancia, resistividad y difracción de rayos-x y mediante correlación de los resultados de la caracterización con los parámetros de síntesis se definieron los valores de los parámetros que críticamente afectan menos las propiedades de las películas de CIS; éstos resultaron ser: Flujo de las especies precursoras evaporadas durante las tres etapas, temperatura de sustrato durante la primera etapa y la temperatura de recocido. Posteriormente se fabricaron muestras manteniendo fijos los parámetros definidos en esta fase preliminar y variando el resto de parámetros de la siguiente forma:

- La temperatura de sustrato durante la segunda y tercera etapa entre 400 y 600°C en 4 ensayos diferentes manteniendo constante la relación de masas de precursores.
- La relación de las masas evaporadas de los precursores metálicos M_{Cu} / M_{In} entre 0,3 y 0.75 en 4 ensayos diferentes. Durante este estudio se mantuvieron constante la temperatura de sustrato, la masa de S y la masa de In.

Al final de esta fase se evaluaron los resultados obtenidos a través de medidas de transmitancia, resistividad y difracción de rayos y se definieron los parámetros que permiten obtener películas delgadas en la fase γ -CuInS₂, con buenas propiedades ópticas y eléctricas. Estos fueron los siguientes: Temperatura de sustrato (durante la segunda y tercera etapa) de 550 °C, relación de masas M_{Cu} / M_{In} = 0.65.

La figura 3-2-4 muestra la rutina usada para la fabricación de películas delgadas de CIS a través de procesos en dos y tres etapas, la cual permitió crecer películas delgadas en la fase γ -CuInS₂ con propiedades adecuadas para ser usadas como capas absorbentes de celdas solares; ésta incluye el perfil usado para la temperatura de sustrato y el perfil de flujo de los precursores.



3.3 Síntesis de la capa Buffer

Películas delgadas de In₂S₃ preparadas por diferentes métodos tales como CBD, ALD (atomic layer deposition), sputtering y evaporación del compuesto se han empleado como capa buffer en celdas solares basadas en compuestos tipo calcopirita [76-78]. En este trabajo películas delgadas de In₂S₃ depositadas por co-evaporación y por CBD fueron preparadas y optimizadas para usarlas como capa buffer de celdas solares basadas en CIS. Adicionalmente se usaron películas delgadas de ZnS y CdS depositadas por CBD como capas buffer de referencia. El estudio del In₂S₃ se realizó en cooperación con otros trabajos de tesis [72, 79] que tenían un interés común en usar este compuesto como capa buffer, en sustitución del CdS utilizado generalmente en celdas y módulos solares basados en materiales tipo calcopirita. La sustitución del CdS por el In₂S₃ es conveniente por razones medioambientales ya que el CdS es altamente tóxico y porque el In₂S₃ tiene un gap de energía mayor, lo cual da la posibilidad de obtener mayores fotocorrientes.

i) Síntesis del In₂S₃ por el método de co-evaporación.

La síntesis del In₂S₃ se realizó mediante co-evaporación de los precursores siguiendo una ruta como la mostrada en el diagrama de fases de la figura 3-2-2a. Según este diagrama de fases el sulfuro de indio puede crecer en varias fases estables dependiendo de la relación de S respecto del In y de la temperatura de síntesis. De acuerdo al

diagrama de fases del sistema In-S, las fases α , β y γ del In_2S_3 se pueden obtener co-evaporando In y S de tal forma que el porcentaje en peso del azufre sea del orden del 30% y usando una temperatura de síntesis adecuada. La fase $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ se obtiene a temperaturas menores de 110°C , la fase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ se obtiene a temperaturas entre 150 y 700°C y la fase $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ a temperaturas mayores de 700°C .

Como en general la fase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ tiene mejores propiedades para ser usada como capa buffer en celdas solares, en este trabajo se realizó un estudio de parámetros que permitió encontrar condiciones para crecer películas delgadas de sulfuro de indio en la fase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, utilizando el mismo sistema usado para la deposición del compuesto CuInS_2 mostrado en la figura 3-2-3.

El conjunto de parámetros que permite crecer en forma reproducible películas delgadas en la fase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, con estructura cristalina y propiedades ópticas adecuadas para ser usadas como capa buffer son: Temperatura de sustrato entre 150 y 300°C , temperatura de evaporación de azufre de 140°C y rata de deposición de In de 2-3 Å/s. Una vez optimizado las propiedades ópticas y estructurales, el espesor óptimo de la capa In_2S_3 depositado por co-evaporación, se estableció a través de medidas de la eficiencia de las celdas obtenida a través de medidas de la característica I-V de las celdas en dependencia del espesor, determinado por el tiempo de deposición. Los mejores resultados se obtuvieron usando capas buffer de In_2S_3 con espesores del orden de 100 nm (tiempo de deposición de 10 - 12 minutos).

ii) Síntesis del In_2S_3 por el método CBD

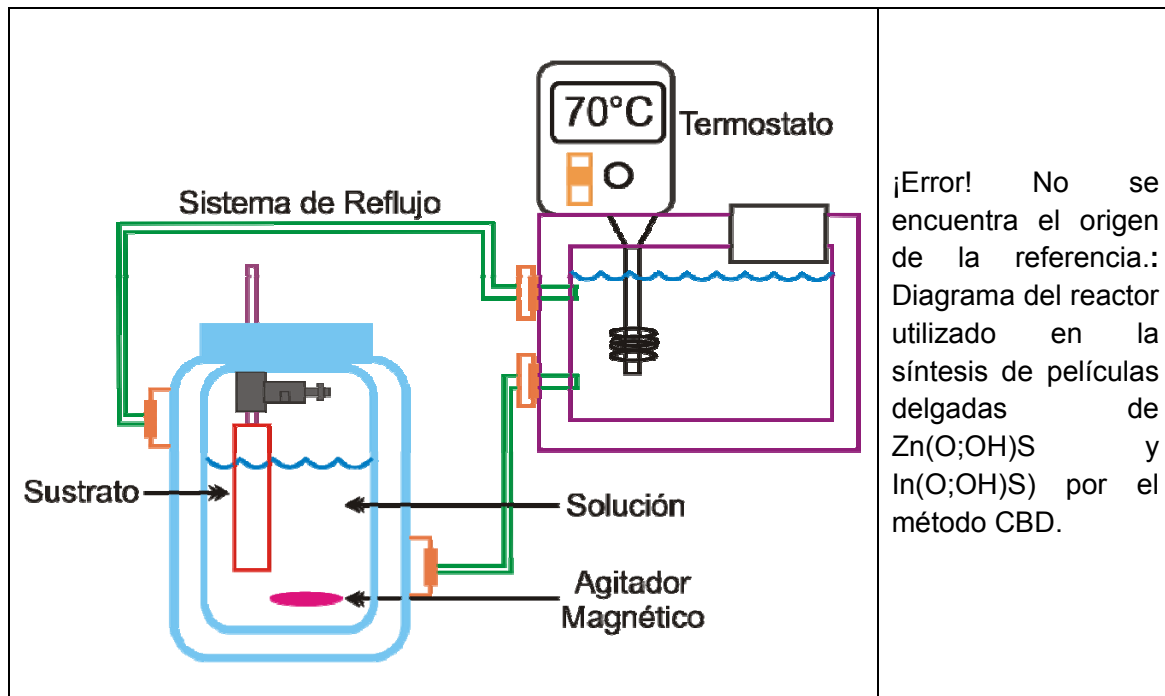
Los materiales usados como capa buffer en celdas solares han sido fabricados por diferentes métodos tales como: evaporación, atomic layer deposition (ALD), metal organic chemical vapor deposition (MOCVD), electrodeposición y CBD [80, 81], sin embargo, los mejores resultados en términos de eficiencia de celda se han obtenido con celdas solares que usan capas buffer depositadas por el método CBD.

El proceso CBD es la técnica más utilizada para la síntesis de materiales semiconductores usados como capa buffer, debido a que este método permite depositar películas ultradelgadas (<100nm) semiconductoras con un alto grado de adherencia, homogeneidad y cubrimiento del sustrato, a costos muy bajos. El crecimiento de una película delgada por el método CBD ocurre mediante inmersión de un sustrato en una solución que contiene tanto la fuente del calcogenuro (S) como la fuente del metal (In); 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 complejante es adicionado a la solución 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) [82].

En la solución usada para el crecimiento de películas delgadas de sulfuros de indio y de cinc se forma el sulfuro del metal (ZnS o In₂S₃) mas otros compuestos intermediarios como hidróxidos y óxidos del metal (In(OH)₃ e In₂O₃ (o (Zn(OH)₂ y ZnO). Por consiguiente en el sustrato se deposita una capa que contiene una mezcla de las especies mencionadas. Por esta razón los compuestos de azufre formados en un proceso CBD se referencian como In(O;OH)S (o Zn(O;OH)S).

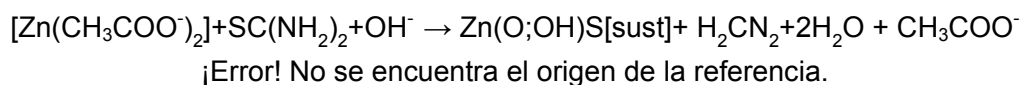
En el marco de este trabajo se usó un sistema como el mostrado en la figura 3-3-1 para crecer películas delgadas de In(O;OH)S Zn(O;OH)S y por el método CBD, las cuales fueron utilizadas en la fabricación de celdas solares basadas en CIS.



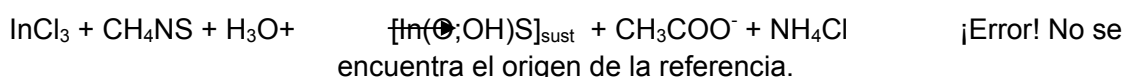
El reactor está conformado por las siguientes unidades:

- Un sistema termostatado que permite controlar la temperatura de reacción.
- Sistema de reflujo que une el termostato con el sistema de reacción.
- Sistema de reacción conformado por un tanque de reacción, sistema de agitación magnética y sustrato.

Para la síntesis de las películas de Zn(O;OH)S se usó una solución que contenía: tiourea (TU), como fuente de ión sulfuro (S²⁻), acetato de cinc (ZnAc) como fuente de iones cinc (Zn²⁺), citrato de sodio (Cit) como agente acomplejante e hidróxido de amonio para regular el pH. Las películas fueron obtenidas con base en la reacción química:



Para la síntesis del $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ se usó una solución que contiene: tioacetamida (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:



Las películas delgadas se depositaron usando el siguiente procedimiento: primero se mezclaban las cantidades adecuadas de la sal del metal, el acomplejante y el buffer, luego se ajustó el sistema termostataado para que la solución alcanzara la temperatura de trabajo (80°C para $\text{Zn}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ y 70°C para $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$); una vez se alcanzaba la temperatura de trabajo, se adicionaba la fuente de los iones S^{2-} (tiouera para $\text{Zn}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ y tioacetamida para $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$), se sumergía el sustrato en el sistema de reacción; en este instante se iniciaba el conteo del tiempo de síntesis. Una vez terminada la reacción, el sustrato es retirado del sistema de reacción y las películas se secaban con una corriente de nitrógeno.

El acomplejante favorece la reacción heterogénea y reduce la formación de hidróxidos y óxidos en la solución. El acomplejante más frecuente utilizado en la síntesis de materiales buffer es hidracina monohidratada [83-86]. Sin embargo como este reactivo es altamente tóxico y costoso, en este trabajo se decidió probar con un acomplejante no tóxico. Para esto se usó el citrato de sodio $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (HCit) que ha sido muy raramente reportado en la literatura.

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Lista de parámetros y valores que permitieron depositar películas delgadas de $\text{In}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ y $\text{Zn}(\text{O};\text{OH})\text{S}$ por la técnica CBD con propiedades adecuadas para su aplicación como capa buffer.

PARÁMETROS DE SÍNTESIS	ZnS	In_2S_3
Temperatura de sustrato (°C)	80	70
Concentración de azufre (mM)	150	350
Concentración de Metal (mM)	15	25
Concentración de acomplejante (mM)	30	30
pH	10.5	2.2
Tiempo (min)	22	15

Como en general las propiedades y velocidad de crecimiento de las películas delgadas sintetizadas por CBD dependen de los parámetros de síntesis (temperatura de solución,

concentración de precursores y acomplejante, pH, etc), en un trabajo previo realizado dentro de nuestro grupo [87] se hizo un estudio del efecto de parámetros de síntesis sobre las propiedades y cinética de crecimiento de películas delgadas de Zn(O;OH)S y In(O;OH)S). Mediante correlación de los parámetros de síntesis variados en un amplio rango con los resultados del estudio de propiedades se encontraron las condiciones que permite crecer estos compuestos con buenas propiedades para la fabricación de celdas solares (comprobadas a través de la fabricación y caracterización de celdas solares). En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se dan los valores de los parámetros que conducen a la deposición de películas delgadas de In(O;OH)S) y Zn(O;OH)S con propiedades adecuadas para ser usadas como capa buffer de celdas solares basadas en CIS.

3.4 Síntesis de películas delgadas de ZnO

Películas delgadas de ZnO fueron depositadas, optimizadas y posteriormente utilizadas como capa TCO en celdas solares basadas en CIS, debido a que es bien conocido que éstas tienen propiedades adecuadas para esta aplicación [88, 89]. Diferentes métodos han sido utilizados para fabricar películas delgadas de ZnO, tales como spray pirolisis [90], sputtering rf [91,92], MOCVD (metal organic-CVD) [93] y evaporación reactiva (ER) [94]. La mayoría de estos métodos reportan transmitancias cercanas al 80%, y resistividades del orden de 10^{-4} - 10^{-3} Ω cm, sin embargo en la mayoría de los casos se hace necesario adicionar dopantes como aluminio o indio para lograr estas resistividades. Sin embargo, el método de evaporación reactiva permite depositar películas delgadas de ZnO altamente transparentes conductoras (n^+ -ZnO) sin la necesidad de adicionar impurezas dopantes [58]; adicionalmente, el método ER permite crecer películas de ZnO con resistividades que varían en un amplio rango (10^{-3} - 10^4 Ω cm), variando adecuadamente la cantidad de oxígeno y de cinc que participa en la reacción química activada mediante una descarga eléctrica. De esta forma es posible depositar secuencialmente dos capas del mismo material con resistividad diferente (n^+ -ZnO/ i -ZnO) sin interrumpir el proceso de síntesis.

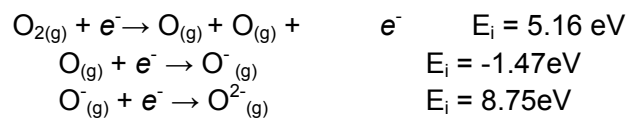
El método de evaporación reactiva consiste básicamente en evaporar cinc en presencia de oxígeno para que se produzca una reacción química que dé lugar a la formación del ZnO. Como el cinc en presencia del oxígeno se oxida muy lentamente a temperatura ambiente, es necesario ionizar tanto el Zn como el O₂ para acelerar la reacción química entre estas dos especies. La ionización se logra a través de una descarga eléctrica luminescente; en el plasma generado se forman diferentes especies ionizadas que incrementan la velocidad de la reacción química y por consiguiente la velocidad de crecimiento de la película de ZnO.

Bajo las condiciones de corriente y presión utilizadas en el proceso de evaporación reactiva, el plasma generado es un plasma no térmico que implica que el más probable

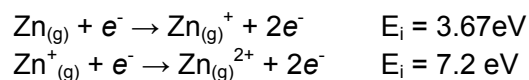
mecanismo de ionización del gas dentro del plasma es ionización directa de partículas neutras (átomos, moléculas o radicales) por impacto electrónico [95].

La diferencia de potencial ΔV aplicada entre los electrodos para generar la descarga eléctrica induce los siguientes procesos:

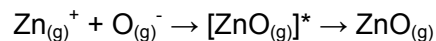
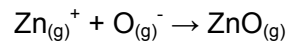
i) Disociación del oxígeno seguido de suministro de la energía suficiente para ionizar los átomos de oxígeno presentes. En los primeros instantes se generan las siguientes especies:



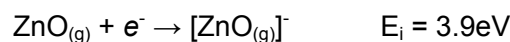
ii) Cuando vapor de cinc ingresa a la región de descarga eléctrica se pueden generar las siguientes especies de cinc ionizadas positivamente.



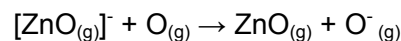
iii) Una vez que las especies precursoras (O y Zn) son ionizadas, estas pueden ser neutralizados por colisión binaria mediante el proceso de recombinación y eliminación de iones:



iv) Finalmente el $\text{ZnO}_{(g)}$ generado en el plasma se difunde hacia el sustrato para formar la película delgada; 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.

Para el diseño de electrodos que conduzcan a una descarga luminiscente estable y confinada en el espacio comprendido entre los electrodos, hay que tener en cuenta la ley de Paschen que relaciona el voltaje de iniciación de la descarga V_s y 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 [96]:

$$V_s = \frac{B(P*d)}{\ln\left\{\frac{A(P*d)}{\ln(I+I/\delta)}\right\} + \ln(P*d)}$$

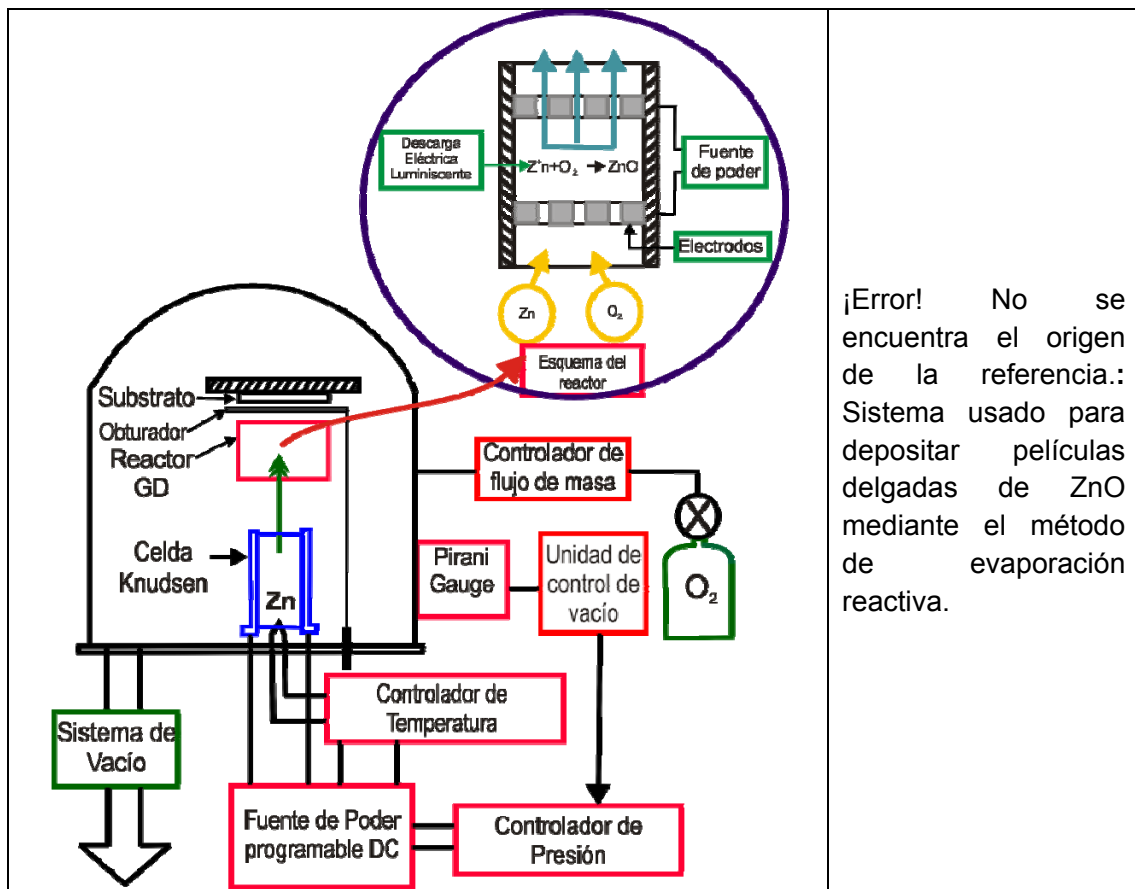
¡Error! No se encuentra el origen de la

referencia.

Donde A y B son constantes empíricas dadas en ($\text{cm} \times \text{mbar}^{-1}$) y δ está determinado por las propiedades superficiales del cátodo, lo cual significa 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.

Para el reactor diseñado en este trabajo y bajo las condiciones de presión usadas (alrededor de 0.2 mbar), se encontró que para oxígeno como gas de trabajo, la descarga luminiscente estable y confinada en el espacio comprendido entre los electrodos se obtiene aplicando una diferencia de voltaje del orden de 500 V.

La figura 3-4-1 muestra esquemáticamente el sistema diseñado e implementado en el marco de este trabajo para depositar las películas delgadas de ZnO por el método de evaporación reactiva activada.



¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Sistema usado para depositar películas delgadas de ZnO mediante 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 nitrógeno líquido que permite obtener una presión base de 10^{-4} mbar, previo a la introducción del oxígeno.
- Reactor donde ocurre la reacción química de los precursores (O_2 y Zn) que da lugar a la formación del ZnO.
- Fuente de evaporación de cinc tipo celda Knudsen, cuya temperatura es controlada automáticamente con un control de temperatura tipo proporcional, integral, diferencial (PID).
- Fuente de voltaje DC (2000V, 200mA) regulada tanto en voltaje como en corriente, utilizada para activar la descarga eléctrica aplicando una diferencia de voltaje a los electrodos.
- Sistema de control electrónico del flujo de oxígeno.

- f) Sistema de control electrónico de la presión parcial en la cámara que mantiene constante la diferencia de presión ocasionada por el ingreso de vapor de cinc en la región del plasma.

La optimización de parámetros para la síntesis por ER de películas delgadas de ZnO con propiedades adecuadas para su uso como capa TCO (i-ZnO/n⁺-ZnO) es muy dispendiosa y difícil de lograr; sin embargo la mayor dificultad que tiene la deposición de películas delgadas de ZnO por este método es lograr una buena reproducibilidad de las propiedades de éstas. Debido a la alta presión de vapor de cinc, el orificio de salida de la celda Knudsen que es muy pequeño se tapa gradualmente a lo largo del proceso de deposición, lo cual afecta fuertemente la conductividad eléctrica y la transmitancia. De otro lado, debido a la alta presión de vapor del cinc, éste se deposita con facilidad en la estructura que soportan los electrodos usados para hacer la descarga eléctrica creando corto circuito entre éstos, lo cual genera inestabilidad de la descarga eléctrica. Como la transmitancia y la conductividad de las películas delgadas de ZnO son muy sensibles tanto a los cambios de la concentración de oxígeno y de cinc en la cámara de vacío como a la estabilidad de la descarga eléctrica, se requiere un control muy preciso de estos parámetros durante el proceso de deposición para lograr una buena reproducibilidad.

Uno de los aportes más significativos de este trabajo se relaciona con la solución a las dificultades de reproducibilidad que tiene el método de ER y a la obtención de condiciones para la deposición in-situ de la bicapa i-ZnO/n⁺-ZnO con propiedades adecuadas para ser usadas como capa TCO sin incorporar impurezas dopantes.

La solución a las dificultades de reproducibilidad de las propiedades de las películas de ZnO producidas por el método de ER se logró como se describe a continuación:

- i) Implementación de fuente de evaporación de cinc tipo celda Knudsen con un diseño novedoso que permite mantener constante el flujo de cinc durante el proceso de deposición de las películas de ZnO.
- ii) Implementación de un reactor con un diseño novedoso que permite mantener estable la descarga eléctrica en atmósfera de oxígeno y cinc.
- iii) Control de los parámetros de la descarga eléctrica (voltaje entre electrodos, corriente de iones) usando una fuente de poder regulada en corriente y en voltaje.
- iv) Control de la cantidad de oxígeno que participa en la reacción, a través de un control electrónico de flujo.
- v) Control electrónico de la rata de evaporación de cinc mediante un control de temperatura PID.

- vi) Control electrónico de la diferencia de presión ΔP en la cámara de evaporación que se presenta cuando vapor de cinc (proveniente de la celda Knudsen) ingresa a la región donde está confinado el plasma de oxígeno. La reacción de las especies precursoras ionizadas (Zn^+ , O^-) dan lugar a la formación de moléculas de ZnO las cuales condensan muy rápidamente en todos los sitios de la cámara, dando lugar a una disminución pronunciada de la presión parcial en la cámara, similar a lo que ocurre en bombas de vacío de ionización.

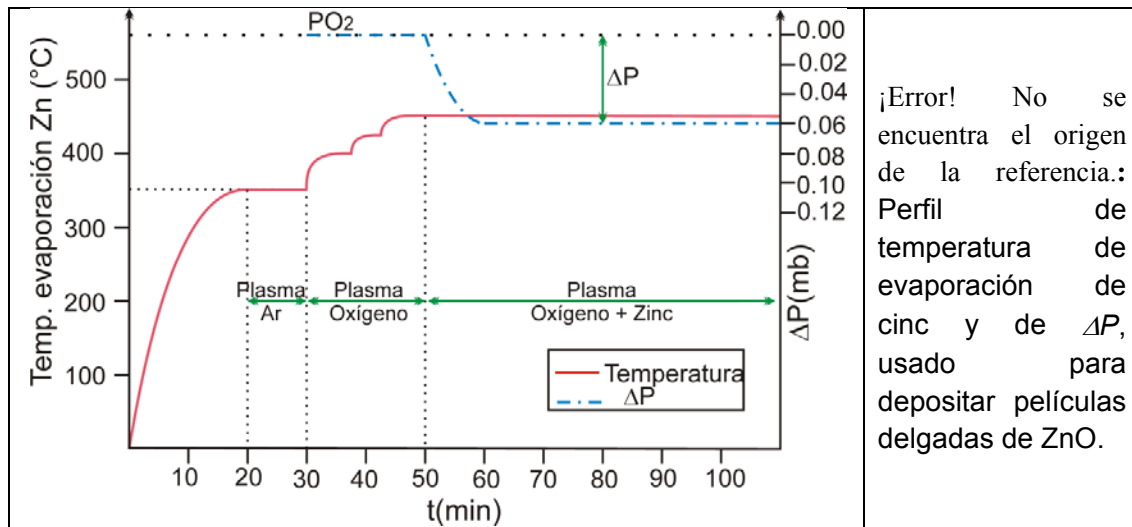
La obtención de condiciones para la deposición in-situ de la bicapa i-ZnO/n⁺-ZnO con propiedades adecuadas para ser usadas como capa TCO en celdas solares sin incorporar impurezas dopantes se logró mediante dopado intrínseco del ZnO a través de la generación controlada de vacancias de oxígeno y optimización de los parámetros de síntesis a través de un extenso estudio de parámetros de síntesis. Como las vacancias de oxígeno generan electrones libres en la banda de conducción del ZnO, es posible variar arbitrariamente su conductividad eléctrica mediante generación controlada de vacancias de oxígeno.

El estudio de parámetros indicó que todos los parámetros mencionados arriba afectan tanto la conductividad como la transmitancia de las películas delgadas de ZnO; sin embargo, la cantidad de cinc que ingresa a la zona de la descarga eléctrica es el parámetro que más críticamente afecta la reproducibilidad y las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas de ZnO.

El estudio de parámetros reveló adicionalmente que el control de la cantidad de cinc que ingresa a la zona del plasma es muy difícil de lograr, básicamente por las siguientes razones:

- i) Debido a la alta presión del vapor de cinc el orificio de salida de la celda Knudsen tiende a cerrarse parcialmente o totalmente durante el proceso de deposición.
- ii) Antes de alcanzar la temperatura de evaporación de cinc en la celda Knudsen, es necesario crear un plasma en atmósfera de oxígeno. Esta situación conduce a oxidación del cinc, cambiando con esto su temperatura y rata de evaporación en forma sensible con la temperatura en la celda Knudsen y con el flujo de oxígeno introducido para realizar el plasma.

A través de muchos ensayos realizados durante este trabajo se encontró que la mejor forma de controlar con precisión la cantidad de cinc que participa en la reacción que da lugar a la formación del ZnO y con ello de sus propiedades ópticas y eléctricas, es a través de un control de la reducción de presión ΔP causada por la condensación de moléculas de ZnO formadas mediante la reacción química de las especies ionizadas (Zn^+ y O^-) en la región de la descarga eléctrica.



Para controlar con precisión ΔP y con ello la reproducibilidad de las propiedades optoelectricas de las películas delgadas de ZnO se desarrolló e implementó un control electrónico del proceso de producción de las películas delgadas de ZnO que incluye tanto el control de la temperatura de la celda Knudsen como el del cambio de presión ΔP , de manera secuencial. El control fue realizado usando instrumentación virtual y un algoritmo de control implementado con LabView, usando como variable de control una señal de voltaje proporcional a la temperatura de la celda Knudsen y a la presión dentro de la cámara, las cuales son generadas por una termocupla tipo K y por la unidad de medición de presión usada (Balzers TPG 300) respectivamente.

El crecimiento in-situ de la bicapa i-ZnO/n⁺-ZnO con propiedades adecuadas para ser usadas como capa TCO en celdas solares se realizó en un proceso en tres etapas como sigue (ver figura 3-4-2):

En una primera etapa se hace vacío en la cámara de deposición y luego se calienta lentamente la celda Knudsen hasta alcanzar un valor de 350 °C para eliminar la humedad y otras impurezas absorbidas en la celda Knudsen y en el cinc. Este proceso dura 20 minutos. Posteriormente se genera durante 10 minutos una descarga eléctrica en atmósfera de argón para eliminar la humedad absorbida en el reactor y de esta manera lograr estabilidad en el plasma.

La segunda etapa se inicia con generación de un plasma en atmósfera de oxígeno seguida de incremento de temperatura de la celda Knudsen de manera gradual y escalonada para alcanzar lentamente la temperatura a la cual se inicia la evaporación de cinc.

En una tercera etapa el control PID de temperatura de la celda Knudsen se suspende y posteriormente el control de evaporación de cinc se realiza mediante el control de ΔP .

La figura 3-4-2 muestra el perfil de temperatura de evaporación de cinc y de presión parcial, usado en un proceso típico de deposición de películas delgadas de ZnO por el método de evaporación reactiva.

Como la transmitancia y la conductividad de las películas delgadas de ZnO son afectadas por la concentración de oxígeno y cinc en la zona del reactor y adicionalmente por los parámetros de la descarga eléctrica, se hizo un estudio de parámetros para encontrar las condiciones que permiten depositar in-situ la bicapa i-ZnO/n⁺-ZnO con los espesores y características ópticas y eléctricas requeridas para su uso como barrera de interdifusión y capa TCO respectivamente. El estudio se realizó con base en un diseño experimental implementado de tal forma que varios parámetros se mantuvieron fijos (usando datos de estudios previos) y otros se variaron en un rango amplio (ver ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.). El objetivo consistió en encontrar parámetros de deposición que permitieron crecer películas de ZnO con transmitancias del orden del 80% y resistividades menores que $10^{-3} \Omega\text{cm}$ para la capa n⁺-ZnO usada como TCO y mayores de $10^3 \Omega\text{cm}$ para la capa i-ZnO usada como barrera de interdifusión.

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Lista de parámetros de deposición del ZnO estudiados y rango de variación de los mismos.

PARÁMETROS DE DEPOSICIÓN DEL ZnO POR EVAPORACIÓN REACTIVA	RANGO DE VARIACIÓN
Corriente de iones de la descarga eléctrica (mA)	1 - 20
Diferencia de voltaje (V)	400-800
Temperatura de evaporación del Zn (°C)	450-530
Diferencia de presión ΔP (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)	1.6

Es importante resaltar que el sistema de evaporación reactiva desarrollado tiene varias ventajas frente al método de RF-sputtering usado convencionalmente para la deposición de películas de ZnO usadas como capa TCO. Estas son básicamente las siguientes:

- i) Permite depositar in-situ el sistema i-ZnO/n⁺-ZnO sin incorporar impurezas dopantes, lo cual tiene ventajas en un proceso de producción industrial.
- ii) Permite obtener películas delgadas de ZnO con propiedades ópticas y eléctricas similares a las obtenidas por el método de RF -sputtering pero a menor costo, principalmente para deposición en áreas grandes a nivel industrial, debido al alto costo de los targets cerámicos usados en la técnica de sputtering RF. En contraste, la técnica de evaporación reactiva permite depositar grandes áreas usando un reactor pequeño debido a que las moléculas de ZnO formadas en la zona del reactor difunden en todas las direcciones con iguales características, permitiendo recubrir grandes áreas con solo aumentar el tamaño de la cámara de deposición.

4. Resultados y Discusión

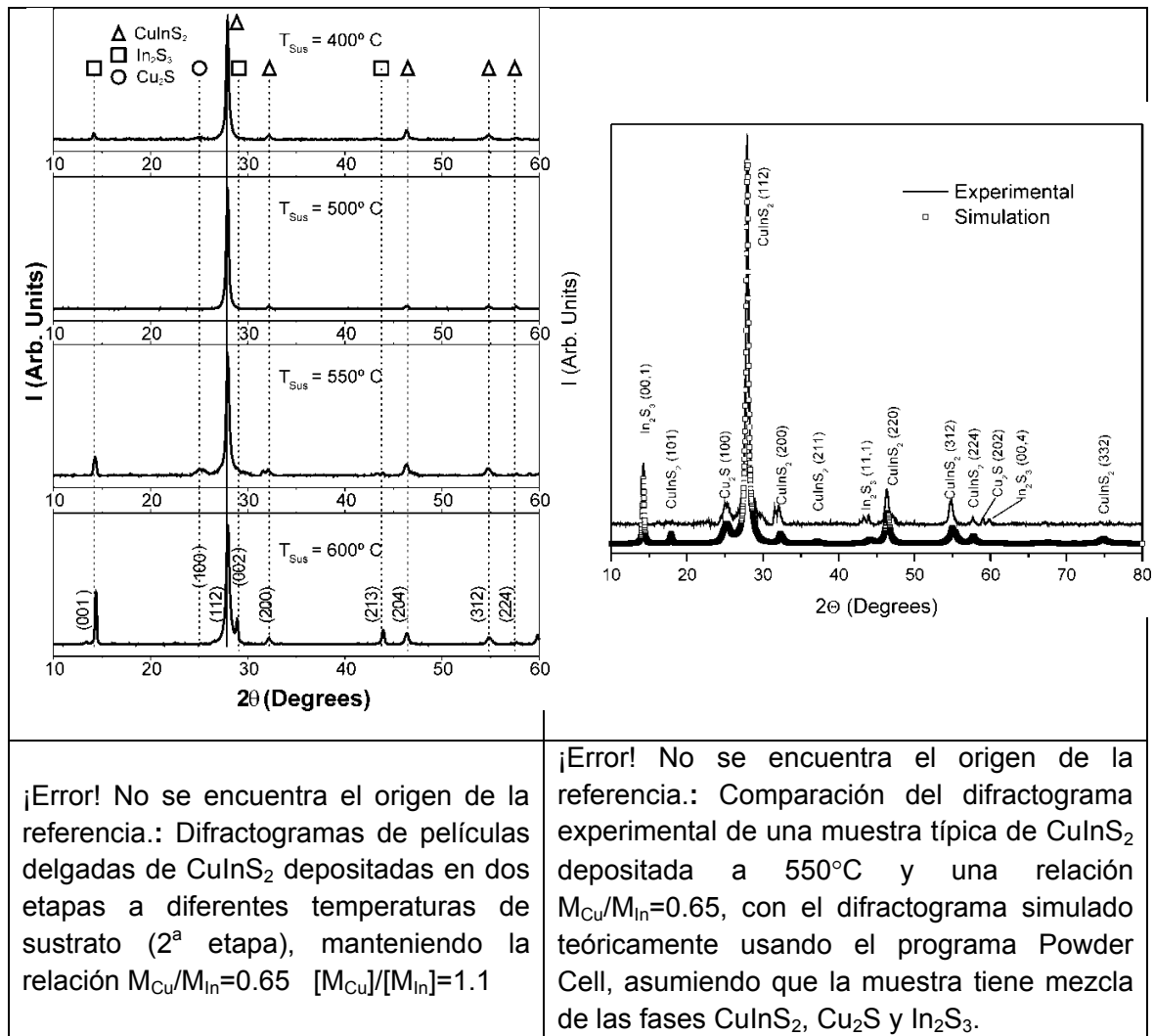
4.1 Caracterización de los materiales usados en la fabricación de celdas solares basadas en CuInS_2

4.1.1 Caracterización de la capa absorbente de CuInS_2

4.1.1.1 Caracterización Estructural

El efecto de la temperatura de sustrato (2ª etapa) sobre la estructura y fase cristalográfica de películas delgadas de CuInS_2 fue estudiado a través de medidas de difracción de rayos-X (XRD) realizadas con un difractómetro Shimadzu-6000 (usando la radiación $K\alpha$ de un tubo de Cu). La figura 4-1-1-1 muestra difractogramas correspondientes a películas delgadas de CuInS_2 depositadas variando la temperatura de sustrato (2ª etapa) entre 400° C y 600° C y en la figura 4-1-1-2 se compara un difractograma experimental tomado a una muestra típica de CuInS_2 depositada a 550° C (con $M_{\text{Cu}}/M_{\text{In}}=0.65$), con el difractograma simulado para una muestra de CuInS_2 asumiendo que contiene una mezcla de las fases CuInS_2 , Cu_2S y In_2S_3 . Esta comparación se hizo para mejorar el grado de confiabilidad en la identificación de fases presentes en las muestras estudiadas.

Los resultados fueron analizados usando datos reportados en la base de datos JCPDS y a través de difractogramas simulados con ayuda del programa PowderCell.



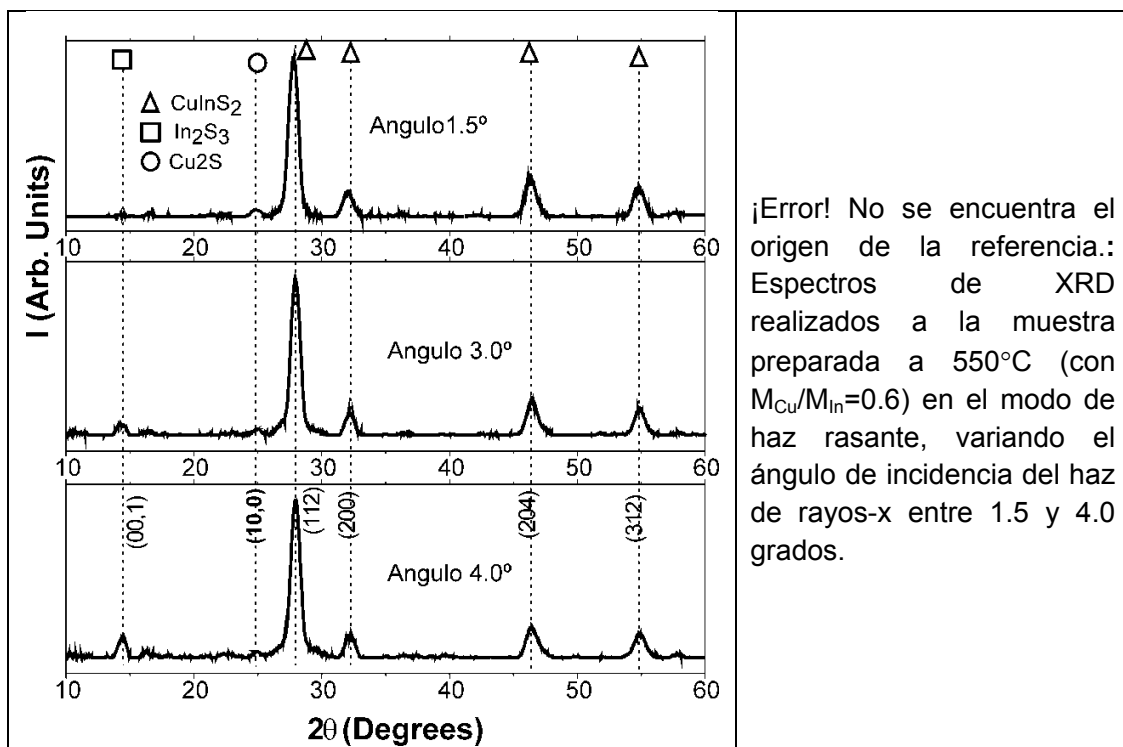
Se observa que las muestras crecidas a temperaturas alrededor de 500°C presentan solo reflexiones asociadas a la fase CuInS₂ con estructura tetragonal ($a=5.523$ Å, $c=11.141$ Å) tipo calcopirita (JCPDS # 27-0159). Sin embargo las muestras crecidas a temperaturas menores o mayores que 500°C presentan adicionalmente reflexiones asociadas a la fase β -In₂S₃ tetragonal ($a=7,619$ Å, $c=32,329$ Å) (JCPDS # 25-0390) y/o a la fase Cu₂S monoclinica ($a=15,235$ Å, $b=11.885$ Å, $c=13.496$ Å) (JCPDS # 33-0490).

La formación de la fase In₂S₃ en muestras depositadas a 400°C indica que a bajas temperaturas la capa de In₂S₃ depositada en la primera etapa reacciona solo parcialmente con la capa de Cu₂S depositada en la segunda etapa para dar lugar a la formación de CIS; la fracción que no alcanza a reaccionar durante el proceso permanece en el volumen de la muestra.

El estudio de XRD realizado indicó que en general, muestras de CIS preparadas a temperaturas alrededor de 500°C, usando relaciones de masas de $M_{Cu}/M_{In}=0.6 - 0.67$

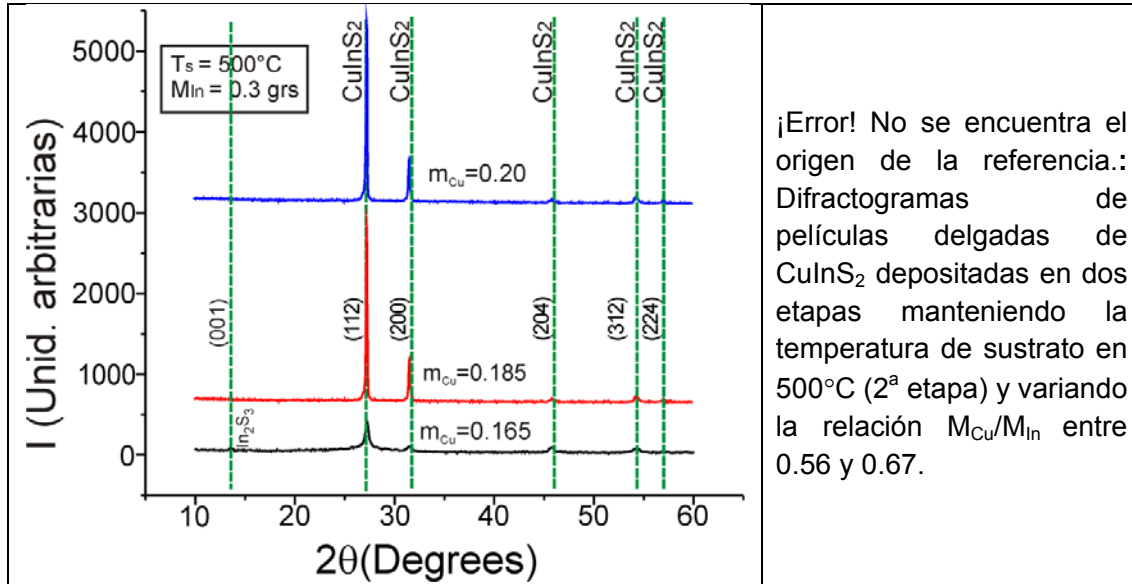
presentan solo reflexiones correspondientes a la fase CuInS_2 , indicando que bajo estas condiciones se da una reacción química completa de los precursores y adicionalmente la concentración de especies que participan en la reacción en estado sólido en el sustrato es tal que da lugar a la formación de películas de CIS con composición química cercana a la composición estequiométrica.

Los resultados de la figura 4-1-1-1 muestran que las películas de CIS preparadas a temperaturas de 550°C (con $M_{\text{Cu}}/M_{\text{In}}=0.6$) presentan reflexiones asociadas a las fases CuInS_2 , Cu_2S y In_2S_3 , indicando que bajo estas condiciones las muestras no crecen con una única fase que es lo deseado. Difractogramas realizados a la muestra preparada a 550°C (con $M_{\text{Cu}}/M_{\text{In}}=0.6$) en el modo de haz rasante, variando el ángulo de incidencia del haz de rayos-x con respecto a la superficie del sustrato (figura 4-1-1-3), muestran que el Cu_2S se forma superficialmente mientras que el In_2S_3 , se forma en el volumen. Al parecer, a temperaturas mayores de 500°C se presenta segregación de cobre hacia la superficie, dando lugar de un lado a la formación de Cu_2S superficial y de otro lado a un enriquecimiento de indio en el volumen que favorece la formación de In_2S_3 en el volumen.



El difractograma de la muestra de CIS preparada a 600°C (ver figura 4-1-1-1) revela que en este tipo de muestras no se forma Cu_2S . Al parecer, a temperaturas mayores de 550°C , ocurre segregación tanto de cobre como de indio hacia la superficie, dando lugar a la reconversión del Cu_2S superficial en CuInS_2 como producto de la reacción química de cobre e indio superficiales en presencia de azufre. Las reflexiones en los planos (001)

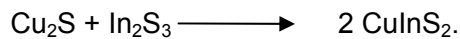
y (002) que se observan en el difractograma de la muestra de CIS preparada a 600°C indican formación adicional de In₂S₃ en el volumen.



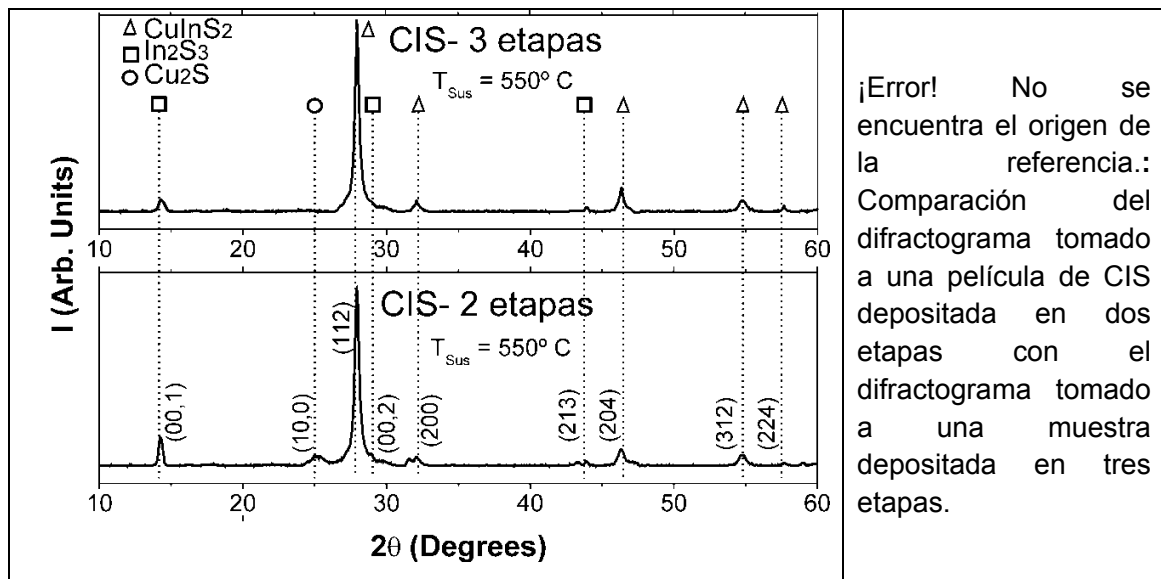
El efecto de la relación de masa evaporada de cobre respecto a la masa evaporada de indio (M_{Cu}/M_{In}), sobre la estructura y fase cristalográfica de películas delgadas de CuInS₂ fue también estudiado a través de medidas de difracción de rayos-X (XRD). La figura 4-1-1-4 muestra difractogramas correspondientes a películas delgadas de CuInS₂ depositadas a temperatura de sustrato de 500°C (2ª etapa) y variando la relación (M_{Cu}/M_{In}) entre 0.60 y 0.67, manteniendo constante la masa evaporada de indio en 0.3 gramos. Este estudio mostró que las películas delgadas de CIS depositadas a temperaturas de sustrato alrededor de 500°C y con una relación (M_{Cu}/M_{In}) entre 0.60 y 0.67 crecen en general con CuInS₂ como única fase. Este es un resultado deseado, ya que la presencia de fases secundarias en el volumen deteriora las propiedades de transporte eléctrico y la formación de Cu₂S superficial afecta la formación de la heterojuntura generando con esto una reducción significativa de la eficiencia del dispositivo.

Las películas delgadas de CIS preparadas a 500°C y con una relación (M_{Cu}/M_{In}) entre 0.60 y 0.67 presentan estructura y fase cristalográfica óptimas para aplicación como capa absorbente en celdas solares; sin embargo desde el punto de vista eléctrico éstas no son adecuadas, debido a que son muy resistivas y presentan bajos valores de movilidad (ver sección 4-1-1-3). Estudio del efecto de los parámetros de preparación sobre las propiedades eléctricas de películas delgadas de CIS, realizado dentro de este trabajo (ver sección 4-1-1-3) indicó que las condiciones óptimas para depositar películas de CIS con propiedades eléctricas adecuadas se obtiene usando temperatura de sustrato (2ª etapa) de 550°C y una relación (M_{Cu}/M_{In}) entre 0.63 y 0.65.

Las muestras de CIS preparadas a 550°C presentan buenas propiedades eléctricas y estructurales pero están caracterizadas por la formación superficial de Cu₂S el cual hay que remover antes de depositar la capa buffer para evitar deterioro en la eficiencia de las celdas solares. La remoción de Cu₂S se realiza generalmente mediante tratamiento químico con KCN; sin embargo, en este trabajo se removió el Cu₂S, formado superficialmente utilizando un procedimiento novedoso consistente en adicionar una tercera etapa en el proceso de deposición del CuInS₂; durante la tercera etapa se evapora indio en presencia de azufre elemental para reconvertir el Cu₂S formado superficialmente en el compuesto CuInS₂ según la reacción:



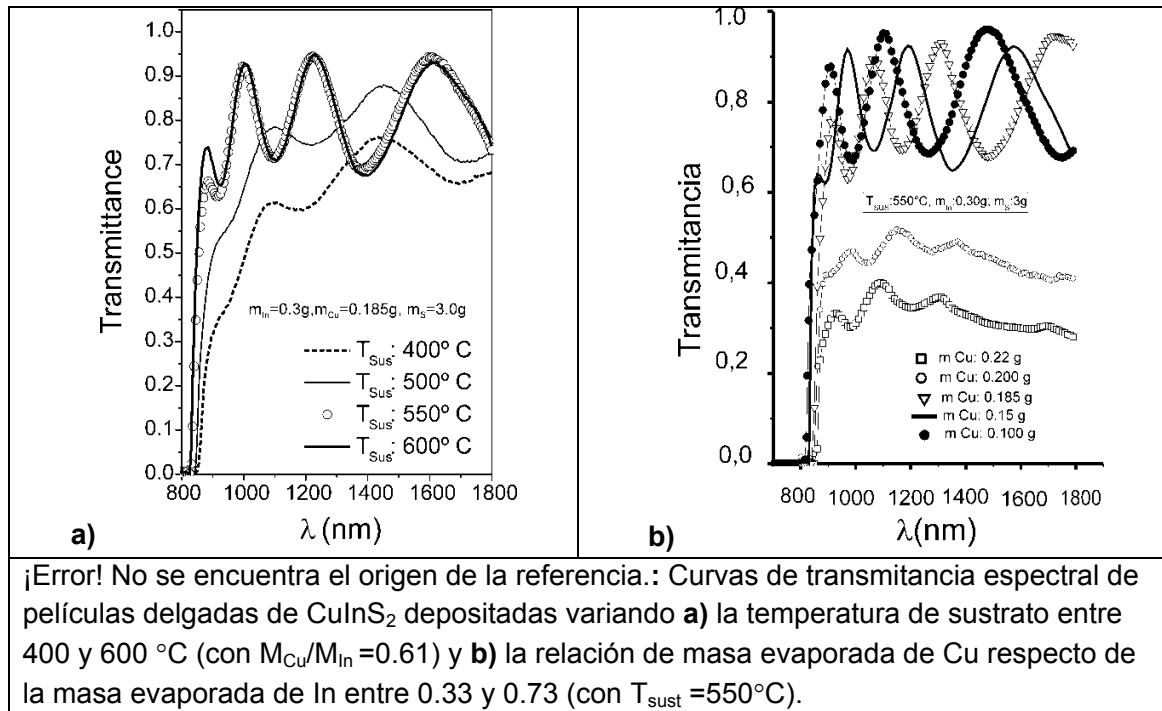
Para verificar la efectividad del procedimiento de remoción de Cu₂S superficial, películas de CuInS₂ preparadas en dos y tres etapas fueron analizadas usando difracción de rayos-x. En la figura 4-1-1-1-5 se compara el difractograma de una película delgada de CuInS₂ depositada en dos etapas con el difractograma de una muestra depositada bajo las mismas condiciones, pero en tres etapas. Este estudio muestra claramente que la incorporación de una tercera etapa en el proceso de preparación de películas delgadas de CIS da lugar a la remoción del Cu₂S formado superficialmente en muestras ricas en cobre depositadas a 550°C.



4.1.1.2 Caracterización Óptica

Películas delgadas de CuInS₂ depositadas sobre sustratos de vidrio soda-lime fueron caracterizadas a través de medidas de transmitancia espectral, para estudiar la influencia de la temperatura de crecimiento y la relación de masa evaporada de cobre respecto de

la masa evaporada de indio, sobre las propiedades ópticas de interés (coeficiente de absorción α y gap de energía E_g). La figura 4-1-1-2-1 muestra espectros de transmitancia típicos de películas de CuInS₂ depositadas variando tanto la temperatura de sustrato entre 400 y 600 °C (con M_{Cu}/M_{In} constante) como la relación de masa evaporada de cobre respecto de la masa evaporada de indio entre 0.33 y 0.73 (con T_{sust} constante).

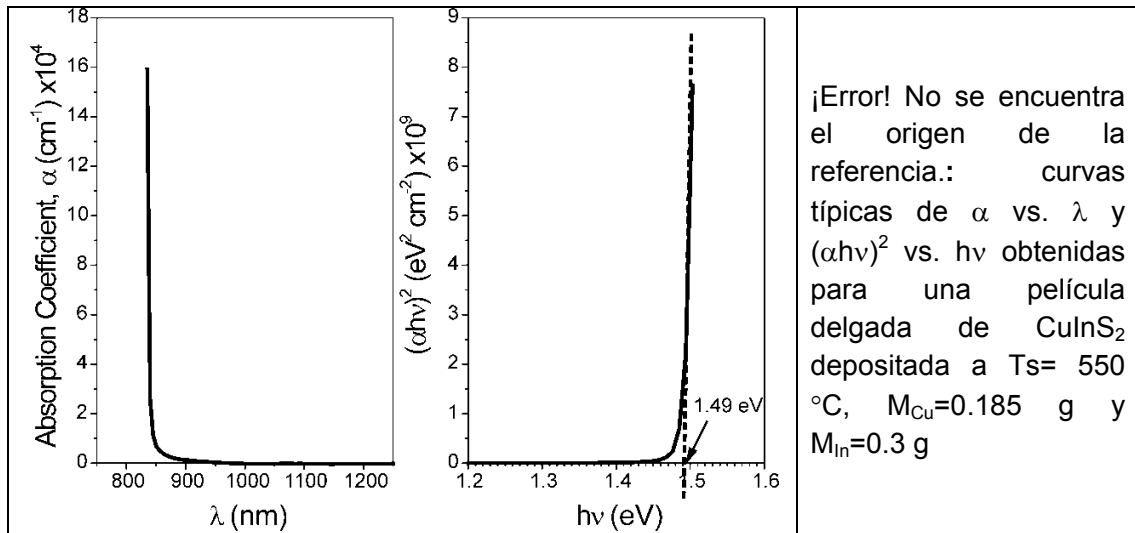


Las medidas de transmitancia mostrados en la figura 4-1-1-2-1 fueron realizadas con un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Varían (modelo Cary 5000); éstas proporcionaron información importante para el desarrollo de las celdas solares que se fabricaron en este trabajo; en particular, vale la pena resaltar lo siguiente:

- i) Las muestras de CIS preparadas usando masas evaporadas de cobre menores de 0.19 gr (con $M_{In}=0.3$ g) y temperaturas de sustrato mayores de 500°C están caracterizadas por tener transmitancias que aumentan abruptamente a longitudes de onda cercanas y mayores a la longitud de onda de corte λ_c y alcanzan valores mayores del 80%, indicando que la absorción de fotones ocurre preferencialmente a través de transición fundamental (transición banda a banda), lo cual significa que en este tipo de muestras estados dentro del gap, asociados a defectos nativos (vacancias, posiciones antisitio, etc) y a defectos estructurales (dislocaciones) no participan en el proceso de absorción de fotones. Este comportamiento es altamente deseable para materiales usados como capa absorbente en celdas solares.
- ii) Las muestras de CIS preparadas a temperaturas menores o iguales que 500°C están caracterizadas por tener transmitancias que aumentan suavemente a longitudes de

onda mayores que λ_c y además porque alcanzan valores menores del 80%, indicando que la absorción de fotones ocurre tanto vía transición fundamental de electrones como a través de estados dentro del gap, generados por defectos nativos y por defectos estructurales.

- iii) Las muestras de CIS preparadas usando masas evaporadas de cobre mayores que 0.19 gr (con $M_{In} = 0.3$ g) presentan bajos valores de transmitancias (menores del 50%) pero que aumentan abruptamente a longitudes de onda cercanas a la longitud de onda de corte λ_c , indicando que la absorción de fotones ocurre tanto a través de transiciones banda a banda como vía estados dentro del gap asociados a defectos nativos; sin embargo, absorción vía estados asociados a defectos estructurales no participan en el proceso de absorción de fotones, indicando que este tipo de muestras tiene buena calidad cristalográfica.



El coeficiente de absorción (α) y el gap de energía (E_g) de películas delgadas de CuInS_2 representativas fueron determinados a partir de las medidas experimentales de transmitancia y un cálculo teórico de α realizado usando un método desarrollado por Swanepoel para determinar constantes ópticas de películas delgadas de materiales amorfos [67]; dentro de nuestro grupo se desarrolló previamente un método práctico para determinar las constantes ópticas de películas delgadas policristalinas como las que se fabrican en nuestro laboratorio, cuya transmitancia tiene un comportamiento significativamente diferente a la de las muestras amorfas usadas por Swanepoel. Detalles del método y del software desarrollado para el cálculo de α y del gap (E_g) de películas delgadas preparadas en este trabajo se dan en las referencias [68].

Como la transmitancia de las películas delgadas de CuInS_2 depende de las condiciones de síntesis y del espesor, se seleccionó una muestra representativa preparada bajo óptimas condiciones ($T_s = 550$ °C, $M_{\text{Cu}} = 0.185\text{g}$, $M_{\text{In}} = 0.3\text{g}$), para calcular las curvas de α vs λ y $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ (esta última usada para determinar E_g). La figura 4-1-1-2-2 muestra

las curvas de α vs. λ y $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ obtenidas para una película delgada de CuInS₂ representativa.

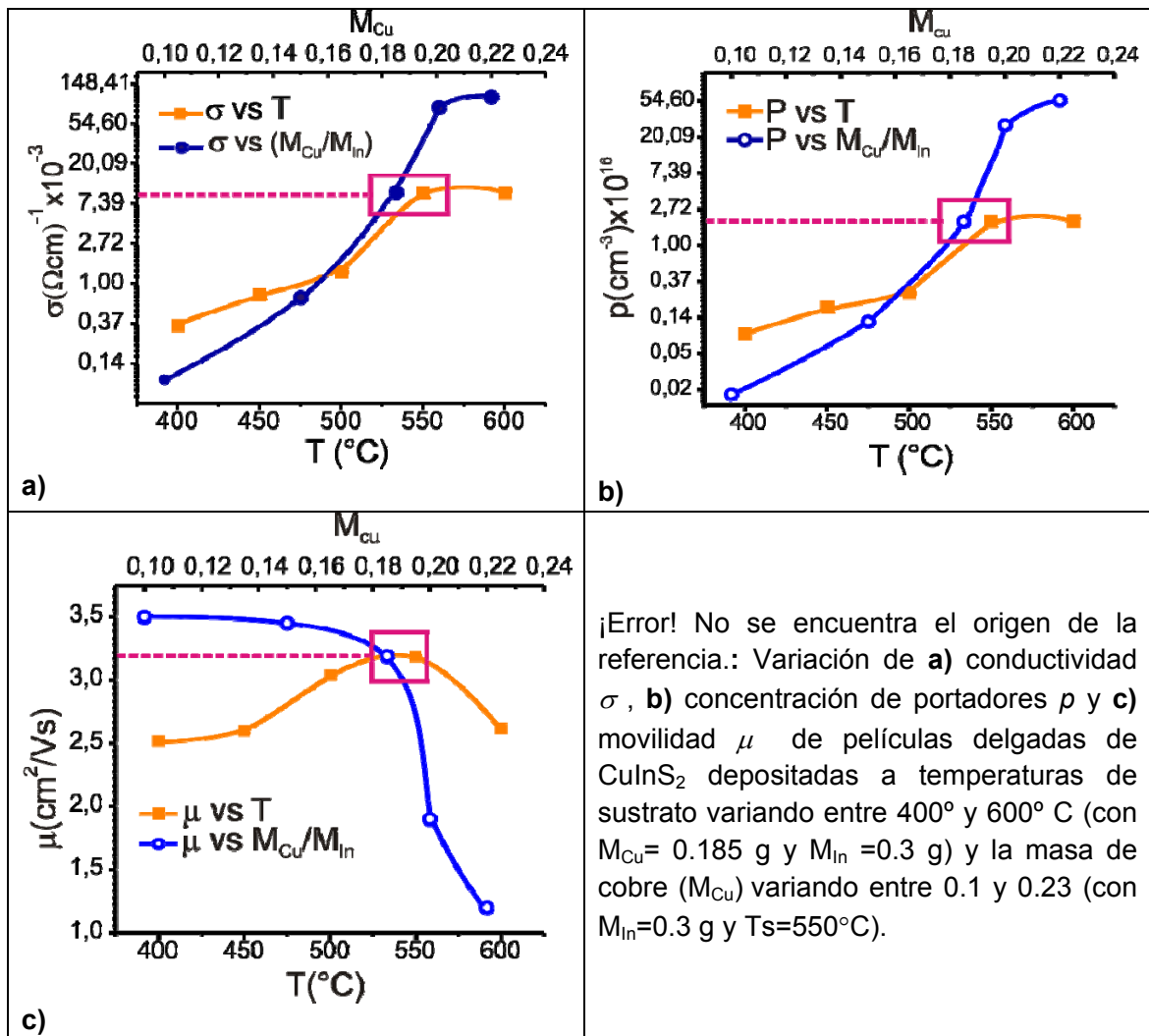
Estos resultados muestran que las películas delgadas de CIS preparadas tienen un coeficiente de absorción $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ a energías $h\nu > 1.49 \text{ eV}$, y un gap de energía de 1.49 eV, considerados como óptimos para aplicación de este compuesto como capa absorbente de celdas solares.

4.1.1.3 Caracterización Eléctrica

Películas delgadas de CuInS₂ fueron caracterizadas a través de medidas de conductividad eléctrica y voltaje Hall, para determinar el tipo de conductividad y estudiar la influencia de los principales parámetros de deposición sobre la conductividad σ , movilidad Hall μ y concentración de portadores libres p . Estas medidas se realizaron usando molibdeno como contacto eléctrico y un sistema de medición constituido por: cámara con sistema de prevacío, sistema de calentamiento y enfriamiento de la muestra y sistema de medición de la conductividad y voltaje Hall conformado a su vez por una tarjeta Hall modelo 7065 y un sistema de conmutación (Switch System) modelo 7001 de la firma Keithley. En la referencia [69] se describe el sistema utilizado para realizar las medidas de conductividad y voltaje Hall. De las medidas de voltaje Hall y de la conductividad eléctrica se calculó la concentración de portadores y la movilidad siguiendo un procedimiento experimental desarrollado por la firma Keithley el cual se basa en el método de Van Der Pauw y la norma ASTM F 76. En la referencia [97] se describe en detalle dicho procedimiento.

A través de medidas de voltaje Hall, se logró comprobar que todas las muestras de CuInS₂ estudiadas tienen conductividad tipo p , indicando que el transporte eléctrico en este tipo de muestras es por huecos en estados de la banda de valencia.

Los resultados del estudio realizado a través de medidas de voltaje Hall y conductividad, se muestran en la figura 4-1-1-3-1. De estos resultados se destacan los siguientes hechos:



- i) Las películas de CIS preparadas a temperaturas menores que 500°C y/o masas de cobre ($M_{Cu} < 0.185$) presentan muy bajas conductividades que las hace inadecuadas para ser usadas en la fabricación de celdas solares, debido a que afectan negativamente las propiedades de transporte eléctrico del dispositivo y con ello su eficiencia de conversión. La baja conductividad de este tipo de muestras es principalmente causada por baja concentración de portadores, indicando que las muestras de CIS depositadas bajo estas condiciones presentan baja densidad de impurezas aceptoras.
- ii) Muestras de CIS preparadas a temperaturas mayores que 500°C y masas de cobre ($M_{Cu} > 0.185$) presentan un incremento fuerte de la conductividad eléctrica, asociado principalmente a un fuerte incremento de la densidad de portadores. Desde el punto de vista de la conductividad eléctrica este tipo de muestras son adecuadas para ser usadas en la fabricación de celdas solares, sin embargo hay que tener en cuenta que

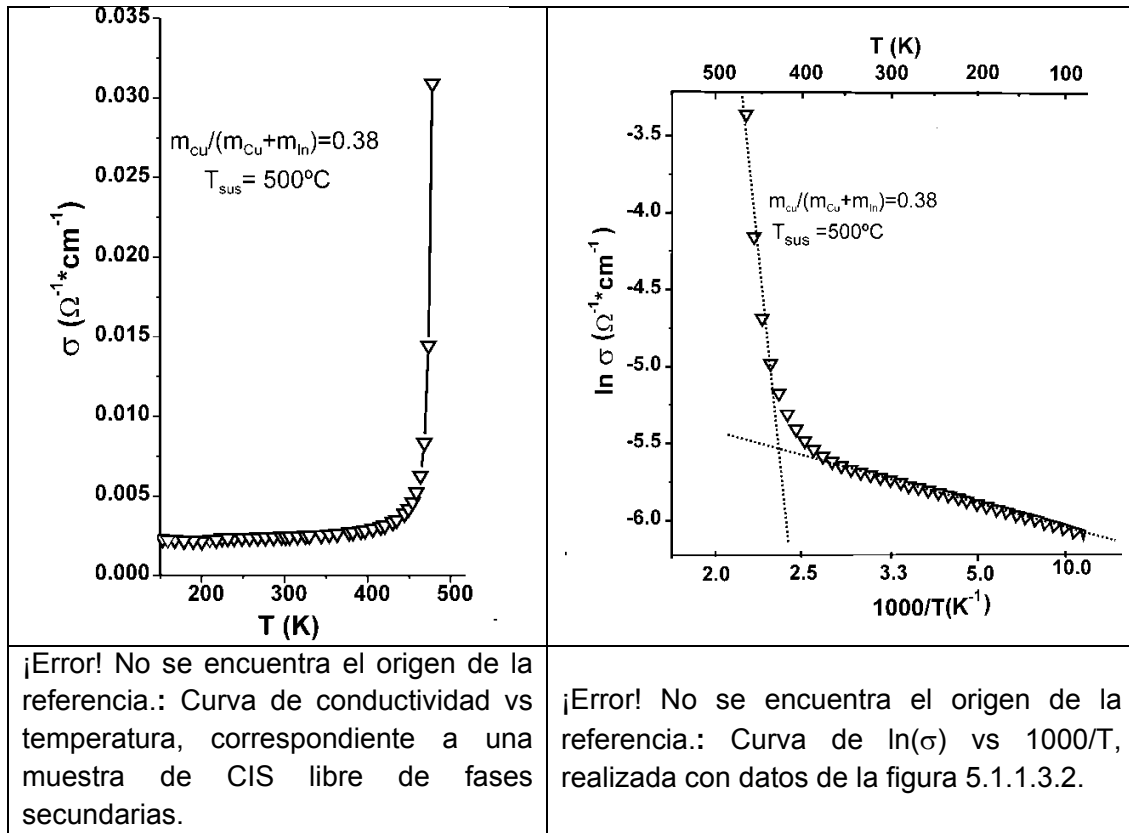
a temperaturas mayores de 550°C ocurre un fuerte enriquecimiento de indio en el volumen y en la superficie de las películas delgadas de CIS causado por una fuerte segregación de cobre hacia la superficie. Como la presencia de fases secundarias en el volumen y en la superficie afecta negativamente el desempeño de las celdas solares, lo más conveniente es usar temperaturas de síntesis alrededor de 550°C.

- iii) Muestras de CIS muy ricas en cobre ($M_{Cu} > 0.2$) presentan altas conductividades asociadas a una alta densidad de impurezas aceptoras; sin embargo este tipo de muestras presenta muy bajas transmitancias (ver figura 4-1-1-2-1) debido a absorción de fotones en estados asociados a defectos nativos, lo cual induce procesos de recombinación que dan lugar a una disminución de la movilidad de los portadores y por consiguiente de la longitud de difusión de éstos, lo cual a su vez causa pérdidas de fotocorriente.

Basados en el estudio de propiedades realizado previamente, se puede concluir que películas delgadas de CIS con propiedades ópticas, eléctricas y estructurales adecuadas para su uso como capa absorbente en celdas solares se obtienen bajo las siguientes condiciones de síntesis: Crecimiento en un proceso de tres etapas, temperatura de síntesis (2^{da} etapa) alrededor de 550 °C y masas de cobre ($M_{Cu} \sim 0.185$).

Medidas de conductividad eléctrica en dependencia de la temperatura fueron adicionalmente realizadas a una película delgada crecida en la fase CuInS₂ con el propósito de estudiar los mecanismos que afectan el transporte eléctrico. Para garantizar que la muestra de CIS no tuviera fases secundarias, ésta fue preparada a 500°C y masas evaporadas de Cu ($M_{Cu} = 0.185$) (ver figura 4-1-1-1-1).

La figura 4-1-1-3-2 muestra una curva de conductividad eléctrica en función de la temperatura, tomada a una muestra típica de CIS, preparada bajo condiciones tales que solo contiene la fase CuInS₂, verificada a través de medidas de XRD.



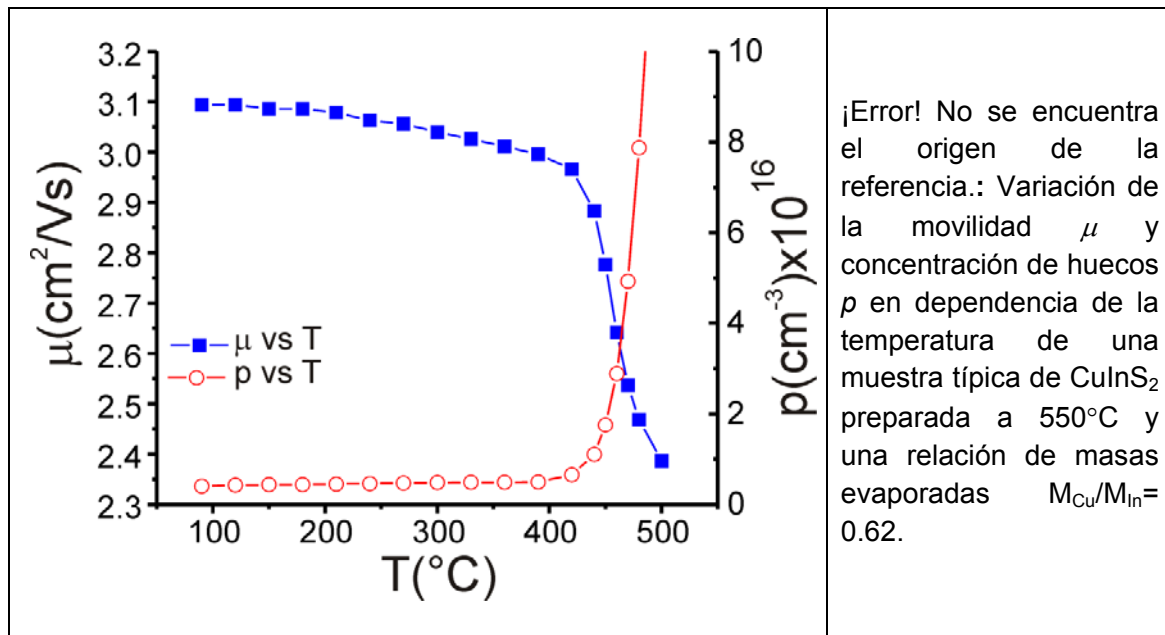
Se observa que la curva de σ vs T presenta dos regiones con pendientes muy diferentes. Para verificar si las diferentes pendientes se deben a diferentes mecanismos de transporte, cada uno predominando en una región de temperatura diferente o a otro efecto, se hizo una gráfica de $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$ con los datos de la figura 4-1-1-3-2. Estos resultados se muestran en la figura 4-1-1-3-3. El comportamiento lineal de la curva de $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$ indica que la conductividad puede ser expresada por la relación: $\sigma = \sigma_0 \text{Exp}[-\Delta E/kT]$, indicando que la conductividad eléctrica en películas delgadas de CuInS_2 es predominantemente dominada por transporte de huecos en estados extendidos de la banda de valencia.

Como el prefactor σ_0 (dado por $qN_C\mu(T)$) varía suavemente con la temperatura, mientras que el término $\text{Exp}(-\Delta E/kT)$ depende fuertemente de la temperatura, σ_0 puede ser asumido como aproximadamente constante. Bajo esta aproximación, la pendiente de la curva $\ln(\sigma)$ vs $1/T$ da la energía de activación $\Delta E = E_F - E_V$, donde E_F y E_V son los valores de las energía del nivel de Fermi y del borde superior de la banda de valencia respectivamente.

La energía de activación ΔE calculada para la región de temperaturas mayores de 400K es 0,85 eV mientras que en la región de temperaturas menores que 350K el valor de $\Delta E=0.006\text{eV}$. Este resultado indica que la conductividad de las películas de CIS es afectada

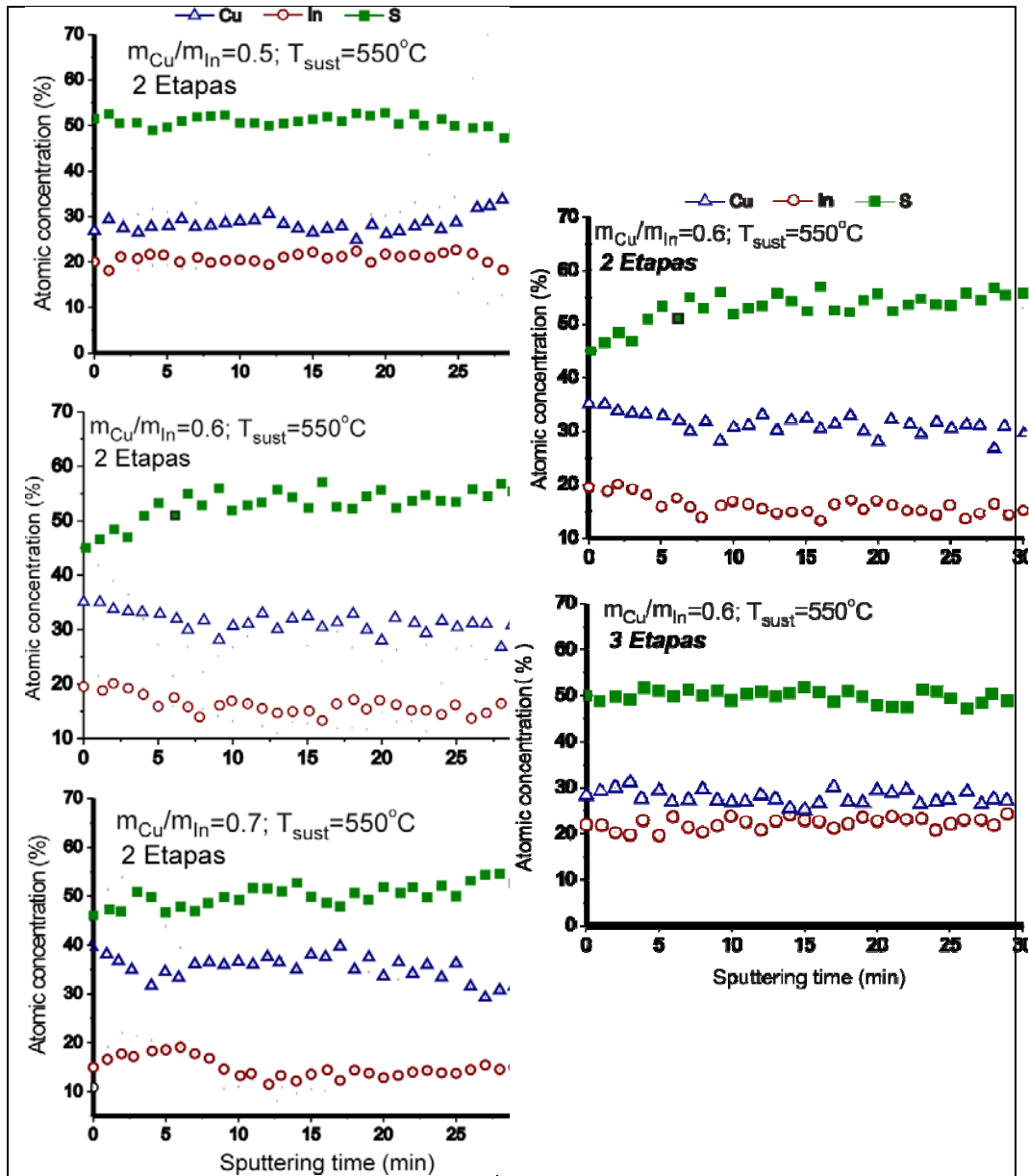
por transporte de portadores libres generados por dos tipos diferentes de impurezas aceptoras. Una de estas impurezas genera estados profundos y la segunda estados cerca de la banda de valencia, siendo la contribución de los estados profundos mucho mayor que la de los estados cerca de la banda de valencia.

Cálculo de la movilidad Hall μ y de la concentración de huecos p , realizados a partir de medidas experimentales de σ vs T y voltaje Hall vs T muestran que la movilidad de las películas delgadas de CIS disminuye al aumentar la temperatura de la muestra (ver figura 4-1-1-3-4). Este comportamiento es causado por dispersión de portadores con fonones, siendo el efecto dispersivo mayor a temperaturas mayores de 400K. Se observa adicionalmente en la figura 4-1-1-3-4 que la concentración de huecos crece al aumentar la temperatura de la muestra, teniendo un incremento abrupto a temperaturas alrededor de 450K. Estos resultados revelan de un lado que el aumento de la conductividad al incrementar la temperatura de la muestra es causado principalmente por un aumento de la concentración de portadores y por otro lado, que la contribución de portadores proveniente de impurezas aceptoras profundas es mucho mayor que la de portadores proveniente de impurezas aceptoras cerca del borde de la banda de valencia, indicando que la densidad de estas últimas es mucho menor que la densidad de impurezas profundas.



4.1.1.4 Análisis químico en perfil de profundidad con espectroscopía AES y espectroscopía XPS

i) Análisis AES



¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Variación de la concentración atómica en perfil de profundidad de películas delgadas de CIS depositadas en dos etapas, variando la relación de masas evaporadas de precursores metálicos M_{Cu}/M_{In} .

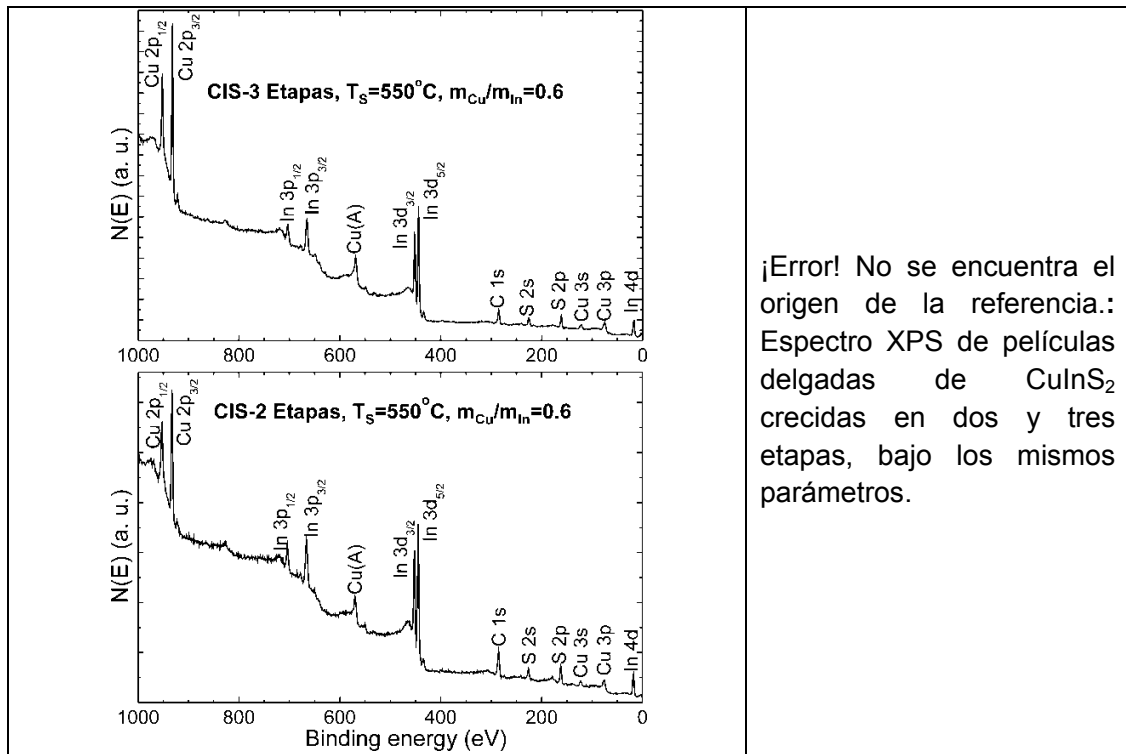
¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Comparación del perfil de profundidad de la concentración atómica de una película delgada de CIS depositada en dos etapas con el perfil de una muestra de CIS depositada en tres etapas usando los mismos parámetros de preparación.

El efecto de la relación de masas evaporadas de precursores metálicos y del método de deposición sobre la composición química en profundidad de películas delgadas típicas de CuInS₂ preparadas a 550°C fue estudiado usando la técnica AES. La figura 4-1-1-4-1 muestra perfiles de composición química en profundidad de películas delgadas de CIS depositadas variando la relación de masa evaporada de cobre respecto de la masa evaporada de indio (M_{Cu}/M_{In}) entre 0.5 y 0.7 y en la figura 4-1-1-4-2 se comprara el perfil de composición química en profundidad de una película delgada de CIS depositada en dos etapas con una depositada en tres etapas usando los mismos parámetros.

El estudio de AES revela que las muestras de CIS crecidas en dos etapas son en general inhomogéneas en composición química. Las muestras preparadas usando una relación de masas M_{Cu}/M_{In} alrededor de 0.5 crecen con una composición química cercana a la relación estequiométrica. Sin embargo, cuando se usan relaciones de masas $M_{Cu}/M_{In} > 0.5$ las muestras tienden a ser ricas en cobre, siendo la concentración de cobre ligeramente mayor en la superficie que en el volumen.

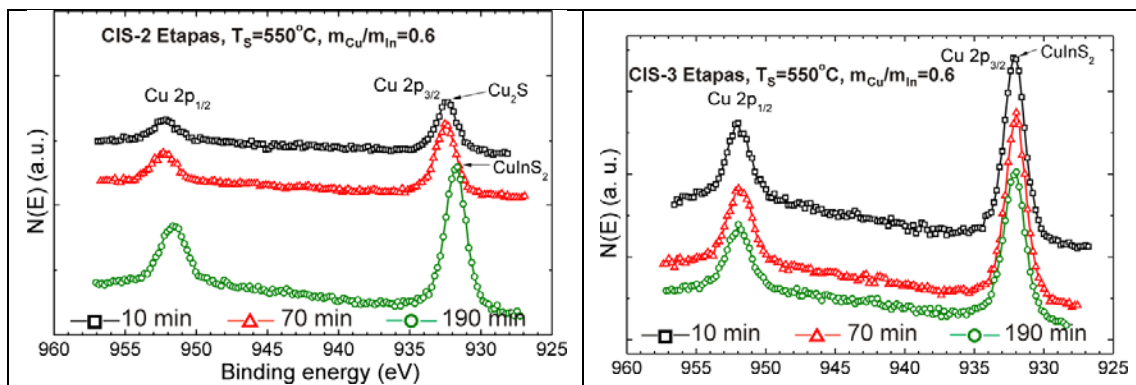
Los resultados de la figura 4-1-1-4-2 muestran que las muestras de CIS crecidas en tres etapas tienden a ser más homogéneas en composición química en todo el volumen, inclusive aquellas depositadas usando relaciones de masas $M_{Cu}/M_{In} > 0.5$. Se encontró que muestras de CIS depositadas en tres etapas usando temperatura de sustrato de 550°C en la 2^{da} y 3^{ra} etapa y una relación de masas $M_{Cu}/M_{In} = 0.6$ crecen con composición química cercana a la composición estequiométrica.

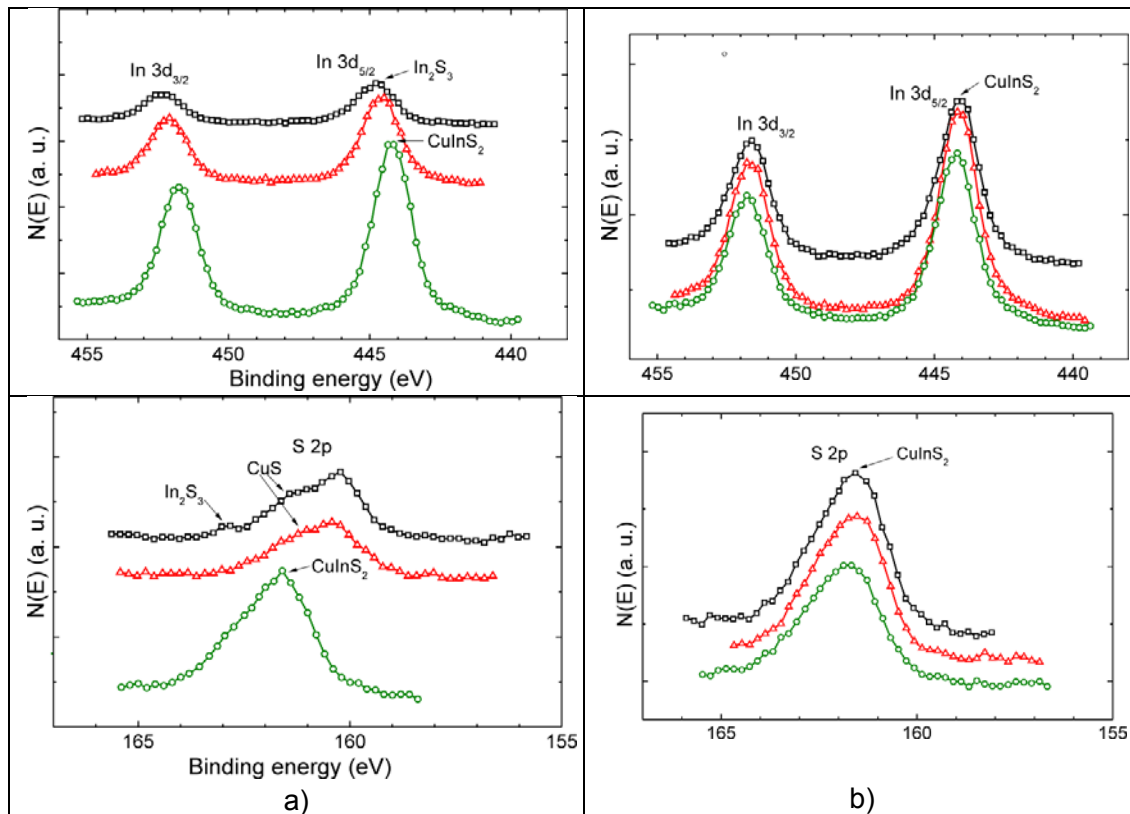
ii) Análisis XPS



¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Espectro XPS de películas delgadas de CuInS_2 crecidas en dos y tres etapas, bajo los mismos parámetros.

La influencia del método de crecimiento sobre las fases formadas en películas delgadas de CuInS_2 fue estudiada a través de medidas de XPS realizadas en tres profundidades diferentes. La figura 4-1-1-4-3 muestra espectros XPS típicos de muestras de CuInS_2 depositadas en dos y tres etapas, usando temperatura de sustrato de 550°C en la 2^{da} y 3^{ra} etapa y una relación de masas $M_{\text{Cu}}/M_{\text{In}} = 0.6$. Además del pico C 1s visible alrededor de 284.6 eV, picos correspondientes a Cu, In y S son adicionalmente identificados en el espectro XPS.





¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Barridos de la señal XPS realizados alrededor de los picos correspondientes a las transiciones: Cu 2p, In 3d and S 2p y medidos a diferentes profundidades de películas delgadas de CuInS₂ crecidas en **a)** dos etapas y **b)** tres etapas, respectivamente.

En la figura 4-1-1-4-4 se grafican curvas resultantes de hacer barridos alrededor de los picos correspondientes a las señales de Cu 2p, In 3d y S 2p XPS, medidos en tres profundidades diferentes de muestras con espesores del orden de 1.2 μm , preparadas en dos y tres etapas respectivamente. Las medidas de XPS fueron realizadas a profundidades alrededor de 50nm, 350nm y 950 nm, posterior a remoción secuencial del material superficial a ratas del orden de 50 $\text{\AA}/\text{min}$, mediante sputtering con iones de argón, durante 10, 70 y 190 minutos respectivamente.

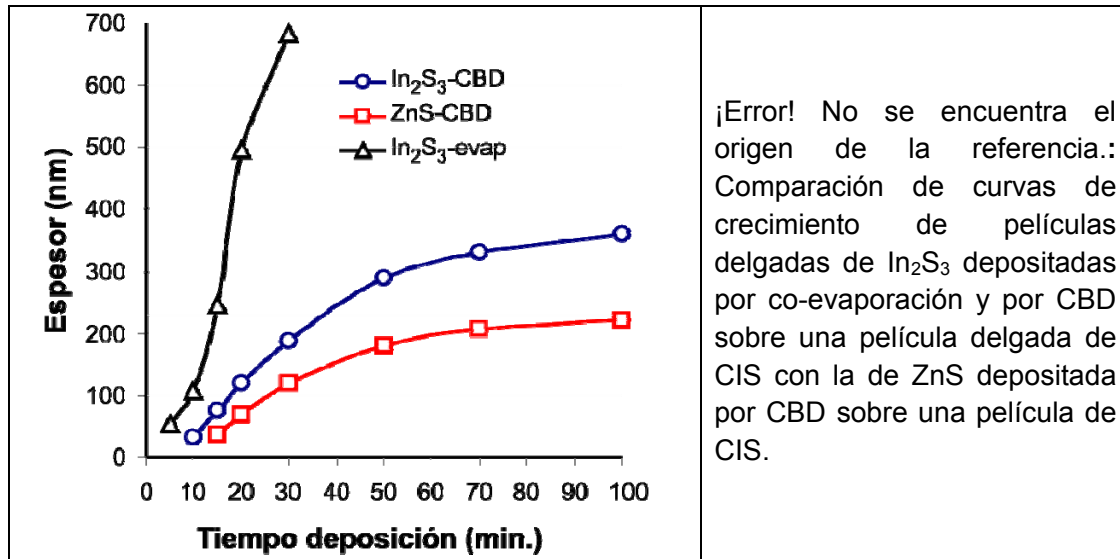
Las medidas de XPS revelaron que las muestras crecidas en tres etapas contienen solo la fase CuInS₂ en todo el volumen estudiado, mientras que en las muestras preparadas en dos etapas, las energías de enlace de los picos observados en los espectros XPS tomados a diferentes profundidades se desplazan unos de otros, indicando que este tipo de muestras crecen con mezcla de varias fases. En los espectros obtenidos en la región cercana al sustrato (después de 190 min. de sputtering), las transiciones Cu-2p_{3/2}(932 eV), In-3d_{5/2}(444.2eV) y S-2p (161.6 eV) correspondientes al compuesto CuInS₂ [98] dominan. También se observa en la figura 4-1-1-4-4 que la posición de los picos de los espectros XPS tomados cerca de la superficie (después de 10 min. sputtering) y en la región intermedia (después de 70 min. sputtering) se desplazan respecto de los picos del

espectro tomado cerca al sustrato, indicando que otras fases diferentes al CuInS_2 son formados en la zona superior de las muestras. En este caso, la transición $\text{Cu-}2p_{3/2}$ (932.8 eV) que corresponde al Cu_2S y la transición $\text{In-}3d_{5/2}$ (444.6 eV) que corresponde al In_2S_3 son claramente identificados. De otro lado, el barrido alrededor del pico correspondiente a la señal S-2p, medida cerca de la superficie muestra un pico con energía de enlace de 161.2 eV que corresponde a la fase CuS [98].

4.1.2 Caracterización de la capa buffer In_2S_3

A través de un estudio realizado durante más de 5 años en el marco de este trabajo y de otras tesis de doctorado realizadas previamente [69,76,84], nuestro grupo logró sintetizar y optimizar las propiedades de varios compuestos usados con buen éxito como capa buffer de celdas solares basadas en CuInS_2 , CuGaSe_2 y Cu(In,Ga)Se_2 . Los compuestos que han sido investigados para uso como capa buffer son: CdS , In_2Se_3 , In_2S_3 y ZnS , los cuales han sido depositados por co-evaporación en alto vacío de sus precursores y por el método CBD. Dentro de este trabajo se usaron resultados obtenidos previamente dentro de nuestro Grupo con películas delgadas de In_2S_3 y ZnS depositadas sobre sustrato de vidrio [76,84] y se optimizaron las condiciones de deposición de estos dos compuestos sobre sustrato de vidrio recubierto con películas delgadas de CuInS_2 . La optimización del espesor y de las condiciones de preparación se realizó mediante correlación de los parámetros de síntesis con resultados obtenidos de la característica I-V de celdas solares fabricadas con estructura. Mo/CIS/buffer/ZnO (ver sección 4-2-1). Adicionalmente se fabricaron celdas solares usando películas delgadas de CdS depositado por CBD (con espesores del orden de 60 nm) como buffer, con el propósito de usarlas como referencia, teniendo en cuenta que los mejores resultados que se han obtenido con celdas basadas en CIS, se lograron usando CdS como capa buffer.

La figura 4-1-2-1 muestra curvas que comparan como varía el espesor de películas delgadas de In_2S_3 (depositadas por co-evaporación y por CBD sobre una película delgada de CIS) y de ZnS (depositada por CBD sobre una película de CIS) en función del tiempo de deposición; para este estudio se usaron los parámetros de síntesis descritos en la sección 3.3 y los espesores de las muestras fueron medidos usando un perfilómetro Veeco Dektak 150.



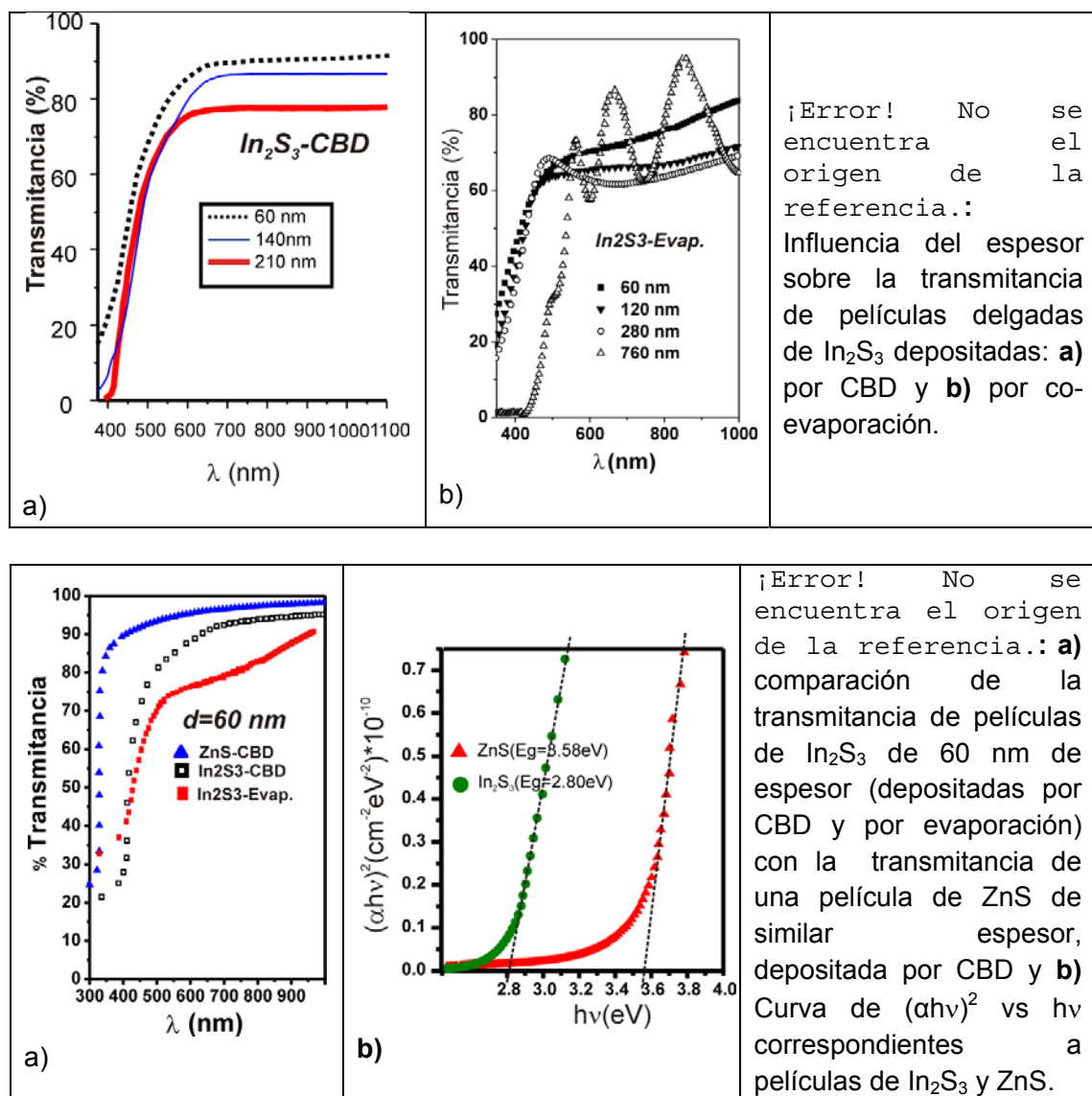
¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Comparación de curvas de crecimiento de películas delgadas de In₂S₃ depositadas por co-evaporación y por CBD sobre una película delgada de CIS con la de ZnS depositada por CBD sobre una película de CIS.

Para películas crecidas por CBD se observan dos regiones con diferentes velocidades de crecimiento; una región al inicio del crecimiento de la muestra denominada región de crecimiento lineal y una región de saturación después de los 50 minutos de síntesis. Este tipo de comportamiento es típico en los procesos de crecimiento por CBD [99]. Previo a la zona de crecimiento lineal existe un periodo denominado periodo de inducción, que es la etapa inicial en el proceso de formación de la película, durante la cual se establecen los primeros equilibrios entre las diferentes especies y ocurren los fenómenos de nucleación que dan inicio a la formación de la película delgada. Después del período 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 [100].

Comparando las curvas de crecimiento se observa que la velocidad de crecimiento de muestras depositadas por co-evaporación es significativamente mayor que la de muestras depositadas por CBD; sin embargo, como el espesor óptimo de películas de In₂S₃ depositadas por co-evaporación es aproximadamente el doble de las depositadas por CBD, finalmente el tiempo de deposición de la capa buffer de In₂S₃ que da lugar a una eficiencia de dispositivo óptima es similar en ambos métodos de crecimiento. Se puede observar adicionalmente que la velocidad de crecimiento de las películas de In₂S₃ depositadas por CBD es mayor que la de las películas de ZnS; esta diferencia es debida al hecho de que se usaron parámetros de síntesis diferentes para el crecimiento de cada una de éstas, debido básicamente a que el ZnS crece en medio básico, mientras que el In₂S₃ crece en medio ácido.

El efecto del método de síntesis y del espesor sobre la transmitancia espectral de películas delgadas de In₂S₃ crecidas sobre sustrato de vidrio usando los parámetros de

síntesis que dan lugar a un crecimiento óptimo (ver sección 3.3) fue estudiado. En la figura 4-1-2-2 se muestran curvas de transmitancia de películas delgadas de In_2S_3 depositadas por CBD y por co-evaporación, en dependencia del espesor (determinado por tiempo de deposición) y en la figura 4-1-2-3a se comparan curvas de transmitancia de películas delgadas de In_2S_3 de 60 nm de espesor (depositadas por CBD y por co-evaporación) con la curva de transmitancia de una película de ZnS de similar espesor, depositada por CBD; capas buffer con espesores del orden de 60 nm son típicamente usadas en la fabricación de celdas solares. Finalmente, en la figura 4-1-2-3b se presentan curvas de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ usadas para determinar el gap de energía E_g de películas delgadas de In_2S_3 y ZnS, a partir de medidas experimentales de transmitancia y usando un procedimiento desarrollado por nuestro grupo (ver detalles en referencia [69]).

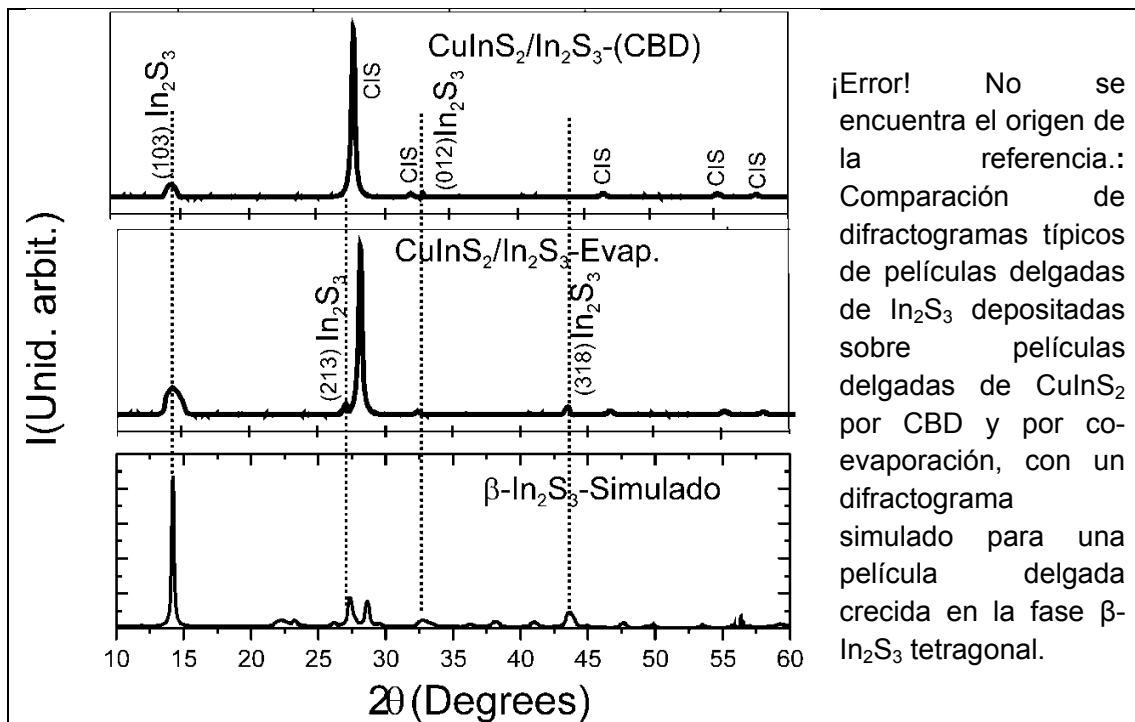


De estos resultados se pueden destacar los siguientes aspectos:

- i) Las películas delgadas de In₂S₃ y ZnS crecidas por CBD con espesores adecuados para ser usados como capa buffer (~60nm) presentan transmitancias mayores del 80% en la región visible del espectro electromagnético ($\lambda > 400\text{nm}$) y sus pendientes (cerca de la longitud de onda de corte) son muy pronunciadas; este resultado indica que la absorción de fotones en este tipo de muestras ocurre fundamentalmente vía transición fundamental y que no ocurre absorción vía estados asociados a defectos estructurales. Sin embargo las películas de In₂S₃ preparadas por co-evaporación presentan transmitancias y pendientes significativamente menores que las muestras depositadas por CBD, indicando que la absorción de fotones ocurre tanto vía transición fundamental como a través de estados dentro del gap, generados por defectos nativos y por defectos estructurales.
- ii) Espectros de transmitancia con máximos y mínimos asociados a efectos de interferencia solo se presentan en muestras de espesores mayores de 300 nm. En películas con espesores menores no se observan efectos de interferencia debido a que no cumplen la condición para que ocurra interferencia constructiva y destructiva de haces reflejados internamente en las interfaces película/sustrato y película/aire. En películas que no presentan picos de interferencia, la transmitancia es afectada sensiblemente por el espesor, debido a que tienen un coeficiente de absorción muy alto $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ (para energías $h\nu > 1.49 \text{ eV}$).
- iii) Se observa en la figura 4-1-2-3a que las curvas de transmitancia no decaen totalmente a cero; este comportamiento es debido a que películas con espesores del orden de 60 nm no cubren totalmente el sustrato porque no se ha finalizado la etapa de coalescencia. Por consiguiente se forman poros por donde pasa la luz sin ser absorbida, impidiendo que la transmitancia tienda a cero. Se observa adicionalmente que la transmitancia de la película delgada de In₂S₃ crecida por coevaporación corta el eje-y en un valor significativamente más alto que las depositadas por CBD, indicando que el grado de cubrimiento del sustrato de las películas delgadas depositadas por CBD es significativamente mayor que el de las depositadas por evaporación. Por esta razón, para obtener altas eficiencias con celdas que usan capas buffer depositadas por evaporación, éstas deben ser mucho más gruesa (del orden de 100 nm) que las depositadas por CBD.
- iv) Estimado del gap de energía E_g de las películas delgadas de In₂S₃ y ZnS mediante extrapolación de la parte lineal de las curvas de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (figura 4-1-2-3b) dio valores de 2,8 eV y 3.58 eV respectivamente. Estos valores son adecuados para aplicaciones como capa buffer, sin embargo el uso de ZnS como capa buffer da lugar a fotocorrientes mayores debido a que su gap es significativamente mayor.
- v) En general, la transmitancia de películas delgadas con espesores menores que 500 nm, se desplaza hacia valores mayores de longitud de onda con el aumento del espesor. Este comportamiento parece ser causado por una reducción del gap de

energía E_g , asociado a un aumento del ancho de las bandas como consecuencia de un aumento de la interacción entre nubes electrónicas de átomos vecinos, cuando avanza el proceso de coalescencia. Cuando el espesor aumenta suficientemente, se finaliza la etapa de coalescencia dando inicio a la formación de una capa continua, caracterizada por tener distancias interatómicas constantes que no generan cambios en la interacción entre nubes electrónicas con el aumento de espesor.

La fase y estructura cristalina de las capas buffers de In_2S_3 y ZnS depositadas sobre películas delgadas de CIS, fue estudiada a través de medidas de difracción de rayos-x. El estudio reveló que las películas delgadas de ZnS depositadas por CBD crecen con estructura amorfa mientras que películas delgadas de In_2S_3 crecen sobre CIS con estructura policristalina; sin embargo estas últimas tienden a crecer con estructura amorfa cuando su espesor es menor que 180 nm. En la figura 4-1-2-4 se presentan difractogramas correspondientes a películas delgadas de In_2S_3 con espesor de 210nm crecidas por CBD y por co-evaporación sobre películas delgadas de CIS. El análisis de estos espectros usando datos reportados en la base de datos JCPDS y comparándolos con un difractograma simulado con ayuda del programa PowderCell, reveló que las reflexiones observadas corresponden a la fase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ tetragonal (JCPDS # 25-0390), tanto para las muestras depositadas por CBD como por co-evaporación. Teniendo en cuenta que la capa de CIS crece también con estructura tetragonal, se espera un buen acople mecánico con la capa buffer de In_2S_3 , lo cual es conveniente para reducir la densidad de estados de interfaz, lo que a su vez da lugar a una reducción de pérdidas de fotocorriente.



4.1.3 Caracterización de la capa TCO de ZnO

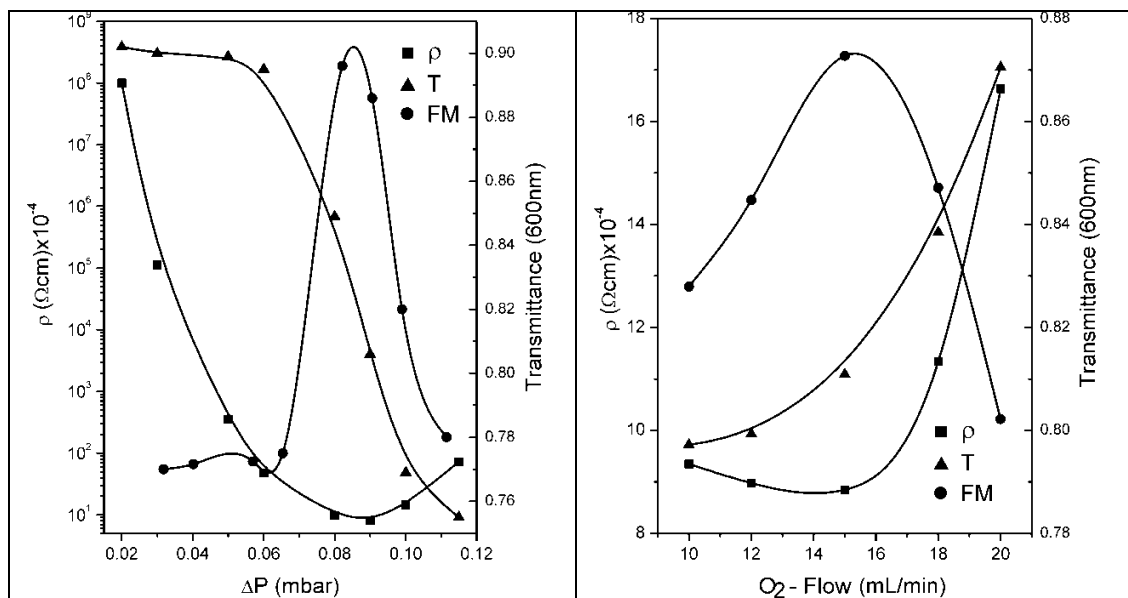
Las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de ZnO depositadas por evaporación reactiva fueron optimizadas a través de un estudio de la influencia de los principales parámetros de deposición sobre la transmitancia espectral y la resistividad eléctrica. Las mejores condiciones de deposición se determinaron a través de una figura de mérito FM , definida por la relación:

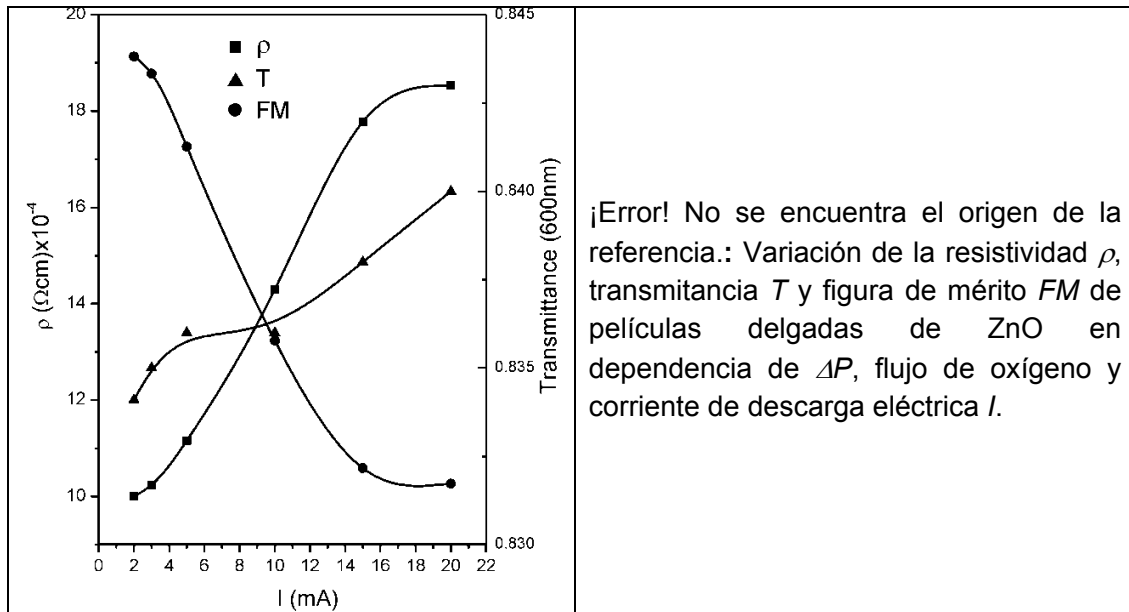
$$FM = -\frac{1}{\rho \ln[T]} \quad \text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$$

Donde T es la transmitancia y ρ la resistividad eléctrica.

Estas dos propiedades son afectadas por la mayoría de los parámetros de deposición; sin embargo, en este trabajo solo se estudió la influencia del flujo de oxígeno, de la diferencia de presión ΔP y de la corriente de iones de la descarga eléctrica que son los que más fuertemente afectan la transmitancia y la resistividad.

Las curvas de la figura 4-1-3-1 muestran como varía la resistividad, la transmitancia (medida en $\lambda=600\text{nm}$) y la figura de mérito en dependencia del flujo de oxígeno, del contenido de cinc (determinado por el cambio de presión ΔP observado cuando inicia la evaporación de cinc en la celda Knudsen) y de la corriente de iones I .





¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Variación de la resistividad ρ , transmitancia T y figura de mérito FM de películas delgadas de ZnO en dependencia de ΔP , flujo de oxígeno y corriente de descarga eléctrica I .

El estudio cuyos resultados se presentan en la figura 4-1-3-1 revela los siguientes hechos:

- i) Los tres parámetros estudiados (Flujo de O_2 , I , ΔP), afectan tanto la transmitancia como la resistividad de las películas de ZnO, siendo ΔP el parámetro que más fuertemente afecta estas dos propiedades. El incremento en la corriente de iones conduce a un aumento de la resistividad de las películas de ZnO, al parecer como consecuencia de un incremento de la energía de los iones que ocurre cuando el voltaje de la descarga eléctrica aumenta al aumentar I ; este hecho da lugar a un aumento de la relación de iones de oxígeno respecto de la de iones de cinc y por consiguiente a una disminución de vacancias de oxígeno.
- ii) El incremento de la concentración de cinc (al aumentar ΔP) y/o disminución de oxígeno en la región del plasma da lugar a una disminución de la resistividad debido a que en ambos se produce un aumento de la relación de iones de cinc respecto de la de iones de oxígeno y por consiguiente a un incremento de vacancias de oxígeno.
- iii) Los resultados de la figura 4-1-3-1 muestran que variando adecuadamente los tres parámetros estudiados, es posible depositar tanto películas delgadas de ZnO altamente conductoras y transparentes (n^+ -ZnO) como altamente resistivas (i -ZnO) sin interrumpir el proceso (In situ).
- iv) En general, una disminución en resistividad como consecuencia de un aumento en ΔP (o una disminución de oxígeno) va acompañado de una disminución en la transmitancia lo cual es indeseado. Por consiguiente para encontrar las condiciones de preparación que dan lugar a valores altos de transmitancia y bajas resistividades se hicieron curvas de figura de mérito que incluye tanto la transmitancia como la

resistividad. En la ρ se encuentra el origen de la referencia. se da una lista de los parámetros que de acuerdo a la FM permiten depositar películas delgadas de i-ZnO ($\rho \sim 10^6 \Omega \text{cm}$) y n⁺-ZnO ($\rho \sim 8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$) con transmitancias mayores del 85% (en la región visible).

- v) ρ se encuentra el origen de la referencia.: Lista de parámetros usados para depositar películas delgadas altamente transparentes de n⁺-ZnO e i-ZnO por el método de evaporación reactiva.

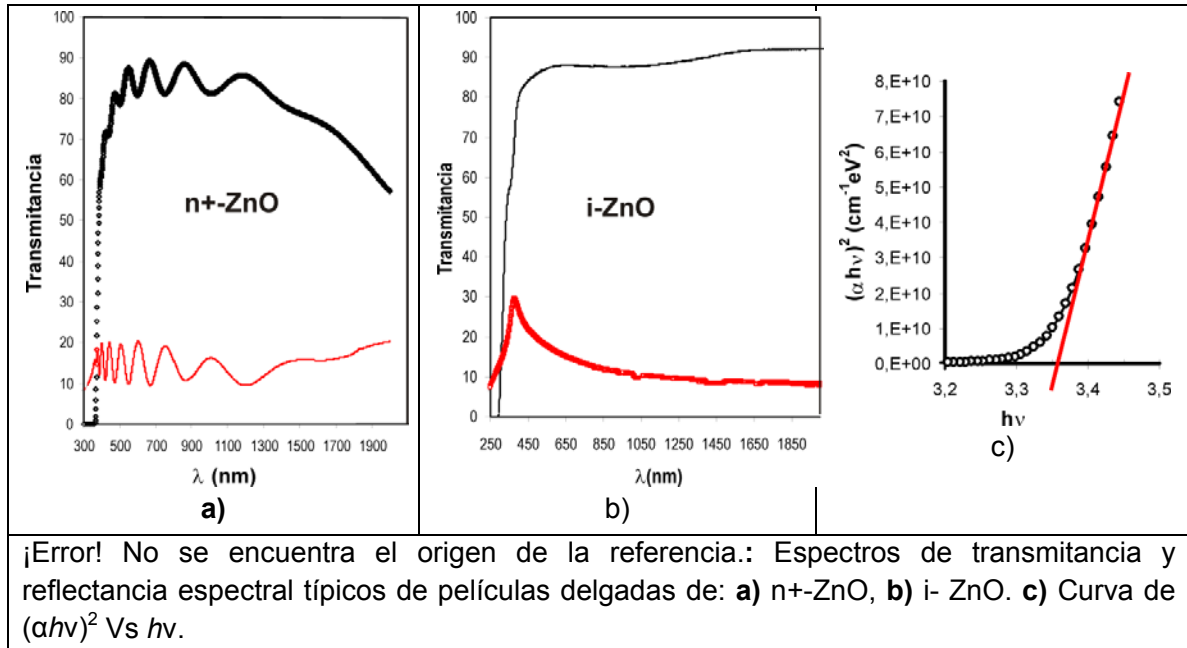
Parámetros	n ⁺ - ZnO	i-ZnO
Corriente de iones (mA)	2	20
Temperatura de evaporación de Zn (°C)	510	470
Presión parcial durante la descarga eléctrica (mBar)	0,02	0,05
Flujo de oxígeno (mL/min)	15	20
Cambio de presión ΔP (mBar)	0,09	0,02

- vi) En muestras preparadas con exceso de cinc la conductividad y la transmitancia decrecen fuertemente cuando la cantidad de cinc aumenta de tal forma que se producen aumentos de ΔP mayores que 0.09 mBar. Este comportamiento parece estar asociado a la generación de alta densidad de defectos causados por posición de cinc en sitios intersticiales. Estos defectos dan lugar a una alta densidad de estados dentro del gap que contribuyen a la absorción de fotones. De otro lado, el decrecimiento en la conductividad observado cuando ΔP es mayor que 0.09 mbar, podría estar asociado a decrecimiento de la movilidad, causado por dispersión de portadores libres al interactuar con defectos generados por cinc en posiciones intersticiales.

En la figura 4-1-3-2 se compara la curva de transmitancia y reflectancia de una película de n⁺-ZnO de 800 nm de espesor depositada por evaporación reactiva, con las curvas de transmitancia y reflectancia de una película de i-ZnO de 70 nm de espesor. En la figura 4-1-3-2 se incluye también una curva de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, que muestra que las películas delgadas de ZnO tienen un gap de energía E_g de 3.35 eV. Se puede observar que las dos películas de ZnO presentan transmitancias mayores al 80% en la región visible del espectro electromagnético y una pendiente pronunciada en la región de alta absorción (alrededor de $\lambda=350\text{nm}$) indicando que este tipo de muestras crecen con buena calidad cristalográfica y que son adecuadas para ser usadas como ventana óptica. También se observa que en la región visible la suma de la transmitancia y la reflectancia da 100% en ambos tipos de película, lo cual significa que la absorción de fotones en este tipo de muestras se da preferencialmente vía transición fundamental. En la región del infrarrojo cercano ($\lambda > 1000 \text{ nm}$) las películas de n⁺-ZnO presentan un decrecimiento pronunciado en la transmitancia, el cual no es observado en muestras i-ZnO. Este comportamiento de la transmitancia de las películas de n⁺-ZnO podría ser debido a absorción de fotones en estados dentro del gap generados por vacancias de oxígeno que en este tipo de

muestras se presentan con una alta densidad o a absorción de fotones por portadores libres ya que este material tiene una alta concentración de portadores ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).

La figura 4-1-3-2 muestra también que solo la película de n^+ -ZnO presenta patrones de interferencia. La ausencia de patrón de interferencia en la película de i -ZnO es debida a su reducido espesor.



Las películas delgadas de ZnO fueron también caracterizadas eléctricamente para identificar los mecanismos de transporte que influyen en la conductividad eléctrica. Para esto, se realizaron medidas de la conductividad y del voltaje Hall en dependencia de la temperatura, en un rango entre 100 y 650K.

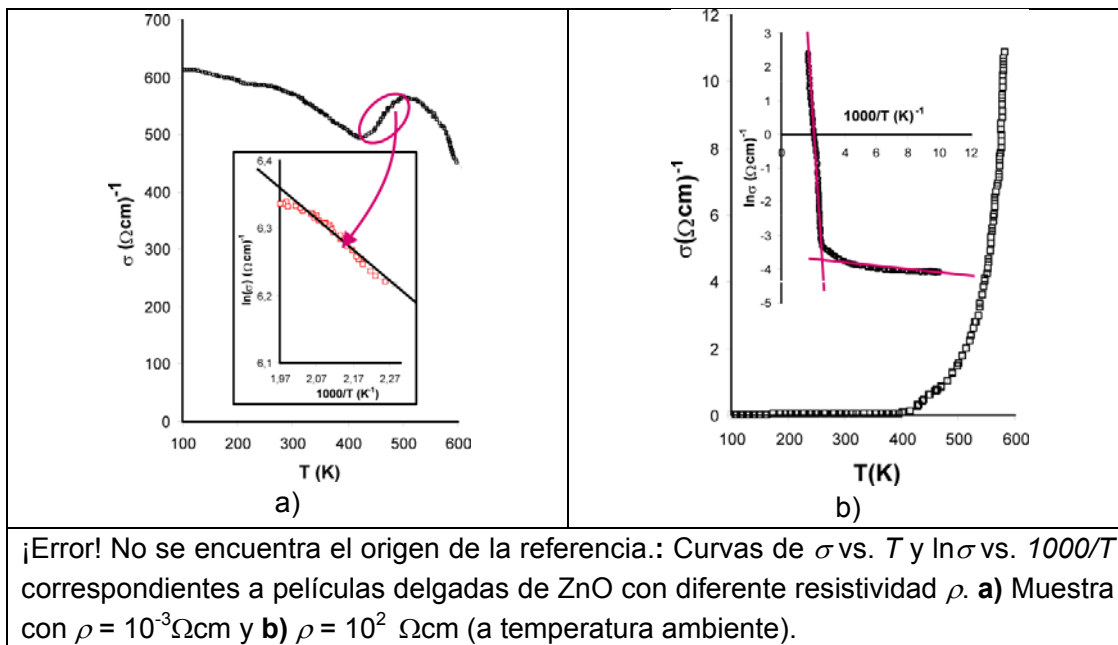
En la figura 4-1-3-3 se muestran curvas de conductividad σ en función de la temperatura, correspondientes a películas delgadas con resistividades de $10^{-3} \Omega\text{cm}$ (muestra tipo 1) y $10^2 \Omega\text{cm}$ (muestra tipo 2) respectivamente. Curvas de $\ln \sigma$ vs $1000/T$ son también graficadas en el recuadro de la figura 4-1-3-3.

Se observa que la conductividad de la muestra tipo 2 ($\rho = 10^2 \Omega\text{cm}$) aumenta al aumentar la temperatura indicando un comportamiento típico de los materiales semiconductores, mientras que la conductividad de las muestras tipo 1 ($\rho = 10^{-3} \Omega\text{cm}$) decrece al aumentar la temperatura, que es un comportamiento típico de metales. El comportamiento de películas delgadas altamente conductoras de ZnO puede ser explicado teniendo en cuenta que en este tipo de muestras el nivel de Fermi está localizado dentro de la banda de conducción ya que es un semiconductor tipo n degenerado. Por consiguiente, el decrecimiento de la conductividad al aumentar la temperatura puede ser atribuido a un decrecimiento de la movilidad causado por interacción de portadores libres con fonones

de la red. En semiconductores degenerados la reducción de la movilidad al aumentar la temperatura predomina sobre el aumento de la resistividad al aumentar la concentración de portadores con la temperatura ya que la mayoría de las impurezas donoras se encuentran ionizadas a muy bajas temperaturas.

En muestras tipo 2, las curvas de σ vs T presentan dos pendientes muy diferentes, indicando que la conductividad es afectada por dos mecanismos de transporte diferentes, cada uno predominando en un rango de temperatura diferente. De otro lado, la curva de $\ln\sigma$ vs. $1000/T$ puede ser expresada por la relación: $\sigma = \sigma_0 \exp[-(E_C - E_F)/(kT)]$ lo cual significa que la conductividad es afectada predominantemente por transporte de portadores en estados extendidos de la banda de conducción. A temperaturas menores que 400 K, el aumento de la conductividad es principalmente causado por un incremento de la densidad de portadores libres provenientes de impurezas donoras (vacancias de oxígeno). A temperaturas mayores que 400K, el incremento de la conductividad es principalmente causado por un incremento de la densidad de portadores libres, aparentemente inducido por desorción de oxígeno chemisorbido superficialmente.

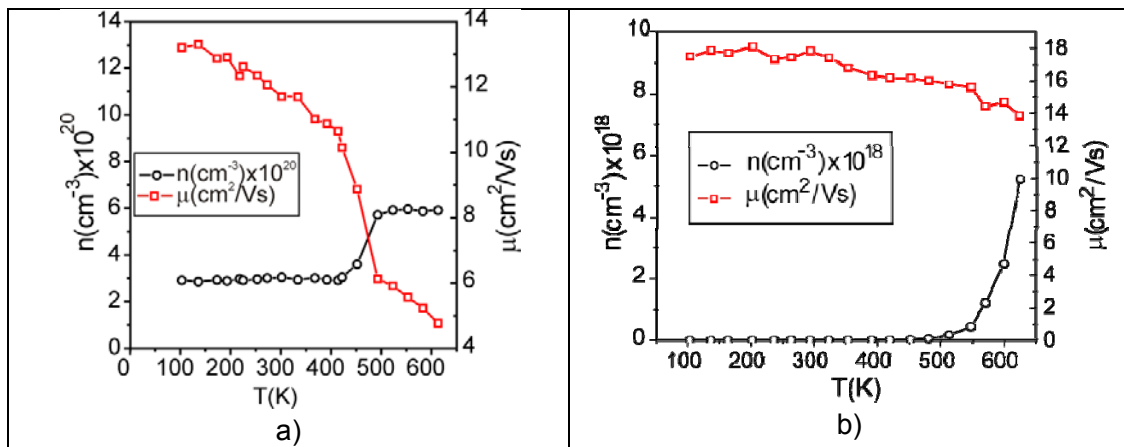
El incremento de la conductividad observado en muestras tipo 1 cuando la temperatura aumenta de 400 a 500K (ver recuadro de la figura 4-1-3-3a puede ser explicado por un aumento de la densidad de portadores libres inducido por desorción de oxígeno absorbido superficialmente, como ocurre en muestras tipo 2.



La energía de activación $\Delta E = E_C - E_F$ estimada de la pendiente de las curvas de $\ln\sigma$ vs. $1000/T$ son: 0,05 eV para la muestra tipo 1 (en el rango de temperatura entre 400 y 500K) indicando que la energía de excitación del oxígeno absorbido superficialmente en

este tipo de muestras es muy pequeña; en muestras tipo 2 se identifican dos energías de activación de 0.04 y 0.45 eV en los rangos de baja y alta temperatura respectivamente, indicando que en estas muestras la energía de excitación del oxígeno absorbido superficialmente es ligeramente menor que la observada en muestras tipos 1 y que adicionalmente presenta impurezas donoras (probablemente vacancias de oxígeno) caracterizadas por niveles de energía muy profundos.

En la figura 4-1-3-4 se grafican curvas de concentración de portadores n y movilidad Hall μ_H en dependencia de la temperatura, obtenidas para muestras de ZnO tipo 1 y tipo 2 respectivamente.



¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Variación de la movilidad μ y concentración de portadores n en función de la temperatura obtenidas con muestras de ZnO: **a)** tipo 1 y **b)** tipo 2.

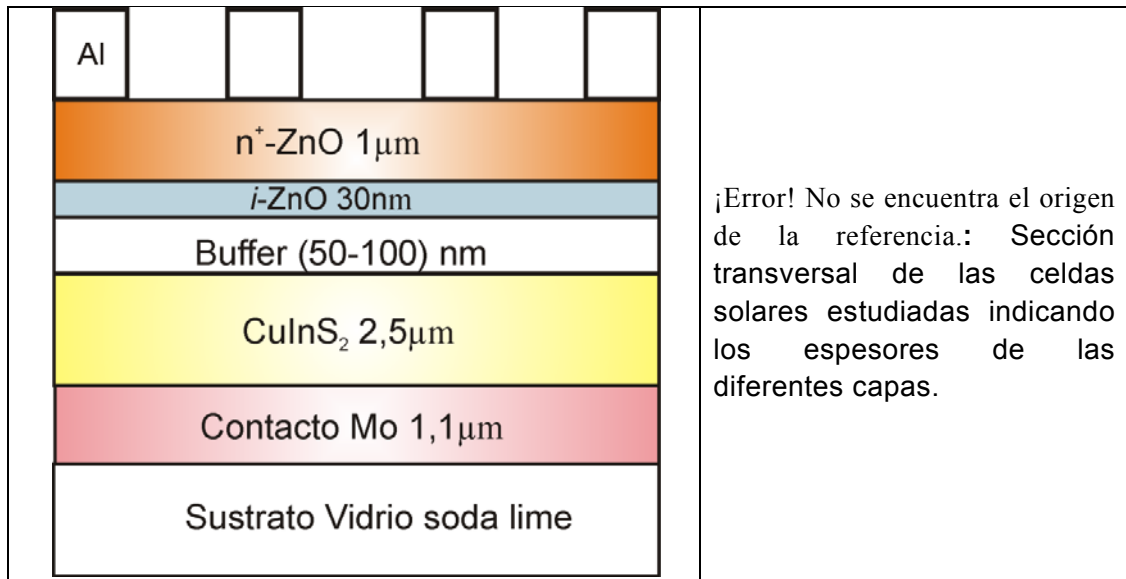
Los resultados muestran que en general, la movilidad de ambos tipos de películas de ZnO decrece cuando la temperatura aumenta, indicando que el transporte eléctrico es afectado por dispersión de portadores al interactuar con fonones. En muestras tipo 1, un fuerte decrecimiento de la movilidad es observado cuando la temperatura aumenta entre 400 y 500K. Este comportamiento parece estar asociado a efectos de frontera de grano inducidos por atrapamiento de portadores generados mediante desorción de oxígeno chemisorbido superficialmente, en estados de frontera de grano de la muestra. Este hecho causa un aumento de la barrera de potencial en fronteras de grano, que conduce a un fuerte decrecimiento de la movilidad.

El estudio revela que la concentración de portadores en muestras tipo 1 varía entre 3 y 6 $\times 10^{20}$ (cm^{-3}) y en muestras tipo 2 entre 0,3 y 5 $\times 10^{18}$ (cm^{-3}), siendo el incremento a temperaturas mayores de 400K muy pronunciado como consecuencia de los procesos de desorción de oxígeno superficial.

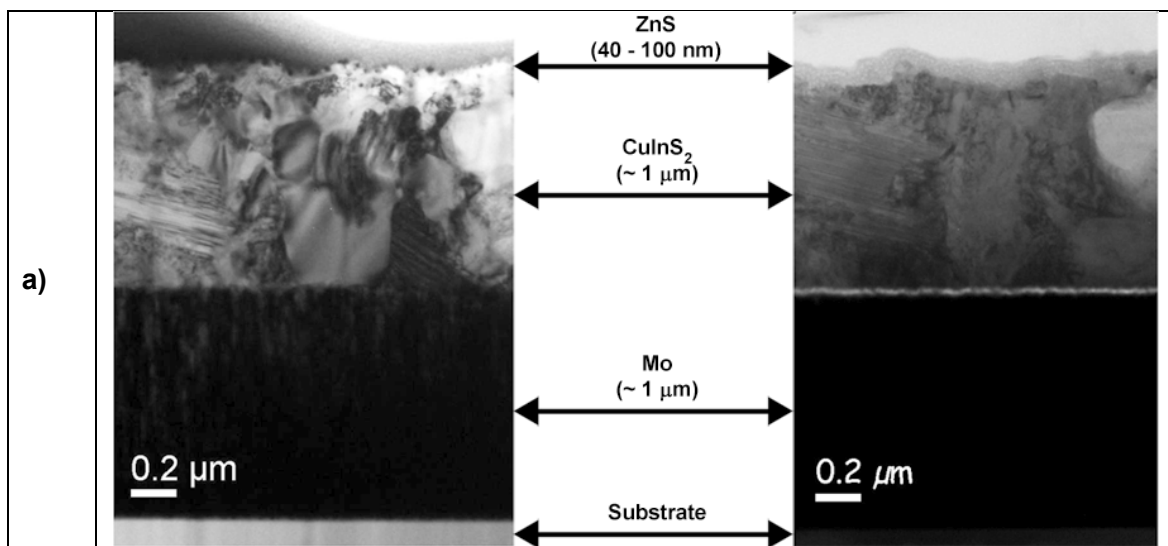
4.2 Fabricación y caracterización de celdas solares basadas en CuInS₂

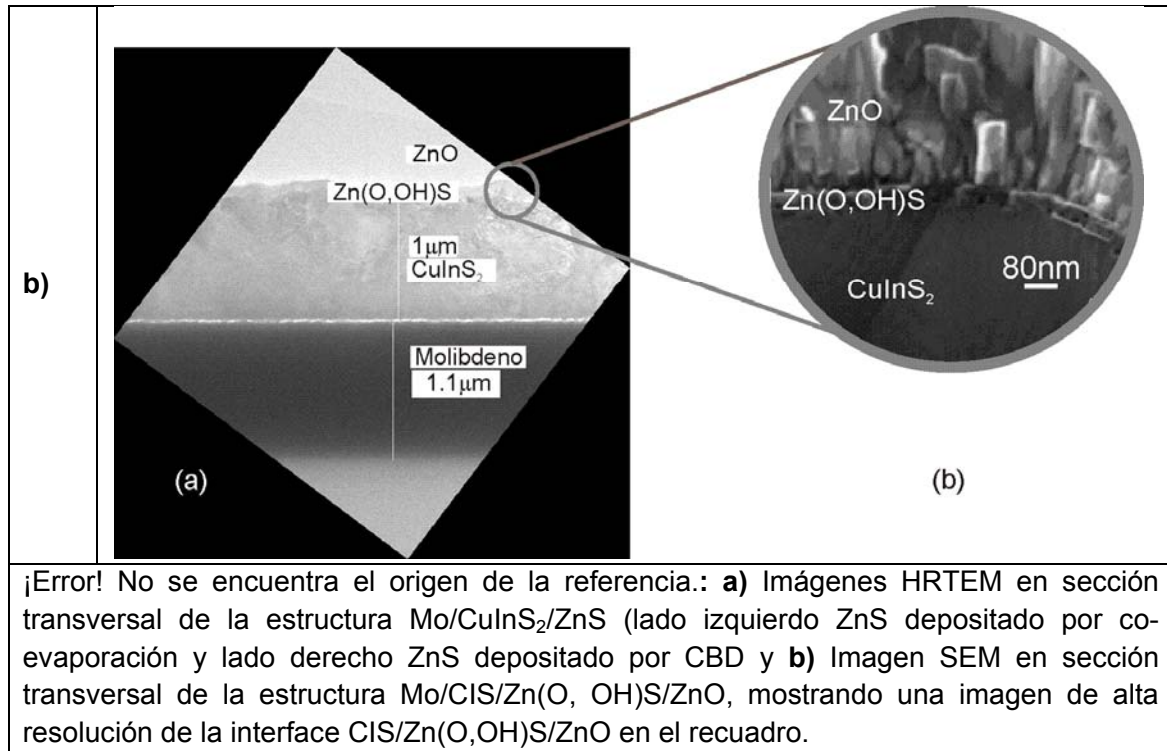
La figura 4-2-1 muestra la sección transversal de las celdas solares que fueron estudiadas en este trabajo. Estas fueron fabricadas con estructura Mo/CIS/buffer/*i*-ZnO/*n*⁺-ZnO/Al. Las diferentes capas que conforman el dispositivo fueron preparadas como sigue.

- i) Los contactos eléctricos inferior y superior de la celda (Mo y Al) con espesores del orden 1.1 μm fueron depositados por sputtering magnetrón DC y evaporación respectivamente.
- ii) La capa absorbente de CuInS₂ con un espesor del orden de 2.5 μm fue depositada por coevaporación secuencial de precursores metálicos (Cu, In) en una atmósfera de azufre utilizando un proceso de tres etapas (ver figura 3-2-4). La síntesis fue realizada manteniendo la temperatura durante la primera etapa en 300°C y durante la segunda y tercera etapa en 550°C. La relación de masas evaporadas de los precursores metálicos fue optimizada mediante correlación de la relación de masas M_{Cu}/M_{In} , variada entre 0.33 y 0.73 y los parámetros de desempeño de la celda (V_{oc} , J_{sc} , FF y η) determinados mediante medidas de la curva I-V de la celda.
- iii) Como capa buffer se utilizaron películas delgadas de In₂S₃ depositados por evaporación e In(O;OH)S y Zn(O,OH)S depositadas por CBD, usando las condiciones descritas en la sección 3.3. El espesor de las capas buffer fue optimizado mediante correlación del espesor variado entre 30 y 100 nm y los parámetros de desempeño de la celda.
- iv) Como capa TCO se utilizó una doble capa de *i*-ZnO/ *n*⁺-ZnO con espesores de 30nm y 1μm respectivamente; estas fueron depositadas por evaporación reactiva usando los parámetros óptimos obtenidos a través del estudio descrito en la sección 4.1.3.

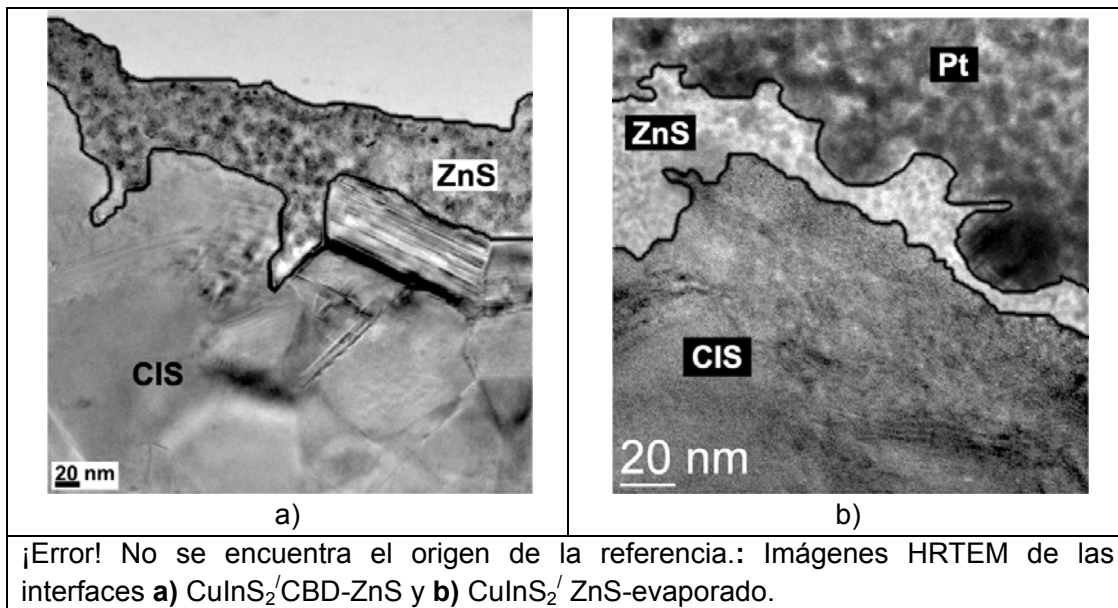


La figura 4-2-2 muestra imágenes realizadas usando microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión de alta resolución (HRTEM) a la sección transversal de las estructuras Mo/CIS/ZnS y Mo/CIS/ZnS/ZnO respectivamente. La imagen TEM del lado izquierdo de la figura 4-2-2a corresponde a la interface Mo/CuInS₂/ZnS donde el ZnS se depositó por co-evaporación a 250°C y la imagen TEM del lado derecho corresponde a la interface Mo/CuInS₂/ZnS donde el ZnS se depositó por CBD a 70 °C.





En las imágenes TEM y SEM se pueden diferenciar cada uno de los recubrimientos que constituyen la estructura estudiada; sin embargo para diferenciar más claramente las interfaces CIS/Zn(O,OH)S y CIS/ZnS se realizaron imágenes SEM (ver recuadro figura 4-2-2b) y TEM de alta resolución en estas interfaces. En la figura 4-2-3 se muestran imágenes HRTEM de estas interfaces.

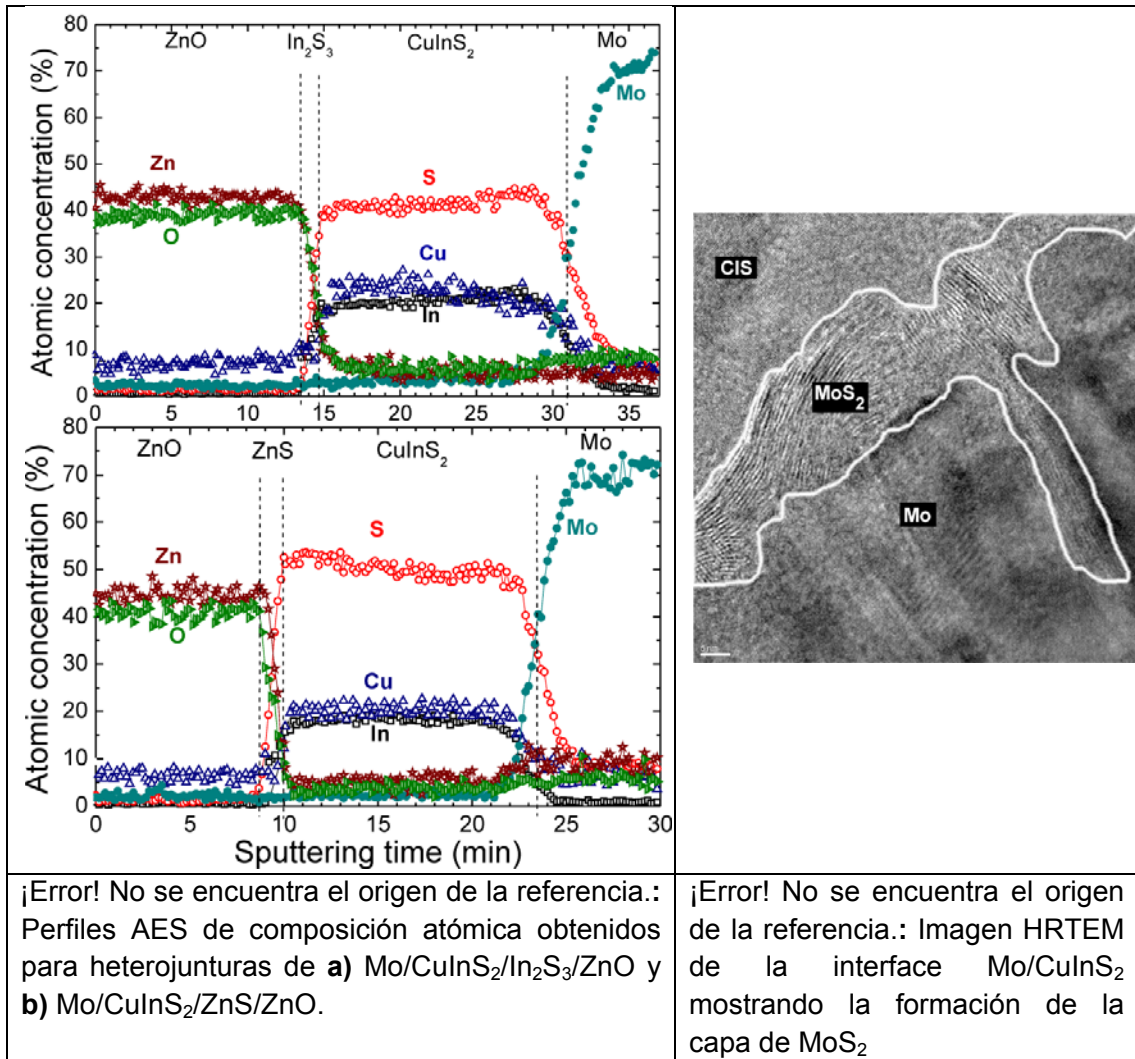


De las imágenes SEM y TEM se puede evidenciar que las capas buffer de ZnS depositadas por CBD y evaporación cubren completamente la capa CIS (no hay presencia de poros), que es un requerimiento necesario para obtener celdas de alta eficiencia.

Se observa adicionalmente en las imágenes HRTEM que cinc proveniente de la capa de ZnS difunde hacia las fronteras de grano del CuInS_2 en ambos tipos de interfaces. Sin embargo el cinc de la capa evaporada de ZnS difunde más profundamente en el CuInS_2 que el cinc proveniente de la capa de ZnS depositada por CBD, probablemente debido a que la capa evaporada se crece a una temperatura mucho mayor que la depositada por CBD. De otro lado, las imágenes HRTEM revelan que la capa evaporada de ZnS es más inhomogénea en espesor y que la capa de Pt depositada sobre el ZnS para mejorar el contraste difunde dentro del ZnS.

En la figura 4-2-4 se compara el perfil de composición atómica en profundidad de una celda solar típica (fabricada en 3 etapas) con estructura Mo/CIS/ZnS-CBD/ZnO con el de una celda solar típica con estructura Mo/CIS/ In_2S_3 -CBD/ZnO, obtenidos usando la técnica de espectroscopía de electrones Auger (AES). De estos resultados se destacan los siguientes hechos:

- i) En ambos tipos de estructura, la homogeneidad en composición elemental a través de todo el volumen de las capas de CIS y ZnO es bastante buena y la estequiometría de estas capas corresponde aproximadamente a los compuestos CuInS_2 y ZnO.
- ii) Difusión de cobre hacia las capas vecinas es observado. Este comportamiento parece ser debido a la alta movilidad del cobre, que promueve difusión hacia las capas vecinas durante el largo período de tiempo que estuvieron almacenadas las muestras antes de realizar el análisis AES.
- iii) Difusión de azufre de la capa CIS hacia el molibdeno es también observado. Por consiguiente una reacción química de azufre con molibdeno puede dar lugar a la formación de una capa de MoS_2 en la interface Mo/CIS. La capa de MoS_2 da lugar a la formación de una pequeña barrera Schottky en el contacto de molibdeno que es benéfico para el desempeño de la celda porque crea un campo eléctrico superficial que reduce las pérdidas de fotocorriente por recombinación superficial. Imágenes HRTEM en la interface Mo/CIS corroboran la formación de la capa de MoS_2 (ver figura 4-2-5)



4.2.1 Optimización del desempeño de las celdas solares

El desempeño de las celdas solares fue optimizado mediante correlación de los parámetros de preparación del CuInS₂ y de las capas buffer con los parámetros de desempeño del dispositivo (V_{oc} , J_{sc} , FF y η) obtenidos a través de medidas de la relación J-V realizadas bajo radiación AM 1.5 (100 mW/cm²).

Inicialmente se estudió el efecto de la relación de masas evaporadas de los precursores metálicos sobre el desempeño de las celdas. Para esto se fabricaron celdas con las siguientes características:

- i) Como capa buffer se usó una película delgada de ZnS de 60 nm de espesor preparada bajo condiciones tales que de acuerdo a estudios realizados previamente con celdas basadas en CuGaSe₂ dio buenos resultados.
- ii) Como capa TCO se usó la bicapa i-ZnO/n⁺-ZnO de 30nm y 1μm de espesor respectivamente.
- iii) La capa absorbente de CuInS₂ se preparó en un proceso de 3 etapas manteniendo constante la temperatura durante la primera etapa en 300°C y durante la segunda y tercera etapa en 550°C, pero variando la relación de masas evaporadas de los precursores metálicos M_{Cu}/M_{In} entre 0.33 y 0.73.

Los datos reportados en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** resumen el efecto de la relación M_{Cu}/M_{In} sobre los parámetros de desempeño de las celdas solares.

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Influencia de la relación de masas evaporadas M_{Cu}/M_{In} sobre los parámetros de desempeño de celdas solares basadas en CIS. Se usó ZnS de 60 nm de espesor como capa buffer y una masa de indio constante de 0.45 g.

M_{Cu}/M_{In}	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eficiencia (%)
0.33	650	14.3	58	5.2
0.36	690	18.6	60	7.6
0.38	686	19.4	62	8.2
0.4	591	18.8	56	6.1
0.42	253	13.2	42	1.3

Las celdas fabricadas usando películas de CIS pobres en cobre ($M_{Cu}/M_{In} < 0.36$) tienen bajas eficiencias debido principalmente a que su Jsc es muy baja. Este comportamiento es debido a la alta resistividad de este tipo de películas de CIS, que causa limitaciones en el transporte de portadores. Se observa también que las celdas fabricadas usando películas de CIS muy ricas en cobre ($M_{Cu}/M_{In} > 0.4$) tienen muy bajas eficiencias debido a que presentan valores muy bajos de *FF* y de *Voc*. Este resultado parece estar relacionado con una reducción pronunciada del ancho de la zona de carga espacial causado por un incremento pronunciado de la densidad de impurezas aceptoras y con la generación de una alta densidad de estados de interface que facilitan transporte vía túnel y un aumento de las pérdidas de fotocorriente debido al atrapamiento de portadores en estados de interfaz.

Como los mejores resultados se obtuvieron con películas de CIS ligeramente ricas en cobre ($(M_{Cu}/M_{In}) \sim 0.38$), se usaron este de tipo películas para realizar un estudio del efecto del tipo de capa buffer y de su espesor, sobre el desempeño de las celdas solares. Para esto se fabricaron celdas usando como capa buffer películas delgadas de In₂S₃ y

ZnS depositadas por CBD y In₂S₃ depositadas por co-evaporación con espesores variando entre 30 y 100 nm.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se reportan los datos que reflejan el efecto del método de síntesis y del espesor de las capas buffer sobre los parámetros de desempeño de las celdas solares.

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Influencia del método de síntesis y del espesor de las capas buffer sobre los parámetros de desempeño de celdas solares basadas en CIS.

Buffer	Espesor (nm)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eficiencia (%)
ZnS-CBD	30 ± 8	590	20.1	57	6.7
	60 ± 10	686	19.4	62	8.2
	100 ± 20	610	12.5	56	4.3
In ₂ S ₃ -CBD	30 ± 8	581	19.1	55	6.1
	60 ± 10	665	18.7	59	7.3
	100 ± 20	623	14.9	58	5.4
In ₂ S ₃ co-evaporación	30 ± 8	530	16.2	41	3.5
	60 ± 10	615	18.5	52	5.9
	100 ± 20	650	16.9	60	6.8

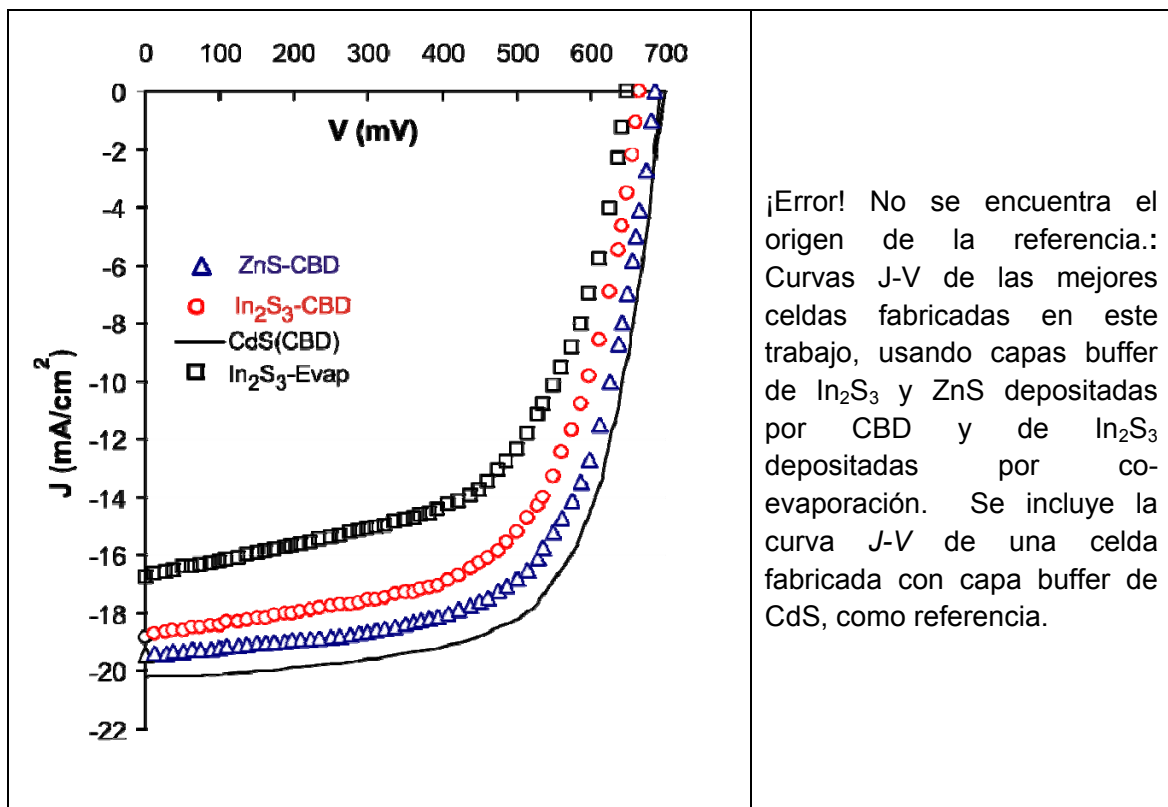
De los resultados reportados en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se pueden destacar los siguientes hechos:

- i) En celdas fabricadas con capas buffer crecidas por CBD, los mejores resultados se obtienen cuando su espesor es del orden de 60 nm. Capas buffer muy delgadas dan lugar a celdas con bajas eficiencias debido principalmente a bajos valores de Voc, al parecer inducidos por la presencia de poros que originan trayectorias conductoras ("pin holes") entre el ZnO y el CIS. Celdas con capas buffer muy gruesas presentan también bajas eficiencias debido principalmente a bajos valores de Jsc ocasionados por la fuerte reducción de la radiación que llega a la capa absorbente de CIS, debido al incremento en espesor y al alto coeficiente de absorción de estas capas buffer.
- ii) En celdas fabricadas con capas buffer de In₂S₃ crecidas por co-evaporación, los mejores resultados se obtienen cuando su espesor es del orden de 100 nm. Capas de In₂S₃ con espesores menores que 100 nm dan lugar en general a celdas con bajas eficiencias debido tanto a bajos valores de Voc como de FF. Este comportamiento es debido a que películas delgadas de In₂S₃ depositadas por co-evaporación con espesores menores que 100nm presentan alta densidad de poros que originan una alta densidad de "pin holes", los cuales afectan fuertemente estos dos parámetros de desempeño. Los resultados revelan también que en general las celdas solares

fabricadas con In_2S_3 evaporado con espesores óptimos como capa buffer presentan valores de J_{sc} significativamente menores que las fabricadas usando capas buffer crecidas por CBD, debido a que la transmitancia de la capa evaporada de In_2S_3 es significativamente más baja que la de las capas buffer depositadas por CBD.

- iii) Las celdas fabricadas usando capa buffer de ZnS presentan en general mayores eficiencias que las fabricadas usando In_2S_3 como capa buffer debido principalmente a que presentan valores más altos de J_{sc} , lo cual es de esperarse debido a que la transmitancia del ZnS es más alta que la del In_2S_3 .

En la figura 4-2-1-1 se comparan las curvas de J-V obtenidas con las mejores celdas fabricadas en este trabajo usando capas buffer de In_2S_3 y ZnS depositadas por CBD y de In_2S_3 depositadas por co-evaporación. En la figura 4-2-1-1 se incluye adicionalmente la curva J-V de una celda solar fabricada con capa buffer de CdS, que por ser las que mejores resultados producen, en este trabajo las usamos como referencia y en la tabla 9 se presentan los parámetros de desempeño (V_{oc} , J_{sc} , FF , η) correspondientes.



¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Curvas J-V de las mejores celdas fabricadas en este trabajo, usando capas buffer de In_2S_3 y ZnS depositadas por CBD y de In_2S_3 depositadas por co-evaporación. Se incluye la curva J-V de una celda fabricada con capa buffer de CdS, como referencia.

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.: Valores de parámetros eléctricos de desempeño obtenidos con celdas solares basadas en CIS usando In_2S_3 , ZnS y CdS depositados por CBD e In_2S_3 depositado por co-evaporación como capa buffer.

Estructura de la celda solar	V_{oc}	J_{sc}	FF	η
------------------------------	----------	----------	----	--------

	(mV)	(mA/cm ²)	(%)	(%)
Mo/CIS/ ZnS-CBD /i-ZnO/n ⁺ -ZnO	688	19.5	62.5	8.4
Mo/CIS/ In ₂ S ₃ -CBD / i-ZnO/n ⁺ -ZnO	666	18.8	61	7.6
Mo/CIS/ In ₂ S ₃ - Evap. / i-ZnO/n ⁺ -ZnO	649	16.9	60	6.8
Mo/CIS/ CdS-CBD/ i-ZnO/n ⁺ -ZnO	693	20.9	63.2	9.1

La eficiencia de conversión más alta obtenida en este trabajo con celdas basadas en CIS fabricadas usando capa buffer libre de cadmio fue del 8,4%, que está cerca de la eficiencia de la celda de referencia (9.1%) fabricada con CdS como buffer. Esto muestra que el desarrollo de celdas solares libres de cadmio que se propuso como una de las principales metas de este trabajo, es un resultado promisorio. Teniendo en cuenta lo difícil y dispendioso que es fabricar una celda solar de alta eficiencia, vale la pena destacar que el enorme esfuerzo realizado para lograrlo constituye un aporte significativo en el campo de la tecnología de dispositivos fotovoltaicos.

La máxima eficiencia obtenida en este trabajo (9.1%) es un poco menor que el record mundial (12.5%); esto significa que a pesar de que nuestro resultado es muy bueno, habrá que seguir investigando en este tema para optimizar todos los procesos involucrados en su fabricación. En general, las celdas fabricadas en este trabajo están caracterizadas por tener valores de parámetros de desempeño (V_{oc} , J_{sc} , FF y η) menores que los reportados para celdas fabricadas con eficiencias mayores del 10%. Este comportamiento parece ser causado por difusión de cobre hacia las capas vecinas y porque los dispositivos presentan resistencias serie muy altas ($>10 \Omega$) y resistencia en paralelo muy bajas ($< 800 \Omega$). La difusión de cobre incrementa la recombinación en el volumen conduciendo a una disminución de la corriente de corto circuito y de la longitud de difusión de los portadores, lo cual a su vez da lugar a una reducción del V_{oc} .

Los resultados de la figura 4-2-1-1 muestran que los valores de V_{oc} , J_{sc} y FF de las celdas fabricadas usando In₂S₃ como buffer son menores que los de las celdas fabricadas usando buffer de ZnS; este comportamiento parece ser causado por una mala hetero-interface In₂S₃ / CIS que da lugar a una alta recombinación en estados de interface y por lo tanto a un incremento de las pérdidas de fotocorriente y a una reducción del V_{oc} . El bajo valor del gap de energía E_g del In₂S₃ (2.8 eV) y su baja transmitancia también contribuyen al decrecimiento de J_{sc} en comparación con las celdas barridas usando ZnS como buffer.

Otros mecanismos que podrían afectar significativamente los parámetros de desempeño (V_{oc} , I_{sc} , FF) y por consiguiente la eficiencia el dispositivo son los procesos de recombinación que se presentan en la superficie y en la interface de la celda solar. Para reducir los efectos que estos procesos de recombinación tienen sobre la eficiencia del dispositivo sería conveniente incorporar una juntura p^+/p en la superficie del CIS con el propósito de lograr un efecto BSF (back surface field) que evite la recombinación de portadores en estados de superficie y adicionalmente mejorar el proceso de formación

de la capa buffer en la interface CIS/ZnO para lograr un mejor acople mecánico y con ello reducir la densidad de estados de interfaz. Esto último significa que hay que profundizar aún más en el estudio de los procesos que ocurren durante el crecimiento de la capa buffer por el método CBD.

Otros aspectos que habrá que mejorar para lograr un incremento en la eficiencia de estas celdas es lo relacionado con el control electrónico del proceso de producción de cada una de las capas que constituyen el dispositivo y el vacío en que se crecen estas. La optimización del control electrónico permitirá mejorar la homogeneidad en composición química en el volumen de los materiales, eliminar la formación de fases secundarias y optimizar la resistencia serie en el CIS; un mejor vacío permitirá reducir la incorporación de impurezas indeseadas.

Finalmente, vale la pena destacar que las celdas solares fabricadas en este trabajo no incluyeron una capa antirrefleтора que si tienen las celdas con las cuales se logró el record mundial. Por consiguiente una forma de mejorar la eficiencia de las celdas basadas en CIS es incorporar en el futuro una capa antirrefleтора.

5. Conclusiones y recomendaciones

Todos los objetivos propuestos en el proyecto de tesis doctoral fueron realizados exitosamente. Esto permitió desarrollar celdas solares de alta eficiencia con estructura Mo/CuInS₂/In₂S₃/i-ZnO/n⁺-ZnO que era el objetivo principal de la propuesta. Para lograr esta dispendiosa y difícil meta se usó una metodología consistente en investigar inicialmente cada uno de los materiales que conforman el dispositivo por separado, con el propósito de encontrar condiciones de síntesis que permitieran crecer estos materiales con propiedades adecuadas para su uso específico en el dispositivo. A través de un exhaustivo estudio de parámetros y correlación con resultados de análisis químico y caracterización óptica, eléctrica, estructural usando técnicas experimentales tales como: espectroscopía Auger, espectroscopía XPS, espectrofotometría UV-VIS-NIR, conductividad y voltaje Hall en dependencia de la temperatura, difracción de rayos-x, microscopía electrónica de barrido SEM y microscopía HRTEM, se encontraron condiciones para crecer en forma reproducible películas delgadas de CuInS₂ con propiedades adecuadas para ser usadas como capa absorbente, películas delgadas de In₂S₃ con propiedades adecuadas para ser usadas como capa buffer y películas delgadas de ZnO con propiedades adecuadas para ser usadas como capa TCO. En una segunda fase se hizo un estudio para fabricar celdas solares y optimizar su desempeño. Para esto se fabricaron un gran número de celdas variando la relación de masas evaporadas M_{Cu}/M_{In} , el espesor y método de síntesis de la capa buffer. El desempeño del dispositivo se evaluó a través de medidas de la característica *I-V*.

Los estudios y desarrollos realizados para dar cumplimiento al objetivo principal de la propuesta dieron lugar a aportes importantes, principalmente en las siguientes áreas:

i) Desarrollo de infraestructura de laboratorio para la síntesis de los materiales usados en la fabricación de las celdas solares. En particular vale la pena destacar el diseño e implementación de un novedoso sistema que permite depositar en un solo proceso (in situ) la bicapa i-ZnO/n⁺-ZnO con un alto grado de reproducibilidad, a través de un sistema de control electrónico del proceso, diseñado e implementado con instrumentación virtual. Las películas de ZnO fueron depositadas usando el método de evaporación reactiva activada que representa una alternativa de bajo costo a la técnica de sputtering RF de magnetrón típicamente usada para la fabricación de este material. El diseño del reactor y las ideas innovadoras del sistema electrónico de control del equipo que se implementó en este trabajo serán sometidas posteriormente a un estudio encaminado a la obtención de una patente.

ii) Contribución al desarrollo de celdas solares de alta eficiencia fabricadas usando materiales y reactivos no tóxicos que es una de las grandes limitantes que tiene la tecnología actual de celdas solares basadas en CIGS. El CdS y Se usado típicamente en celdas basadas en CIGS es sustituido por In₂S₃ y S que son menos tóxicos y la hidracina usada como acomplejante en la deposición del CdS depositado por CBD es sustituida por citrato de amonio.

iii) Desarrollo de metodología para evitar la formación de sulfuros de cobre superficiales en el CIS sin usar etching químico con KCN típicamente usado, lo cual no es conveniente debido a que es tóxico

iii) Contribución al estudio de la homogeneidad en composición química de los materiales que conforman las celdas basadas en CIS, así como también de los procesos de interdifusión en las diferentes interfaces, los cuales permitieron identificar las principales causas de las pérdidas de fotocorriente y de reducción del voltaje de circuito abierto del dispositivo.

iv) Contribución al estudio de las propiedades ópticas, estructurales, y de transporte eléctrico de los materiales que conforman las celdas solares basada en CIS. En particular el estudio de las propiedades de transporte eléctrico de películas delgadas de ZnO arrojó resultados no reportados aún en la literatura.

v) Desarrollo de celdas solares con estructura Mo/CIS/buffer/ZnO, usando In₂S₃ y ZnS como capa buffer. La eficiencia de conversión más alta obtenida en este trabajo con celdas basadas en CIS fabricadas usando capa buffer libre de Cd fue del 8,4%, que está cerca de la eficiencia de la celda de referencia (9.1%) fabricada con CdS como buffer. Esto muestra que el desarrollo de celdas solares libres de Cd que se propuso como una de las principales metas de este trabajo, es un resultado promisorio. Teniendo en cuenta lo difícil y dispendioso que es fabricar una celda solar de alta eficiencia, vale la pena destacar que el enorme esfuerzo realizado para lograrlo constituye un aporte significativo en el campo de la tecnología de dispositivos fotovoltaicos. El record mundial de eficiencia de celdas solares con estructura Mo/CIS/CdS/ZnO es del 12.5%; esto significa que a pesar de que nuestro resultado es muy bueno, habrá que seguir investigando en este tema para optimizar todos los procesos involucrados en su fabricación.

A. Anexo: Producción científica

1. Publicaciones en Journals

- a) Calderón, P.Bartolo-Perez, J.Clavijo, J.S.Oyola, G.Gordillo. “Morphological characterization and AES depth profile analysis of CuInS₂ thin films”, Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) 17–2
- b) J. Sandino, E. Romero, J.S. Oyola, G. Gordillo, H. Lichte. “Study of the Mo/CuInS₂/ZnS system by TEM”, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 2006-2009.
- c) J.S. Oyola, J.M.Castro, G. Gordillo, “ZnO films grown using a novel procedure based on the reactive evaporation method”, Solar Energy Materials & Solar Cells, <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2012.03.011>

2. Publicaciones en proceedings de conferencias y congresos

- a) J. Clavijo, E. Romero, J. S. Oyola and G. Gordillo, “Effect of preparation conditions on the optoelectrical and structural properties of CuInS₂ thin films grown by a two-step process”, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition”, Milano, Italy (2007).
- b) J.S.Oyola y G. Gordillo, “Estudio de propiedades ópticas y morfológicas de películas delgadas de CuInS₂ crecidas por el método de coevaporación”, VIII Escuela Nacional de Física de Materia Condensada, Pereira, Septiembre, 2008.
- c) J.S. Oyola, and G. Gordillo, “Photoconductive properties of CuInS₂ thin films prepared by coevaporation”, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg-Germany (2009).
- d) J.S. Oyola, M. A. Castro, C. Calderón and G. Gordillo. “Optimization and characterization of ZnO films prepared by reactive evaporation, for solar cells applications”, 26th European Photovoltaic solar Energy Conference, Hamburg-Germany (2011).

- e) J. Sandino, E. Romero, J.S. Oyola, G. Gordillo, H. Lichte. "Study of the Mo/CuInS₂/ZnS system by TEM", International Materials Research Conference (IMRC 2009), Cancun, Mexico.

Bibliografía

- [1]Deciding the Future: Energy Policy Scenarios to 2050, World Energy Council, Nov. 2007, disponible en: http://www.worldenergy.org/documents/scenarios_study_es_online.pdf.
- [2]Intergovernmental Panel on Climate Change Fourth Assessment Report: Mitigation of Climate Change, Summary for Policymakers, IPCC Working Group III, May 2007, disponible en: <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg3/ar4-wg3-spm.pdf>
- [3]OPEC Annual Statistical Bulletin 2007, Organization of the Petroleum Exporting Countries, Austria, 2.008, disponible en: <http://www.opec.org/library/Annual%20Statistical%20Bulletin/pdf/ASB2007.pdf>
- [4]EREC Conference conclusions and recommendations to The International Conference For Renewable Energies, European Renewable Energy Council, Bonn, 2004.
- [5]Renewables Energy Policy Network for the 21st Century (REN 21), Renewables 2010, Global Status Report.
- [6]Pearce, J. M., Catalyzing Mass Production of Solar Photovoltaic Cells Using University Driven Green Purchasing. International Journal of Sustainability in Higher Education, 7 (4) (2006) 425 – 436.
- [7]A. Goetzberger et al., Materials Science and Engineering R., 40 (2003) 1 – 46
- [8] I.Visoly-Fisher, S.R.Cohen, A. Ruzin, D.Cahen, How polycrystalline devices can outperform single-crystalones : thin film CdTe/CdS sola cells, Adv.Mater.16(2004)879–883.
- [9]M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W.Warta, Solar cell efficiency tables (version 36), Prog. Photovolt.: Res.Appl.18(2010)346–352.
- [10]Y.Chiba, S.Kijima, H.Sugimoto, Y.Kawaguchi, M.Nagahashi, T.Morimoto, T.Yagioka,T.Miyano, T.Aramoto, Y.Tanaka, H.Hakuma, S.Kuriyagawa, K.Kushiya, Achievement of 16% milestone with 30cmx30cm-sized CIS-based thin-film submodules, Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 2010, pp.164–168.
- [11] I. Repins, M.A Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi, “Short Communication: Accelerated Publication: 19.9% efficient ZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cell, with 81.2 % fill factor”. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 16(3), 2008, pp. 235-239
- [12]First Solar press release, Second Quarter 2010 Financial Results, <http://investor.firstsolar.com> (accessed 08.23.2010).
- [13]Y.Chiba, S.Kijima, H. Sugimoto, Y. Kawaguchi, M. Nagahashi, T. Morimoto, T. Yagioka, T. Miyano, T. Aramoto, Y. Tanaka, H. Hakuma, S. Kuriyagawa, K. Kushiya,

- Achievement of 16% milestone with 30cmx30cm-sized CIS-based thin-film submodules, Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 2010, pp.164–168.
- [14]L.L. Kazmerski., Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **150** (2006) 105 – 135
- [15]Semiconducting Polymers, Chemistry, Physics and Engineering, G. Hadziioannou and P.F. van Hutten, Wiley-vch, (2000)
- [16]X.J. Hao, et. al., “Synthesis and characterization of boron-doped Si quantum dots for all-Si quantum dots tandem solar cells”, Solar Energy Mat. And Solar Cells., **93** (2009) 273-279.
- [17]B.A. Andersson, Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics, Prog.Photovolt:Res.Appl.8(2000)61–76.
- [18]C.Wadia, A.P. Alivisatos, D.M.Kammen, Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment, Environ. Sci.Technol. 43(2009) 2072–2077.
- [19]B.A. Andersson, Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics, Prog. Photovolt: Res. Appl. 8 (2000) 61.
- [20]K. Jimbo, et al., Cu₂ZnSnS₄-type thin film solar cells using abundant materials, Thin Solid Films 515 (2007) 5997.
- [21]K. Wang, et al., Thermally evaporated Cu₂ZnSnS₄ solar cells, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 143508 (3 pp).
- [22]D.v. Mitzi et al., The path toward the high performance solution-processed kesterite solar cells”, Solar energy mat. And solar cells, article in press.
- [23]T.K. Todorov, K.B. Reuter, D.B. Mitzi, High-efficiency solar cell with earthabundant liquid-processed absorber, Adv. Mater. 22 (2010) E156.
- [24]A. Ennaoui et. Al., New chemical route for the deposition of ZnS buffer layers: Cd-free CuInS₂ based thin film solar cells with efficiencies above 11%, 20th European photovoltaic solar energy conf., Barcelona, España (2005)1882
- [25]B. Asenjo et al., Study of CuInS₂/buffer/ZnO solar cells, with chemically deposited ZnS-In₂S₃ buffer layers, Thin Solid Films 515 (2007) 6036
- [26]H. Tsubomura et al., Critical Reviews in Solid State Material Sciences., **18** (1993) 261
- [27]Data compiled by Lawrence Kazmerski, National Renewable Energy Laboratory (NREL). (04 de Abril de 2012) disponible en: ([//commons.wikimedia.org/wiki/File:PVeff\(rev120404\).png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:PVeff(rev120404).png))
- [28]J. Zhao, A. Wang and M.A. Green., Prog. In Photovoltaics., **2** (1994) 227
- [29]L.L. Kazmerski., Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena., **150** (2006) 105 – 135
- [30]Semiconducting Polymers, Chemistry, Physics and Engineering, G. Hadziioannou and P.F. van Hutten, Wiley-vch, (2000)
- [31]A. Goetzberger et al., Materials Science and Engineering R., **40** (2003) 1 – 46
- [32]K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, and D. Bräunig, Solar Energy Materials and Solar Cells 67, 159-166 (2001).
- [33]R. Klenk et al., Thin Solid Films 509 (2005)480

- [34]A. Antony, A.S. Asha, R. Yoosuf, R. Manoj and M.K. Jayaraj, Solar energy Mat. & Solar cells 81(2004)407
- [35]M. Gossia, H.E. Mahnke and H. Metzner, Thin Solid Films 56 (2000)361
- [36]K.T. Reddy, I. Forbes and R.W. Miles, Appl. Surf. Sci. 169 (2001)387
- [37]R. Scheer et al., Thin Solid Films 392 (2001)1
- [38]J. Klaer et al., Semiconductor Sci. Technol., 13 (1998) 1456
- [39]T. Ohashi, Y. Hashimoto and K. Ito, Solar energy Mat. & Solar cells 67(2001)225
- [40] W. Shockley, Bell System Technical Journal, 435-589 (1949).
- [41]T. Markvart & L. Castañer, "Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications", (Elsevier, Oxford U.K., 2003)
- [42] I. Hengel, PhD Thesis, Freie Universität Berlin, 2000.
- [43]R.H. Bube, Photoelectronic properties of semiconductors, Cambridge University Press, Cambridge, U.K (1992)
- [44]J. Reiss, PhD Thesis, Freie Universität Berlin, 2002.
- [45]U. Blieske, V. Dieterle, I. Hengel, C. Kaufmann, R. Klenk, and M. C. Lux-Steiner, in Proceedings 14 th EPVSEC, Barcelona, 1997 p. 2135.
- [46]K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, and D. Bräunig, Solar Energy Materials and Solar Cells 67, 159-166 (2001).
- [47]R. Scheer et al., CuInS₂ based solar cells with 10.2% efficiency, Appl. Phys. Lett., Vol. 63, P.3294
- [48]T. Watanabe and M. Matsui, Japanese Journal of Applied Physics 38, L1379 (1999)
- [49] I. Hengel, R. Klenk, E. G. Villora, and M. C. Lux-Steiner, Proceedings of 2nd WPVSEC, Vienna, 1998, p. 545.
- [50]N. G. Dhere and S. R. Ghongadi, in Proceedings of Materials Research Society Symposium, 2001, p. H3.4.1.
- [51]A. Neisser, Dissertation Thesis, Freie Universität Berlin, 2001.
- [52] I. Luck, Dissertation Thesis, Freie Universität Berlin, 1998.
- [53]H. Y. Ueng and H. L. Hwang, J. Phys. Chem. Solids 50, 1297 (1989).
- [54]H. J. Lewerenz and N. Dietz, Journal of Applied Physics 73, 4975 (1993).
- [55] H. Y. Ueng and H. L. Hwang, J. Appl. Phys. 62, 434 (1987).
- [56]J. J. M. Binsma, Journal of Physics and Chemistry of Solids 44, 237-244 (1983).
- [57]Rietveld, H.M., "A profile refinement method for nuclear and magnetic structure." Journal of Applied Crystallography., 2 (1969) 65-71.
- [58]The physics of solar cells, Jenny Nelson, Imperial College Press, 2003
- [59]M.M El-Nahass et. al, Optical Materials 20 (2002) 159 – 170
- [60]K. T. Ramakrishna Reddy, P. Purandhara Reddy, Materials Letters 56 (2002) 108-111
- [61]B. Maiti et al., Materials Chemistry and Physics 39 (1995) 167-173
- [62]N.F Mott and E. A. Davis, Electronic Process in Non-Crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford. 2nd Ed. 1979.
- [63]A.M. Abo El Soud, H. A. Zayed and L. I. Soliman, Transport properties of CuInS₂, CuInSe₂ and CuInTe₂ thin films, Thin Solid Films 229 (1993) 232-236

- [64] R. Caballero and C. Guillen, Optical and electrical properties of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films obtained by selenization of sequentially evaporated metallic layers, thin solid films 431-432(2003) 200-204.
- [65] M. H. Brodski, topics in Applied Physics. Vol. 36 "Amorphous Semiconductors", Springer Verlag New York (1979)
- [66] M. Thamilselvan, K. Premnazeer, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass, Physica B 337 (2003) 404
- [67] R. Swanepoel, *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, **16** (12) (1983) 1214-1222.
- [68] E.R. Romero, *Estudio de propiedades ópticas y estructurales de materiales usados en la fabricación de celdas solares basadas en Cu(In,Ga)Se₂ y SnS*, Tesis de Doctorado en Ciencias - Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2008.
- [69] F.G. Mesa "Síntesis y estudio de propiedades de nuevos materiales fotovoltaicos usados como capa buffer y capa absorbente en celdas solares "tesis de doctorado, Dep. de Física (2010).
- [70] J.T. Grant, David Briggs (2003). Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Chichester: IM Publications.
- [71] L. C. Feldman, James W. Mayer (1986). Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis. Upper Saddle River: Prentice Hall.
- [72] J. Clavijo, "Síntesis y caracterización de películas delgadas de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ e In₂Se₃ para ser usadas en la fabricación de celdas solares tipo tándem", tesis de doctorado, *Dep. de Química, Universidad nacional* (2010).
- [73] J. J. M. Binsma, L. J. Giling, and J. Bloem, "Phase relations in the system Cu₂S-In₂S₃", *J. Cryst. Growth*, **50** (1980) 429
- [74] Okamoto. Indium-sulfur. Binary alloy phase diagrams, (1983.) 2283.
- [75] R. Chakrabarti and D. Laughlin. The Cu-S(copper-sulfur) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 4(3) 1983, 254.
- [76] D. Hariskos M. Ruckh, U. Röhle, T. Walter, H.w. Schock, J. Hedström, L. Stolt., "A novel cadmium free buffer layer for the Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, **41 – 42** (1996) 345
- [77] D. Hariskos et. al., Proceedings 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, 2004.
- [78] D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla., "Buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules", *Thin Solid films.*, **480 – 481** (2005) 99 – 109
- [79] C.A. Arredondo, "Síntesis de películas delgadas de AgIn(S,Se)₂ con propiedades adecuadas para ser usadas como capa absorbente en celdas solares tipo tandem", tesis de doctorado, *Dep. de Física, Universidad nacional* (2011).
- [80] M. Ladar, E. Popovici, I. Baldea, R. Grecu, E. Andrea. *J. All. comp.* 434 (2007) 697-700.
- [81] B. Asenjo, A.M. Chaparro, M.T. Gutiérrez. *Thin Solid Films* 515 (2007) 6036–6040.
- [82] U. Gangopadhyay, Kyunghae Kim, D. Mangalaraj, Junsin Yi. *Appl. Surf. Sci.* 230 (2004) 364-370.

- [83] J. Cheng, D.B. Fan, H. Wang, B.W. Liu, Y.C. Zhang, H. Yan. *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) 676.
- [84] E.J. Ibang, C.L. Luyer, J. Mugnier. *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 490.
- [85] T. Ben Nasr, N. Kamoun, C. Guasch. *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5039–5043
- [86] U. Gangopadhyay, Kyunghae Kim, D. Mangalaraj, Junsin Yi. *Appl. Surf. Sci.* 230 (2004) 364–370
- [87] W. Vallejo, “Desarrollo de materiales fotovoltaicos usados como ventana óptica en celdas solares”, Tesis de doctorado, Departamento de química, Universidad Nacional de Colombia, 2011
- [88] A. Kassis, M. Saad. *Solar Energy Mater. Sol. Cells* 80 (2003) 491–499.
- [89] J.B. Lee, H.J. Kim, S.G. Kim, C.S. Hwang, H. Hong, Y.H. Shin, N.H. Lee. *Thin Solid Films.* 435 (2003) 179–185.
- [90] A. Bougrine et al., *Materials Chemistry and Physics* 80 (2003) 438–445.
- [91] R. Ondo-Ndong, G. Ferblantier and F. Pascal-Delannoy, *Microelectronics Journal* 34 (2003) 1087–1092.
- [92] R. Ondo-Ndong, F. Pascal-Dellano, A. Boyer and A. Giani, *Materials Science and Engineering B97* (2003) 68–73.
- [93] C.J. Youn, T.S. Jeong, M.S. Han and J.H. Kim, *Journal of Crystal Growth* 261 (2004) 526–532.
- [94] D. Yuvaraj and K. Narasimha Rao, *Vacuum* 82 (2008) 1274–1279
- [95] A. Fridman. ‘Plasma Chemistry’, (Cambridge 2008) P 12-100
- [96] A. von Engel, *Electric plasmas their nature and uses*” (Taylor and Francis Ltda., New York, 1983).
- [97] American Society for Testing and Materials. *Annual Book of ASTM Standards*, **10.05**. 1991
- [98] C.D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilengerg, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, USA (1978).
- [99] P. O’Brien, J. McAleese, Developing and understanding of the processes controlling the chemical bath deposition of ZnS and CdS, *J. Mater. Chem.*, (1998), 8, 2309–2314
- [100] M. Froment, D. Lincot, Phase formation processes in solution at the atomic level: metal chalcogenide semiconductors, *Electroch. Acta.* 40 (1995) 1293-1303.