



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO

03074
UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

COLEGIO DE CIENCIAS Y HUMANIDADES
UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS PROFESIONALES Y DE
POSGRADO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
LABORATORIO DE ENERGÍA SOLAR
Maestría en Energía Solar

**DESARROLLO DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE $CuInSe_2$,
POR CO-DEPÓSITO Y SELENIZACIÓN DE LA ALEACIÓN DE
 $CuIn$ POR CVTG**

(Fotovoltaica)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE
MAESTRA EN ENERGÍA SOLAR
P R E S E N T A
MA. ESTELA CALIXTO RODRÍGUEZ

Directores de tesis: Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph
Dr. Arturo Fernández Madrigal

TEMIXCO MORELOS

MAYO DE 1996

TESIS CON FALLA DE ORIGEN
TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado:

A mi esposo:

Carlos Cristóbal

*por el amor que le tengo y por todo
el apoyo, comprensión y gran amor
que me da día con día.*

También se lo dedico con mucho cariño:

A mis padres:

Salvador Calixto Rodríguez

y

Petra Rodríguez de Calixto.

A mis hermanos:

*Roberto, Ma. del Carmen, Norma
Octavio, Manuela, Macrina y oscar.*

A mis sobrinos:

*Luis Genaro
Mayra Patricia.
Verónica Ivette*

A mi abuelita:

Ma. del Carmen Rodríguez

A mi nueva familia

Sra. Georgina Campos e hijos

A todos mis tios, demás familiares y amigos.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento al CONACyT por el apoyo económico recibido durante mis estudios en este posgrado.

También, quiero agradecer al Laboratorio de Energía Solar del Instituto de Investigación en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México las facilidades otorgadas en el uso de sus instalaciones e información necesaria para el desarrollo de este trabajo.

Al Coordinador de la Maestría en Energía Solar Dr. Roberto Best Brown.

A mis asesores de tesis: Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph y Dr. Arturo Fernández Madrigal, agradezco infinitamente la gran ayuda y disposición que siempre mostraron durante la realización de mis estudios y el desarrollo de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

A los integrantes del jurado en mi examen de grado:

Dr. Omar Solorza Feria (Dpto. de Química del CINVESTAV)

Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph

Dr. Arturo Fernández Madrigal

Dra. Hailin Zhao Hu

Dr. Mariano López de Haro

les agradezco sus observaciones, comentarios y sugerencias, que sirvieron para enriquecer el contenido de este trabajo.

También quiero agradecerle a todos los investigadores del Laboratorio de Energía Solar, principalmente a los del grupo de Sistemas Fotovoltaicos y en una forma muy especial a la Maestra Leticia Baños del IIM (por su ayuda en los estudios de difracción de rayos X), al M.en C. Aarón Sánchez Juárez, al M. en C. José Campos Álvarez, al Ing. Oscar Gomez-Daza y a todas aquellas personas que de alguna manera me brindaron su ayuda invaluable y que han hecho grata mi estancia en el LES.

CONTENIDO

INTRODUCCION	8
---------------------	---

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1 Introducción	11
1.2 Semiconductores	11
1.3 Absorción óptica	14
1.4 Efecto fotovoltaico	16
1.5 Celdas solares	16
1.6 Películas delgadas de materiales policristalinos	18
1.7 Celdas fotoelectroquímicas	22

CAPITULO 2

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE $CuInSe_2$

2.1 Introducción	25
2.2 Descripción general de las técnicas de depósito utilizadas	25
2.2.1 Electrodepósito	25
2.2.2 Electroless	27
2.2.3 Depósito por transporte de vapor químico mediante un gas (CVTG)	27
2.3 Preparación de películas precursoras	29
2.3.1 Preparación de películas de Cu/In e In/Cu por electrodepósito	29
2.3.2 Preparación de películas de CIS por co-electrodepósito	30
2.3.3 Preparación de películas de Cu-In por electroless	31
2.4 Preparación de películas de $CuInSe_2$ utilizando CVTG	32
2.4.1 CIS a partir de películas precursoras de $CuIn$ (CI)	32
2.4.2 CIS a partir de películas precursoras de CIS	34

2.5 Caracterización de las películas de CI y CIS	34
2.5.1 Caracterización morfológica y estructural	34
2.5.2 Caracterización óptica y optoelectrónica	36

CAPITULO 3

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Introducción	37
3.2 Análisis de resultados y discusión de las películas precursoras	39
3.2.1 Películas de Cu-In obtenidas por electroless	39
3.2.2 Películas de Cu/In e In/Cu obtenidas por electrodeposición	41
3.3 Análisis de resultados y discusión de la Selenización con CVTG	44
3.3.1 Selenización de películas precursoras de Cu-In	46
3.3.2 Selenización de películas precursoras de Cu/In e In/Cu	47
3.3.3 Selenización de películas precursoras de CIS	57

CAPITULO 4

CONCLUSIONES, TRABAJOS A FUTURO Y APLICACIONES

4.1 Conclusiones	66
4.2 Trabajos a futuro y Aplicaciones	67

REFERENCIAS	68
--------------------	-----------

INTRODUCCION

En la actualidad resulta cada vez más difícil la generación de energía eléctrica empleando los procesos convencionales, debido a que en algunos de ellos se utilizan combustibles de origen fósil clasificados como recursos no renovables, los cuales se agotan día con día. A esto habrá que agregar que muchos de estos procesos son grandes focos de contaminación ambiental, lo cual perjudica notablemente el equilibrio ecológico a nivel mundial. Debido a esto, surge la necesidad de buscar otras formas alternativas que puedan contribuir a solucionar el problema de la generación de energía eléctrica de una manera más limpia. Como una solución alternativa a mediano y a largo plazo podemos mencionar a las Fuentes de Energía Renovable, entre las que destaca con mayor relevancia la Energía Solar. Entre las ventajas que presenta la energía solar podemos mencionar las siguientes: que es una fuente inagotable de energía y además es gratuita, la generación de potencia utilizando la energía solar se lleva a cabo sin producir desechos contaminantes que afecten al medio ambiente, es decir, es una energía limpia, la energía solar puede convertirse directamente en energía eléctrica mediante generadores fotovoltaicos (celdas solares) sin necesidad de utilizar generadores y turbinas como los utilizados en los procesos de producción convencional de energía eléctrica; como consecuencia su mantenimiento es simple y prácticamente nulo. Por lo tanto y en base a lo anterior, la energía solar nos brinda la posibilidad de resolver muchos de los problemas que se presentan con las fuentes de generación de energía del tipo convencional.

La conversión directa de la Energía Solar a Energía Eléctrica se logra mediante un proceso que se denomina conversión fotovoltaica, el cual permite transformar la energía que proviene del sol en energía eléctrica, empleando para ello dispositivos denominados celdas solares, que se fabrican a base de materiales semiconductores. Tradicionalmente se ha dado una mayor atención a celdas solares hechas a base de silicio monocristalino, policristalino y amorfo que en general es un material caro, además el desperdicio de material en el proceso de fabricación es alto y de hecho, el proceso para obtener el módulo fotovoltaico es muy elaborado. Esto trae como consecuencia que el precio de las celdas solares sea muy alto. Es debido a esto, que se ha estado buscando la mejor forma de solucionar este problema, surgiendo así la idea de construir celdas solares con películas delgadas semiconductoras. El empleo de las películas delgadas en la construcción de celdas solares ha mostrado grandes ventajas, principalmente debido a que con un espesor más pequeño se absorbe la radiación solar de manera más efectiva. Además, es posible utilizar un mayor número de materiales y compuestos para su elaboración, así como diversas técnicas de preparación de tales películas.

Con los materiales semiconductores policristalinos utilizados en la construcción de celdas solares se presenta un serio problema de baja eficiencia. Entonces, para realizar una compensación de dichas deficiencias de conversión, es necesario aumentar el área de captación de la energía solar. Para lo cual, será necesario contar con métodos de

preparación de películas delgadas policristalinas adecuados, es decir, que nos ayuden a solventar este obstáculo. Las técnicas que ofrecen esta posibilidad son las del tipo químico, permitiendo su fácil escalamiento a nivel industrial.

Se ha trabajado en una gran cantidad de materiales policristalinos para la elaboración de películas delgadas para su aplicación en la construcción de celdas solares, pero muchos de ellos son inestables ó bien reportan eficiencias de conversión muy bajas. En cambio el CuInSe_2 (CIS) se ha convertido en el material policristalino más prometedor para desarrollar estructuras de celdas solares económicas. Actualmente, en muchos centros de investigación de celdas solares de todo el mundo se están estudiando películas delgadas de este material, debido a las enormes ventajas de poder crecerlo con los dos tipos de conductividad, tipo n ó tipo p variando las condiciones de depósito ó los tratamientos post-depósito. Las celdas solares basadas en CIS han mostrado eficiencias de conversión del orden de hasta del 15 % [1,2] y no se han observado evidencias de degradación con el paso del tiempo o al permanecer expuestas a la luz solar en forma continua. Tales valores de eficiencia de conversión en general, son muy cercanos a aquellos reportados por las celdas solares de silicio. Esto hace que los costos de producción de las celdas hechas a base de películas delgadas sean atractivos, ya que puede hacerse competitiva para aplicaciones a gran escala.

El objetivo de este trabajo de tesis es preparar y caracterizar películas delgadas de CuInSe_2 , para su posible aplicación en la preparación de estructuras de celdas solares, empleando como técnicas de preparación el electrodeposición y el electroless combinadas con un nuevo método de depósito de películas delgadas denominado **transporte de vapor químico mediante un gas (CVTG, siglas en inglés)**, desarrollado en el Laboratorio de Energía Solar (LES) [3]. Lo que se está proponiendo en este trabajo, es obtener las películas de CuInSe_2 a partir de películas precursoras de Cu-In depositadas por electroless y electrodeposición. Posteriormente, estas películas precursoras serán sometidas al proceso de selenización mediante el sistema CVTG. Recientemente, la técnica de selenización de aleaciones de Cu-In ó apilamiento de capas metálicas está recibiendo la atención de muchos investigadores [4,5] debido a la perspectiva de desarrollar a bajo costo estructuras de celdas solares basadas en películas delgadas de CuInSe_2 . Sin embargo, la técnica de selenización convencional utiliza H_2Se que es un gas tóxico y muy peligroso lo cual lo convierte en un método inapropiado. En este trabajo se trata de reemplazar la técnica de selenización convencional por una técnica mucho más segura llamada CVTG, donde la selenización se lleva a cabo utilizando Se en polvo. Cabe señalar que los resultados preliminares de la preparación de películas delgadas de CuInSe_2 utilizando estas metodologías ya han sido reportados [6-9].

Los resultados obtenidos con este trabajo son muy prometedores, lo cual nos indica que existe la posibilidad de poder construir celdas solares basadas en CIS utilizando esta metodología.

A continuación se dará una breve descripción de los capítulos que conforman este trabajo de tesis.

En el **capítulo 1** se dará una descripción general de los conceptos básicos de los semiconductores, mencionando lo que es un semiconductor intrínseco y lo que es un semiconductor extrínseco. Se describirá el proceso de conversión de Energía Solar a energía eléctrica mediante el mecanismo llamado efecto fotovoltaico, el cuál se lleva a cabo mediante dispositivos denominados celdas solares, además se analizarán los parámetros fotovoltaicos de la celda. Por otro lado, las celdas fotovoltaicas no son las únicas celdas capaces de transformar la energía solar en energía eléctrica, sino que también las celdas electroquímicas pueden hacer esto, por lo tanto, describiremos brevemente cómo son éstas y como trabajan.

Además, como se mencionó anteriormente, las celdas solares pueden construirse con películas delgadas de materiales semiconductores, por lo que es necesario tener un amplio conocimiento acerca de sus propiedades, ya que este trabajo consiste en preparar y caracterizar películas delgadas para su posible aplicación en la construcción de celdas solares.

En el **capítulo 2** se describirán primeramente, en forma muy general, las características principales de las técnicas que se utilizaron en este trabajo para realizar el depósito de las películas que son: el depósito electroquímico y el depósito por electroless combinadas con el sistema CVTG. Además, ya conociendo la metodología utilizada, se describirán las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron, en forma muy particular, los depósitos de CuInSe_2 . Posteriormente, después de obtener las películas es necesario realizarles una serie de estudios para conocer sus propiedades estructurales, morfológicas y de composición química, por lo que se describirán algunas de las técnicas que se utilizaron para la caracterización de tales películas.

Como mencionamos anteriormente, la formación de las películas de CuInSe_2 se obtuvo a partir de películas precursoras de Cu-In obtenidas por electroless y electrodeposición, las cuales, fueron sometidas al proceso de selenización mediante el sistema CVTG. En el **capítulo 3** se mostrarán los resultados de la caracterización estructural de las películas precursoras de Cu-In y de las películas de CuInSe_2 , respectivamente, obtenidos al realizarles análisis de difracción de rayos X y de composición química, además se mostrará la morfología superficial de las películas, obtenida con el microscopio de barrido electrónico.

De los resultados del análisis de difracción de rayos X se encontró que al realizar el proceso de selenización de las películas precursoras de Cu-In depositadas por electroless se formó la fase cúbica del CuInSe_2 , y con la selenización a altas temperaturas de las películas precursoras de Cu-In obtenidas por electrodeposición se formó la fase calcopirita de CuInSe_2 o la fase enriquecida en In ($\text{CuIn}_{2.0}\text{Se}_{3.5}$). Los resultados obtenidos de las películas de CuInSe_2 formadas a partir de precursoras de CuInSe_2 co-electrodepositadas y selenizadas posteriormente también serán mostrados en detalle en este capítulo.

En el **capítulo 4** se presentarán las conclusiones de este trabajo, y se expondrán los trabajos que podrán realizarse en el futuro siguiendo la metodología aquí utilizada, además se dará una lista de las posibles aplicaciones que traen consigo los resultados de este trabajo.

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1 Introducción

El efecto fotovoltaico se define como la generación de una fuerza electromotriz como resultado de una absorción de radiación ionizante en un material [10]. A la unidad mínima que utiliza el efecto fotovoltaico para producir energía eléctrica cuando se usa a la luz solar (fotones) como radiación ionizante se le llama celda solar. Dicho efecto puede ocurrir en gases, líquidos y sólidos, pero es en sólidos, especialmente en semiconductores, que se observan eficiencias aceptables de conversión de energía solar a energía eléctrica.

Los fotones son absorbidos por un material semiconductor y en el proceso se genera un exceso de portadores de carga eléctrica llamados electrones y huecos; o bien, portadores de carga fotogenerados. Ellos viajan bajo un gradiente de concentración hacia una homounión (unión p-n), heterounión u otro tipo de unión entre materiales, la cual, es la responsable de que aparezca un campo eléctrico interno grande. Los electrones y los huecos fotogenerados son separados por el campo y proporcionan una corriente y un voltaje eléctrico en el circuito externo.

Para que ocurra el efecto fotovoltaico deben llevarse a cabo tres procesos esenciales en la celda solar [10,11]. Primero, debe haber un exceso en la generación de pares de portadores de carga negativos y positivos (electrones y huecos) de su concentración de equilibrio térmico, inducido por la absorción de un fotón. Segundo, dichos portadores de carga de signo opuesto deben ser separados por un campo eléctrico interno provisto por la unión entre dos materiales semiconductores. Tercero, el tiempo de vida medio de los portadores de carga generados debe ser grande para que pueda ser recolectado y participe en el voltaje de salida. Dependiendo del tipo de unión entre semiconductores, las celdas solares pueden agruparse en cuatro categorías: homouniones, heterouniones, unión metal-semiconductor y estructuras MIS (metal, aislante y semiconductor) y SIS (semiconductor, aislante y semiconductor). Pero antes de continuar describiendo estos procesos, es necesario entender aunque sea de manera muy elemental, lo que es un semiconductor.

1.2 Semiconductores

Un semiconductor se puede definir como un sólido cuya conductividad eléctrica se encuentra entre la de los metales y los aislantes, y su resistividad eléctrica se considera en el rango de 10^{-3} hasta $10^6 \Omega\text{cm}$ [12]; sin embargo la mejor manera de entender lo que es un semiconductor es introduciendo la teoría de bandas [13].

Como ya se sabe la materia está constituida por átomos distribuidos de diferente manera según el estado en que se encuentre. Cuando la distribución de los átomos en un sólido es periódica se considera que el sólido es un cristal y si ocurre el caso contrario se considera que el sólido

es amorfo. Esta característica tiene una influencia determinante en las propiedades ópticas y eléctricas de cada material. El semiconductor cuenta con bandas de energía permitidas separadas por regiones de energía prohibida, llamadas comúnmente bandas de energía prohibida (E_g). En la figura 1.1 se muestra la estructura de bandas de energía para un metal, para un semiconductor y para un aislante. En el caso de los metales, la banda de valencia (E_v) se traslapa con la banda de conducción (E_c), evitando de esta manera la presencia de la banda de energía prohibida entre dichas bandas. En el caso de los aislantes la banda de energía prohibida que separa a la banda de valencia de la banda de conducción es tan grande que en condiciones normales es imposible que un electrón de valencia adquiera la suficiente energía para pasar a otro nivel permitido, por lo tanto no habrá conducción. Un buen aislante a temperatura ambiente puede tener un ancho de banda de energías prohibidas con un valor de $E_g = 10$ eV. La representación de un semiconductor es similar a la de un aislante solo que el ancho de la banda de energía prohibida tiene un valor más pequeño, es decir, del orden de 1eV.

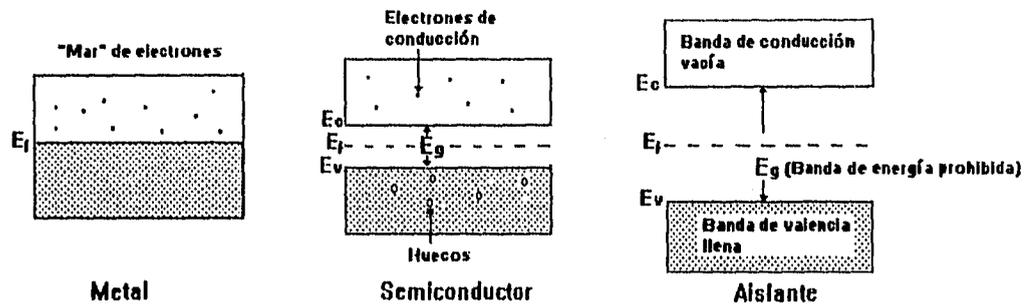


Figura 1.1 Diagrama de bandas de energía de un metal, de un semiconductor y de un aislante.

Como el semiconductor tiene un ancho de banda de energía prohibida muy pequeño se puede inducir fácilmente una excitación mediante procesos térmicos u ópticos, en donde un electrón de la banda de valencia (E_v) pasa a la banda de conducción (E_c), transformándose así en un electrón de conducción [14]. La excitación de un electrón deja un lugar vacante en la banda de valencia del cristal, el cual recibe el nombre de "hueco" que se considera como una partícula positivamente cargada de magnitud igual a la del electrón y cuya masa se considera igual a la de éste. Tanto el electrón libre como el hueco son migratorios; el electrón libre puede "vagar" dentro del cristal en una forma aleatoria, debido a la energía térmica que pueda adquirir de la propia red. Del mismo modo, el hueco puede desplazarse debido a que un electrón de un enlace covalente adyacente al hueco puede moverse con suma facilidad hacia el hueco, completando así la pareja de enlace en el sitio original del hueco; pero transfiriendo la ubicación del hueco al sitio de donde provino el electrón. Esta migración del hueco también puede producirse por una agitación térmica de la red. En base a lo anterior, se dice que la conducción en un semiconductor se debe tanto a los electrones de la banda de conducción como a los huecos de la banda de valencia.

Cuando la conducción de corriente en un semiconductor es debida a electrones excitados térmicamente desde E_v hasta E_c , se dice que el semiconductor es intrínseco [12,14] por lo tanto las concentraciones de electrones y huecos deben ser siempre las mismas, ya que la excitación térmica de un electrón origina inevitablemente sólo un hueco.

Si un cristal presenta imperfecciones, éstas presentarán disturbios en la periodicidad del sistema, afectando de esta manera las propiedades de conductividad eléctrica [12]. Las imperfecciones en un sólido cristalino pueden deberse a átomos externos, sitios vacantes de la red, dislocaciones en el cristal, fronteras de grano, etc.

Las propiedades eléctricas de los semiconductores, por lo general pueden cambiarse, agregando algunas impurezas. Controlando la cantidad de estas impurezas es posible crear un número predeterminado de niveles de energía permitidos dentro de E_g , formándose así semiconductores con mejores propiedades eléctricas (ya que las impurezas introducirán niveles de energía en diferentes posiciones) en los cuales, la conducción sólo sea debida predominantemente a electrones o a huecos. Cuando la conductividad en un semiconductor es debida a impurezas el material recibe el nombre de semiconductor extrínseco [12, 14]. Si al introducir las impurezas la conductividad en el semiconductor es debida a electrones, entonces al semiconductor se le llama tipo n, a la impureza introducida se le llama impureza donadora y entonces el número de electrones será mayor que el número de huecos. Si la conductividad en el material es debida a huecos, entonces al semiconductor se le llama tipo p, a la impureza introducida se le llama aceptora y el número de huecos será mayor que el número de electrones.

Lo anterior lo podemos analizar a partir de la manera en que se distribuyen los electrones en los niveles de energía permitidos, ya que esto puede ser descrito mediante la función de Fermi. Esta función da la probabilidad $f(E)$ de que un electrón ocupe un estado de energía E , la cual está dada por la siguiente expresión

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_f}{KT}\right]} \quad (1)$$

donde $f(E)$ es la función de distribución de Fermi-Dirac [12], E es la energía de estado permitido, E_f es el nivel de energía de Fermi, K es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. El nivel de la energía de Fermi es por definición la energía a la cual la probabilidad de que un estado sea llenado por un electrón es exactamente 0.5 [14]; o bien, es la energía más alta que puede tener un electrón a 0°K . En equilibrio termodinámico el nivel de Fermi es constante en todo el material y para el caso de condiciones en desequilibrio éste permanece continuo a través de contactos o uniones entre dos materiales. Para el caso de los semiconductores intrínsecos (fig. 1.2 (a)) se tiene que la energía del nivel de Fermi se encuentra exactamente a la mitad de E_g ($E_f = E_g/2$). Los semiconductores extrínsecos tienen el nivel de Fermi movido hacia el nivel donador, E_d , o hacia el nivel aceptor, E_a , dependiendo de la impureza agregada. La localización exacta de E_f en estos materiales depende del nivel de impurificación o concentración y de la temperatura absoluta.

A una temperatura fija y si el semiconductor es tipo n, el nivel de Fermi se encuentra por debajo de la banda de conducción (fig. 1.2 (b)) y para el caso de un semiconductor tipo p, éste se encuentra arriba de la banda de valencia (fig. 1.2 (c)).

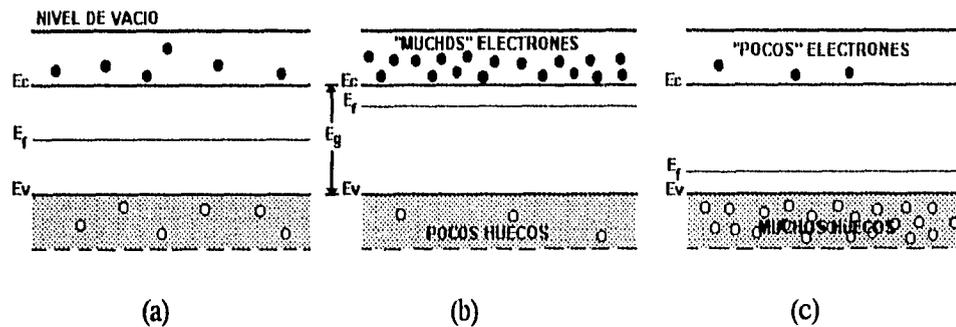


Figura 1.2 Diagrama de bandas para un semiconductor intrínseco (a), un semiconductor tipo n (b) y un semiconductor tipo p (c).

1.3 Absorción óptica

Cuando a un material se le hace incidir luz una parte de esta se refleja, otra se transmite y otra se absorbe. En el caso de un semiconductor y para fines fotovoltaicos es conveniente que la mayor parte de la luz incidente sea absorbida para que se lleve a cabo una mayor creación de pares electrón hueco. Para que un electrón absorba un fotón de luz es necesario que la energía de éste sea mayor ó igual que el ancho de la banda de energías prohibidas E_g del semiconductor. Si un electrón de la banda de valencia absorbe un fotón con energía $h\nu$ del orden de E_g , adquirirá energía para pasar dicha banda apareciendo en la de conducción y dejando un hueco en la banda de valencia, es decir, se crea un par electrón-hueco. Por el contrario si la energía del fotón es menor que el ancho de la banda de energías prohibidas éste no podrá interactuar con los electrones, por lo tanto, no será absorbido y atravesará el semiconductor sin participar en la generación de pares electrón-hueco, lo que significa que esta energía no será aprovechada en la conversión fotovoltaica. Si un fotón con energía mayor que E_g es absorbido por un electrón, entonces éste adquiere la energía suficiente para atravesar E_g colocándose arriba de E_c y por el principio de mínima energía éste caerá al fondo de dicha banda perdiendo cierta energía, la cual será disipada por el material en forma de calor.

El ancho de bandas de energías prohibidas se define como la mínima distancia vertical desde la cima de la banda de valencia al fondo de la banda de conducción. En la figura 1.3 se muestran las bandas de energía permitidas como una función de k para dos tipos de semiconductores, donde k es un factor geométrico relacionado el espaciamiento de la red del cristal, aunque se sabe que también está relacionado con el "momentum". Aquellos semiconductores en los que coincide el mínimo de la banda de conducción con el máximo de la banda de valencia en $k=0$ se les llama de absorción directa o de banda directa, y aquellos semiconductores en los que el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia no coincide se les llama de absorción indirecta ó de banda indirecta [12,14]. La absorción indirecta de un fotón sólo se lleva a cabo cuando se requiere de la interacción de un

fotón, un electrón y un fonón de la red para que se lleve a cabo el cambio en el "momentum". La absorción de fotones en un material está dada como una función de la distancia x de penetración mediante la relación:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (2)$$

donde $I(x)$ es la intensidad de los fotones a la profundidad x , I_0 es la intensidad de los fotones sobre la superficie del material y α es el coeficiente de absorción, el cual, depende de la longitud de onda λ o bien de la energía $h\nu$ de los fotones.

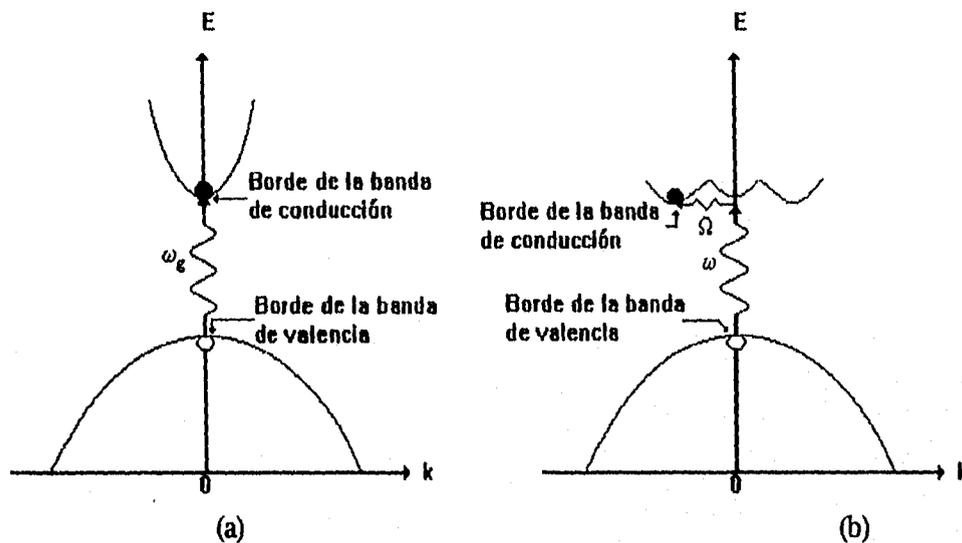


Figura 1.3 Diagrama de bandas de energía como una función del parámetro de red k . Semiconductor de banda directa (a) y (b) de banda indirecta.

Para aplicaciones fotovoltaicas es más conveniente utilizar semiconductores de banda directa ya que para la absorción de luz solar se requieren espesores de material muy pequeños [10]. Esto significa que tales materiales pueden usarse para formar celdas solares delgadas, ya que teóricamente, todos los fotones con energía mayor que E_g serán absorbidos en unas cuantas micras de material.

Cuando un fotón es absorbido en un semiconductor, éste crea un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia. Estas dos cargas deberán ser separadas físicamente y viajar hacia lados opuestos en el dispositivo para crear una diferencia de potencial y así producir una potencia útil a la salida. Si los portadores de carga no son separados se inducirá el fenómeno de la recombinación y la energía extra dada al electrón por el fotón se perderá y no aparecerá una potencia útil a la salida del dispositivo. Para que se pueda llevar a cabo la separación de cargas, es necesario que exista un campo eléctrico interno en todo dispositivo fotovoltaico. Este campo eléctrico puede producirse mediante la unión p-n entre dos semiconductores [10,12,14] o mediante la unión de un metal con un semiconductor.

Existen dos tipos de unión p-n: **homounión**, que esencialmente es un semiconductor con dos regiones de diferente tipo de conductividad tipo n y tipo p. La unión está formada en la región donde cambia la conductividad de un tipo al otro; **heterounión**, que es la unión de dos diferentes materiales semiconductores uno con conductividad tipo p y otro con conductividad tipo n. Además de este tipo de uniones, existen las uniones metal-semiconductor ó barrera Schottky, en donde el metal puede ser reemplazado por óxidos semiconductores transparentes altamente conductivos, uniones MIS (metal-aislante-semiconductor) que no son otra cosa que las mismas uniones con una capa de un óxido u otra capa de aislante entre el metal y el semiconductor.

1.4 Efecto fotovoltaico

Si a una unión p-n se le ilumina con un haz de luz ionizante, entonces en ambos lados ocurrirá el proceso de absorción, el cual, dará como resultado la generación de pares electrón-hueco [10,11]. En el semiconductor tipo p, los electrones fotogenerados son minoritarios y pueden fácilmente pasar al lado n. En el semiconductor tipo n los huecos son minoritarios y pueden pasar al lado p. Los portadores fotogenerados se moverán hacia los extremos de la unión bajo un gradiente de concentración.

Si en estas condiciones se conecta un voltímetro en los extremos de la unión se medirá un cierto voltaje. A la aparición de este voltaje debido a la absorción de luz en la unión rectificadora se le llama efecto fotovoltaico. Además, si a los extremos de la estructura se conecta una resistencia de carga, se tendrá la generación de una potencia eléctrica dando como resultado una transformación de energía luminosa a energía eléctrica. A la estructura básica o unidad elemental en la cual se presenta este fenómeno se le llama *celda solar* [10].

1.5 Celdas solares

Como ya se ha dicho, la energía solar puede convertirse directamente en energía eléctrica utilizando las celdas solares fotovoltaicas, sin embargo, como todo dispositivo que genera potencia, la producción de energía eléctrica a partir de la luz solar presenta algunas desventajas [10], tales como:

- a) la generación de ella sólo se lleva a cabo donde hay luz solar siendo esto fundamental para las celdas solares; además es una de las razones por la cuál los dispositivos son llamados celdas, es decir, que no tienen la capacidad de almacenar energía.
- b) Para generación de grandes cantidades de potencia se requieren áreas de captación muy grandes, lo que implica que la captación tendrá que hacerse en zonas remotas o aisladas como por ejemplo: desiertos, islas, etc..
- c) El costo de generación de potencia es alto. Actualmente esta es la desventaja más grande. Estos costos son debidos principalmente tanto a los factores de producción como a factores económicos: los materiales utilizados para formar una celda son caros, el desperdicio de material en el proceso de fabricación es alto y de hecho, el proceso para obtener el producto final que es el módulo fotovoltaico es demasiado elaborado. Esto trae

como consecuencia que la demanda para las celdas solares sea baja debido a su precio alto.

En la fabricación de una celda solar deben tomarse en cuenta algunos parámetros, los cuales, nos permitan determinar si la celda tiene o no las características adecuadas para ser utilizada como tal [11]. Entre las propiedades más importantes se encuentran las eléctricas y una forma de analizar estas propiedades es la caracterización I-V.

Las características I vs V de una celda solar en la obscuridad y bajo iluminación se muestran en la figura 1.4. La ecuación que rige el comportamiento en la obscuridad está dada por la de un diodo rectificador de corriente (ec. 3), mientras que bajo iluminación se debe introducir la corriente fotogenerada I_L , la cual fluye en dirección contraria a la corriente del diodo.

$$I = I_0 \{ \exp (eV_0 / AKT) - 1 \} \quad (3)$$

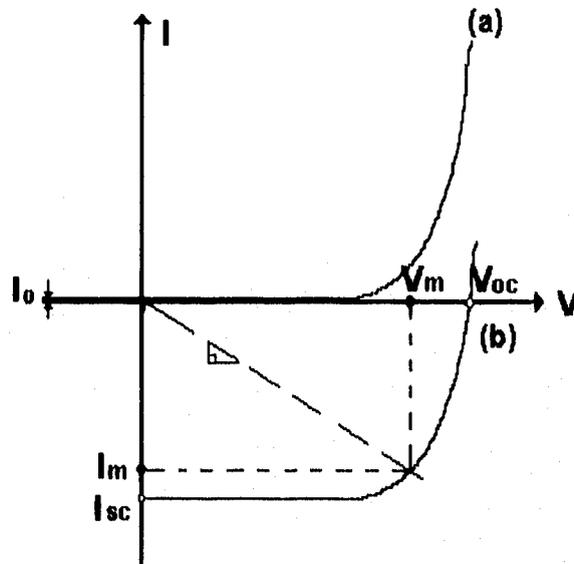


Figura 1.4 Características I vs V de una celda solar; (a) en la obscuridad y en (b) bajo iluminación.

En la figura 1.4 podemos identificar tres puntos de la curva I vs V que definen a los **parámetros fotovoltaicos** [10,11] de una celda solar. Estos son los puntos por donde la curva corta a los ejes I y V, y el punto que define al rectángulo de mayor área. El punto por donde la curva corta al eje I define la **corriente en corto circuito** (I_{sc}), que es la corriente que fluye a través de la unión bajo iluminación a un voltaje aplicado igual a cero.

El **factor de curva** o **factor de llenado FF**, está definido como $FF = V_m I_m / V_{oc} I_{sc}$, representa la respuesta de la celda a la luz solar mediante la cuadratura de la curva y

su valor ideal es la unidad. Si una celda tiene un $FF < 0.4$, la respuesta de la celda es pobre y el comportamiento de I respecto de V es lineal. Los valores óptimos para este valor están comprendidos en el intervalo de 0.75 a 0.9. El punto por donde la curva corta al eje V define el voltaje a circuito abierto (V_{oc}) que es el máximo voltaje proporcionado por la celda y el punto de la curva de coordenadas V_m, I_m para el cual se tiene la máxima potencia P_m ($P_m = V_m I_m$).

La eficiencia de conversión (η) de una celda solar, se define como la razón de potencia máxima $P_m = V_m I_m$ que entrega la celda y la potencia incidente P_{in} de la luz solar; es decir,

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{in}} \quad (4).$$

Como ya se mencionó anteriormente la utilización de celdas solares para la generación de energía eléctrica presenta grandes desventajas debido a su precio alto. Estas desventajas han implicado que la meta fundamental de los fabricantes de celdas solares y los países involucrados en este tipo de dispositivos, sea la de investigar nuevos materiales y tecnologías para aumentar la eficiencia de conversión y los costos de fabricación. Actualmente, el Silicio monocristalino es el material semiconductor más utilizado en la fabricación de celdas solares fotovoltaicas, debido a que su valor de eficiencia de conversión es muy alto (entre 14% y 15% aproximadamente) [10, 15], sin embargo, debido a los procesos de crecimiento y grado de pureza que requiere este material para su aplicación en la fabricación de celdas solares, resultan poco atractivos económicamente para su utilización en áreas grandes.

Es debido a esto, que se ha estado buscando la mejor forma de solucionar este problema surgiendo así la idea de construir celdas solares con películas delgadas de materiales semiconductores. El empleo de las películas delgadas en la construcción de celdas solares ha mostrado grandes ventajas, principalmente debido a que la cantidad de material utilizado es mínimo ya que con un espesor más pequeño se absorbe la radiación solar de manera más efectiva. Además de que existe la posibilidad de utilizar un mayor número de materiales y compuestos, así como diversas técnicas de preparación de tales películas.

1.6 Películas delgadas de materiales semiconductores policristalinos

Un semiconductor policristalino es similar al semiconductor cristalino, solo que como su nombre lo dice, está compuesto de pequeños cristallitos, denominados granos [16]. Estos granos están separados por discontinuidades conocidas como fronteras, las cuales frenan el paso de los electrones. El tamaño de los granos es muy variado y depende del proceso de depósito de la película e incluso llega a ser del orden de miles de Å. Cuando los granos son microscópicos no es posible diferenciar al policristal de un material amorfo a simple vista, sin embargo, su diferencia fundamental radica en que el amorfo no puede ser considerado con un orden molecular periódico. Sólo un análisis de difracción de rayos X puede hacer la distinción con seguridad.

GENERALIDADES

En un análisis de películas delgadas (espesores de 1μ), deben considerarse todos los fenómenos involucrados en su crecimiento, además de sus propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas, antes de realizar cualquier tipo de análisis, ya que estos fenómenos son fundamentales y en gran medida serán los que determinen la buena ó mala calidad de la película.

La primera etapa de formación de una película delgada comienza en el proceso de nucleación, que es cuando los átomos de vapor arriban a la superficie y son físicamente adsorbidos (llamados adátomos) [17]. El adátomo tiene un tiempo de residencia finito sobre la superficie durante el cual puede interactuar con otros adátomos formando de esta manera un conglomerado estable para ser adsorbidos químicamente (incorporados a la superficie) liberando calor de condensación. Si no son adsorbidos, los adátomos se reevaporan. Por lo tanto, la condensación es el resultado neto de equilibrio entre los procesos de adsorción y reevaporación. A la probabilidad de que un átomo sea incorporado al sustrato (superficie) se le conoce como coeficiente de condensación. La teoría de condensación de Langmuir-Frenkel trata en gran detalle este fenómeno [17], sin embargo esta teoría no es la única que aborda el fenómeno de la nucleación, de hecho, la teoría de capilaridad y la teoría atomística etc. [17] abordan también este fenómeno.

Una vez que ha comenzado el proceso de nucleación, continúa el crecimiento en forma de pequeñas islas, las cuales van aumentando de tamaño gradualmente debido a que se está llevando a cabo el depósito. La densidad de las islas disminuye a una razón determinada por las condiciones de depósito. Esta etapa denominada coalescencia, involucra una considerable transferencia de masa por difusión entre las islas. Cuando la distribución de las islas alcanza un estado crítico, ocurre una coalescencia a gran escala de islas dando como resultado una formación que cubre la superficie, la etapa final de crecimiento requiere una enorme cantidad de depósito. El fenómeno de coalescencia tiene un profundo efecto sobre la estructura y propiedades de la película resultante, debido que la recristalización, tamaño de grano, cambios en la orientación, incorporación y remoción de defectos ocurren como una consecuencia de la coalescencia.

Por otro lado, la influencia del sustrato es determinante, ya que de este depende la orientación del crecimiento de los depósitos, la temperatura del sustrato también puede ser un factor muy importante en el crecimiento de la película, además entre otros factores están la razón de depósito y la contaminación del medio ambiente, ya que durante el depósito el sustrato puede absorber algún tipo de gas presente en la atmósfera y de esta manera afectar de alguna forma al material depositado. Cabe señalar que la influencia de alguno de estos fenómenos es diferente de acuerdo al método que se utilice para realizar el depósito de tales películas.

El orden estructural de una película está determinado en gran medida por la movilidad superficial de los adátomos, los cuales dictaminarán si la estructura será cristalina, policristalina ó amorfa. El tipo de estructura, entre otras muchas propiedades estructurales se conoce cuando se practica un análisis de difracción de rayos X, en el capítulo 2 se hablará de esto.

Los fenómenos de transporte superficial tienen una gran influencia sobre las propiedades electrónicas de los materiales de volumen másico. Estos fenómenos juegan un papel

importante en las propiedades de transporte de películas semiconductoras. Los portadores de carga están sujetos a una dispersión considerable por la frontera superficial además de la dispersión de volumen másico normal. Esta dispersión adicional reduce la movilidad efectiva de los portadores en relación al valor del volumen másico.

Propiedades mecánicas de las películas delgadas

Debido al comportamiento de deformación de una película delgada y su relación con las interacciones de dislocación con las superficies libres, defectos estructurales y la microestructura de una película, el estudio de las propiedades mecánicas es muy importante.

Cualquiera que sea la aplicación de las películas delgadas, las cualidades esenciales que deben mostrar son su estabilidad mecánica y fuerte adhesión al sustrato. Si una película se adhiere fuertemente al sustrato, el compuesto sustrato-película se doblará debido a los esfuerzos en la película. Lo que se traduce en un fenómeno de tensión ó compresión de la película originado por el sustrato. En analogía con la resistividad eléctrica de las películas, la fuerza de una película (Γ_F) puede describirse como la suma de las contribuciones del comportamiento de volumen, imperfecciones y efectos superficiales, es decir,

$$\Gamma_F = \Gamma_B + \Gamma_I + \Gamma_S \quad (5)$$

donde Γ_B representa el valor de la fuerza de tensión para un material recocido, Γ_I es la contribución debida a impurezas e imperfecciones y Γ_S es la contribución debida a los efectos de superficie y tamaños de grano.

En la formación de las películas puede haber dislocaciones (formadas debido a defectos superficiales, oxidación de superficies, etc.) y fracturas (debido a los esfuerzos de tensión presentes en las películas). La adhesión de la película al sustrato está relacionada con la naturaleza y resistencia de las fuerzas de enlace en las interfaces de los materiales. Para medir la adhesión de las películas al sustrato se utilizan el método de la cinta adhesiva y la prueba de abrasivos.

Propiedades eléctricas

El mayor efecto se observa en las propiedades de transporte eléctrico, ya que como se mencionó antes, una película delgada policristalina está formada por granos y fronteras de grano. Debido a esto, es necesario abordar el transporte en una película delgada considerando la dispersión de los electrones en éstas dos imperfecciones. La aproximación del tiempo de relajación es inadecuada para tratar los mecanismos de dispersión, ya que solo trata la dispersión de portadores en la superficie pero no en las fronteras de grano [16]. Por otro lado, las fronteras de grano no solamente frenan el movimiento de los portadores de carga sino que también son capaces de atraparlos, lo que se traduce como un cambio en la movilidad y concentración de portadores.

Para saber como se modifica la movilidad al considerar el efecto superficial, se introduce la aproximación del tiempo de relajación y el efecto de las fronteras de grano se trata por separado.

En la aproximación del tiempo de relajación se consideran los tiempos de colisión promedio τ_s para la dispersión superficial y τ_B para la dispersión de volumen másico. Por lo tanto, el tiempo de relajación promedio para películas delgadas está dado por $1/\tau_F = 1/\tau_s + 1/\tau_B$. Puede hacerse una estimación de τ_s , dividiendo la distancia media que recorre un portador desde la superficie (t) entre la velocidad media en la dirección z (V_z), esto es, $\tau_s \approx t/V_z = (t/l) \tau_B = \gamma \tau_B$, donde l es el camino libre medio definido por $l = \tau_B V_z$ y $\gamma \equiv t/l$. Con lo que se obtiene que la movilidad electrónica promedio para una película delgada se define como:

$$\mu_F = \frac{\mu_B}{1 + 1/\gamma} \quad (6)$$

donde μ_B es la movilidad de volumen másico y, t es el espesor de la película.

Por otro lado, el efecto de las fronteras de grano en el transporte eléctrico se aborda en dos enfoques fundamentales. El primero considera que la frontera de grano se comporta como una barrera de potencial que frena el movimiento de los portadores de carga y el segundo considera a las fronteras de grano como regiones con una densidad de estados de atrapamiento [16].

Hay varios modelos que utilizan el enfoque de la barrera de potencial [16,18], entre estos se encuentra el de Volger (1950), que supone que el policristal está constituido por series de cristales homogéneos separados por regiones, también homogéneas, de muy baja conductividad. El ancho de las fronteras es despreciable respecto al tamaño del grano por lo que se está simulando un semiconductor en el cual el transporte es óhmico. Otro modelo es el de Petritz (1956) que considera solo un grano y su respectiva frontera, sumando efectos para obtener las propiedades completas.

El modelo de Seto (1975) aborda el transporte eléctrico considerando las fronteras de grano como centros de atrapamiento, siendo estos centros los que provocan la existencia de una barrera de potencial cerca de la frontera. Debido a esto, el nuevo parámetro será la densidad de estados de atrapamiento en las fronteras de grano y la corrección sustancial es sobre la concentración de portadores libres en lugar de la movilidad.

Cabe mencionar que existen modelos recientes que tratan este efecto del transporte eléctrico en películas delgadas, sin embargo están basados en los desarrollados anteriormente, por ejemplo el modelo de Orton et al. (1982) [18], está basado en el modelo de Seto al igual que el modelo de García-Cuenca et al. [18], que sólo cambia la manera de abordar el problema.

El tamaño de grano y la resistividad pueden aumentarse realizando el depósito a temperaturas adecuadas, o con tratamientos térmicos subsecuentes al depósito. En las películas delgadas semiconductoras también puede ocurrir el fenómeno de la fotoconductividad, el cual se puede explicar como un aumento en una combinación de

parámetros como la concentración, movilidad y tiempo de vida de los portadores mayoritarios.

Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de una película como función de la longitud de onda pueden obtenerse de la siguiente relación:

$$\alpha(\lambda) + \rho(\lambda) + \tau(\lambda) = 1 \quad (7)$$

$$\varepsilon(\lambda) = \alpha(\lambda) \quad (8)$$

en donde $\alpha(\lambda)$ es la absorptividad, $\rho(\lambda)$ es la reflectividad, $\tau(\lambda)$ es la transmitancia y $\varepsilon(\lambda)$ es la emitancia. Ambas relaciones siguen las leyes de conservación de energía. La ecuación 8 es conocida como la ley de Kirchoff y se refiere a la condición de equilibrio termodinámico.

La reflectividad de una interface esta definida como la razón de la energía reflejada entre la energía incidente. Similarmente, la transmitividad (o transmitancia) T esta definida como la energía transmitida entre la energía incidente. La absorción de radiación se lleva a cabo en la mayoría de los medios. La intensidad de la radiación es atenuada en forma de una exponencial del tipo e^{-kx} , donde k es el coeficiente de absorción que está relacionado con la parte imaginaria del índice de refracción mediante $K = 4\pi k/\lambda$. La absorción es un fenómeno de interés fundamental por su relación con la dinámica de los electrones y los iones del medio bajo la influencia de la radiación electromagnética.

En general el comportamiento óptico de un material está determinado por las constantes ópticas que son: el coeficiente de absorción (k) y el índice de refracción (n).

Por otro lado, puede mencionarse que las celdas fotovoltaicas no son las únicas que pueden utilizarse para generar energía eléctrica a partir de energía solar, ya que existen otros tipos de celdas que trabajan bajo el mismo principio cambiando solamente la forma de absorción de la radiación solar y la forma de conversión de energía llamadas celdas fotoelectroquímicas [19]. Entre este tipo de celdas se encuentran las celdas fotoelectrolíticas (fotovoltaicas de unión-líquida y fotogalvánicas, ambas hacen la conversión en forma directa) [19]. Las celdas fotoelectrosintéticas, fotocatalíticas y fotobiológicas producen combustibles o sustancias químicas utilizando la luz solar. A continuación se describen algunas de estas celdas fotoelectroquímicas.

1.7 Celdas fotoelectroquímicas

Para generar energía eléctrica a partir de energía solar, se utilizan dos tipos de dispositivos: sistemas fotovoltaicos (celdas fotovoltaicas de unión-líquida diferentes de las celdas fotovoltaicas de estado sólido) y sistemas fotogalvánicos.

La **celda fotovoltaica de unión líquida**, es en configuración como la celda electroquímica excepto que se usan semiconductores como electrodos en lugar de metales (Figura 1.5). Los electrodos metálicos no son utilizados debido a que éstos disipan rápidamente la energía solar absorbida como calor, mientras que los semiconductores absorben la luz y la almacenan para después convertirla a otras formas de energía.

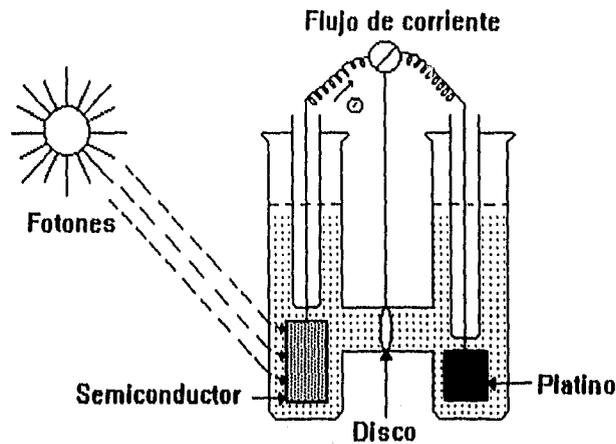


Figura 1.5 Configuración de una celda fotovoltaica de unión líquida.

Cuando la luz llega al electrodo semiconductor en la celda, ocurre el mismo proceso descrito anteriormente para las celdas solares de estado sólido, es decir, también ocurre la creación de pares electrón-hueco.

La **celda fotogalvánica** es similar a la celda fotovoltaica de unión-líquida, solo que aquí, el electrolito es el que absorbe la luz y no el electrodo semiconductor. Cuando el electrolito absorbe la luz se lleva a cabo una reacción química, dando como resultado la producción de energía química. Esta energía puede liberarse como energía eléctrica cuando la reacción química se invierte en la oscuridad a través de un circuito externo. Por lo tanto, hay dos compartimientos en estas celdas, uno es en el cual se lleva a cabo la reacción debido a la luz (compartimiento del ánodo) y el otro es en el que ocurre la inversión de la reacción en la oscuridad (compartimiento del cátodo) Figura 1.6.

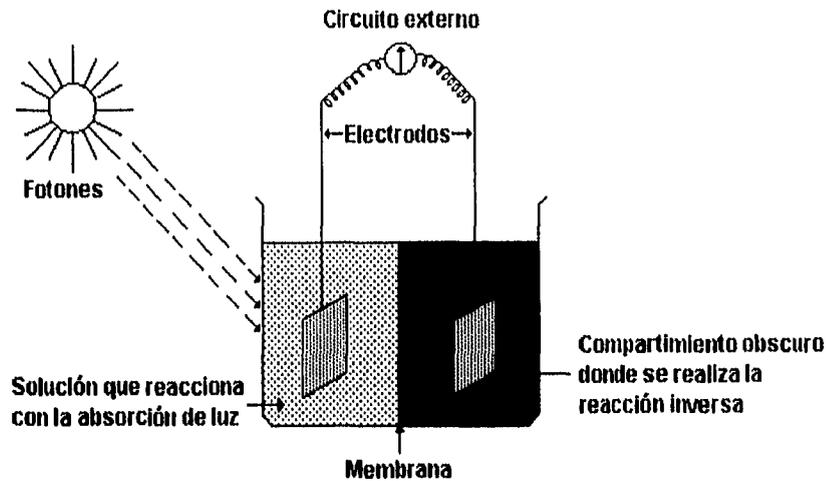


Figura 1.6 Configuración de una celda foto galvánica

Con las **celdas fotoelectrosintéticas** se produce primordialmente combustible, por ejemplo, hidrógeno que se obtiene de la descomposición de la molécula del agua (H_2O) mediante un proceso denominado electrólisis. La celda utiliza un electrodo semiconductor (óxido de titanio, óxido de zinc, etc.) y un contraelectrodo de platino y como medio el agua. El proceso que se establece con este tipo de celdas es el siguiente: Al absorber la luz, el electrodo semiconductor se convierte en más oxidizable o más reductible, dependiendo de si es tipo-n o tipo p; el agua se oxida en oxígeno; el electrón liberado de este electrodo se mueve a través del circuito externo y reduce los protones para dar hidrógeno. En este mismo grupo también se encuentran las **celdas fotocatalíticas** y las **celdas fotobiológicas**; las fotocatalíticas se utilizan para sintetizar una variedad de sustancias químicas y tales reacciones se llevan a cabo con la ayuda de la energía solar. Las fotobiológicas se utilizan como un sistema fotobiológico que es el que se lleva a cabo en el complejo proceso natural de fotosíntesis en plantas.

CAPITULO 2

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE $CuInSe_2$

2.1 Introducción

El depósito de las películas puede realizarse en sustratos metálicos y no metálicos mediante procesos físicos ó químicos. En los procesos químicos pueden utilizarse soluciones acuosas y no acuosas. Así mismo, los métodos de depósito químico se dividen en reacciones químicas y reacciones electroquímicas [20]. El depósito por reacciones químicas puede clasificarse como: (1) depósito por reacciones químicas homogéneas, que usualmente son reducciones de un ión metálico en una solución utilizando un agente reductor; (2) depósito autocatalítico (electroless) similar a (1) excepto que la reacción se lleva a cabo solamente sobre cierta superficie específica, llamada catalítica, mientras que en (1) la reducción ocurre en toda la solución y la naturaleza del sustrato es de poca o nula importancia; y (3) conversión de placas, en la cual un agente en la solución reacciona con el sustrato, un metal, para formar un compuesto del metal teniendo ciertas propiedades favorables. En los métodos de depósito por reacciones electroquímicas se encuentra principalmente el electrodepósito.

En este capítulo se dará primero una descripción muy general de los métodos de depósito utilizados en la realización de este trabajo, que son el electrodepósito, el depósito por electroless y el depósito por transporte de vapor químico mediante un gas (CVTG por sus siglas en inglés), una vez que ya se haya dado a conocer en que consisten estas técnicas, se procederá a explicar como fueron utilizadas, en una forma muy particular al realizar la preparación de nuestras películas de $CuInSe_2$. Por otro lado, una vez que se hayan obtenido las películas, es necesario realizar un análisis muy detallado de sus propiedades. Por tal motivo, se deberán realizar diferentes caracterizaciones que proporcionen información acerca de la morfología, estructura y propiedades optoelectrónicas de las películas delgadas obtenidas con los métodos mencionados anteriormente, ya que en base a este análisis se podrá determinar su posible utilización en la construcción de celdas solares fotovoltaicas.

2.2 Descripción general de las técnicas de depósito utilizadas

2.2.1 Electrodepósito

El electrodepósito es una técnica en la cual es posible depositar una sustancia sobre un electrodo empleando el proceso denominado electrólisis (producción de cambios químicos inducidos por el paso de corriente a través de un electrolito) [11,20]. Algunos términos de interés serán descritos a continuación: Un electrolito es un medio conductivo en el cual el flujo de corriente está acompañado por el movimiento de materia. El electrolito

también tiene el significado de una sustancia que disuelta en un solvente apropiado da un electrolito del primer significado. Un electrodo es un conductor a través del cual la corriente sale o entra a una celda electrolítica, en la cual hay un cambio de conducción por electrones a conducción por iones o viceversa. Cuando la corriente entra o sale de un electrodo, y cambia la manera de conducción del metal al electrolito o viceversa, hay un cambio químico en el electrodo. El electrodo donde ocurre la reducción es el cátodo; y aquel donde ocurre la reacción de oxidación es el ánodo. En una celda electrolítica, el cátodo es el electrodo negativo y el ánodo es el electrodo positivo.

Los iones que tienen una carga positiva, y que son atraídos al cátodo, son cationes; aquellos que tienen una carga negativa, son atraídos al ánodo, son aniones. A la solución adyacente al cátodo se le llama catolito y a la solución inmediatamente adyacente al ánodo se le llama anolito.

Para que los resultados del electrodeposición de películas delgadas sean satisfactorios es necesario considerar los siguientes parámetros: **1) pH**; que controla principalmente la conductividad del electrolito. La concentración de iones de hidrógeno puede ser vital para obtener resultados satisfactorios. Si el valor del pH es demasiado bajo se podrá formar una mayor cantidad de hidrógeno sobre la superficie, pero si es demasiado alto puede inducirse la formación de óxidos del mismo material formado en la película. **2) Potenciostáto**. El potenciostáto es un instrumento que puede controlar el voltaje que pasa a través del electrodo de trabajo y el contraelectrodo, y este ajusta el voltaje para mantener la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia de acuerdo con el programa suministrado por un generador de funciones. Este instrumento se utiliza únicamente cuando se está trabajando con un sistema de tres electrodos. **3) Densidad de corriente**. Definida como la corriente total dividida por el área del electrodo, es una de las variables principales que determina la naturaleza del depósito, particularmente la microestructura, eficiencia del depósito y razón de depósito. Hay un rango de densidades de corriente en el cual los depósitos son satisfactorios. Si este es demasiado alto, el límite de densidad de corriente puede excederse y si este es demasiado bajo, la razón de depósito es muy baja, y en algunos casos no hay depósito. El rango óptimo de densidades de corriente puede determinarse experimentalmente para cada proceso de depósito individual, de tal forma que se satisfagan necesidades muy particulares. **4) Temperatura**. La temperatura del baño controla la razón de difusión de los iones, las corrientes por convección en el baño, la naturaleza y estabilidad de cualquier complejo y la descomposición de los aditivos. **5) Agitación**. Las corrientes por convección en el baño se generan mediante agitación proporcionada externamente para reducir la posibilidad de una concentración elevada con sobrevoltaje. **6) Composición del baño**. La composición del baño juega un papel muy importante en el proceso de depósito. Usualmente uno de los principales constituyentes del baño de depósito es el electrolito, el cual esencialmente sirve para proveer algunos iones en alguna de sus formas simples o en alguna de sus formas complejas. Dependiendo de si el proceso es catódico o anódico, la naturaleza de los aniones o cationes puede influenciar fuertemente la estructura de la película depositada, particularmente si los iones son adsorbidos preferencialmente en la interface electrodo/electrolito. La composición inicial y los cambios en esta son muy importantes ya que puede cambiar en función del tiempo.

Algunas veces es necesario reemplazar continuamente los componentes agotados durante el depósito.

2.2.2 Electroless

El depósito por electroless depende de la acción de un agente químico presente en la solución para reducir los iones metálicos del metal; y el proceso se lleva a cabo sobre superficies "catalíticas" únicamente (aunque si el proceso no se controla cuidadosamente, esta reducción puede llevarse a cabo en toda la solución, posiblemente sobre partículas de polvo o de metales catalíticos, con resultados catastróficos; a esto se le conoce como descomposición catastrófica. Esta técnica ha sido empleada comunmente para el depósito de metales, sin embargo recientemente se han realizado varios trabajos en la preparación de compuestos.

El plateado autocatalítico está definido como "el depósito de una cubierta metálica utilizando un reductor químico controlado catalizado por el metal o la aleación que se está depositando".

Este proceso produce un crecimiento de una capa o cubierta continua de un metal o una aleación sobre substratos apropiados al realizar simplemente la inmersión de éstos en la solución. Un agente químico reductor presente en la solución proporciona los electrones para la reducción $M^{n+} + ne \rightarrow M^0$, pero la reducción ocurre solamente sobre la superficie "catalítica". Una vez que se ha iniciado el depósito, el mismo metal depositado debe ser autocatalítico si el plateado es continuo. No todos los substratos metálicos se platean espontáneamente en la solución por electroless, pero pueden iniciar el depósito. El plateo autocatalítico se lleva a cabo linealmente con el tiempo, en una manera similar al electroplateo con densidad de corriente constante, y no hay, al menos teóricamente un límite del espesor de depósito.

El depósito por electroless puede ser menos poroso que el electroplateado, por lo tanto su resistencia a la corrosión es mejor. El potencial sustituye los contactos eléctricos y no se requiere de otros aparatos para realizar el electroplateado. El plateo autocatalítico se ha utilizado para realizar depósitos de Ni, Co, Pd, Pt, Cu, Au, Ag, y algunas otras aleaciones que contengan estos metales.

2.2.3 Transporte de vapor químico mediante un gas (CVTG)

El transporte de vapor químico mediante un gas es un nuevo proceso para la elaboración de películas delgadas semiconductoras, el cual fue desarrollado en el L.E.S. [3]. Este proceso consiste en someter a un material a temperaturas cercanas a su punto de sublimación, transportándolo posteriormente a una zona con temperatura controlada en donde se lleve a cabo su condensación, utilizando para ello un gas y una determinada presión de trabajo. A continuación se describirán este nuevo proceso y el diseño del reactor utilizado para la crecimiento de la película.

Descripción del proceso

El transporte de vapor químico mediante un gas, es un nuevo proceso para la elaboración de películas delgadas que se realiza en presencia de un gas portador. Este proceso se lleva a cabo cuando se somete a un material (llamado material fuente), en forma de pasta, polvo o capa, a una temperatura mayor que su punto de sublimación, una vez que se transformó en vapor se le transporta con la ayuda de un gas a una zona de menor temperatura para que se lleve a cabo el proceso de condensación, dando como resultado la formación de la película semiconductor.

Para realizar este proceso es necesario seguir los siguientes pasos:

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

En esta última etapa el material en forma de vapor reacciona dando lugar a la formación de una película sólida en alguna superficie. Dependiendo de la naturaleza de los materiales pueden ocurrir varias reacciones químicas, como son por ejemplo, la reducción, oxidación, hidrólisis, reacciones sintéticas, transporte químico y reacciones combinadas. Al realizarse la condensación del material ocurren varios eventos entre los cuales se pueden mencionar la formación de puntos de nucleación, la difusión de material en la superficie, la adsorción de reactantes en la superficie, etc. Además, como el proceso involucra el transporte de un fluido gaseoso, es importante mencionar que hay varios parámetros que afectan la naturaleza del flujo de gas o vapor en el reactor, entre estos parámetros se pueden mencionar: la velocidad del fluido, temperatura y distribución de temperaturas en el reactor, la presión de trabajo y geometría del sistema entre otras.

Diseño del reactor

El diseño del sistema puede ser de manera similar que para un depósito por vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés). Para este caso se utilizó un reactor de paredes calientes en el cual se considera una geometría cilíndrica, y como la velocidad de flujo es baja puede suponerse que el flujo dentro del reactor es laminar. Para que pueda funcionar este sistema es necesario que se cuente con el siguiente equipo: Medidores de flujo para el gas de transporte, dispositivo de calentamiento externo o interno del reactor, medidores de temperatura interna para las zonas de interés en el reactor que permitan observar si existen gradientes de temperatura además de un mecanismo de evacuación de los gases residuales. Como en cualquier reactor de CVD, el reactor para este proceso será la parte básica de este sistema.

2.3 Preparación de películas precursoras

2.3.1 Preparación de películas de In/Cu y Cu/In por electrodeposición

Para la preparación de la película precursora de Cu-In utilizando la técnica del depósito electroquímico, se usaron pequeñas placas de Cu, substratos de vidrio con una película de SnO_2 y substratos con una película de Mo.

En las primeras pruebas se utilizaron substratos de acero inoxidable para realizar los depósitos de Cu, ya que debido a su color era difícil determinar a simple vista si en verdad se estaba llevando a cabo el depósito de Cu sobre substratos de Cu; en cambio, en el acero inoxidable era fácil detectar este hecho. El depósito se realizó por el modo galvanostático. Este método trabaja en un sistema de dos electrodos, utilizando como ánodo un electrodo de grafito y como cátodo el substrato en el cual va a realizarse el depósito.

El proceso de depósito se realizó de dos formas. En la primera se depositó sobre el substrato una capa de Cu y encima una capa de In cambiando el baño químico para formar la estructura Cu/In y en la segunda se depositó una capa de In y encima una capa de Cu para formar la estructura In/Cu.

El baño para depósito de Cu está constituido por 0.3 M de $\text{CuS}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3.2 M de NaOH y 2.3 M de Acido Cítrico. El baño se deja reposar por varias horas antes de ser utilizado, ya que si se utiliza inmediatamente sencillamente no lograremos obtener depósito alguno, en cualquier substrato que se utilice. El depósito de las películas de Cu debe realizarse a una temperatura de 60°C . Cabe mencionar que la temperatura del baño químico y la densidad de corriente juegan un papel muy importante al realizarse los depósitos, ya que principalmente de éstos dos parámetros depende el que se obtengan buenas películas de Cu. Una vez que se ha realizado el depósito de la película de Cu, inmediatamente ésta se enjuaga con agua desionizada y se seca con aire caliente.

El baño para el depósito de In está constituido por 0.025 M InCl_3 y 0.1 M Acido Cítrico. En el depósito de In la temperatura del baño es la temperatura ambiente. Los substratos utilizados en los depósitos son del mismo tipo que para el Cu. Para realizar los depósitos tanto del Cu como del In por el método de electrodeposición se ha escogido el modo galvanostático, el cual consiste en aplicar una densidad de corriente, que para el caso de los depósitos de Cu fué de 20mA y para los de In de 5mA. Estos valores de la densidad de corriente pueden controlarse con la ayuda de un multímetro, el cuál está conectado en serie con una fuente de poder HP mod. 6024A, que es la encargada de suministrar el voltaje externo requerido para realizar los depósitos. Pero, como en el modo galvanostático es más difícil controlar voltajes, se trabaja en términos de densidades de corriente.

Las condiciones de depósito de las películas, como son la densidad de corriente, la temperatura y tiempo de depósito se estuvieron variando, hasta obtener películas de buena calidad, es decir que tuvieran buena adherencia al substrato y que la película no sufriera oxidación al estar en contacto con el medio ambiente inmediatamente después de realizado el depósito. En la tabla 2.1 se muestran las condiciones para la preparación de las películas de Cu/In y In/Cu sobre substratos de Cu.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CuInSe₂

Tabla 2.1 Condiciones experimentales para la preparación de películas de Cu e In sobre substratos de Cu.

Configuración	Dens. de corriente (mA/cm ²)	Temp. de depósito (°C)	Tiempo de depósito (min)
Cu/In	20/5	60/T _{ambiente}	5/3.5
In/Cu	5/20	T _{ambiente} /60	3.5/5

2.3.2 Preparación de películas de CIS por Co-electrodeposición

Si se realiza un electrodeposición de películas de CIS en un baño químico, y éste contiene los tres componentes (Cu-In-Se), a este proceso se le conoce como co-electrodeposición. Las películas de CIS co-electrodepositadas fueron utilizadas como películas precursoras ya que después de realizado el depósito también se sometieron al proceso de selenización. Esta otra variante se hizo con el fin de conocer cual sería el efecto al ser sometidas a la selenización, ya que en principio estamos suponiendo que necesariamente debe haber un exceso de Se.

Las condiciones experimentales para su preparación así como la composición química de los baños utilizados se realizaron en los laboratorios Nacionales de Fuentes Renovables y son los siguientes: el baño químico utilizado para el electrodeposición del CIS consiste de 0.025M de CuCl₂, 0.025M de InCl₃ y 0.025M de H₂SeO₃. El pH del baño se ajustó a un valor de 1.5 aproximadamente agregando HCl diluido (al 10% por Volumen). La temperatura del baño durante el depósito se mantuvo a 24°C. El co-depósito de las películas de CIS se llevó a cabo utilizando un sistema de tres electrodos, es decir, el modo potencioestático, utilizándose como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado (SCE, por sus siglas en inglés) y como contraelectrodo se utilizó una placa de platino. El proceso de electrodeposición se controló utilizando un potencióstato de la marca Princeton Applied Research mod 273A con una computadora IBM PC AT como interface. Los substratos que se utilizaron para realizar los depósitos son substratos de vidrio con una capa de Mo de 1 µm de espesor. Antes de ser utilizados los substratos se desengrasaron con propanol y se secaron con nitrógeno en forma de gas. Después de realizado el depósito de las películas de CIS se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con nitrógeno en forma de gas. El espesor de las películas se controló por la transferencia de carga durante el electrodeposición además continuamente se estuvo verificando con un equipo Sloan Dektak. Las condiciones de depósito se pueden resumir como sigue; el potencial aplicado fue de -0.5V, el tiempo de depósito empleado fue de 20 min. y la temperatura de depósito fue de 22°C.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CuInSe₂

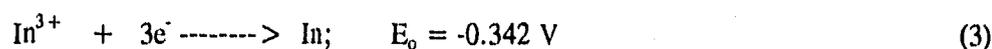
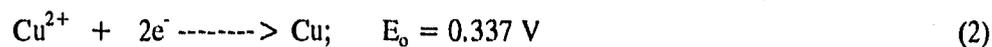
2.3.3 Preparación de películas de Cu-In por Electroless

El depósito por electroless, como se mencionó anteriormente, se lleva a cabo mediante la inmersión de un sustrato conectado con un componente reductor fácilmente oxidizable en un baño de depósito que contenga los iones y los agentes acomplejantes requeridos, para este caso se utilizaron sustratos de Cu y vidrio con una capa de SnO₂ y un sustrato de Al como componente reductor. Esta configuración forma una celda local corto circuitada la cual permite la siguiente reacción de disolución,



donde E_0 es el potencial estándar medido con respecto al electrodo normal de hidrógeno. La razón por la cual se conecta un metal noble o un sustrato de vidrio conductor con un metal fácilmente oxidizable es para crear una diferencia de potencial electroquímico entre los dos electrodos sin necesidad de aplicar un voltaje externo.

La solución empleada en este trabajo para el depósito de la aleación de Cu-In esta constituida por 0.025M de CuCl₂, 0.025 M de InCl₃, TEA (trietanolamina) (1% v/v) y NH₄OH (0.75% v/v). El pH de la solución se ajustó a un valor de 1.5 agregando HCl. La temperatura del baño químico durante el depósito debe mantenerse a 40°C, utilizando para ello un horno de la marca Thermodynamic Engineering mod. 6293221 el cual tiene integrado un mecanismo de ventilación que sirve para homogeneizar la temperatura interna del horno y al mismo tiempo para evitar la atmósfera viciada removiendola constantemente. Los iones de Cu e In de la solución se depositan en el metal noble o en el sustrato de vidrio conductor obedeciendo la siguiente reacción electroquímica,



Debido a la gran diferencia entre el potencial estándar de Cu²⁺ e In³⁺, el depósito de la aleación de Cu-In por electroless requiere acomplejantes para la reducción. En este caso se utilizó TEA como agente acomplejante, con lo cual se reducirá dicha diferencia.

Las películas de la aleación de Cu-In depositadas por el método de electroless generalmente mostraron buena adherencia al sustrato utilizado (placas de Cu y sustratos de vidrio conductor). En la figura 2.1 se muestra un esquema de la forma en que se lleva a cabo el depósito por electroless.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CuInSe_2

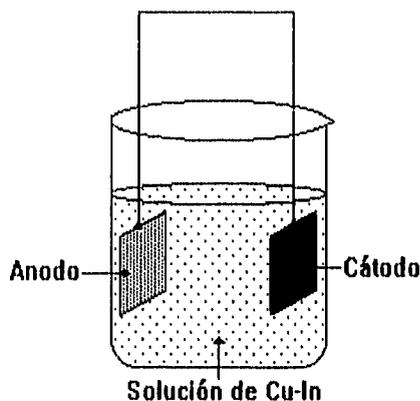


Figura 2.1 Diagrama esquemático de la forma de llevarse a cabo el depósito por electroless.

2.4 Preparación de películas de CuInSe_2 utilizando CVTG

2.4.1 CIS a partir de películas precursoras de CuIn (CI)

Esta nueva técnica de crecimiento de películas delgadas puede clasificarse en: condensación CVTG y Reacción CVTG, por la forma de llevarse a cabo el proceso de crecimiento en donde puede entenderse como: 1) **Condensación CVTG (CCVTG)**; ésta se relaciona con el transporte de vapor químico (CVT siglas en inglés), donde el vapor químico sublimado se transporta mediante un gas inerte permitiendo la condensación sobre un sustrato más frío [21]. Mediante este proceso se pueden depositar directamente películas delgadas de los materiales. 2) **Reacción CVTG (RCVTG)**; Es similar al depósito de vapor químico (CVD siglas en inglés) en el sentido de que se genera una reacción química entre la película precursora que se mantiene a una temperatura elevada y el vapor químico transportado con la ayuda de los portadores de un gas inerte de tal forma que permite la formación de la película semiconductora [22].

En este trabajo el proceso de selenización de la película precursora de la aleación de Cu-In y CIS se llevó a cabo mediante la técnica RCVTG. Esto es, el CIS se formó mediante la reacción química entre la aleación de Cu-In (sustrato) y el vapor de Se transportado por el gas inerte a altas temperaturas, para las películas co-electrodepositadas se procedió de igual manera. El sistema en el que se lleva a cabo este proceso consiste de un horno tubular que facilita el control de la temperatura a lo largo del tubo. Dentro del horno se localiza el reactor el cual consiste de un tubo de cuarzo de 60 cm de largo y 5 cm de diámetro interno. El tubo lleva en sus extremos dos uniones metálicas para vacío, por una de estas uniones se introduce el gas de transporte al reactor y por la otra se conecta un sistema de bombeo el cual bombea hacia el exterior los gases residuales utilizando una

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CuInSe₂

bomba de vacío. Hay un gradiente de temperaturas a lo largo del tubo registrándose la temperatura máxima al centro del tubo y temperaturas mínimas en los extremos. La temperatura en las uniones también está influenciada por los mecanismos de enfriamiento en los extremos del tubo. Al momento de empezar el proceso, el reactor es evacuado a una presión del orden de 1×10^{-3} mbar; si y solo si se ha alcanzado esta condición de vacío, se podrá comenzar a introducir el argón, esta medida se toma para evitar atmósferas indeseables que puedan influir negativamente en la formación de las películas de CIS. Se introduce el flujo de argón en el reactor y se mantiene constante. Hasta este momento se comienza a realizar el calentamiento del reactor, el cual tarda aproximadamente 30 minutos en llegar a la temperatura de control y alcanzar la estabilización; es entonces cuando comienza a llevarse a cabo la sublimación del material utilizado como fuente. Durante el transporte de vapor la presión del gas se mantiene constante a 3×10^{-1} mbar a una razón de flujo constante de 100 SCCM (standar cubic centimeters per minute).

A esta cámara se le determinó un perfil de temperaturas con el fin de conocer las zonas adecuadas en donde se puede realizar la sublimación de los materiales. Con estos datos se establecen las distancias y las temperaturas a lo largo del tubo. Con esta información podemos conocer con exactitud a que distancia tendrán que colocarse las muestras si se desean realizar los depósitos a una temperatura específica. En la figura 2.3 se muestran los perfiles de temperatura para las partes izquierda y derecha del sistema CVTG.

Como se mencionó anteriormente, para realizar el depósito por CVTG es indispensable contar con un material fuente, en este caso se utilizó Selenio en polvo. Después se determinó cual es la cantidad adecuada para el depósito y se coloca en un crisol; este crisol se posiciona en uno de los extremos del tubo, más específicamente, en el puerto de entrada del flujo de gas de argón. Los substratos con la película precursora de Cu-In, depositada previamente, también se introducen en el tubo de cuarzo. La distancia a la que han de colocarse se determina con la información proporcionada por el gráfico y demás datos del material que va a ser depositado. Antes de realizar el proceso se evacúa el sistema a la presión especificada anteriormente y se mantiene a una presión de trabajo constante de 3×10^{-1} mbar. Posteriormente, con el controlador de temperaturas se selecciona el valor de la temperatura de control, señalando que éste depende del valor del punto de sublimación del material con el que se esté trabajando.

De acuerdo a la experiencia, el substrato con la aleación de Cu-In se coloca en el centro del tubo ya que como se mencionó anteriormente aquí es donde se generan las altas temperaturas, ya que como se observó alrededor de 500 - 550°C ocurre la formación óptima de las películas de CIS, y la sublimación del selenio en polvo ocurre alrededor de los 200°C. Es indispensable que se alcance la temperatura de 500°C en la parte central, donde están colocadas las muestras, antes de que ocurra la sublimación del material, ya que si llegara a ocurrir esto el material en forma de vapor será transportado por el flujo de gas de argón y por lo tanto no habrá formación de películas de CIS, debido a que la reacción química entre el vapor transportado y la aleación de Cu-In se lleva a cabo arriba de los 500°C.

A continuación en la figura 2.2 se muestra un esquema del sistema CVTG que se utilizó para realizar la selenización.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CuInSe_2

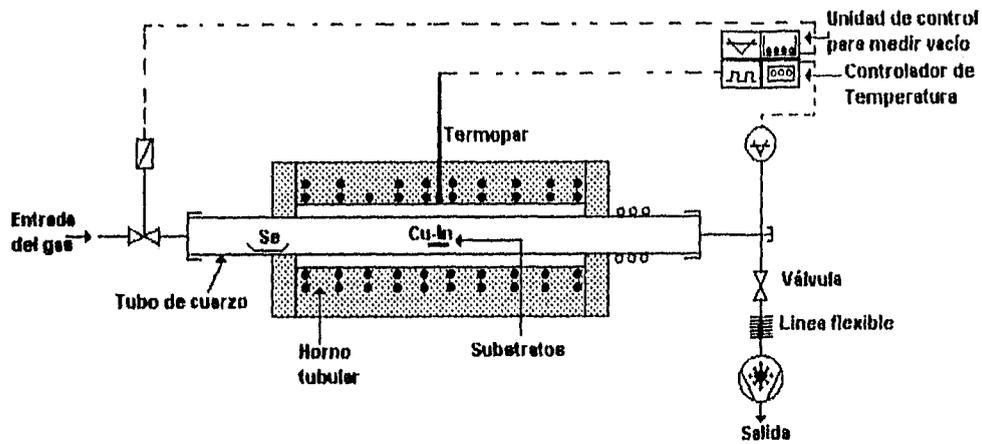


Figura 2.2 Diagrama esquemático bidimensional del sistema CVTG en donde se lleva a cabo el proceso de selenización de las películas precursoras, para formar el CIS.

2.4.2 CIS a partir de películas precursoras de CIS

La selenización de las películas precursoras de CIS se realizó utilizando los mismos criterios de selenización de las películas precursoras de Cu-In, es decir, una vez que se ha realizado el co-electrodeposición de las películas de CIS, éstas se someten al proceso de selenización bajo las mismas condiciones.

Una vez que se ha hecho la descripción de los métodos que se utilizaron para realizar los depósitos de las películas de CIS y las condiciones en que éstos se realizaron, es necesario conocer a que tipo de análisis fueron sometidas las películas obtenidas y con que objeto. Es decir, es necesario conocer la justificación teórica de las diferentes caracterizaciones que se les hicieron a las películas. Cabe mencionar que una vez que se haya conocido la teoría que está detrás de estas caracterizaciones se tendrán todas las herramientas necesarias para interpretar correctamente nuestros resultados.

2.5 Caracterización de las películas de CI y CIS

2.5.1 Caracterización morfológica y estructural

La primera caracterización y la más importante que debe practicarse a las películas que se han depositado, es la estructural, utilizándose para ello la difracción de rayos X y la fluorescencia de rayos. Para realizar la caracterización morfológica se utilizó el microscopio electrónico de barrido (SEM, siglas en inglés), y para la composición química se utilizó EPMA. Al someter a las películas a estos análisis se puede saber con exactitud si el material obtenido es el que en realidad se deseaba formar. Cuando ya se tiene la certeza de que el material obtenido es el deseado se procede a realizar los otros estudios mencionados anteriormente. A continuación se describirán brevemente algunas de las técnicas de caracterización aquí utilizadas.

Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se utiliza para investigar la estructura de la materia a nivel molecular. Probablemente, la aplicación más común es para determinar la posición de los átomos en los cristales. Si estos átomos están enlazados químicamente unos con otros, esta técnica nos dará las posiciones de los átomos en la molécula, es decir, la estructura molecular [23,24]. En química la determinación de la estructura molecular de esta manera, es un procedimiento de rutina. Sin embargo, la técnica de la difracción de rayos X es mucho más versátil que lo que se pudiera sugerir con esta aplicación. Pueden obtenerse un sin fin de datos de una amplia variedad de estados de la materia y el análisis de estos datos no se restringe únicamente a la determinación de la estructura molecular.

Las aplicaciones incluyen la investigación del arreglo de átomos y moléculas en varias fases y en estructuras sub-microscópicas las cuales son ensambles de moléculas. También como ejemplos podemos mencionar las investigaciones de estructuras de líquidos, las orientaciones preferenciales de moléculas de polímeros en fibras y películas delgadas de materiales. En biología se utiliza difracción de rayos X para determinar los arreglos de moléculas en diversos y complicados sistemas tales como virus y diminutas membranas.

La técnica también puede usarse como un método rápido y simple para identificar substancias desconocidas. Los patrones de difracción de rayos X de referencia se toman desde un rango de muestras y después estos son comparados con los patrones dados por la substancia no identificada. La substancia puede identificarse si su patrón de difracción coincide con uno de los patrones de referencia. Este procedimiento es un método analítico utilizado comunmente para la identificación de la composición química de los microcristales en polvo y los químicos y los geólogos lo utilizan precisamente con este propósito.

Para este caso, nos interesa ver la difracción de rayos X enfocada al área de materiales, ya que como se sabe de esta manera esta técnica se centrará en el análisis de materiales cristalinos que producen difracción. Un cristal está formado por una distribución regular de átomos, y en base a esta configuración cada uno de ellos podrá dispersar cualquier onda electromagnética incidente, creando una interferencia constructiva o destructiva dependiendo de la dirección en la que incida esta onda. Los átomos de un cristal forman familias de planos paralelos y la separación entre cada uno de ellos tiene un valor característico.

Mediante los espectros de difracción de rayos X es posible realizar dos tipos de análisis, *el análisis cualitativo*, que permite establecer qué elementos están presentes en la muestra, éste se lleva a cabo midiendo la longitud de onda (o energía) de cada rayo x característico emitido y *el análisis cuantitativo*, que permite establecer cuánta cantidad de elemento está presente en la muestra, éste se lleva a cabo midiendo cuantos rayos X de cualquier tipo se emiten por segundo. Además la intensidad de un haz difractado depende de la cantidad de material presente en la muestra.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CuInSe_2

Microscopio de barrido electrónico (SEM)

El microscopio de barrido electrónico (SEM) es similar al microscopio de transmisión electrónica (TEM) [24] ya que ambos utilizan un haz de electrones incidentes sobre la muestra. Esto significa que en ambos instrumentos, ciertas características como el dispositivo inyector de electrones, el sistema de vacío y los lentes condensadores son similares. Sin embargo, la forma en que las imágenes se producen y se amplifican son completamente diferentes, y mientras el TEM proporciona información acerca de la estructura interna de la película delgada, el SEM se utiliza para estudiar la estructura superficial de la muestra. Es mucho más fácil para el ojo interpretar este tipo de imagen que una imagen de transmisión electrónica.

2.5.2 Caracterización óptica y optoelectrónica

La importancia que presenta este tipo de caracterización es debido a que ésta nos permitirá determinar cuando una película presenta propiedades adecuadas para su empleo en la formación de celdas solares. Una de las características más importantes a considerar es la capacidad de absorción de luz solar, debido a que el rango de longitud de onda del espectro electromagnético, en el cual debe llevarse el proceso de absorción es en el rango del visible. Esta caracterización es muy importante ya que nos permite conocer el coeficiente de absorción óptica y al mismo tiempo el valor de la banda de energías prohibidas de nuestra muestra semiconductor. Es decir, esta caracterización nos dará una respuesta irrefutable de si la película obtenida es o no la que esperábamos, ya que cada material semiconductor tiene un valor de la banda de energías prohibidas muy característico. El estudio se realiza mediante un espectrofotómetro el cual hace un barrido sobre todo el espectro electromagnético desde el infrarrojo hasta el ultravioleta pasando por la zona del visible.

CAPITULO 3

ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Introducción

Es muy común que al utilizarse diferentes técnicas de crecimiento de películas delgadas, pueda darse el caso de la formación de segundas fases, por lo que es indispensable tener un amplio conocimiento de las condiciones de su formación para así mejorar la tecnología de producción del CIS. Para entender adecuadamente la formación de las segundas fases es necesario revisar el diagrama de fases entre el Cu, In y Se [25,26]. Como se ha mencionado anteriormente, de dicho diagrama es posible conocer las segundas fases presentes después de la elaboración de películas de CIS. Así por ejemplo, si se parte de la formación de compuestos binarios tales como el InSe y CuSe es posible obtener películas de CIS ricas en Cu o en In dependiendo de las condiciones experimentales de preparación. Una película solamente se convierte en una película con enriquecimiento de Cu cuando la superficie se presenta con exceso de Cu; por otro lado, sobre todas las composiciones que son estequiométricas o con un enriquecimiento de In, puede presentarse un exceso significativo de In (CuIn_3Se_5 o $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$). La composición de la superficie cambia continuamente durante la transición del CIS con exceso de Cu a CIS con escasez de Cu disminuyendo las regiones de Cu_2Se y empezando a aparecer CuIn_3Se_5 .

Las segundas fases pueden provocar un fuerte mecanismo de recombinación en los materiales que no son de muy buena calidad, especialmente en aquellos con un exceso de Cu, es decir, cuando en la frontera se presenta la fase Cu_2Se . Es claro que cuando se presenta la fase Cu_2Se en dispositivos basados en CIS éstos no funcionan.

El crecimiento de películas de CIS en este trabajo se hizo sobre sustratos de Cu, SnO_2 y Mo. Sin embargo, ya para aplicaciones en celdas solares comerciales debe realizarse sobre sustratos que no reaccionen químicamente con la película, como por ejemplo Mo, Ti, ITO etc., ya que de esta manera podrán ser utilizados como contactos metálicos en la formación de la celda. Cabe mencionar que los sustratos que aquí se utilizaron para realizar los depósitos de películas de CIS tampoco reaccionan químicamente con la película, sin embargo no son los adecuados para aplicaciones comerciales, únicamente lo que se está tratando de mostrar es si es posible obtener el CIS con estas técnicas de preparación y que características muestran.

Existen dos procesos principales para la formación de películas de CIS los cuales pueden dividirse en dos categorías: 1) aquellos procesos donde los metales se depositan separadamente del Se y 2) aquellos en donde el Se se incorpora con los metales durante el depósito. Para que se lleven a cabo ambos procesos es necesario activar térmicamente el Se. Como ejemplos del caso 2 tenemos la co-evaporación de los tres elementos en vacío [27], la evaporación térmica en vacío [28], el electrodeposito [29], la inmersión química [30], el CVD [31] etc. El mezclado térmico de capas elementales ó binarias [32], la

selenización de la aleación de Cu-In usando H_2Se [33] ó vapor de selenio [34, 35], entre otros, son algunos ejemplos del caso 1. Recientemente, la técnica de selenización de aleaciones de Cu-In ó apilamiento de capas metálicas está recibiendo la atención de muchos investigadores [4,5,35,36] debido a la perspectiva de desarrollar a bajo costo estructuras de celdas solares basadas en películas delgadas de CIS.

Como se mencionó en el capítulo anterior, la preparación de películas delgadas de CIS se realizó mediante las técnicas de depósito electroquímico y electroless combinadas con el método de CVTG, donde la formación de las películas de CIS se obtuvo a partir de películas precursoras de Cu-In, selenizadas posteriormente con el sistema CVTG. Para obtener las películas precursoras se utilizaron los métodos de depósito electroquímico y depósito por electroless. En electrodeposición, las películas precursoras de Cu-In se formaron depositando capa por capa de Cu/In e In/Cu, por este mismo método se obtuvieron las películas de CIS co-electrodepositadas. Mientras que en electroless estas películas de Cu-In se obtuvieron por co-depósito. Las películas precursoras de Cu-In y CIS se caracterizaron utilizando análisis de difracción de rayos X, además se tomaron micrográficas con el microscopio de barrido electrónico para analizar su morfología superficial y la composición química con un análisis de EMPA. Al igual que las películas precursoras de Cu-In y CIS, las películas de CIS después de la selenización también se caracterizaron realizándoles a éstas análisis similares.

Una forma de visualizar la formación del compuesto desde sus elementos constituyentes es considerando el diagrama de fases ternarias Cu-In-Se mostrado en la figura 3.1 [37]. En lugar de describir la formación del compuesto con la "reacción de sustancias químicas" se describirá en términos de la formación química, como se maneja en termodinámica [38, 39] y cinética. Por ejemplo, en el proceso de selenización de acuerdo a la figura 3.1 hay una clara separación de los pasos del depósito de metal y selenio. Ya que durante el depósito de los metales, el Cu y el In interactúan para formar una gran variedad de aleaciones enriquecidas con In y con Cu [40], sin embargo, no todas tendrán una estructura estequiométrica estable. Al introducir el selenio, una gran variedad de fases binarias preceden a la formación del selenio. La naturaleza exacta de las fases binarias dependen del tiempo, la temperatura y del Se elemental que se esté usando como fuente para realizar el proceso de selenización.

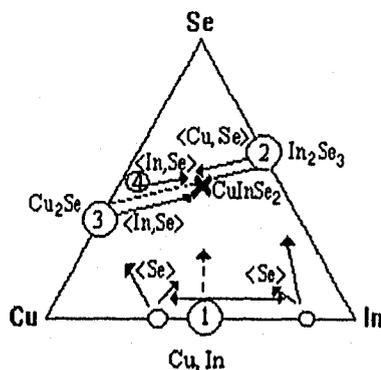


Figura 3.1 Diagrama de fases de los compuestos ternarios Cu-In-Se

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Al igual que para los compuestos binarios, en un diagrama de fases de compuestos ternarios puede llevarse a cabo la formación de un sin número de compuestos, sin embargo, no todos ellos muestran una estructura estequiométrica estable, es decir, que puede haber formaciones inestables.

Por otro lado, de acuerdo a nuestros resultados de difracción de rayos X, se encontró que las películas precursoras de Cu-In depositadas por electroless y electrodeposición presentan la fase $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ principalmente, además la fase elemental de In también está presente. Al realizar el proceso de selenización de las películas precursoras de Cu-In depositadas por electroless se formó la fase cúbica del CIS, y con la selenización a altas temperaturas de las películas precursoras de Cu/In e In/Cu obtenidas por electrodeposición se formó la fase calcopirita del CIS o la fase enriquecida en In ($\text{CuIn}_{2.0}\text{Se}_{3.5}$). A continuación, presentaremos en gran detalle éstos y otros resultados obtenidos de este trabajo.

3.2 Análisis de resultados y discusión de las películas precursoras

3.2.1 Películas de Cu-In obtenidas por electroless

Para identificar cuales son los elementos presentes en nuestra muestra utilizando difracción de rayos X se hace una comparación entre los patrones de difracción de referencia y los patrones de difracción obtenidos de nuestras muestras. Los patrones de difracción de referencia de todos los elementos, aleaciones y estructuras conocidas se encuentran en unos libros llamados "JCPDS", que utilizan los cristalógrafos para la identificación de materiales.

Generalmente las películas de Cu-In obtenidas por electroless muestran buena adherencia a los sustratos. Y como se mencionó anteriormente, la caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos X utilizándose una radiación del tipo $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de 1.54 \AA como fuente de rayos X.

En la figura 3.2 se muestra el patrón de difracción de rayos X para la aleación de Cu-In, el cual está dado en función de la intensidad y del ángulo de difracción, de aquí es posible observar que la fase $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ (JCPDS 41-0883) es la fase predominante, junto también con el In y el Cu (que en este caso se utilizó como sustrato) como lo demuestran los picos de difracción obtenidos.

Los picos de la fase de $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ obtenidos de la película de Cu-In tienen las siguientes orientaciones [511], [11-1], [622], [713], [332] y [400] donde los primeros picos son los de mayor intensidad y los últimos los de menor intensidad y de acuerdo a esta figura la existencia de estos picos nos asegura la formación de la fase antes mencionada.

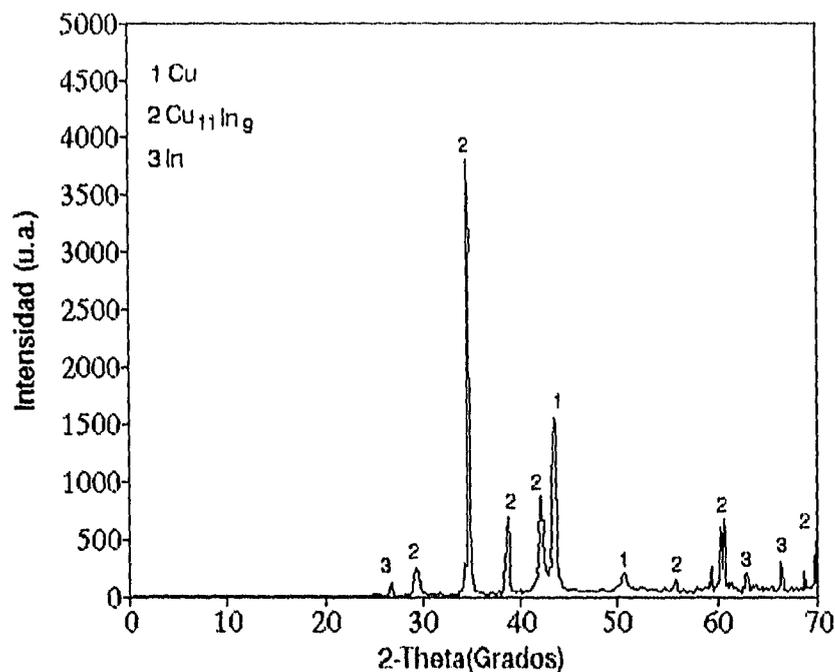


Figura 3.2 Patrón de difracción de rayos-X de la aleación de Cu-In depositada sobre Cu por el método de electroless.

La morfología superficial y la composición química de la aleación de Cu-In depositada por electroless se analizó utilizando el microscopio de barrido electrónico (SEM) y EMPA, respectivamente. En la figura 3.3 se muestra una imagen de SEM de la aleación de Cu-In depositada por electroless, con una amplificación de 2000 X. Esta micrografía muestra un depósito relativamente uniforme. La composición química de la aleación se determinó de los resultados del análisis de microprueba electrónica (EMPA) de la película. Los valores promedio de los porcentajes atómicos para una muestra representativa son,

$$\begin{aligned} \text{Cu} &= 30.79 \% \text{ atómico} \\ \text{In} &= 69.21 \% \text{ atómico} \end{aligned}$$

Estos resultados indican que la aleación de Cu-In contiene una concentración de In mucho más grande que la de Cu.

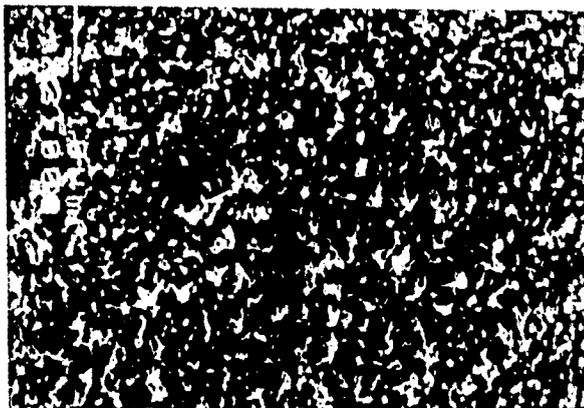


Figura 3.3 Morfología superficial de una película de Cu-In, (depositada por electroless), obtenida con el microscopio de barrido electrónico (SEM)

3.2.2 Películas de Cu/In e In/Cu obtenida por electrodeposición

En las figuras 3.4 y 3.5 se muestra un patrón de difracción de rayos X de la formación de la aleación de Cu-In, con las estructuras Cu/In e In/Cu, respectivamente, obtenidas por electrodeposición. Como puede observarse de ambas gráficas la presencia de la fase $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ (JCPDS 41-0883) es común, independientemente del modo de preparación de estas películas. Así mismo se encuentra la presencia de picos de difracción que corresponden al Cu y al In elemental. La presencia de estas fases está de acuerdo con las observaciones hechas por Yamanaka et al. [4] y Tuttle et al [37] que establecen la formación espontánea de la aleación de Cu/In a temperatura ambiente dando como resultado $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ y una aleación de Cu-In enriquecida en In. Esto está de acuerdo con el diagrama de fase binaria [41] donde no está indicada la composición de Cu-In.

Los picos de la fase de $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ obtenidos de la película precursora con estructura Cu/In de acuerdo a la figura 3.4 tienen las siguientes orientaciones [313], [11-2], [312] y [422] donde los primeros picos son los de mayor intensidad y los últimos los de menor intensidad y de acuerdo a esta figura la existencia de estos picos nos asegura la formación de la fase antes mencionada.

Del mismo modo, de la figura 3.5 se observa que los picos de la fase de $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ obtenidos de la película precursora con estructura In/Cu tienen las siguientes orientaciones [313], [402], [804], [403] y [422] donde los primeros picos son los de mayor intensidad y los últimos los de menor intensidad.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

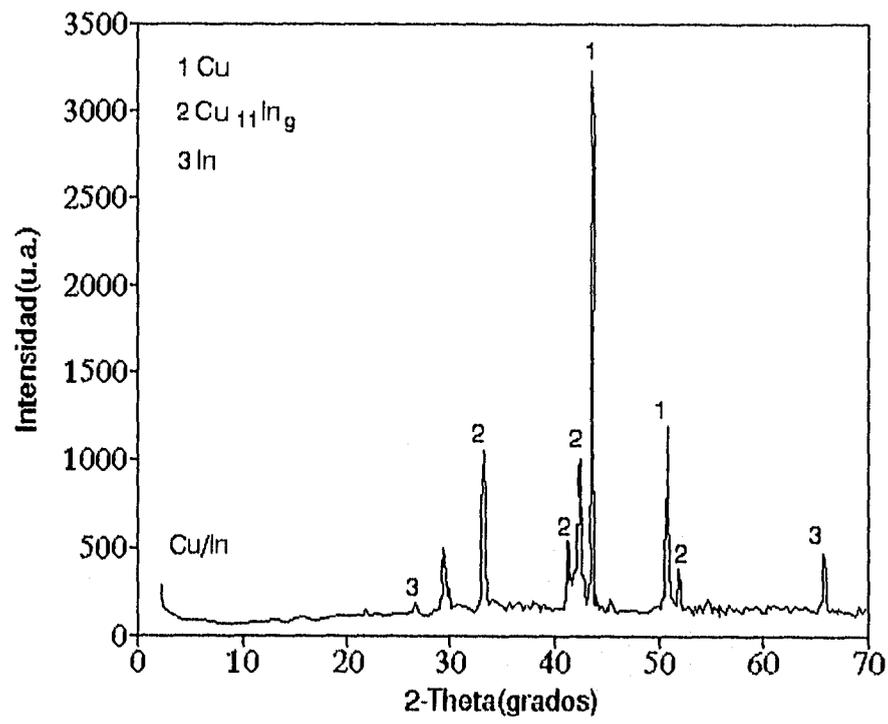


Figura 3.4 Patrón de difracción de rayos X de la estructura Cu/In, depositada sobre substratos de Cu por electrodeposición.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

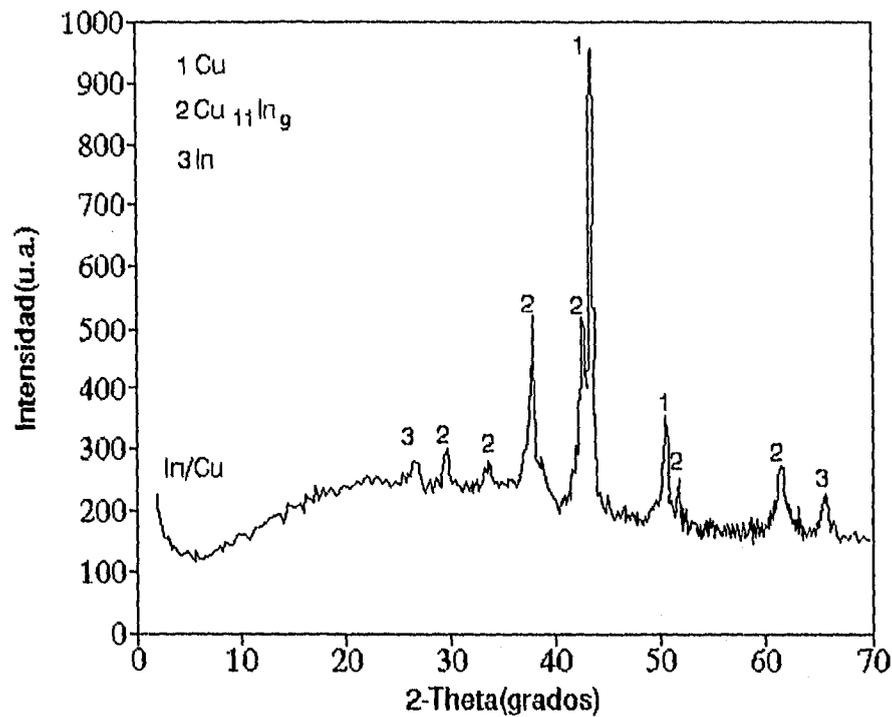


Figura 3.5 Patrón de difracción de rayos X de la estructura In/Cu, depositada sobre substratos de Cu por electrodeposición.

En la tabla 1 se muestran los valores de d calculados de los estudios de difracción de rayos x de las películas precursoras de Cu-In, junto con los valores de d para la fase estándar $Cu_{11}In_9$.

Tabla 1
Valores de d para la fase estándar de $Cu_{11}In_9$ (con intensidad relativa en los paréntesis) y para las películas precursoras de Cu-In depositadas por electroless y Cu/In e In/Cu depositadas por electrodeposición.

Técnica de depósito	Electroless	Electrodeposición	Electrodeposición
$Cu_{11}In_9$ (Å) Estándar	Cu-In (Å)	Cu/In (Å)	In/Cu (Å)
3.034 (80)	3.032		
3.052 (80)		3.043	
3.016 (80)		3.007	3.011
2.716 (80)	2.680	2.712	
2.607 (50)	2.590		

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

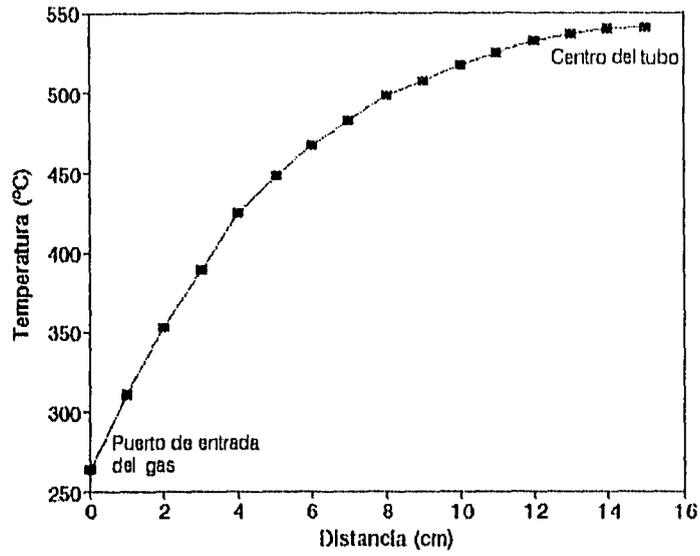
2.381 (20)			2.373
2.177 (100)		2.187	
2.145 (100)	2.145		
2.136 (100)		2.137	2.129
2.001 (20)		2.000	
1.765 (60)		1.767	1.767
1.646 (10)	1.651		
1.525 (60)	1.530	1.524	
1.509 (80)			1.505
1.372 (20)	1.367		
1.350 (30)	1.348		

De la tabla 1 podemos observar que la presencia de ambas fases Cu-In y $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ (JCPDS 41-0883) se obtiene por ambos métodos de depósito, esto debe comprobarse por una serie de análisis de morfología. Sin embargo, se observa una marcada preferencia de crecimiento por la fase de $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$, que por la de Cu-In ya que los picos de difracción de la primera se encuentran más cercanos a la fase estándar.

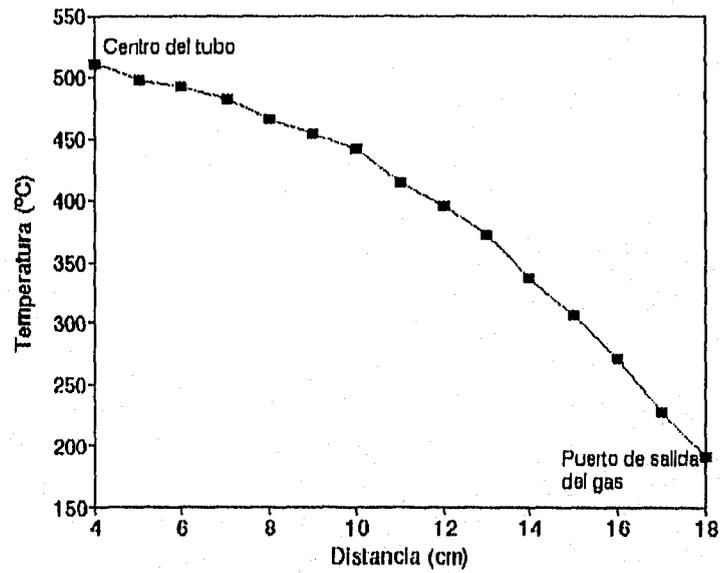
3.3 Análisis de resultados y discusión de la Selenización con CVTG

Como se mencionó anteriormente, para realizar el proceso de selenización se utilizó el sistema CVTG, al cual se le caracterizó para conocer el perfil de temperaturas que se genera dentro de la cámara, cuando se calienta con el horno tubular. Cabe señalar que esta caracterización, por cuestiones que van más allá de nuestro alcance, se realizó por separado para las partes izquierda (que es el puerto de entrada del gas) y derecha (que es el puerto de salida del gas) de la cámara y no en un solo barrido a través de ésta. A continuación en la figura 3.6 se muestra este perfil de temperaturas.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



(a)



(b)

Figura 3.6 Perfil de temperaturas para el sistema CVTG (a) parte izquierda y (b) parte derecha.

3.3.1 Selenización de películas precursoras de Cu-In

Las películas precursoras de la aleación de Cu-In, obtenidas por electroless, se sometieron al proceso de selenización a diferentes temperaturas que van desde los 200°C hasta 500°C empleando la técnica de RCVTG. Los resultados de la caracterización estructural de las películas precursoras de Cu-In, después de dicho proceso se muestran en la figura 3.7. En este caso el CuInSe_2 se formó con estructura cúbica (JCPDS 23-207) con la intensidad máxima de reflexión en el plano (220). Los valores de d de la fase CIS están de acuerdo con aquellos de la fase cúbica estándar. Las fases Cu_2Se ó Cu_xSe (JCPDS 27-1131) e In_2Se_3 ó In_xSe aparecen a temperaturas de selenización más bajas.

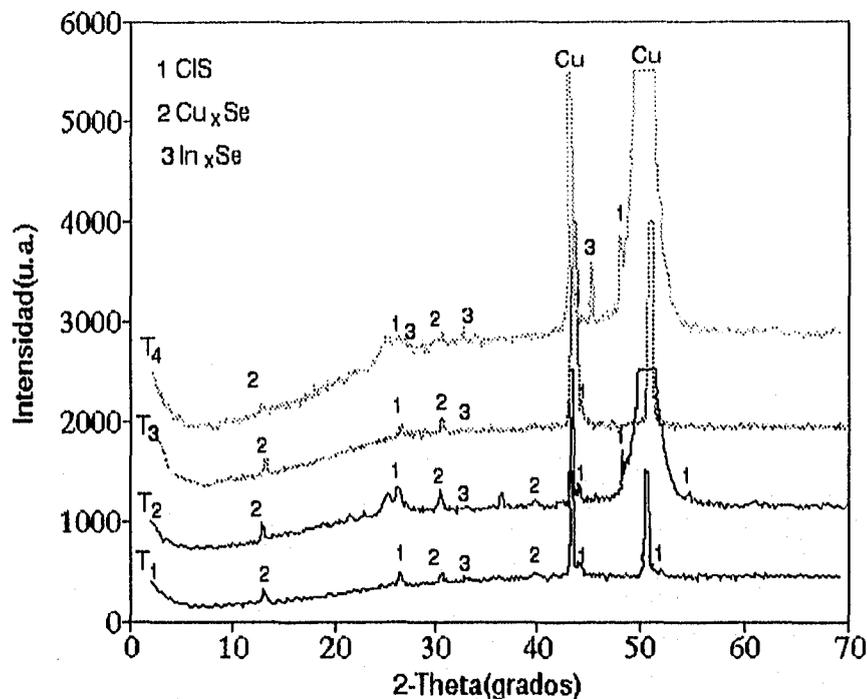


Figura 3.7 Patrón de difracción de rayos-X para una película de CIS, a partir de una película precursora de Cu-In obtenida por electroless, selenizada a diferentes temperaturas.

En el gráfico anterior se muestra como evolucionan los patrones de difracción para películas de CIS a $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 400^\circ\text{C}$, $T_3 = 300^\circ\text{C}$ y $T_4 = 200^\circ\text{C}$ depositadas sobre substratos de Cu, es decir, puede observarse que conforme se aumenta la temperatura de selenización hay un mejor crecimiento del CIS. Esto lo deducimos, porque el número de picos mostrados a estas temperaturas y su intensidad, como puede observarse están bien definidos.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En principio, esta observación es muy importante, ya que nos dice que una de las condiciones para obtener buenos depósitos de películas de CIS, es realizando la selenización de las películas precursoras de Cu-In a temperaturas mayores o cuando menos iguales a 500°C.

3.3.2 Selenización de películas precursoras de Cu/In e In/Cu

Las películas precursoras de Cu/In e In/Cu, obtenidas por electrodeposición, al igual que las anteriores, se sometieron al proceso de selenización a diferentes temperaturas que van desde los 200°C hasta 500°C empleando la técnica de RCVTG. Los resultados de la caracterización estructural de las películas precursoras de Cu/In e In/Cu, después de dicho proceso se muestran en las figuras 3.8 y 3.9, respectivamente. En ambos casos, las reflexiones de la difracción de rayos x corresponden principalmente a la fase calcopirita del CIS (JCPDS 40-1487), pero unas cuantas líneas corresponden a la fase con enriquecimiento de In, $\text{CuIn}_{2.0}\text{Se}_{3.5}$ (JCPDS 35-1349). Por lo que se puede decir que la película tiene fases mezcladas. La formación de la fase con enriquecimiento de In junto con aquella fase estequiométrica de CIS ya ha sido reportada anteriormente [42]. Las fases del CuInSe_2 y $\text{CuIn}_{2.0}\text{Se}_{3.5}$ tienen la posición de las líneas de difracción de los rayos x y los valores de d muy similares. En la tabla 2 se muestran los valores de d de las fases estándar (el CIS en sus fases cúbica y calcopirita y CIS con enriquecimiento de In) y los valores de d de las obtenidas en este trabajo, para una comparación. Junto con estas películas de compuestos ternarios se presentan las fases Cu_2Se e In_2Se_3 , las cuales, también aparecen a temperaturas de selenización más bajas.

Tabla 2

Valores de d para las fases estándar del CIS, cúbica, calcopirita y $\text{CuIn}_{2.0}\text{Se}_{3.5}$ (con la intensidad relativa en el paréntesis) y para las películas precursoras de Cu-In selenizadas.

CIS Tetragonal	CIS Cúbica (Å)	CIS Calcopirita (Å)	$\text{CuIn}_{2.0}\text{Se}_{3.5}$ (Å)	Cu-In Selenizada (Å)	Cu/In Selenizada (Å)	In/Cu Selenizada (Å)
3.34	3.30 (50)	3.351 (100)	3.329 (100)	3.385	3.346	3.341
		2.154 (2)	2.141 (2)			2.152
2.04	2.054 (100)	2.046 (51)	2.039 (37)	2.065	2.057	2.046
1.74	1.764 (50)	1.745 (25)	1.737 (19)	1.780	1.763	1.747

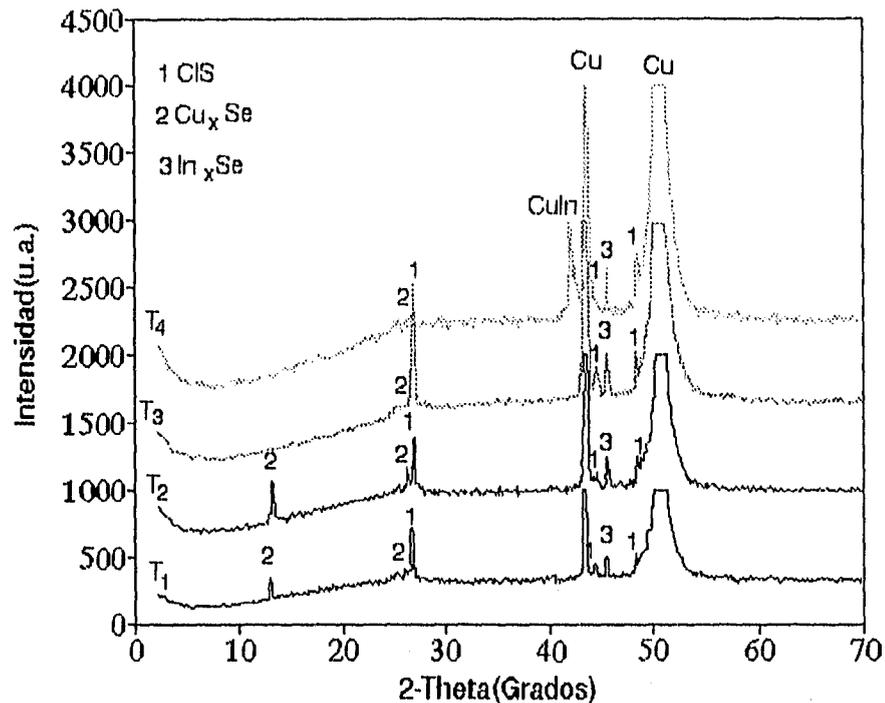


Figura 3.8 Patrón de difracción de rayos-X para una película de CIS, a partir de una película precursora de Cu/In obtenida por electrodeposición, selenizada a diferentes temperaturas.

En la figura 3.8 se muestra como evoluciona la formación del CIS de acuerdo a los patrones de difracción para películas de CIS a $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 400^\circ\text{C}$, $T_3 = 300^\circ\text{C}$ y $T_4 = 200^\circ\text{C}$ depositadas sobre sustratos de Cu, es decir, puede observarse que conforme se aumenta la temperatura de selenización de las películas precursoras de Cu/In se mejora el crecimiento del CIS. Aunque cabe mencionar que como lo muestra la figura éste viene acompañado por la evidente aparición de dos segundas fases que son Cu_xSe e In_xSe . Esto lo deducimos, por los picos mostrados que corresponden precisamente a este tipo de formaciones. La formación de estas segundas fases puede atribuirse al tipo de configuración de las películas precursoras que es Cu/In. Puede pensarse que este tipo de estructura cambió de alguna manera la recrystalización de los elementos presentes en el depósito, favoreciendo la formación de segundas fases.

A temperaturas más bajas puede observarse la presencia de aleaciones de Cu-In, lo que nos indica que a estas temperaturas no puede llevarse a cabo ningún tipo de reacción química entre el sustrato y el vapor de Selenio sublimado.

Esta observación es muy importante, ya que nos dice que aunque a altas temperaturas puede haber formación de CIS, la configuración de Cu/In no es la más apropiada para crecerlo ya que como pudo observarse también se favorece la aparición de segundas fases

las cuales no son de nuestro interés, por el contrario debemos tratar de eliminarlas.

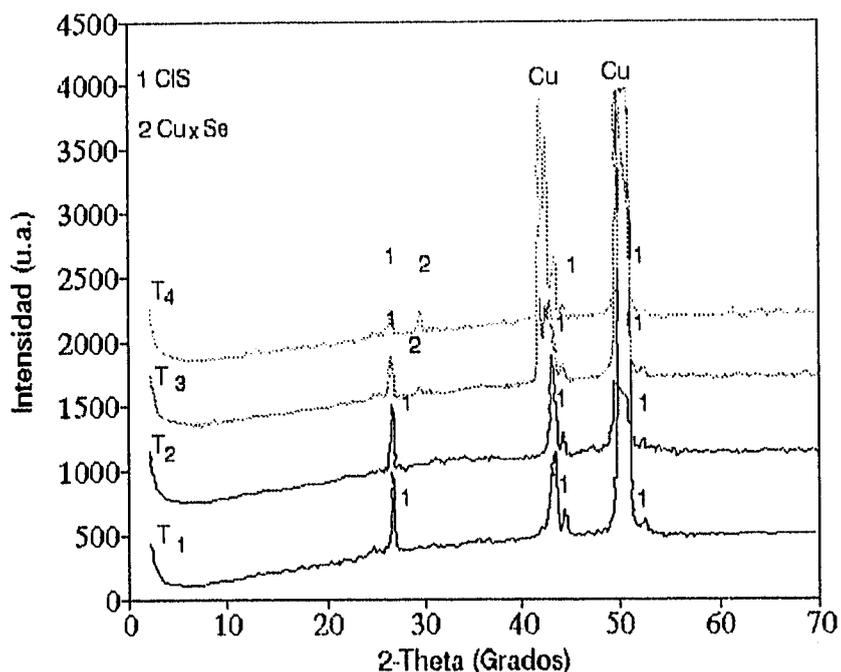


Figura 3.9 Patrón de difracción de rayos-X para una película de CIS, a partir de una película precursora de In/Cu obtenida por electrodeposición, selenizada a diferentes temperaturas.

En la figura 3.9 se muestra como evoluciona la formación del CIS de acuerdo a los patrones de difracción para películas de CIS a $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 400^\circ\text{C}$, $T_3 = 300^\circ\text{C}$ y $T_4 = 200^\circ\text{C}$ depositadas sobre sustratos de Cu, es decir, puede observarse que conforme se aumenta la temperatura de selenización de las películas precursoras de In/Cu se produce un mejor crecimiento del CIS. En otras palabras, no estamos diciendo que a bajas temperaturas no se lleve a cabo el crecimiento de CIS, ya que como puede observarse sí hay formación, lo que estamos diciendo es que a altas temperaturas ocurre el crecimiento óptimo del CIS. Por otro lado, cabe mencionar que la configuración In/Cu de las películas precursoras es mucho mejor que la configuración Cu/In para la formación del CIS. Esto lo deducimos, porque el número de picos mostrados a altas temperaturas y su intensidad, como puede observarse están bien definidos. También observamos que la configuración In/Cu favorece la formación del CIS a altas temperaturas y evita la formación de segundas fases, aunque como mencionamos anteriormente a bajas temperaturas éstas comienzan a aparecer.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Esta observación es muy importante, ya que nos dice que una de las condiciones para obtener buenos depósitos de películas de CIS, es realizando la selenización a temperaturas mayores o cuando menos iguales a 500°C , también nos indica que la configuración In/Cu de las películas precursoras es la más apropiada para crecer películas de CIS.

De acuerdo a estudios previos [35,37,43], en donde se muestra que la temperatura de recristalización de estos compuestos es de alrededor de los 550°C , se decidió emplear dicha temperatura de selenización para estas películas. En las figuras 3.10, 3.11 y 3.12 se muestra el efecto de este proceso en las tres películas obtenidas a partir de los tres diferentes métodos. De la figura 3.10 se observa que se han disminuido considerablemente los picos de difracción de la fase Cu_xSe observándose sólo la presencia de los picos para el CIS formados a partir del depósito de películas precursoras de Cu-In por electroless. En la figura 3.11 se observan los picos de difracción del CIS, sin embargo, también siguen presentándose las fases de Cu_xSe e In_xSe_y . En la figura 3.12 se observa que los patrones de difracción corresponden únicamente al CIS y éstos se muestran bien definidos y con una mayor intensidad.

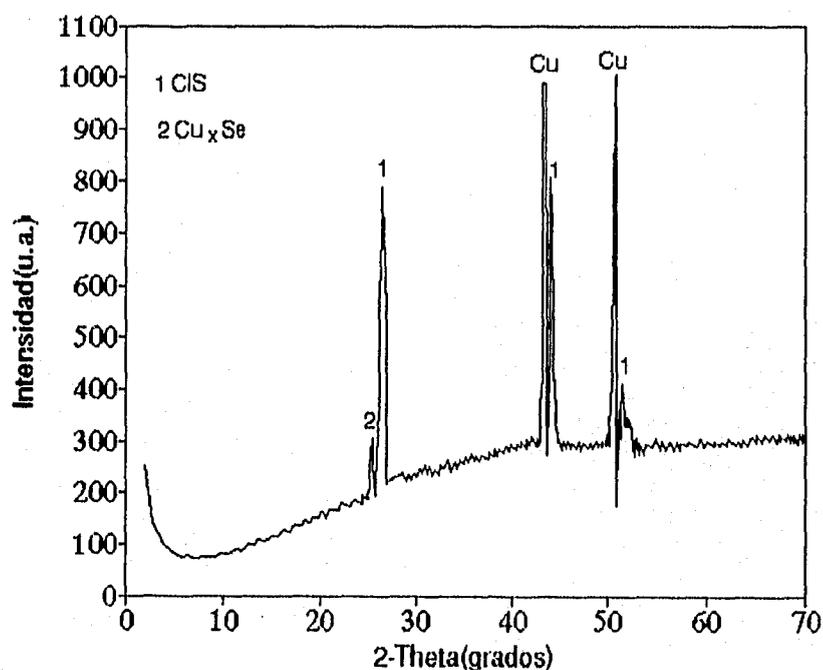


Figura 3.10 Patrón de difracción de rayos X para una película de CIS formada de una película precursora de Cu-In, selenizada a 550°C .

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

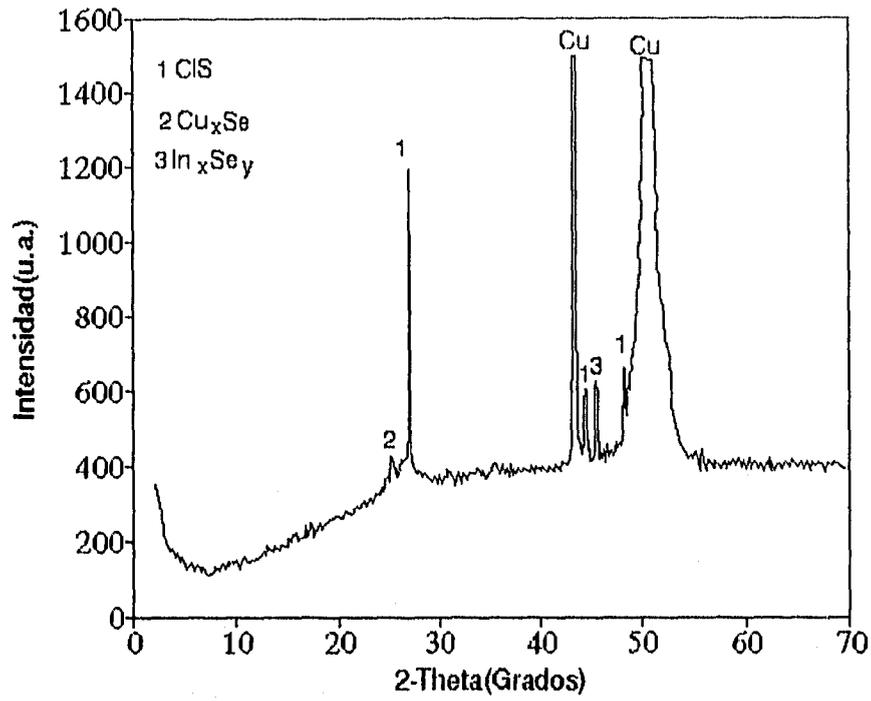


Figura 3.11 Patrón de difracción de rayos X para una película de CIS formada a partir de una película precursora de Cu/In, selenizada a 550°C.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

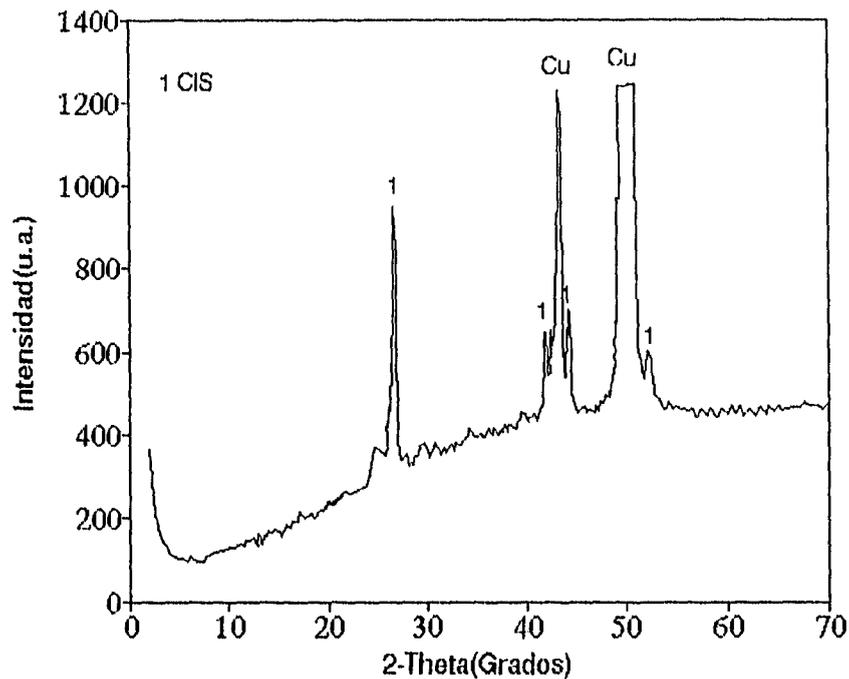


Figura 3.12 Patrón de difracción de rayos X para una película de CIS formada de una película precursora de In/Cu, selenizada a 550°C.

La morfología de las películas de CIS formadas de diferentes películas precursoras se muestra en las figuras 3.13, 3.14 y 3.15 donde las micrografías corresponden al CIS formado de Cu-In, Cu/In e In/Cu respectivamente. Estas fotografías de SEM muestran dos tipos de morfología, los cuales son 1) "bolitas" bien definidas como cristales y 2) cristales con estructura compacta. Este tipo de morfología ya se ha observado y reportado [42] anteriormente; la estructura compacta se relaciona con una película de composición más o menos estequiométrica con la fase CuInSe_2 como fase predominante. A las películas con estructura de "bolitas" bien definidas se les atribuye que tienen una composición no estequiométrica, es decir, con exceso de Cu o In [44,45], donde pueden presentarse las fases de Cu_2Se ó $\text{CuIn}_{2.0}\text{Se}_{3.5}$.

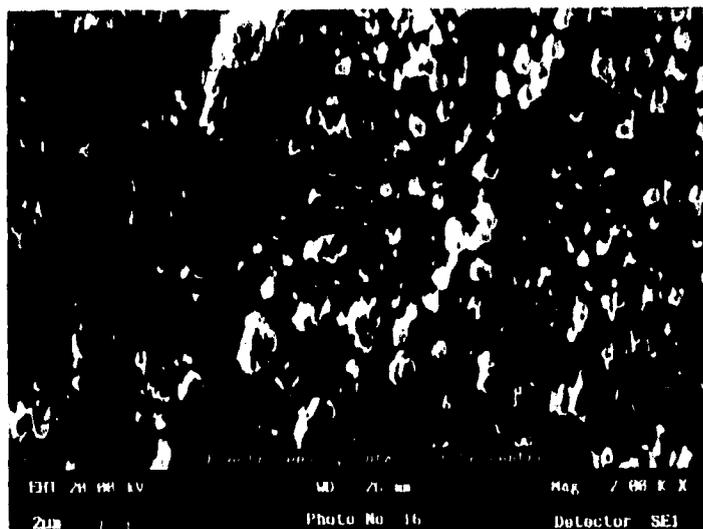


Figura 3.13 Morfología de las películas de CIS formadas de películas precursoras de Cu-In, obtenidas de análisis de SEM.



Figura 3.14 Morfología de las películas de CIS formadas de películas precursoras de Cu/In, obtenidas de análisis de SEM.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

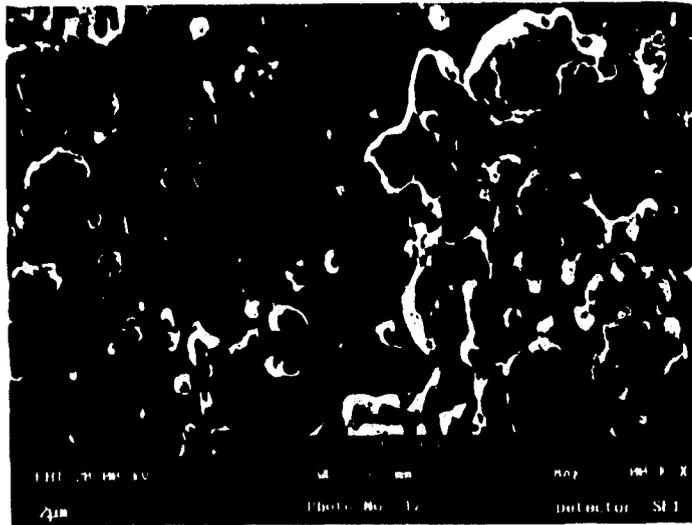


Figura 3.15 Morfología de las películas de CIS formadas de películas precursoras de In/Cu, obtenidas de análisis de SEM.

De acuerdo a los análisis de difracción de rayos X que se les realizaron a las películas de CIS mostrados en las figuras 3.9 y 3.12, podemos observar que la película obtenida a partir de películas precursoras de In/Cu es una buena opción para crecer CIS. Por lo tanto, es necesario corroborar de alguna forma que realmente estamos creciendo películas de este material. Una de estas maneras es, realizarle a las películas un análisis de transmitancia óptica. Este análisis nos permitirá conocer el valor del ancho de bandas de energía prohibido, el cual tiene un valor característico para cada material semiconductor. En la figura 3.16 se muestran los resultados de transmitancia óptica para una película de CIS obtenida a partir de precursoras de In/Cu.

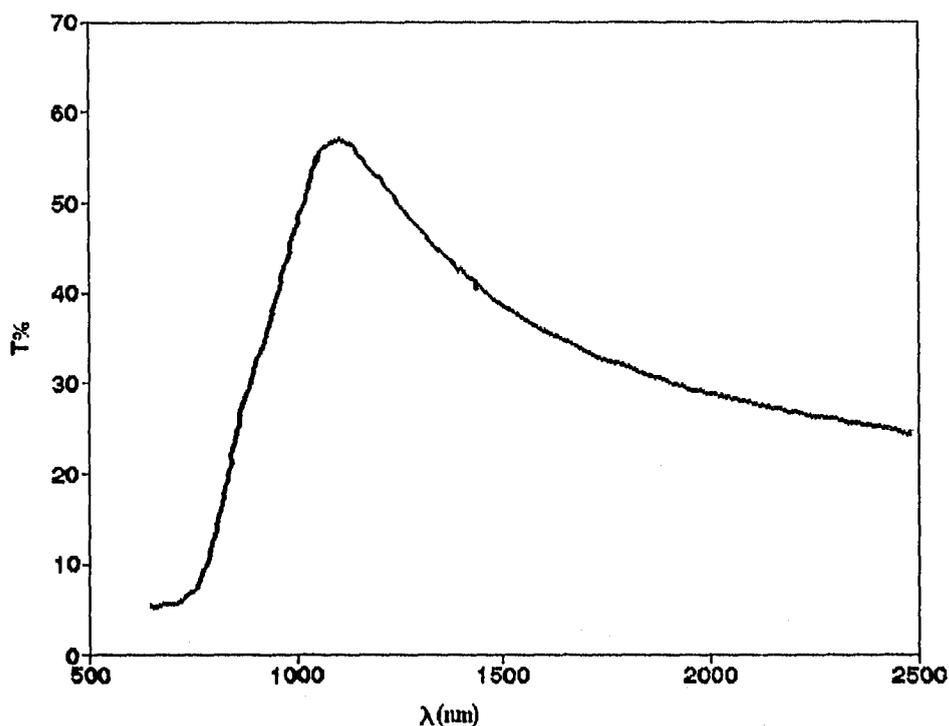


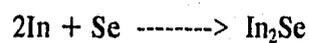
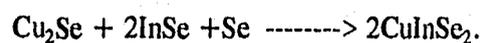
Figura 3.16 Transmitancia óptica para una película de CIS obtenida de películas precursoras de In/Cu Selenizadas .

Como mencionamos anteriormente, con estos resultados, podemos conocer el ancho de bandas de energía prohibida de esta película de CIS, en donde tenemos que el borde de absorción máxima ocurre a un valor de 1100 nm., entonces, si aplicamos la ecuación

$$E_g = h\nu = hc/\lambda \text{ (joules)} = hc/e\lambda \text{ eV}$$

encontramos que nuestra película de CIS selenizada tiene un valor del ancho de bandas de energía prohibida de $E_g = 1.12 \text{ eV}$.

El proceso de formación puede ser explicado por la posible presencia de las siguientes reacciones químicas que ocurren durante dicho proceso de selenización [44] de películas precursoras:





Esquemáticamente, la formación de películas de CIS puede explicarse considerando el modelo sugerido por Catalan [42] para el crecimiento de películas de CIS con estructura estequiométrica CuInSe_2 y con enriquecimiento de In ($\text{CuIn}_{2.0}\text{Se}_{3.5}$), lo cual ocurre durante la selenización a altas temperaturas de las películas precursoras. Por lo tanto puede sugerirse que el proceso de crecimiento del CIS puede llevarse a cabo de una manera similar a la mostrada por dicho modelo. En la figura 3.17 se muestra esquemáticamente el modelo del proceso de crecimiento del CIS.

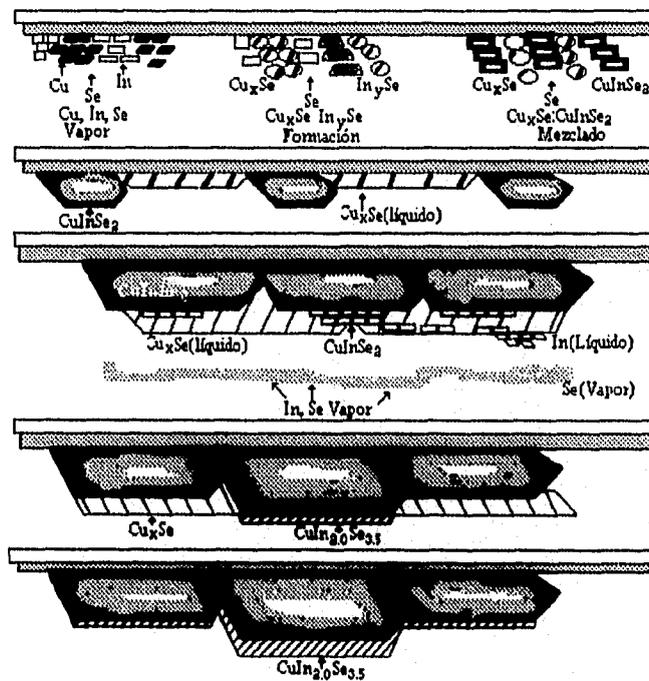


Figura 3.17 Representación esquemática del modelo del proceso de crecimiento del CIS durante la selenización.

Cabe señalar que lo que nos interesa de este modelo, es que ilustra esquemáticamente como se lleva a cabo la formación del CIS, lo cual no implica que en nuestros depósitos esto esté sucediendo de la misma manera, ya que hay diferentes fenómenos involucrados. En particular, en el modelo de Catalan los depósitos se realizan por evaporación de los tres elementos (Cu-In Se) mientras que los nuestros se realizan por selenización de películas precursoras

Por otro lado, Tuttle et al [37] sugieren que las películas con fases discretas o mezcladas, sobre todo aquellas con una composición enriquecida en In, son las más adecuadas para la fabricación de mejores dispositivos solares. Como una composición alternativa está la que se ha encontrado en la superficie de estas películas y que es un excelente absorbedor, es a saber el $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$. Este tipo de composiciones, las cuales aparecen para hacer intrínseca una tipo n, podría ser la llave para formar una "pseudo-homounión" dentro una gran parte de la película de CuInSe_2 .

3.3.3 Selenización de películas precursoras de CIS

En este caso, al igual que en los anteriores, para realizar la selenización de las películas precursoras de CIS obtenidas por co-electrodeposición se utilizó el método de RCVTG. La caracterización morfológica, estructural y de composición química de las películas se llevó a cabo mediante análisis de difracción de rayos X, de SEM y de EMPA. Además se les realizaron estudios de transmitancia óptica y se les realizó una caracterización electroquímica.

Los resultados del análisis de difracción de rayos X, para una película de CIS sin selenización y otra con selenización, se muestran en las figuras 3.18 y 3.19 respectivamente. Estas figuras indican que la película co-depositada tiene una estructura calcopirita (Tetragonal, JCPDS 23-209) como fase mayor de CIS con algunas reflexiones del Cu_2Se (Tetragonal, JCPDS 29-575) como segunda fase. Después de la selenización a 550°C no hay un cambio notable en la estructura de la película, más que la variación en la intensidad de las reflexiones de los rayos X. En los dos casos que se acaban de mencionar (películas de CIS con y sin selenizado), unas cuantas líneas corresponden a la fase del CIS con enriquecimiento en In, es decir, la fase $\text{CuIn}_{2.0}\text{Se}_{3.5}$ (JCPDS 35-1349).

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

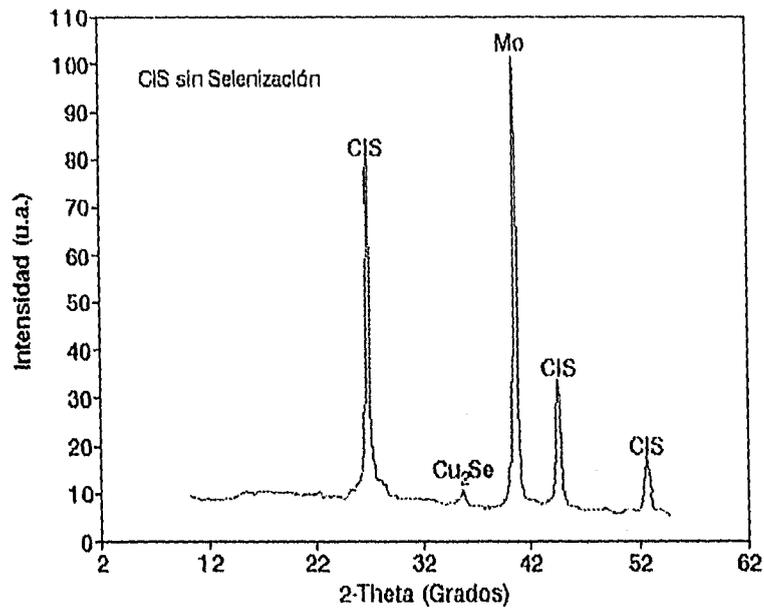


Figura 3.18 Patrón de difracción de rayos X para una película delgada de CIS sin selenización.

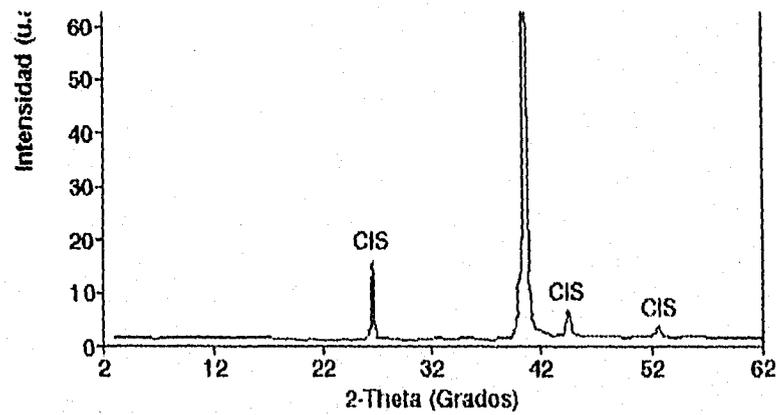


Figura 3.19 Patrón de difracción de rayos X para películas delgadas de CIS con selenización.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la figura 3.20 se muestra una micrografía de la película de CIS antes de ser sometida al proceso de selenización y en la figura 3.21 se muestra una micrografía de la película después de la selenización. De acuerdo a las imágenes obtenidas con el SEM, la morfología de la película de CIS sin selenización muestra una morfología de “bolitas” bien definidas, mientras que la morfología de la película de CIS después de realizada la selenización adquiere una naturaleza más compacta, lo anterior concuerda con los resultados de Mooney et al [46]. Los resultados del análisis de composición química (EMPA) dieron las siguientes composiciones atómicas promedio de las cantidades de Cu,In,Se

1) CIS sin selenización:

Cu = 45.16 %

In = 17.12 %

Se = 37.72 %

2) CIS con selenización:

Cu = 36.98 %

In = 20.37 %

Se = 42.65 %

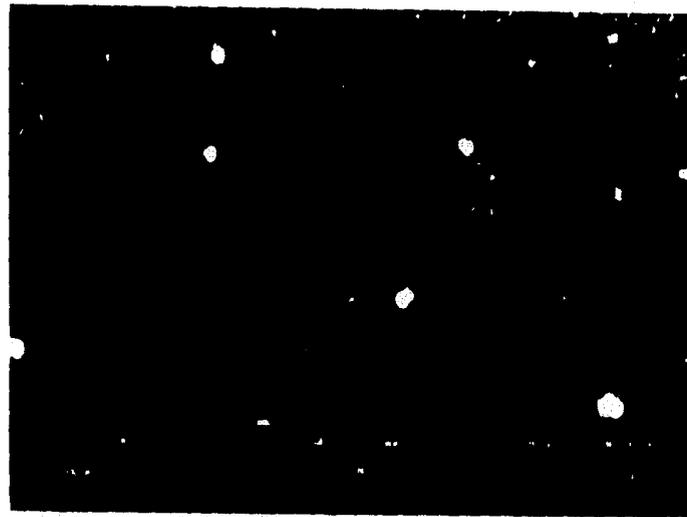


Figura 3.20 Morfología de las películas de CIS antes de la selenización.



Figura 3.21 Morfología de las películas de CIS después de la selenización.

La composición química de la película selenizada obtenida de un análisis de EMPA se muestra en la figura 3.22. De los datos del análisis composicional se observa que la estequiometría de la película mejora después de la selenización. Haciendo una comparación de los resultados de los análisis de SEM y EMPA se observa que, cuando la película tiene una composición menos estequiométrica su morfología se muestra menos compacta.

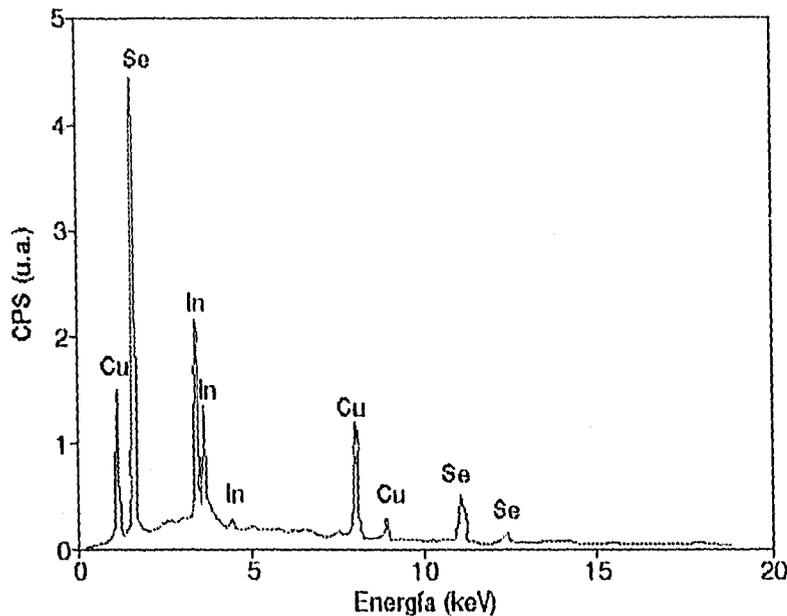


Figura 3.22 Composición química para una película de CIS selenizada

Estos resultados concuerdan con los resultados de Mooney et al [20] en los que la estequiometría del CIS tiene una naturaleza compacta y las películas enriquecidas en Cu e In muestran una estructura más particular. El mejoramiento de las películas de CIS después de la selenización puede explicarse considerando el modelo sugerido por Catalan [42] tanto para el crecimiento de películas estequiométricas de CIS como para películas de CIS con enriquecimiento en In durante la selenización de las películas precursoras. Un diagrama esquemático de este modelo ya se mostró en la figura 3.17.

Como se mencionó anteriormente, también se les realizó a las películas de CIS selenizadas un estudio de transmitancia óptica y una caracterización fotoelectroquímica. En la figura 3.23 se muestran los resultados de transmitancia óptica.

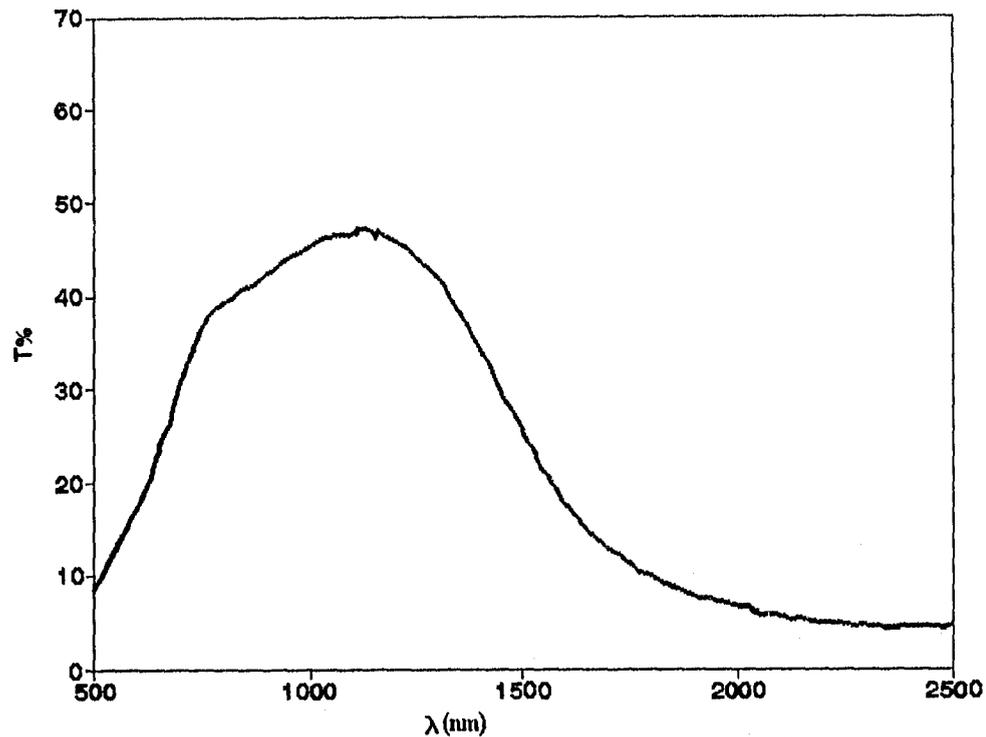


Figura 3.23 Transmitancia óptica para una película de CIS con selenización.

De acuerdo a estos resultados, podemos conocer el ancho de bandas de energía prohibida de esta película de CIS selenizada, en donde tenemos que el borde de absorción máxima ocurre a un valor de 1100 nm., entonces, si aplicamos la ecuación

$$E_g = h\nu = h c / \lambda \text{ (joules)} = h c / e\lambda \text{ eV}$$

encontramos que nuestra película de CIS selenizada tiene un valor del ancho de bandas de energía prohibida de $E_g = 1.13 \text{ eV}$.

Por otro lado, la caracterización fotoelectroquímica de la película se realizó en una solución de ácido sulfúrico 0.5 M. La figura 3.24 muestra la curva de fotocorriente - potencial obtenida bajo iluminación. Esta figura indica que hubo un aumento en la fotocorriente catódica en dirección del potencial catódico. Esta es una característica de un semiconductor con conductividad tipo-p. También puede observarse que la fotocorriente aumenta muy lentamente sin poder llegar a un valor saturado. Este comportamiento se atribuye a una conversión fotónica incompleta, que ocasiona una recombinación de portadores de carga en las fronteras de grano del semiconductor. Pero en una solución reductible apropiada o en un medio alcalino la fotorespuesta se mejora.

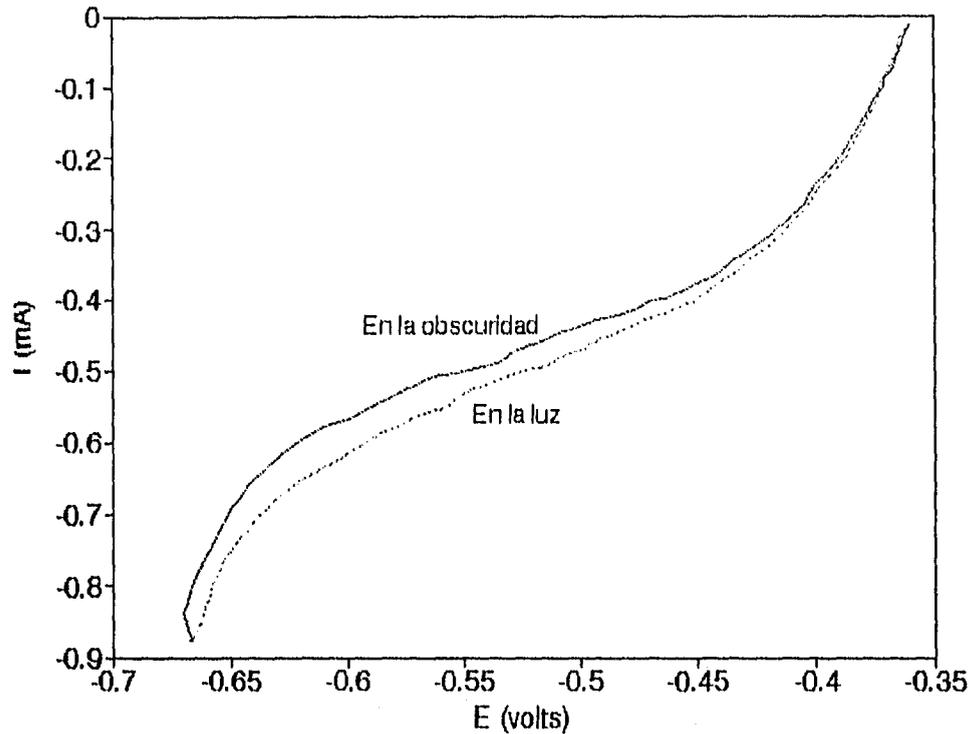


Figura 3.24 Curva de Fotocorriente vs. potencial para una película de CIS, obtenida bajo iluminación

Como puede observarse de la figura 3.24, no hay mucha diferencia entre la fotocorriente de la película de CIS obtenida en la oscuridad y bajo iluminación. Esto, se debe principalmente a que la película de CIS es muy intrínseca, es decir, que el número de portadores de carga tanto electrones como huecos están presentes en iguales proporciones, por lo tanto, al aplicar energía luminosa en forma de fotones en realidad no hay un cambio notable en alguno de los dos tipos de portadores de carga que pueda contribuir al aumento de la fotocorriente.

Además para esta misma película se realizó una caracterización energética. La diferencia de la capacitancia como una función del potencial aplicado se obtuvo de las mediciones de impedancia para una película de CIS tipo p en una solución de 0.5M H₂SO₄. La relación entre capacitancia y el potencial aplicado para un semiconductor esta dado por la ecuación de Mott-Schottky [47],

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V - V_{fb} - KT/e)}{\epsilon_0 \epsilon_e N A^2} \quad (1)$$

donde C es la capacitancia de la carga espacial de la capa, V es el potencial aplicado, ϵ_0 es la permitividad, ϵ_e es la constante dieléctrica del material, A es el área superficial y N

son las concentraciones de iones donadores o aceptores. Los demás símbolos tienen los usuales significados. Un gráfico de C^2 vs. el potencial aplicado está dado en la figura 3.25. En esta figura la curva continua corresponde al valor experimental y la línea punteada es la curva . El potencial de banda plana, $V_{fb} = -0.35$ eV vs. SCE, se determinó extrapolando a $C^2 = 0$. La densidad de impurificación, $N = 1.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ se obtuvo de la pendiente del gráfico de Mott-Schottky. Los valores del potencial de banda plana y la concentración de portadores son los típicos de los dispositivos de calidad de películas de CIS. La ecuación (1) puede escribirse en una forma más general como,

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(Z_i \Delta V - kT/e)}{\epsilon_0 \epsilon \eta N A^2} \quad (2)$$

donde, $\Delta V = V - V_{fb}$ y $Z_i = \pm 1$, +1 para concentración de iones donadores (N_D) y -1 para la concentración de iones aceptores (N_A). En otras palabras, el gráfico de la ecuación de Mott-Schottky (fig.3.25) debería mostrar un pendiente positiva para una película tipo-n y una pendiente negativa para una película tipo-p. De la figura 3.25, se observa que el gráfico de Mott-Schottky tiene una pendiente positiva, lo cual significa que la película es tipo-n.

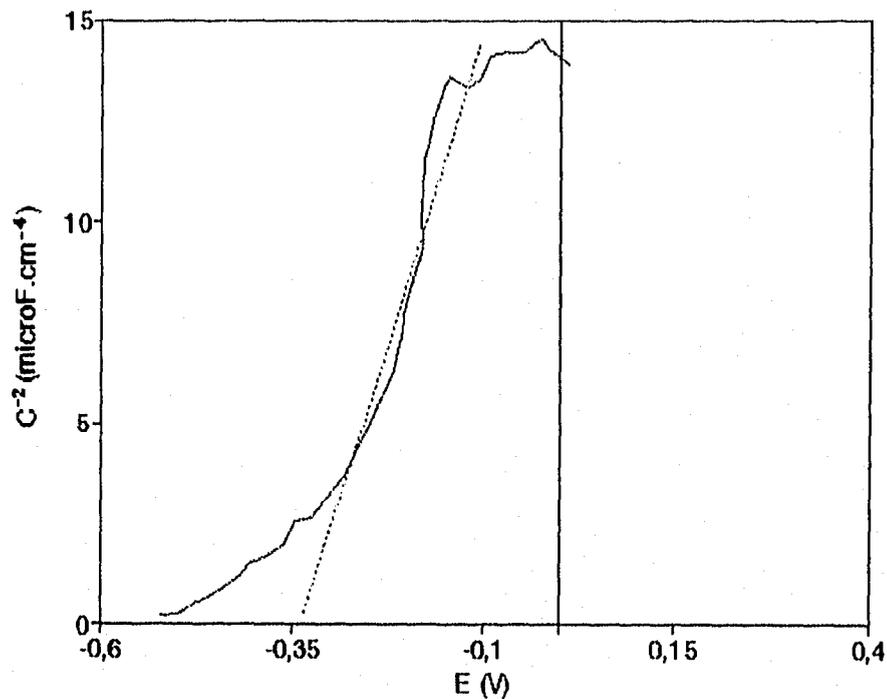


Figura 3.25 Curva de C^2 vs. el potencial aplicado para una película de CIS (se aplica la misma ec. de Mott-Schottky para semiconductores).

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Evidentemente hay una discrepancia con el tipo de conductividad de esta película ya que la caracterización fotoelectroquímica de la película (Fig. 3.24) nos indica que la película de CIS tiene conductividad tipo p. Pero, la caracterización energética (gráfico de Mott-Schottky) de la película (Fig. 3.25) indica que la conductividad es tipo-n. Estos dos resultados pueden explicarse analizando en más detalle las dos técnicas de caracterización. En la caracterización fotoelectroquímica de la película, la luz es absorbida principalmente por el volumen de la película. Por lo tanto en la medición de la fotocorriente vs. potencial aplicado el efecto más acentuado se debe al volumen de la película. Estas mediciones muestran una conductividad tipo-p para la película. En otras palabras es correcto decir que la película tiene conductividad tipo-p en el volumen. Mientras que, en la caracterización energética (mediciones de C-V) la región de agotamiento está formada en la superficialidad de la película debida a la formación de la interface de electrodo/electrolito de la película. El gráfico de Mott-Schottky para este estudio muestra que la película formada con una conductividad volumétrica tipo-p y una conductividad superficial tipo-n. Estos resultados se basan en los estudios de caracterización fotoelectroquímica, AES, y difracción de rayos X de la película.

CAPITULO 4

CONCLUSIONES, TRABAJOS A FUTURO Y APLICACIONES

4.1 Conclusiones

Las películas de CIS se formaron a partir de películas precursoras de la aleación de Cu-In, Cu/In e In/Cu, depositadas mediante los métodos de electroless y electrodeposición, y posteriormente se selenizaron con el sistema CVTG. Al formar las películas de CuInSe_2 se encontró que la mejor estructura para crecer CIS a partir de películas precursoras es In/Cu, ya que al ser sometidas al proceso de selenización a altas temperaturas sólo se observa la formación del CIS en este tipo de estructura mientras que con la estructura Cu/In se favorece la formación de segundas fases de Se (Cu_2Se y In_2Se) junto con el CIS. Se encontró que en las películas precursoras de Cu-In las fases principales son $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ e In elemental.

Se encontró que la fase estequiométrica del CIS (CuInSe_2) puede formarse por selenización de películas precursoras de Cu-In e In/Cu a temperaturas mayores de 500°C para evitar la aparición de segundas fases.

La fase cúbica del CIS se formó al selenizar la película precursora de Cu-In, obtenida por electroless, mientras que la fase calcopirita del CIS o la fase del CIS con enriquecimiento de In ($\text{CuIn}_{2.0}\text{Se}_{3.5}$) se formó al selenizar a altas temperaturas la película precursora de Cu/In e In/Cu, obtenida por electrodeposición. Por otro lado, la película precursora de CIS co-depositada formó la fase calcopirita de CIS y con la selenización únicamente los picos se hicieron más prominentes.

La selenización mediante el sistema CVTG se ha convertido en una técnica de procesamiento viable de películas de CIS lo cual da la pauta para desarrollar estructuras de celdas solares basadas en CIS.

La manera de obtener las películas de CIS combinando los métodos de electroless y electrodeposición con CVTG es muy interesante debido a que es la primera vez que se reporta, siendo hasta este momento y en base a los resultados obtenidos una técnica muy buena y muy económica de obtener este tipo de películas de calidad aceptable. Por lo tanto, esta técnica ofrece una gran alternativa que debemos aprovechar para realizar depósitos de películas delgadas a muy bajos costos, aunque por ahora no es posible realizar estos depósitos en áreas grandes.

4.2 Trabajos a futuro y aplicaciones

En base a los resultados obtenidos en este trabajo, que en general son satisfactorios, se propone como trabajo a futuro explotar más esta misma metodología para obtener las películas de CIS. Ya que como puede observarse, al obtener buenas películas de CIS ya podemos vislumbrar la posibilidad de construir una celda solar de estructura CdS/CIS, depositando la capa de CdS mediante el método de CVTG opción CCVTG. Sin embargo debe aclararse que el hecho de trabajar con depósito electroquímico en el modo galvanostático tiene sus desventajas ya que acarrea una serie de problemas debido a que existen deficiencias de operación en este modo. Por ello se recomienda, si se tienen las posibilidades, realizar los depósitos por el modo potencioestático, que en base a otras experiencias se ha observado es mucho mejor. La razón por la que este trabajo no se realizó utilizando el modo potencioestático es porque en este laboratorio no se cuenta con este equipo.

Por otro lado la preparación y caracterización de películas de CdS utilizando el método de CCVTG ya está bien establecido, por lo tanto puede obtenerse sin mucho problema quedando pendiente solamente la posibilidad de la construcción de la celda solar. Con este hecho se estaría avanzando un paso más hacia adelante y una vez que se haya llegado a esta etapa, se podrá continuar con la caracterización y optimización de celdas solares con estructura como la descrita anteriormente.

En cuanto a potencial puede mencionarse la aplicación de las películas delgadas de CIS para la construcción de la celda solar, así como la posibilidad de aplicarse en la celda electroquímica para producción de energía eléctrica o bien en la celda de combustible como electrodo, para producir energía eléctrica o bien para producir energía de hidrógeno.

REFERENCIAS

- [1] L. Stolt, M. Bodegard, J. Kessler, M. Ruckh, K.O. Velthaus and H.W. Schock, *Proc. 11th Ec Photovoltaic Solar Energy Conf.*, 1993, Montreux, Switzerland, 1993.
- [2] M.A. Contreras, J. Tuttle, A. Gabor, A. Tennant, K. Ramanathan, S. Asher, A. Franz, J. Keane, L. Wang, J. Scofield and R. Noufi, *Proc. 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 1994, Hawaii, USA, p. 68.
- [3] A. Sánchez-Juarez y P.J. Sebastian, *Desarrollo de un nuevo proceso (CVTG por gas) para depósito de películas semiconductoras*, Memorias de la XVIII Reunión Nacional de Energía Solar, Hermosillo, Sonora, México, 1994, p. 14.
- [4] S. Yamanaka, B.E. McCandless and R.W. Birkmire, *Proc. 23rd IEEE PVSC*, 1993, Louisville, KY, USA.
- [5] A. Gupta, S. Shirakata and S. Isomura, *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, 1994, Vol 32, p. 137.
- [6] Estela Calixto y P. J. Sebastian, *Estructuras de celdas solares basadas en CuInSe₂ por combinación de electrodeposición y CVTG*, Memorias de la XIX Reunión Nacional de Energía Solar, La Paz, Baja California Sur, México, Oct., 1995.
- [7] Estela Calixto, P.J. Sebastian y A. M. Fernández, *Electro/electroless deposition and characterization of Cu-In precursors for CIS films*, Journal of Crystal Growth (aceptado Marzo de 1996).
- [8] P.J. Sebastian y M.E. Calixto, *CIS thin film formed by selenization of Cu-In precursors*, Journal of Materials Science (Enviado Feb. 1996).
- [9] A. M. Fernández, P.J. Sebastian, M.E. Calixto, S. A. Gamboa Y O. Solorza *Characterization of co-electrodeposited and selenized CIS (CuInSe₂) thin films for photovoltaic and photoelectrochemical applications*, Thin Solid Film, (Enviado Feb. 1996).
- [10] A. Sánchez-Juárez, *Principios de la conversión fotovoltaica*, Notas del curso de Actualización en Energía Solar, Temixco, Morelos, 1994.
- [11] K. L. Chopra y S.R. Das, *Thin Film and Solar Cells*, Plenum Press, New York and London 1993.

- [12] R. A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge University Press, New York, 1961.
- [13] Charles A. Kittel, versión española por J. Aguilar P. y J. de la Rubia P., *Introducción a la física del estado sólido*, tercera edición, ed. Reverte, Barcelona; México, 1993.
- [14] J. P. Mackelvey, *Física del estado sólido y de semiconductores*, editorial Limusa, México, 1976.
- [15] Ch. E. Backus, *Solar Cells*, IEEE Press, editorial Board, 1976.
- [16] J. E. Lugo y M. Robles, *Propiedades de transporte eléctrico en las películas delgadas policristalinas*, (reporte interno, Laboratorio de Energía Solar).
- [17] K. L. Chopra, *Thin Film Fenomena*, McGraw-Hill Book Company, New York.
- [18] J. Campos Alvarez, *Propiedades optoelectrónicas de películas delgadas de CdS depositadas químicamente (Tesis de Maestría)*, México, D. F., 1992.
- [19] K. S. V. Santhanam and M. Sharon, *Photoelectrochemical solar cells*, Elsevier Science Publishers B.V., Netherlands, 1988.
- [20] J. L. Vossen and W. Kern, *Thin Film Processes*, Academic Press, San Diego, U.S.A., 1978.
- [21] A. Sánchez, P. J. Sebastian y O. Gomez-Daza, *Semiconductor Sci. & Technol.*, 1995, Vol. 10, p. 87.
- [22] P.J. Sebastian, A. M. Fernández y A. Sánchez, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 1995, Vol. 39, p. 55
- [23] Hukins David W. L., *X Rays Diffraction by disordered and ordered Systems*, Pergamon Press Inc., first edition, U. K. 1981.
- [24] P. J. Goodhew y F. J. Humphreys, *Electron Microscopic and Analisis*, Wykeham Publications Ltd, London, 1975.
- [25] A. Rockett, F. Abou-Elfotouh, D. Albin, M. Bode, J. Klenk, T. Lommasson, T. W. F. Russell, R. D. Tomlinson, J. Tuttle, L. Stolt, T. Walter y T. M. Peterson, *Thin Solid Film*, 1994, Vol. 237, p.1.
- [26] M. Bode, M. Al -Jassim, K. Jones, R. Matson and F. S. Hasson, *American Institute of Physics Conf. Proc.*, 1992, Vol. 268, p.140.

REFERENCIAS

- [27] R. Pal, K. K. Chattopadhyay, S. Chaudhuri and A. K. Pal, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 1994, Vol. 33, p. 241.
- [28] M. Varela, E. Bertan, M. Manchon, J. Esteve and J. L. Morenza, *J. Phys.*, 1986, Vol. 19, p. 127.
- [29] F. J. Pern, R. Noufi, A. Mason and A. Franz, *Thin Solid Films*, 1991, Vol. 202, p. 299.
- [30] J. C. Garg, R. P. Sharma and K. C. Sharma, *Thin Solid Films*, 1988, Vol. 164, p.269.
- [31] Philip A. Jones et al, *Thin Solid Films*, 1994, Vol. 238, p. 4.
- [32] V. Sachan and J. D. Meakin, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 1993, Vol 30, p. 147.
- [33] S. R. Kumar, R. B. Gore and R. K. Pandey, *Solar Energy Mater. Solar cells*, 1992. Vol 26, p. 149.
- [34] S. T. Lakshmikumar and A. C. Rastogi, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 1994, Vol. 32, p. 7.
- [35] A.M. Fernández, P.J. Sebastian, R.N. Bhattacharya, R.N. Noufi, M. Contreras and A. Hermann, *Semicond. Sci. & Technology (in Press)*.
- [36] D. Lincot, J-F. Guillemoles, P. Cowache, S. Massaccesi, L. Thouin, K. Fezzaa, F. Boisivon and J. Vedel, *Proc. 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 1994, Hawaii, USA, p. 136.
- [37] J. R. Tuttle, A. M. Gabor, D. S. Albin, A. Tennant, M. Contreras and R. Noufi, *Proc. 7th Sunshine Project on Thin Film Solar Cells*, 1993, Shinjuku, Tokyo, Japan.
- [38] D.S. Albin, J.J. Carapella, A. Gabor, A. Tennant, J. R. Tuttle, A. Duda, R. Matson, A. Mason, M. A. Contreras y R. Noufi, *AIP Conference Proc.*, 1992, Vol. 268, p. 108.
- [39] D.Cahen R. Noufi, *J.Phys. Chem. Sólids*, 1992, Vol. 53(8), p. 991
- [40] D.S. Albin, G.D. Mooney, J.J. Carapella, A. Duda, J. R. Tuttle, R. Matson y R. Noufi, *Solar Cells*, 1991, Vol. 30, p. 41

REFERENCIAS

- [41] P. R. Subramanyan and D. E. Laughlin, *Bulletin of Alloy Phase Diagram*, 1989, Vol. 10, p. 554.
- [42] A. Catalan, *Proc. 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 1994, Hawaii, USA, p. 52.
- [43] A. Gupta, A. N. Tiwari and A. S. N. Murthy, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 1988, Vol. 18, p. 1.
- [44] T. W. F. Russel, N. Orbey and R. W. Birkmire, *Proc. 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 1994, Hawaii, USA, p. 238
- [45] A. M. Fernández and P. J. Sebastian, *Journal Electrochem. Soc.* (Enviado).
- [46] G. D. Mooney, A. M. Hermann, J. R. Tuttle, D. S. Albin and R. Noufi, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, Vol. 58, p. 2678.
- [47] W. P. Gomes and F. Cardon, *Prog. Surf. Sci.*, 1992, Vol. 12, p. 155