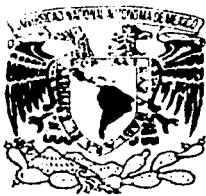


01178
1



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

*Preparación y Caracterización Foelectroquímica del
 $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ para la producción de H_2*

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA (ENERGÍA)
P R E S E N T A:
Fís. ROCIO CASTAÑEDA VALDERRAMA

DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Sebastian Joseph Pathiyamattom

Centro de Investigación
en Energía

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

RESUMEN

Los fotoelectrodos basados en películas delgadas de Cobre(Indio,Galio)Selenio ($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$) se han aplicado en celdas fotoelectroquímicas (PEC) para convertir la energía solar en energía eléctrica, logrando aceptables eficiencias. Pero en lo que respecta a la aplicación para la producción de Hidrógeno (H_2) en medio ácido, existe pocos trabajos reportados. El objetivo de esta tesis es realizar un estudio del comportamiento electroquímico y fotoelectroquímico de películas delgadas policristalinas de $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ con conductividad tipo p, en PEC donde el electrolito es ácido sulfúrico. Estimando cuantitativamente la producción de H_2 mediante la aplicación de la técnica de cronopotenciometría. Además en esta tesis se propone una metodología para dar un seguimiento al comportamiento de la estabilidad en la interfase fotoelectrodo-electrolito en función del tiempo.

Se obtuvieron tres tipos de películas de $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ con diferentes concentraciones de Galio. Los mejores resultados fueron obtenidos para las películas con brecha de energía de 1.46eV, con mayor concentración de Galio y mejores características estructurales. La producción de H_2 para un potencial de -600mV durante 7 minutos, fue de 0.009 y 1.512 cm^3 , en oscuridad e iluminación respectivamente, por cada cm^2 de película. Al analizar las reacciones posibles en la interfase de $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ en ácido sulfúrico se concluye que el par redox del cobre, se está desprendiendo y absorbiendo cíclicamente en la superficie del semiconductor, provocando un cambio en la morfología del semiconductor y llevándolo a una superficie más estable.

B

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

*A LA SONRISA
DE MIS SOBRINOS:
SEBASTIÁN
Y
MARIANA*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

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

Al Dr. Sebastián Pathiyamattom Joseph, por su apoyo en la realización de esta tesis.

Al comité revisor: Dr. Gonzalo Gonzalez Rodríguez; Dra. Margarita Miranda Hernández; Dr. Sebastián Pathiyamattom Joseph; Dra. Masha Afra Smit; Dr. Sergio Gamboa Sánchez, por su tiempo y por sus importantes contribuciones.

Al Fis. Joel Pantoja Enriquez por sus sugerencias y críticas realizadas al presente trabajo.

A la Dra. Estela Calixto Rodríguez, por ayudarme en la preparación de los materiales para el estudio de esta tesis, así como facilitarme la bibliografía necesaria, muchas gracias.

Al personal de la biblioteca del CIE-UNAM por ayudarme en la búsqueda y obtención bibliográfica.

Al Dr. José Chávez C. Del IIM-UNAM, por su ayuda en la realización de los estudios de SEM y EDAX.

Al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), por las facilidades otorgadas para utilizar el Microscopio Electrónico de Barrido.

Al CONACyT por otorgarme una beca crédito y una beca en apoyo al proyecto G38618-U durante la escritura de la tesis.

ANTECEDENTES

Varios grupos de investigación han obtenido películas exitosas del Cobre Indio Selenio (Se), (CIS) por electrodeposición [1-5] con brecha de energía $\approx 1eV$, las celdas solares preparadas con estas películas al ser sometidas a tratamientos térmicos en atmósfera de Selenio presentan eficiencias del 8%, se han obtenido mejores resultados si se les agrega Galio (Ga) a estas películas; el Ga desplaza lugares que ocupa el Indio (In) y se integra dando como resultado la composición final de $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ que conserva las propiedades fotovoltaicas deseables de su antecesor, mientras permite un incremento de la brecha de energía dependiendo de la cantidad de Ga que se le incorpore a la película, el aumento de Ga es proporcional al incremento de la brecha de energía; que puede alcanzar valores de hasta 1.7eV. Recientemente, Bhattacharya et al [6] han reportado celdas solares basadas en películas de $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ que se obtienen al depositar In , Ga y Se por la técnica de Evaporación Térmica en Vacío (PVD) las celdas solares basadas en este tipo de películas alcanzan eficiencias del 14%, para un área de $0.41cm^2$ y las cuales guardan una relación de $Ga/(In + Ga) = 0.24$ con respecto a su composición química.

Los estudios que se tienen del CIS ocupado como fotoelectrodo en PEC, es que los materiales de la clase calcogenuros ternarios tipo calcopirita, a la cual pertenece el CIS y CIGS, se caracteriza por ser fotoelectrodos de alta estabilidad. El CIS ofrece un buen comportamiento fotoelectroquímico, como se muestra en los reportes publicados por Cohen y co-autorías [7-9] y por Lewerenz y co-autoría [10-11]. Todos estos resultados muestran que la respuesta fotoelectroquímica del CIS se ve influenciada grandemente por la naturaleza y la composición del electrolito. Si la composición del electrolito es propiamente seleccionada, se

pueden obtener tanto altas eficiencias como buena estabilidad de las PEC basadas en CIS [10-11].

Si se usa un electrolito típico de polisulfuros, se alcanzan eficiencias reportadas del 5.2% [7]. Sin embargo estos valores pueden aumentar grandemente si se protege la superficie de los fotoelectrodos con una película de óxidos de Indio [9] y se usa un electrolito de poli-yodos adicionando convenientes iones de Cu^+ , In^{3+} e Hl [10,12]. Bajo estas condiciones se alcanzan eficiencias del 11.7% [9] y del 9.5% [10], las cuales se han alcanzado con PEC usando electrodos mono cristalinos de CIS tipo-n.

Hay valores impresionantes que hacen a las PEC, basadas en CIS, sean dignas de consideración para ser aplicadas. Sin embargo, para alcanzar con éxito esta meta, se debe considerar bajos costos, y una fácil preparación de los electrodos policristalinos.

Lewerenz et al. [11] han sintetizado muestras policristalinas de CIS tipo-p y las han sumergiendo en electrolitos que contienen el par redox V^{2+}/V^{3+} . Sin embargo el mejoramiento de estas celdas es muy pobre sus eficiencias siguen estando por abajo del 1%. Más resultados alentadores han sido obtenidos por Haneman y Szot [13] quienes trabajaron con películas policristalinas de CIS tipo-n. Al usar muestras selectivas de policristales de CIS y un electrolito recomendado por Menezes [10,12] estos autores han obtenido celdas policristalinas con eficiencias cercanas al 5-6%. Por otro lado G. Razzini and L. P. Bicelli [14] han alcanzado eficiencias del 12% de una PEC constituida por películas policristalinas de CIS tipo-n/polioduro/Pt, al ser iluminada con una fuente a $100mW/cm^2$. El éxito de este resultado se debe a la combinación de varios efectos, los cuales incluyen una exacta síntesis de las películas policristalinas, una conveniente modificación superficial, y una buena composición del electrolito.

A pesar de que existen muchos trabajos sobre los estudios fotoelectroquímicos del CIS en diferentes medios electrolíticos, como acabamos de hacer referencia, son muy escasas las publicaciones que abordan la caracterización electroquímica y

fotoelectroquímica del CIGS. Solo Anna Kisilev et al. [15] de todos los revisados, presenta una caracterización fotoelectroquímica muy preliminar del CIGS.

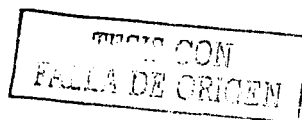
El CIGS ha demostrado ser un candidato muy importante en el desarrollo de celdas solares en estado sólido, alcanzando eficiencia de conversión de energía solar superiores al 14%, por lo que lo hace muy atractivo para examinarlo desde el punto de vista electroquímico y fotoelectroquímico. Las referencias relativas a la caracterización del CIS, nos servirán para comparar el comportamiento del CIGS como electrodo de trabajo en una celda electroquímica (PEC).

Más aún todo lo expuesto anteriormente es la descripción de PEC que tienen como finalidad convertir la energía solar en energía eléctrica. Pero en lo que respecta al estudio de PEC basadas en CIS y CIGS para producción de H_2 , solo S. Fernández-Valverde et al. realizaron un estudio de PEC basadas en CIS midiendo cualitativamente, por medio de un espectrofotómetro de masas, la producción de H_2 en ácido sulfúrico [16]. El CIS ha sido caracterizado en PEC usando como electrolito ácido sulfúrico [16-20], sin embargo el CIGS como fotoelectrodo en este medio no ha sido caracterizado.

Se sabe que la evolución de H_2 en los fotocátodos es energéticamente factible ya que su banda de conducción es más negativa que el potencial estándar redox de H_2 ($E^0(H^+/H_2)$). Además, estos semiconductores con brecha de banda pequeña no sufren una rápida reacción de corrosión a pesar de ser termodinámicamente inestables [21]. Algunos de los fotocátodos más estudiados han sido: p-MoS₂, p-CdTe, p-GaAs y el p-GaP.

Por todo lo anterior ha nacido en nosotros del interés de realizar un estudio del comportamiento electroquímico y fotoelectroquímico de las películas delgadas policristalinas de $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ tipo-p crecidas sobre sustratos de Mo, la caracterización tiene como finalidad utilizar una PEC basada en películas de CIGS para la producción de Hidrógeno.

G



Los objetivos de la tesis son:

- Preparación de película precursora de CuInSe_2 con la finalidad de obtener películas de Cu(In,Ga)Se_2 .
- Caracterización estructural, morfológica, química y óptica de las películas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.
- Caracterización Electroquímica y Fotoelectroquímica de los fotoelectrodos $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.
- Cuantificación de la producción de H_2 de las películas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ en H_2SO_4 .
- Estudio de estabilidad de los fotoelectrodos en medio ácido.

La meta que se propone en esta tesis es obtener un conocimiento científico y tecnológico acerca de la utilización del semiconductor fotosensible Cu(In,Ga)Se_2 como electrodo en un sistema fotoelectroquímico para la producción de hidrógeno.

La tesis esta compuesta por 3 capítulos, en el capítulo I se hace una revisión de los conceptos fundamentales sobre los niveles energéticos en la interfase semiconductor-electrolito para después poder entender en forma global como funciona una PEC, también se coloca en forma resumida los sustentos teóricos que van a ser aplicados al determinar la cuantificación de la producción de H_2 y el estudio de estabilidad. En el capítulo II se presentan las técnicas experimentales y de caracterización que se van ocupan en el seguimiento de los objetivos, como son las técnicas de rayos X para la caracterización estructural, SEM para la caracterización morfológica, reflectancia y transmitancia en el caso de la caracterización óptica y EDAX para su análisis químico. En el último capítulo se colocan los resultados obtenidos en la caracterización físico-química, el comportamiento fotoelectroquímico de las películas $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ en un electrolito ácido (0.5M de H_2SO_4), la evaluación de la producción de H_2 del dispositivo CIGS-PVD/ H_2SO_4 y un estudio de la estabilidad de la PEC. Finalmente se engloban los resultados generales en el apartado que lleva el nombre de conclusiones.

RESUMEN	i
DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
ANTECEDENTES	iv
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN	1
I.A. FUNCIONAMIENTO DE LAS PEC	2
I.A.1. Niveles energéticos en los semiconductores	2
I.A.2. Niveles energéticos en la interfase semiconductor-electrolito	5
I.A.3. Representación del modelo de bandas energéticas en una PEC	8
I.B. POSICIONAMIENTO DE BANDAS ENERGÉTICAS	11
I.C. CUANTIFICACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE H ₂	11
I.D. ESTUDIO DE ESTABILIDAD	13
CAPITULO II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y DE CARACTERIZACIÓN	15
II.A. OBTENCIÓN DE MATERIALES	16
II.A.1. Baño electroquímico para obtener películas de CIS-ED	17
II.A.2. Baño electroquímico para obtener películas de CIGS-ED	17
II.A.3. Tratamientos pos-deposito del CIS-ED	17
II.A.3.1. CIS-ED-Se	17
II.A.3.2. CIGS-PVD	19
II.B. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	20
II.B.1. Caracterización Estructural	20
II.B.2. Caracterización morfología y composición química	21

II.B.3. Caracterización Óptica	22
II.B.3.1. Calculo del valor de Eg	22
II.C. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y FOTOELECTROQUÍMICA	23
II.C.1. Preparación de los fotoelectrodos	24
II.C.2. Voltamperometrías cíclicas y lineales	25
II.C.3. Determinación del potencial de banda plana	26
II.C.3.1. Método de la Capacitancia	26
II.C.3.2. Método de la Fotocorriente	27
II.D. CUANTIFICACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE H ₂	27
II.E. ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DEL SISTEMA CIGS-PVD/H ₂ SO ₄	28

CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN 30

III.A. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	31
III.A.1. Difractogramas de Rayos X (XRD)	31
III.A.2. Micrografías y Microanálisis Químicos	33
III.A.3. Resultados de la caracterización óptica	38
III.B. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y FOTOELECTROQUÍMICA	41
III.B.1. Voltamperogramas cíclicos en oscuridad e iluminación	41
III.B.1.1. CIS-ED-Se/H ₂ SO ₄	41
III.B.1.2. CIGS-ED/H ₂ SO ₄	43
III.B.1.3. CIGS-PVD/H ₂ SO ₄	45
III .B.2. Posicionamiento de las bandas de la interfase CIGS-PVD/H ₂ SO ₄	48
III .B.2.1. Potencial de banda plana del CIGS-PVD	48
III .B.2.2. Interfase energética del CIGS-PVD con el H ₂ SO ₄	49
III.C. CUANTIFICACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE H ₂	51
III .C.1. Cronoamperometría del CIGS-PVD/H ₂ SO ₄	51
III .C.2. Cronoamperometría del CIGS-ED/H ₂ SO ₄ y CIS-ED/H ₂ SO ₄	54
III.D. RESULTADOS DE LA ESTABILIDAD DEL SISTEMA CIGS-PVD/H ₂ SO ₄	57

III.D.1. Análisis Voltamperométricos	57
III.D.1.1. Voltamperometrías lineales en Oscuridad	57
III.D.1.2. Voltamperometrías lineales bajo iluminación	60
III.D.2. Variación del V_{oc} correspondiente al CIGS-PVD/ H_2SO_4	62
III.D.3. Voltamperometrías Cíclicas en oscuridad e iluminación	63
III.D.4. Posibles reacciones que tienen lugar en la PEC (CIGS-PVD/ H_2SO_4)	65
III.D.5. Análisis de SEM y EDAX	67
CONCLUSIONES	72
REFERENCIAS	75

TECNO CON
FALLA DE ORIGEN

K

INTRODUCCIÓN

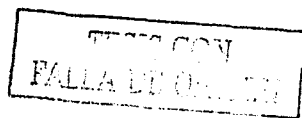
Las celdas fotoelectroquímicas (PEC- siglas en inglés) son unos de los dispositivos más prometedores para la producción de H_2 debido a que [1]:

- Su fuente de energía es la luz (energía solar)
- No perjudica al medio ambiente con subproductos no deseables
- Puede ser usada a pequeña o a gran escala
- La tecnología es relativamente no compleja

Una PEC es similar a una celda electroquímica convencional. Ambas celdas se componen básicamente por dos electrodos inmersos en un electrolito conductor, cuando uno de los electrodos es un material fotosensible (semiconductor) la celda se denomina foto-electroquímica. Por lo que el contenido de esta tesis, se basa en el estudio del semiconductor $CuIn_xGa_{1-x}Se$ en un medio acuoso al ser iluminado.

En este capítulo se presentan las bases teóricas, se introducen términos y conceptos útiles para entender del comportamiento energético de la interfase semiconductor electrolito, para después poder dar una descripción global del funcionamiento de las PECs.

Además se sustenta teóricamente, la metodología experimental a usarse para determinar el posicionamiento de las bandas energéticas en la interfase, la cuantificación de la producción de H_2 y el estudio de la estabilidad del semiconductor dentro del electrolito utilizado.



I.A. FUNCIONAMIENTO DE LAS PEC

I.A.1. Niveles energéticos en los semiconductores

Un semiconductor puede ser definido por sus propiedades eléctricas y ópticas, así se llama semiconductores aquellos materiales cuya conductividad eléctrica se encuentra entre la de los conductores y los aislantes, la cual varía entre 10^4 y 10^{-10} (Ohm.cm)⁻¹. Este rango es intermedio entre los buenos conductores ($10^4 - 10^6$) y los aislantes (menor que 10^{-10}). También podemos decir que su conductividad aumenta exponencialmente con la temperatura. Un aspecto distintivo de los materiales semiconductores es la posibilidad de que un mismo semiconductor se comporte como metal o como aislante, en dependencia de la temperatura a que se encuentre o el grado de impurificación a que se ha sometido. Una característica muy peculiar de los materiales semiconductores es que pueden adquirir conductividad positiva y negativa.

Otra manera de definir a un semiconductor es utilizando los niveles energéticos de los semiconductores. Según la teoría de bandas los materiales cristalinos se encuentran formando bandas de energía separadas por brechas energéticas. Para el caso de los materiales semiconductores las brechas de energía es inferior a los 6eV aproximadamente. Los aislantes presentan brechas energéticas mayores a las de los semiconductores.

Según la estructura de bandas de los semiconductores existe una región de energía prohibida en la cual los estados permitidos no pueden existir. Las regiones de energía permitidas están por encima o por debajo de esta brecha. La banda superior son las bandas de conducción, mientras que las inferiores son las bandas de valencia y las intermedias son las denominadas brechas de energía, E_g , la cual constituye uno de los parámetros más importantes en la física de semiconductores.

En la Fig.1.1 se representa las bandas energéticas que conforman a un semiconductor, en el diagrama la banda de valencia se representa como E_V , la de conducción como E_C , el nivel de Fermi como E_F , el nivel de vacío como E_{VACUUM} , este nivel es muy importante ya que a partir de él se refieren los valores de los potenciales en la escala Física. La afinidad electrónica como χ multiplicada por la

carga eléctrica q y la función de trabajo del semiconductor como ϕ_w , el valor de ϕ_w es la energía necesaria que se requiere para sacar un electrón del semiconductor al vacío. La brecha de energía se encuentra entre la banda de valencia y la de conducción, se representa como E_g .

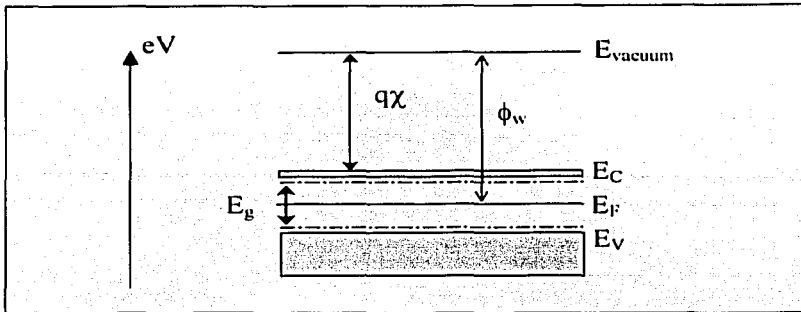


Figura1.1. Diagrama simplificado de banda de energía para los semiconductores.

La conducción en los semiconductores se realiza de la siguiente manera, cuando un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción deja un espacio vacío con una carga virtual al que se denomina "huevo". Estos portadores de carga (huecos) pueden moverse transfiriendo un electrón a la posición vacante y generar así una corriente eléctrica. La excitación del electrón puede lograrse fácilmente aumentando la temperatura del semiconductor o por medio de una radiación electromagnética (luz) o introduciendo cierto tipo de impurezas en el semiconductor, generando un puente entre las bandas [2].

Un termino fundamental para poder establecer los niveles energéticos entre la interfase semiconductor-electrolito, es el nivel de Fermi en el semiconductor, para ello empezaremos por la función de distribución de Fermi-Dirac $f(E)$ que es la probabilidad que un estado electrónico con energía E sea ocupada por un electrón, tal que:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_F}{K_B T}\right]} \quad (1.1)$$

los símbolos nuevos son K_B que es la constante de Boltzmann y T la temperatura. Observe de la ecuación que cuando E_F es igual a E la $f(E)$ es igual a $1/2$, por lo que comúnmente, la energía de Fermi se define como la energía para la cual la probabilidad de distribución de Fermi es igual a $1/2$. La E_F en los semiconductores se define como la energía promedio de los electrones en las bandas.

Considerando la definición de E_F , además que $E_F - E \ll K_B T$ de la ecuación 1.1 y suponiendo que tanto los electrones como los huecos siguen el comportamiento de partículas libres con masas efectivas m_c^* y m_h^* respectivamente, se obtienen las siguientes relaciones para la concentración de electrones en la banda de conducción (n) y la concentración de huecos en la banda de valencia (p) [2-3]:

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{K_B T}\right) \quad 1.2a$$

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{K_B T}\right) \quad 1.2b$$

N_c es la densidad de estados efectiva en la banda de conducción y N_v en la banda de valencia y se definen como:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_c^* K_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad 1.3a$$

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* K_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad 1.3b$$

donde h es la constante de Plack, m_c^* y m_h^* ya se habían definido antes. En el equilibrio térmico la concentración de electrones y huecos es igual por lo que $n=p$, dando lugar al caso de un semiconductor intrínseco, ahora multiplicando $n \cdot p$ de las ecuaciones de 1.2 se obtiene n_i que es la concentración de huecos o electrones en las bandas de un semiconductor intrínseco :

$$np = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_v - E_c}{K_B T}\right) = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{K_B T}\right) = n_i^2 \quad 1.4$$

considerando que $n=p=n_i$ igualamos las ecuaciones de 1.2 y despejamos el valor del nivel de Fermi para el caso de semiconductores intrínsecos E_F^i .

$$E_F^i = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{K_B T}{2} \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right) \quad 1.5$$

E_F^i se encuentra en medio del valor de E_g como se observa en la Fig.1. Si a estos semiconductores se les agregan impureza, aumentando la densidad de partículas donadoras en la banda de conducción (N_D) se dará lugar a un semiconductor tipo-n y el E_F se desplaza hacia la banda de conducción. La energía de Fermi para el semiconductor tipo n se obtiene despejando E_F de la ecuación 1.2a y sustituyendo el valor de n por N_D

$$E_F^n = E_c - K_B T \ln \frac{N_c}{N_D} \quad 1.6$$

Si se aumenta la densidad de partículas aceptores en la banda de valencia (N_A) da lugar a un semiconductor tipo-p. De la ecuación 1.2b se despeja E_F y se sustituye el valor de p por N_A

$$E_F^p = E_v + K_B T \ln \frac{N_v}{N_A} \quad 1.7$$

Hasta aquí se ha hablado de las propiedades de estado sólido de los semiconductores. Ahora se analizará que sucede a nivel energético cuando la superficie del semiconductor está en contacto con una solución electrolítica que contiene disuelto un par redox.

1.A.2. Niveles energéticos en la interfase semiconductor-electrolito

Análogo a los sólidos, un electrolito puede caracterizarse por un nivel de Fermi. Esto es, el nivel de Fermi es el potencial electroquímico de un sistema redox disuelto en la solución y se define como el nivel de Fermi en la solución $E_{F,redox}$.

Ejemplo el par redox [4]:



disuelto en agua, tiene como $E_{F,redox}$ el valor del potencial redox de $Fe^{2+/3+}$. Este término es fuente de considerables confusiones, debido a que, formalmente la

solución no tiene una distribución de Fermi, como en el caso de los semiconductores, ya que no contiene cuasi-electrones libres pero la analogía se hace debido a que contiene electrones (e^-) destinados a la forma reducida (Red) del par redox y los niveles vacíos en la forma oxidada (Ox). Por lo que las soluciones tienen distribuciones energéticas que se definen a partir de niveles de electrones llenos y vacíos, similar a los semiconductores (Fig.1.2). Debido a las fluctuaciones de las interacciones en la sustancia, no se tienen un solo nivel energético para la forma Red o Ox. La función de distribución de los niveles de energía llenos y vacíos se representan esquemáticamente a través de dos campanas Gaussianas. Siendo la energía más probable para que se lleve acabo la reducción E_{red}^0 , vea Fig.1.2, y la energía más probable para que se lleve acabo la oxidada es E_{ox}^0 .

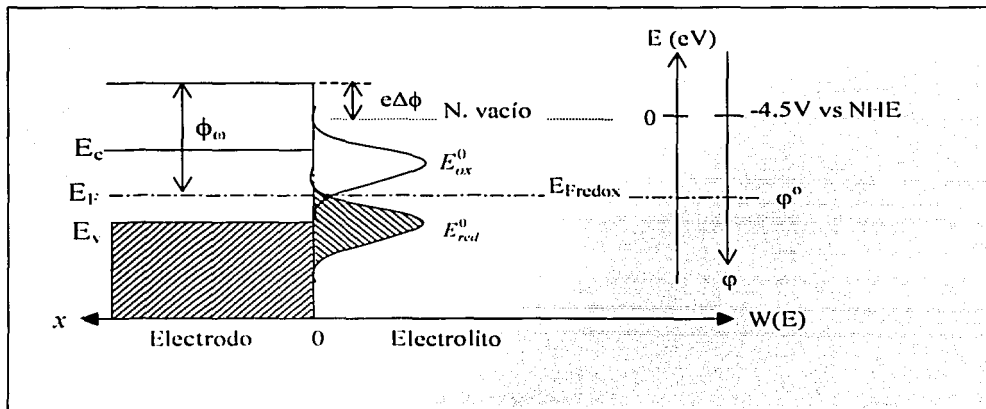


Figura 1.2. Esquema que indica los niveles de energía y potenciales electroquímicos en la interfaz electrodo-electrolito. La distribución de estados llenos aparecen sombreados [5].

En la figura 1.2 se muestra las analogías de lo que se entiende por estados electrónicos llenos y vacíos en un semiconductor y en un electrolito. Los semiconductores son referidos a una escala de potencial de electrón-volts y los potenciales en los electrolitos son referidos a un electrodo de referencia, siendo el

más común el electrodo normal de Hidrógeno (NHE). De la Fig.1.2 se puede apreciar que se puede referir los potenciales a una misma escala al sumar un valor constante de $-4.5V/NHE$.

$$E_F = e\phi^0 (\text{volts}/NHE) - 4.5eV \quad 1.9$$

Pero en el caso en el que el potencial redox de las especies en solución no se encuentren a la misma energía de E_F , entonces habrá un intercambio de cargas entre el semiconductor y el electrolito hasta que se logre un equilibrio electroquímico. La consecuencia inmediata de este intercambio es la formación de un exceso de carga en la superficie del semiconductor, esta no se distribuye en el semiconductor como sucedería en un metal, sino que forman regiones de carga con un campo eléctrico asociado. Esto implica también la formación de dos interfaces, una en el electrolito y otra dentro del semiconductor. La interfase en el electrolito es difusa y se conoce como capa de Gouy. El espacio entre ambas interfaces se conoce como capa de Helmholtz. Estas capas forman lo que se conoce como doble capa eléctrica.

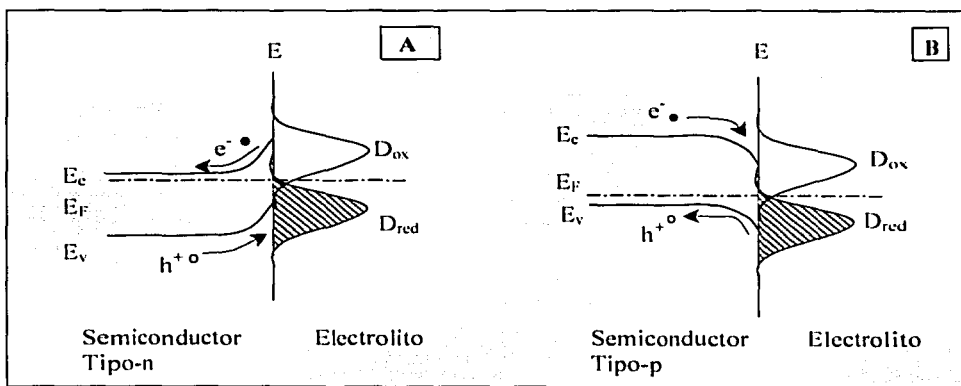


Figura 1.3_Doblamiento de bandas, en el momento que la interfase electrodo-electrolito alcanza el equilibrio. **A)** con un semiconductor tipo-n y **B)** semiconductor tipo-p.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

La formación de la región de carga en los electrodos produce doblamientos de las bandas de valencia y de conducción, como se muestra en la Fig.1.3, también se puede apreciar que si un e^- del semiconductor es excitado mediante una radiación electromagnética, este e^- puede pasar a la banda de conducción dejando un h^+ en la banda de valencia, para un semiconductor tipo-n (Fig.1.3A) el h^+ se mueve hacia la interfase y el electrón hacia el interior del semiconductor. El h^+ en la superficie puede tomar un e^- de las especies en solución y oxidarla, es por eso que los semiconductores tipo-n son llamados fotoánodos. De manera análoga, en el semiconductor tipo-p (Fig.1.3B), los electrones se mueven hacia la interfase, pudiendo ser aceptados por una especie en solución que, por lo tanto se reduce. Un semiconductor tipo p, entonces, funciona como un fotocátodo. La corriente generada de esta manera recibe el nombre de fotocorriente.

I.A.3. Representación del modelo de bandas energéticas en una PEC

La PEC que se ocupan en el presente trabajo, está constituida por un fotocátodo, un contraelectrodo inerte que actúa como un ánodo, ambos inmersos en un electrolito ácido que tiene iones H^+ . En la Fig.1.4 se presentan las formas energéticas que tienen lugar en la unión semiconductor-electrolito-metal.

En la Fig.1.4A, se presenta el diagrama energético de los elementos que conforman la celda antes de realizar un contacto entre ellos, las nomenclaturas nuevas son ϕ_w^{sc} y ϕ_w^m que representan la función de trabajo del electrodo semiconductor y del electrodo metálico respectivamente, estos potenciales poseionan a los electrodos con respecto al nivel de vacío. V_{FB} es el potencial de banda plana y como su nombre lo indica, es el potencial en el cual las bandas del semiconductor son totalmente planas, cuando esto sucede el E_F coincide con el valor de V_{FB} . En esta figura los potenciales se colocaron arbitrariamente.

En la Fig.1.4B, bajo condiciones de oscuridad, se realiza un contacto galvánico entre los electrodos, la resistencia (R) que se presenta sobre el circuito es la resistencia de los contactos, y el electrolito se encarga de cerrar el circuito, en este caso el sistema alcanza el equilibrio, cuando el E_F se equilibra con el potencial electroquímico del electrolito, mediante un doblamiento de las bandas, creándose así el potencial

conocido como altura de la barrera (V_B) que depende del doblamiento de las bandas. En este caso el E_F se aleja del V_{FB} .

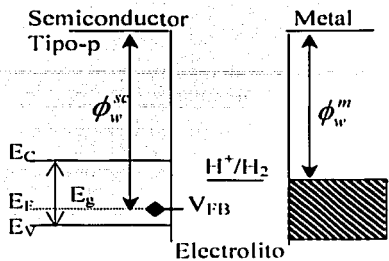
Cuando la PEC se ilumina y se mantiene el contacto galvanico (Fig.1.4C), la luz genera un fotovoltaje que desplaza el E_F muy cerca al potencial V_{FB} y hace tender a cero el potencial V_B . Otra implicación más que se tiene cuando se ilumina la celda, es que el electrodo de trabajo actúa como fotocátodo, absorbiendo los fotones que tienen la energía necesaria para crear un par electrón-hueco, con la suerte que el e^- salta a la banda de conducción y el hueco se mueve hacia el bulto de la banda de valencia, produciendo una fotocorriente en el circuito. En esta misma figura (1.4C) se observa que el potencial redox de H^+/H_2 se encuentra por arriba del valor de E_F , esto significa que el sistema no tiene aún la suficiente energía para realizar la reducción de los iones H^+ disueltos en el electrolito. Por lo que es necesario aplicar un potencial externo al sistema con la finalidad de mover el E_F al mismo nivel o por arriba del potencial H^+/H_2 (Fig.1.4D).

En la Fig.1.4D el sistema se encuentra bajo iluminación, la PEC se mantiene en un circuito cerrado y se aplica externamente una polarización catódica (eV_{bias}), este caso también se conoce como fotoelectroquímica asistida. Al aplicar este potencial externo se doblan las bandas para dar lugar a la reacción deseada en este caso:

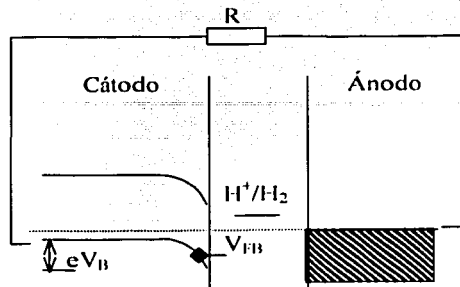
$$eV_C = eV_{FB} - E_{H^+/H_2} + eV_{bias} \quad 1.10$$

Donde las nomenclaturas nuevas son: E_{H^+/H_2} que es el valor del potencial estándar redox H^+/H_2 , por otro lado eV_C no es más que el valor final del potencial que se alcanza cuando se aplica una polarización que provea el sobre potencial catódico en el fotocátodo, incrementando así el doblamiento de las bandas y manteniendo el orden requerido para la separación de cargas electrón-hueco en la interfase.

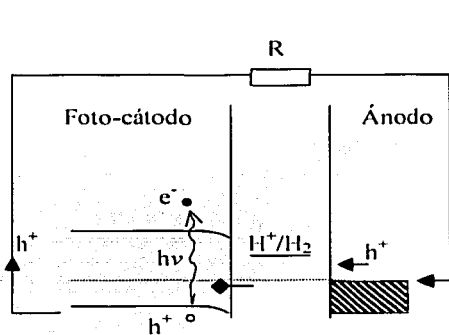
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



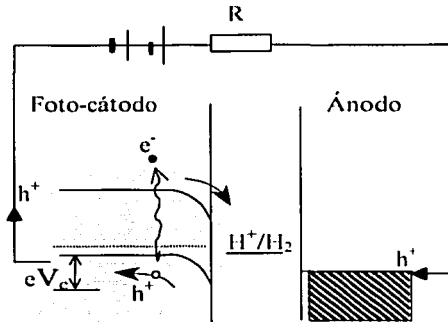
A) Diagrama de energía de cada uno de los componentes de una PEC, aún no existe contacto entre ellos.



B) Condiciones de equilibrio en oscuridad, después de un contacto galvánico.



C) Bajo iluminación $V_B \sim 0$, en contacto galvánico entre el fotocátodo con el ánodo.



D) Bajo iluminación y con la influencia de una polarización catódica (eV_c) y en contacto galvánico.

Figura 1.4 Diagrama secuencial de los niveles de energía que ocurren en una PEC, se describe el sistema desde antes de establecerse un contacto entre los electrodos hasta las condiciones finales de una fotoelectrólisis asistida para reducir los iones H^+ y producir H_2 [1].

TEMA CON
FALLA DE ORIGEN

I.B POSICIONAMIENTO DE BANDAS ENERGETICAS

Conociendo el valor del potencial de banda plana V_{FB} , la concentración de portadores N_A , y teniendo en cuenta la ecuación 1.7, $E_F' = E_V + K_B T \ln \frac{N_V}{N_A}$,

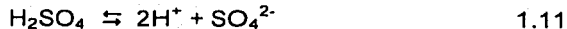
considerando el caso en que el fotocátodo se encuentra bajo iluminación, el nivel de Fermi tiende hacia el potencial de banda plana V_{FB} , entonces se sustituye el valor E_F por V_{FB} [4,6] y después se despeja de la ecuación 1.7 el valor del potencial de la banda de valencia (E_V), pero aún se tiene una variable más que no conocemos, es

N_V , pero esta se calcula a partir de la ecuación 1.3b, $N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* K_B T}{h^2} \right)^{3/2}$, donde la

única constante propia del semiconductor es m_h^* , que puede encontrarse en la literatura científica. Ahora si se puede despejar el valor de E_V de la ecuación 1.7 y posesionar la banda en una escala de potencial. Por otro lado se calcula experimentalmente el valor de E_g , y a partir del potencial de E_V se suma el ancho de la brecha de energía (E_g) y se posesiona la banda de conducción (E_C).

I.C. CUANTIFICACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE H₂

Como primer paso se tubo que seleccionar el electrolito más conveniente para producir H₂. Se eligió ácido sulfúrico (H₂SO₄) ya que este ácido al ser disuelto en agua des-ionizada inmediatamente da lugar a la siguiente reacción:



separa las moléculas del ácido dejando en el electrolito una concentración alta es decir de iones H⁺ listos para ser reducidos:



para asegurar una alta concentración de iones H⁺, se eligió una molaridad para el electrolito de 0.5M, con la cual se alcanza una concentración de H⁺ del orden de 10²¹cm⁻³ [7], con esta concentración se minimiza la resistencia interna del electrolito, logrando así una buena conductividad entre el fotocátodo y el electrolito.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por medio de la técnica cronoamperométrica se pretende cuantificar la producción de H_2 . Debido a que esta técnica consiste en aplicar un escalón de potencial instantáneo al electrodo de trabajo, perturbándolo de sus condiciones de equilibrio y registrando una respuesta de corriente con respecto al tiempo, regida por la ecuación [8]:

$$I(t) = -\frac{nF}{A} \cdot \frac{dM}{dt} \quad 1.13$$

donde $I(t)$ es la corriente resultante que esta limitada por la velocidad ($\frac{dM}{dt}$) a la que los iones H^+ son transportados a la superficie del fotocátodo. De acuerdo con las leyes de la equivalencia electroquímica enunciada por Faraday en 1833, el número de moles que reaccionan, en un líquido iónico, a causa de una corriente eléctrica que pasa a través de ellas es proporcional a la cantidad de carga, Q , que pasa.

Despejando $\frac{dM}{dt}$ de la ecuación 1.13 e integrando por ambos lados:

$$M(H^+) = Q \frac{A}{nF} = \frac{A}{nF} \int_0^t I(t) dt \quad 1.14$$

donde

Q es el paso de la carga (coulombs) a través de la celda que se obtiene al integrar la corriente con respecto al tiempo, tal que el Q es el área bajo la curva de las respuestas cronoamperométricas.

A es el peso atómico del H_2 , el cual es igual a 1gr/grmol $\Rightarrow A = 1$

n es el número de moles requeridos para reducir H^+
para obtener una 1mol H_2 se requieren de $2e^- \Rightarrow n=2$

F es la constante de Faraday y es igual a 96 500Coulombs

A partir de la ecuación 1.16 y considerando las equivalencias pertinentes, podemos expresar la cantidad de H_2 producido en término de moles o en unidad de volumen [8,9].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para dar mayor claridad a los resultados de las tablas que se presentan en el capítulo III, se realiza un análisis de unidades, en las cuales quedan expresados los resultados.

El área bajo las curvas cronoamperométricas vienen dadas en $(\text{Ampers/cm}^2)(\text{segundo}) = \text{Coulombs/cm}^2$, sustituyendo en la ecuación 1.16

$$M(H^+) = \frac{\left(\frac{\text{gr}}{\text{grmol}}\right) \left(\text{Coulombs cm}^2\right)}{\text{grmol} \cdot \text{Coulombs}} \quad 1.15$$

Por tanto las unidades de $M(H^+)$ se dan en gr por cada cm^2 del fotocátodo expuesto, para presentar el valor en unidades de volumen, se hace uso de la ecuación general de los gases.

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} \quad 1.16$$

$R = 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{litros}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$, $T = 298\text{K}$, suponiendo $P = 1\text{atm}$, y n es el número de moles (H^+)

que se requieren para obtener una molécula de H_2 , como se requieren de 2 H^+ , se divide el volumen total por 2, tal que:

$$V = \frac{\left(\text{mol}\right) \left(\frac{\text{atm} \cdot \text{litros}}{\text{Kmol}}\right) (K)}{\text{atm}} = \text{litros} \quad 1.17$$

I.D. ESTUDIO DE ESTABILIDAD

Un requisito esencial que deben cumplir los fotoelectrodos es ser resistentes en los sistemas electroquímicos a las reacciones que puedan presentarse en la interfase, tales procesos provocan cambios en la composición química del fotoelectrodo, degradando sus propiedades y deteriorando la respuesta de fotoconversión del sistema [10,11], tales reacciones pueden ser:

- Corrosión electroquímica
- Fotocorrosión
- Disolución

TELECOM
FALLA DE ORIGEN

En el caso particular de la corrosión electroquímica, en la interfase metal-electrolito, es un tema muy conocido, el estudio se realiza mediante las técnicas electroquímicas, generalmente a partir de las conocidas pendientes de Tafel que dan información acerca de las reacciones que se llevan a cabo en la interfase. Esta técnica se ha usado para el estudio de la corrosión en metales, aunque se ha utilizado para el estudio de corrosión en los sistemas semiconductor-electrolito, no obstante la información obtenida de esta manera no es muy representativa del sistema.

Como respuesta a la exigencia de reportar que tan estable es el sistema fotoelectroquímico CIGS-PVD/H₂SO₄, en esta tesis se propone una metodología para dar un seguimiento al comportamiento de la estabilidad en función del tiempo, determinando condiciones de uso del CIGS-PVD como fotoelectrodo.

La metodología consiste en perturbar de manera externa al sistema, haciendo uso de barridos de potencial, realizando voltamperogramas lineales y cíclicos diariamente, con la finalidad de estimular reacciones de oxidación o reducción en la superficie del semiconductor. También se sugiere realizar un registro del valor del potencial a circuito abierto (V_{oc}) del fotoelectrodo antes y después de cada perturbación, con respecto al tiempo en que este permanece en el electrolito.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se expondrán de forma detallada las técnicas utilizadas para la preparación de los materiales y dispositivos, así como las técnicas para su caracterización.

El capítulo inicia exponiendo las condiciones experimentales para obtener las películas de CIS y CIGS por electrodeposición. Las películas de CIS electrodepositadas son sometidas a dos tratamientos posdepositos, uno es mediante un tratamiento térmico en atmósfera de Se de las películas de CIS mejorando así sus propiedades estequiométricas, y el otro tratamiento realizadas a las películas de CIS es depositar Cu, In, Ga y Se por la técnica de Evaporación Térmica en Vacío (PVD-en inglés) con la finalidad de hacer un ajuste en la composición de la película $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$.

La preparación de las películas semiconductoras estuvo dirigida a la obtención de tres tipos de materiales con diferentes composición de Ga.

- $CuInSe$ electrodepositado y selenizado (CIS-ED-Se)
- $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ electrodepositado (CIGS-ED)
- $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ ajustando la composición química de las películas de CIS-ED depositando Cu, In, Ga, Se por la técnica de PVD (CIGS-PVD)

Después que se obtienen estos materiales, se les caracteriza física y químicamente, la etapa posterior está dirigida a la preparación de dispositivos para las caracterizaciones electroquímicas y fotoelectroquímicas en H_2SO_4 a 0.5M con el propósito de evaluar su producción de H_2 , así como estudiar la estabilidad del

semiconductor que presenta la mejor producción de H_2 en el medio ácido antes mencionado.

El objetivo fundamental de este capítulo es la descripción de las técnicas experimentales para la obtención, tratamiento postdepósito y caracterización de los materiales **CIS-ED-Se**, **CIGS-ED** y **CIGS-PVD**, así como de los dispositivos preparados con dichos semiconductores.

II.A. OBTENCIÓN DE MATERIALES

En la Fig.2.1 se presenta el sistema experimental para el depósito de las películas de CIS-ED y el CIGS-ED. El sistema está formado por una celda electroquímica de tres electrodos conectado a un Potenciostato marca PGZ301 para el control y suministro de potencial, el registro de datos se realizó mediante el software Voltmaster4. En la celda electroquímica se utilizó como electrodo de trabajo el sustrato de Mo sobre el cual se desea depositar la película, el espesor del sustrato de Mo es de 0.5mm aproximadamente con una resistividad de $0.2-0.3\Omega/sq$ (suministrados por el NREL). Como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito de área mayor al área de depósito, y como electrodo de referencia, el electrodo SCE.

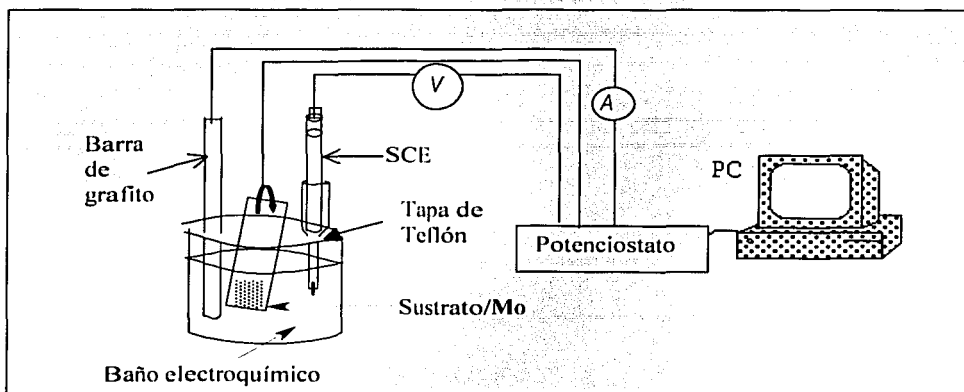


Figura 2.1. Sistema experimental de electrodeposición, usado para depositar CIS-ED y CIGS-ED. Es una celda de tres electrodos, el depósito se realiza sobre un sustrato de molibdeno.

II.A.1. Baño electroquímico para obtener películas de CIS-ED

El electrolito para depositar el CIS-ED, tuvo las siguientes composiciones: CuCl_2 a 0.004M, InCl_3 a 0.0083M y H_2SeO_3 a 0.0083M. El baño debe ajustarse a un $\text{pH} \approx 1.5$ [1,2]. El depósito se realizó aplicando un potencial constante de -500mV/SCE por un período de 50 minutos. El depósito se realizó a temperatura ambiente.

II.A.2. Baño electroquímico para obtener películas de CIGS-ED

Para obtener las películas de CIGS se ocupa el mismo dispositivo experimental antes descrito solo hay dos variantes que cambian, el baño químico y el potencial de depósito. En este caso el baño químico consiste de CuCl_2 a 0.00375M, InCl_3 a 0.00781M, H_2SeO_3 a 0.00781M y GaCl_3 a 0.02839M. El este valor del $\text{pH} \approx 2.1$ y el potencial de depósito fue de -600mV [1,2], con un tiempo de depósito de 50 minutos y a temperatura ambiente.

II.A.3. Tratamientos pos-deposito del CIS-ED

II.A.3.1. CIS-ED-Se

En este trabajo se realiza la selenización de las películas de CIS electrodepositadas, mediante un tratamiento térmico post-deposito a altas temperaturas en atmósfera de Se utilizando un "Sistema de transporte de vapor químico mediante un gas inerte" (CVTG) y en el modo de reacción durante dicho proceso RCVTG [3].

La técnica de CVTG se clasifica en:

1. Condensación durante CVTG (CCVTG), el vapor químico se transporta mediante un gas inerte permitiendo la condensación sobre un sustrato más frío[4].
2. Reacción durante CVTG (RCVTG), similarmente al depósito de vapor químico, se genera una reacción química entre el elemento químico transportado en forma de vapor con la película previamente depositada dando lugar a la formación final de la película semiconductor que se desea [5].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Este sistema consiste de un reactor tubular de cuarzo que facilita el control de la temperatura a lo largo de él. Las dimensiones del reactor son 60cm de longitud y 5.4cm de diámetro. Se controla su temperatura externamente por medio de un horno tubular que lo envuelve (Fig.2.2). El gas inerte (Ar) se introduce por el puerto de entrada y el sistema de bombeo se coloca en el puerto de salida. Se genera un gradiente de temperatura a lo largo del tubo, registrándose la temperatura máxima en el centro de tubo y la mínima en sus extremos. La temperatura en los extremos es controla por un mecanismo de enfriamiento de aire.

El proceso de Selenización se realiza de la siguiente manera, primero se pesan 50gr de Se en polvo, este se coloca en un crisol pequeño en el puerto de entrada del tubo de cuarzo. La película de CIS se coloca en el centro del tubo, donde se alcanza la temperatura más alta, esta temperatura es previamente seleccionada. Antes de iniciar el proceso de selenizado, el sistema es evacuado a una presión de 0.1 Pa. Después se hace circular argón por un tiempo de 5min a una presión de 40Pa. Es en ese momento es cuando se selecciona el valor a la que se desea llevar a cabo el proceso de selenización, en este caso la temperatura fue de 500°C [3].

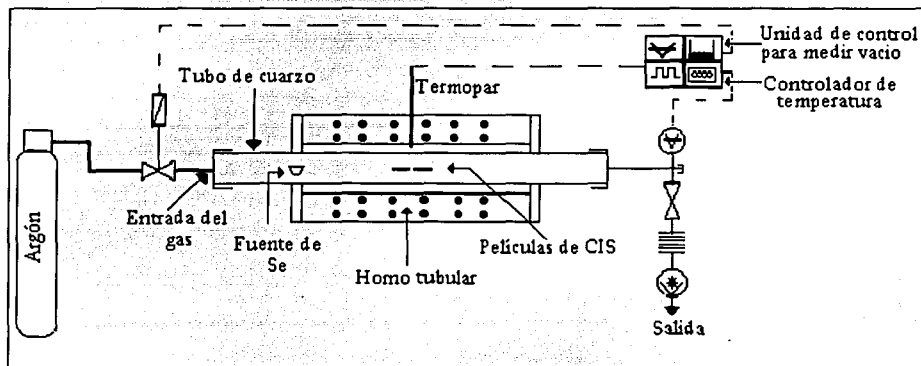


Figura 2.2. Configuración del sistema de depósito de vapor químico mediante un gas (CVTG) utilizado para la selenización de las películas de CIS.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Después de transcurrido los 5 minutos se activa el interruptor de temperatura. Durante todo el proceso de selenización se mantienen constantes la presión a 40Pa y la razón del flujo de gas a 100cm³. El mecanismo de enfriamiento mantiene la temperatura de los extremos al rededor de los 200°C, que es la temperatura a la cual ocurre la sublimación del Se, mientras que en la parte central del sistema se alcanza la temperatura máxima. El Se en forma de vapor es transportado por el Argón a través del tubo, cuando llega a la parte central del sistema ocurre la selenización de la película, debido a la temperatura alcanzada. Este deposito se lleva acabo durante 30 minutos, posteriormente se apaga el sistema y se inicia un proceso de enfriamiento.

II.A.3.2. CIGS-PVD

Para obtener películas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ se enviaron películas electrodepositadas de CIS al National Renewable Energy Laboratory USA (NREL). Mediante la técnica de *Deposición al Vapor fisico* (PVD) como se ilustra en la Fig.2.3, se le agrega Ga, In y Se de manera controlada, ajustando la composición final de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. El procedimiento es el siguiente: a las películas precursoras de CIS se les deposita una capa de In y de Ga del orden de 0.4 y 0.2µm respectivamente a una temperatura de $550 \pm 10^\circ\text{C}$, la selenización se lleva acabo durante el proceso de enfriamiento ($\sim 40^\circ\text{C}/\text{min}$) en un ambiente de vapor de Se [6].

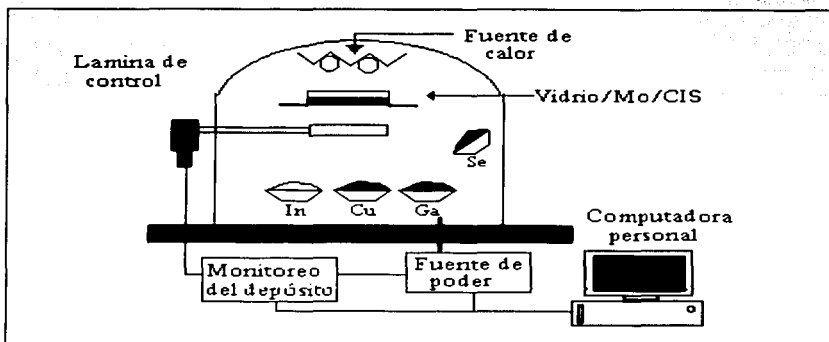


Figura 2.3._Sistema de evaporación térmica en vacío (PVD), la cual utiliza cuatro fuentes de: In, Cu, Ga y Se.

II.B. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

II.B.1. Caracterización Estructural

La caracterización estructural, se realizó por medio de un difractómetro de Rayos X, marca Rigaku, No.2035G402 con una radiación CuK_α de 1.54056.

La difracción de rayos X es una prueba rutinaria en el estudio de materiales semiconductores, una de sus principales ventajas es que es una prueba no destructiva. Su utilidad fundamental es que da información acerca de la fase cristalina de la muestra, identificación de la estructura cristalina, tamaño de granos, defectos de la red, tensión de la película depositada, entre otros.

La técnica basa su principio en la difracción de un haz monocromático de rayos X que incide en la muestra a analizar por la conocida ley de Bragg[7].

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad 2.1$$

donde θ es el ángulo de incidencia, d es la distancia interplanar y λ la longitud de onda del rayo X.

La distancia interplanar d puede calcularse para cada uno de los planos utilizando la siguiente relación:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad 2.2$$

para el caso de la estructura tetragonal de la calcopirita $a=b \neq c$, los planos atómicos son definidos por hkl .

El diámetro promedio de los granos son calculados utilizando la relación de Scherrer [8, 9].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad 2.3$$

Donde θ es el ángulo de Bragg, $\beta^2 = (\text{FWHM})^2 - b^2$, (FWHM) el ancho del pico a la mitad de su altura total de la muestra analizada, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ para el caso de la radiación Cu K_α , D es el diámetro promedio de los granos, y K es un factor aproximadamente igual a la unidad. El parámetro b , se obtuvo a partir de una muestra policristalina de silicio con grandes tamaños de granos.

Los difractogramas fueron obtenidos barriendo 2θ en un rango de 15 a 60 grados, el tiempo total de barrido fue de 45 minutos en el modo de película delgada, con ángulo razante de 1.5° .

II.B.2. Caracterización morfológica y composición química

La microscopía electrónica de barrido (SEM) resulta ser una herramienta importante para conocer la morfología superficial de las película semiconductoras.

Las mediciones se realizaron en un SEM, marca: Philips; serie XL30 ESEM, las imágenes fueron obtenidas en alto vacío por electrones retrodispersados (QBSD) y secundarios (SE).

Las condiciones de trabajo del SEM cuando se realizaron las mediciones de las películas de CIS-ED-Se y CIGS-ED, fueron las siguientes: se utilizó una radiación de 20kV, una corriente de 150pA a una distancia de trabajo de 25nm, mediante QBSD. Por otro lado, para las películas de CIGS-PVD, fueron tomadas con una radiación de 25kV a una distancia de trabajo que varió de 9 a 10.4nm, mediante SE.

La composición química se realizó por un análisis directo en la superficie de las películas, mediante las técnicas de Microprueba electrónica (EMPA) y Espectrometría de energías dispersas (EDAX). La primera técnica permite realizar análisis de composición química elemental, ya que la superficie es analizada con un fino haz de electrones de alta energía que causa la excitación de electrones, que se encuentran en los orbitales más cercanos al núcleo atómico, hasta arrancarlos del átomo, dejando un hueco, el cual es llenado con un electrón de un orbital más alejado al núcleo atómico, cuando esto sucede se libera energía en forma de rayos X. Debido a que la energía de los orbitales está bien definida, los rayos X emitidos tienen precisamente energías bien definidas y longitudes de onda características de los elementos analizados. Un hueco puede ser llenado desde varios posibles orbitales, cada uno con una energía diferente. Esto resulta en familias de rayos X característicos del elemento la familia K, la familia L, etc. Los rayos X entran a un detector y son analizados de acuerdo a la energía de los rayos mediante un detector EDAX. La información sobre la composición química, fue obtenida por la técnicas EMPAX y EDAX, las cuales están acopladas al SEM.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II.B.3. Caracterización Óptica

Por medio de las caracterizaciones ópticas se puede conocer la capacidad de absorción de luz solar que tienen las películas, dicha información puede obtenerse a partir de mediciones de transmitancia y reflectancia utilizando un espectrofotómetro. Las mediciones se realizaron con un espectrofotómetro de UV-VIS-IR de la marca Shimadzu modelo UV en modo difuso y especular. El cual, realiza un barrido del espectro electromagnético desde una longitud de onda de 3000nm (infrarrojo) hasta 290nm (ultravioleta).

Para realizar las mediciones de transmitancia óptica y reflectancia especular, se realizó un electrodeposición de las película de CIS y CIGS, por 15 minutos con el fin de que la película fuera lo suficientemente delgada, capaz de transmitir la señal luminosa incidente, con este mismo propósito fue necesario cambiar el sustrato de Mo por vidrio, previa deposición de una capa de SnO₂ (óxido transparente conductor), ya que el sustrato de Mo es opaco y no permite realizar las mediciones de transmitancia.

II.B.3.1 Cálculo del valor de E_g

Los valores de la brecha de energía para el caso de la película de CIGS-ED, se determinaron con la intersección de la línea recta que pasa por el eje de las abscisas (hv), (energía fotónica) de la curva de $\alpha^2 \cdot hv$. El coeficiente de absorción (α), para las películas de CIS-ED se calculó a partir de los datos de transmitancia óptica, reflectancia especular y espesor de la película a partir de la relación.

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad 2.4$$

donde R es coeficiente de reflexión, α es el coeficiente de absorción y d el espesor de la muestra.

En el caso del CIGS-PVD, la brecha de energía no se puede calcular de la misma manera como en los casos anteriores, debido a que las películas no se prepararon en el CIE y solo contamos con muestras depositadas sobre Mo. Para determinar el valor de la brecha de energía nos basamos en la relación de composición de Ga e In de las películas. En la Fig.2.4 se presenta la variación de la brecha de energía con

la variación de la relación de concentración de Ga e indio In, E_g vs. $\frac{Ga}{(Ga + In)}$, [10].

A partir de esta relación es posible estimar el valor de la brecha de energía, conociendo la composición química del semiconductor.

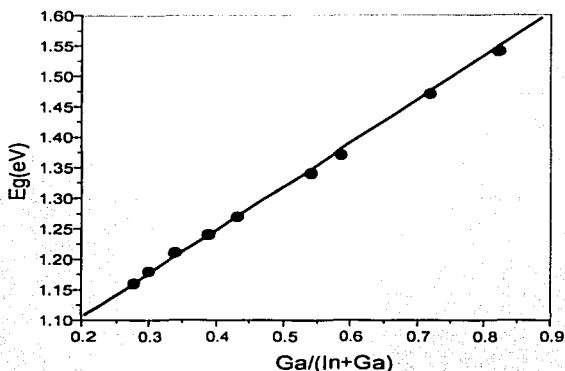


Figura 2.4. Variación de la brecha de energía en función de la razón $\frac{Ga}{(Ga + In)}$ para películas de $Cu(InGa)Se_2$ por PVD (Datos de Shafarman et al; 1996).

II.C CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y FOTOELECTROQUÍMICA

Los estudios se realizaron en una PEC de tres electrodos, en donde el electrodo auxiliar es una barra de grafito de área mayor que el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia fue un electrodo de calomel saturado (SCE-en inglés). Es importante señalar que tanto el electrodo de referencia como el contraelectrodo, están dispuestos en compartimentos separados, además que la PEC cuenta con una ventana plana para que los haces luminosos no sean desviados (Fig.2.5). Los electrodos de trabajo a analizar son los semiconductores CIS-ED-Se, CIGS-ED y CIGS-PVD, el medio electrolítico es una solución de H_2SO_4 a 0.5M con un valor de pH entre 0 y 1, la cuál se preparó con agua des-ionizada (ultrapure Milli-Q) y se

desoxigenó previamente con N_2 por 30 minutos. Se mantuvo una atmósfera de N_2 mientras se realizaban las mediciones, el experimento se realizó a temperatura ambiente. Las mediciones bajo iluminación se realizaron con una lámpara de halógeno de 75W a una distancia de 10 cm con respecto a la muestra. Se utilizó un Potenciostato PGZ301, Radiometer Copenhagen conectado a una computadora controlado por el software Voltmaster 4 para el control del proceso. El esquema experimental se presenta en la Fig.2.5.

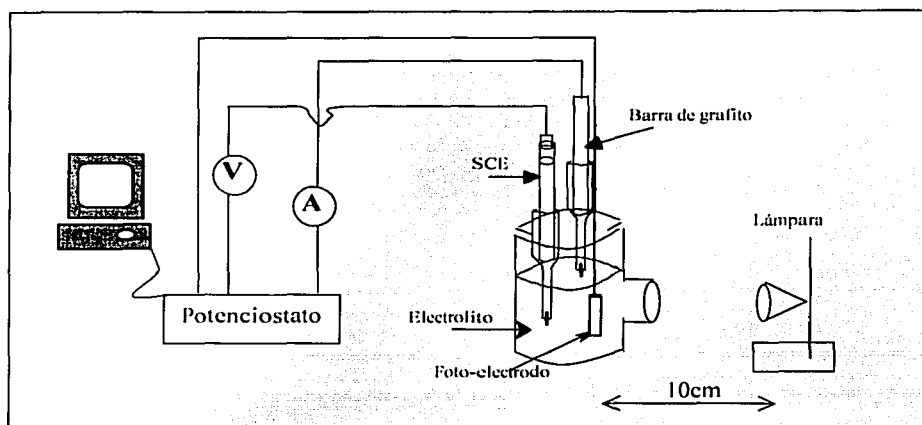


Figura.2.5 Representación esquemática del sistema experimental en condiciones de iluminación. Para el caso en oscuridad, el dispositivo es el mismo que se muestra en el esquema, lo único que cambia es que la celda se coloca en una caja negra para evitar la penetración de la luz.

Los fotocátodos fueron realizados a partir de las películas CIS-ED-Se, CIGS-ED y CIGS-PVD, como ya se ha mencionado estas películas estaban depositadas sobre un sustrato de Mo soportado por una base de vidrio. Como se observa en la Fig.2.6, se establece un contacto con la película mediante un alambre de Cu, la unión se realiza con pintura de Plata. El contacto eléctrico y los bordes de los fotoelectodos fueron aislados por medio de Resina Epoxibisfenol y Poliamidas, que a su vez fue cubierta con cinta de Teflón dejando un área al descubierto menor a 0.5cm^2 .

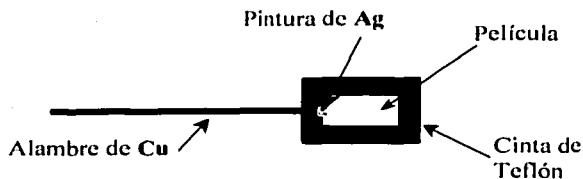


Figura 2.6. Representación esquemática de un Fotoelectrodo.

Por otra parte para garantizar la reproducibilidad en las respuestas electroquímicas, después de cada ensayo se cambiaba el electrodo de trabajo y en varias ocasiones la solución electrolítica.

II.C.2. Voltamperometrías cíclicas y lineales

La voltamperometría cíclica (VC) y lineal (VL), son técnicas electroquímicas modernas de amplia aplicación para análisis cinéticos y de mecanismos de reacción que ocurren en una interfase electrificada. En los estudios electroquímicos generalmente la primera técnica que se aplica es la VC, ya sea para determinar el intervalo de electroactividad del disolvente o los potenciales de oxido-reducción de las especies que reaccionan.

El estudio electroquímico de los semiconductores se lleva a cabo mediante voltamperometría de barrido lineal y cíclico en el intervalo de potencial de -800mV a $+200\text{mV}$ vs SCE. Los barridos se realizaron en dirección catódica, con respecto al potencial de circuito abierto (V_{oc}) de cada sistema, a una velocidad de 8mV/seg . Se desea observar y analizar las posibles reacciones de transferencia de carga. Las mediciones se realizaron tanto en condiciones de oscuridad como de iluminación.

Para un análisis más detallado de la fotorrespuesta de los materiales se realizaron voltamperogramas lineales en la región de reducción a una velocidad de barrido de 5

mV/s, las mediciones se realizaron utilizando un chopper, el cual permitió la medición simultánea en luz y oscuridad haciendo posible la determinación de el tipo de conductividad de los semiconductores.

II.C.3. Determinación del potencial de banda plana

Los métodos para la determinación del potencial de banda plana V_{FB} del fotocátodo, son variados, sin embargo los más utilizados son los que utilizan la variación de la capacitancia con el voltaje aplicado y el de la fotocorriente [11,12 y 13], los cuales se describirán a continuación.

II.C.3.1. Método de la Capacitancia.

En un caso simple la doble capa eléctrica que se forma en la interfase entre el semiconductor y electrolito es una clase de condensador compuesto de las cargas que se acumulan por la polaridad del espacio de carga superficial del semiconductor y los iones del electrolito, esto es más que lo que habíamos definido anteriormente como la doble capa o la capa Helmholtz. La formación de este espacio de carga afecta la distribución de cargas dentro del semiconductor que varía dependiendo del voltaje externo aplicado. Este voltaje aplicado también controla la capacitancia diferencial en la unión.

La dependencia de la capacitancia con el potencial, conocida comúnmente como la grafica Mott-Schottky, es:

$$C^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q N_A} \left(V - V_{FB} - \frac{K_B T}{q} \right) \quad 2.5$$

de la ecuación 2.5, el inverso de la capacitancia cuadrada es proporcional a la diferencia del potencial aplicado (V) y el potencial de banda plana (V_{FB}); C es la capacitancia, q es la carga del electrón, ϵ es la constante dieléctrica, ϵ_0 es la permitividad, N_A como se definió anteriormente es la concentración de aceptadores, K_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. La ecuación corresponde al caso de un electrodo semiconductor tipo-p.

La ecuación 2.5 predice que la grafica C^{-2} vs. V , es una línea recta siempre y cuando el potencial de la capa Helmholtz permanezca constante [14]. En el caso de un

electrodo semiconductor, en el momento que $V - V_{FB} = 0$, desaparece el campo eléctrico dentro del semiconductor y la energía potencial de las cargas es constante en todo el semiconductor; determinando así el potencial de banda plana. Este punto gráficamente corresponde a cuando la recta Mott-Schottky intercepta al eje de potencial, otra información que se obtiene inmediatamente de la grafica es cuando la pendiente de la recta Mott-Schottky es positiva indica que el semiconductor presenta conductividad tipo-n; en tanto que si es negativa corresponde a un semiconductor tipo-p [15]. Por otro lado a partir del valor de la pendiente de la recta ($m = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N_A}$) se puede conocer el valor de la concentración de portadores del semiconductor N_A .

II.C.3.2. Método de la fotocorriente

En el método de la fotocorriente, la densidad de corriente al cuadrado es proporcional a la diferencia del potencial aplicado con respecto al potencial de banda plana. De esta manera la densidad de corriente está dada por [16]:

$$J^2 = \frac{2q\epsilon\epsilon_0\phi^2\alpha^2}{N_A}(V - V_{FB}) \quad 2.6$$

Donde V es el potencial aplicado con respecto al electrodo de referencia utilizado, α es el coeficiente de absorción, Φ es el flujo de fotones y los demás símbolos coinciden con lo ya hemos nombrados anteriormente en la ecuación 2.5. El potencial de banda plana se determina por el intercepto con el eje de potencial.

II.D. CUANTIFICACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE H₂

La cantidad de hidrógeno producido se determinó por medio de la técnica cronoamperométrica, esta técnica consiste en aplicar un escalón de potencial al fotoelectrodo. Al realizar las mediciones, el primer potencial que se fija es el V_{oc} por un período de 5s y el segundo potencial que se fija se va variando entre los diferentes potenciales a partir del potencial de evolución de hidrógeno, por un período de 7min. Por lo que, lo primero a determinar es el potencial de evolución de

hidrógeno a partir de los voltamperogramas que se realizaron en la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica.

Para el caso del CIGS-PVD, los potenciales definidos para estudiar la evolución de hidrógeno fueron de -300mV , -400mV , -500mV y -600mV , para el CIGS-ED, -600mV , -700mV y -800mV , y para el caso del CIS-Se los potenciales fueron de -600mV y -700mV . Las mediciones se realizaron en oscuridad e iluminación por periodos de 7 minutos y bajo una ligera agitación.

II.E. ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DEL SISTEMA CIGS-PVD/ H_2SO_4

El arreglo experimental para el estudio de la estabilidad del semiconductor CIGS-PVD en H_2SO_4 a 0.5 M , es similar a los sistemas utilizados en los estudios de caracterización electroquímica y fotoelectroquímica. El contraelectrodo fue una barra de grafito inmerso en un capilar, se utilizó un electrodo de calomel como electrodo de referencia. Un aspecto distintivo de este experimento a diferencia de los otros, fue que no se burbujeó la celda con N_2 , esto permite al Oxígeno que se encuentra en el ambiente incorporarse al sistema, acelerando los procesos de reducción u oxidación química que puedan darse en la interfase. Se realizaron mediciones en oscuridad y bajo iluminación, se ocupó un electrodo para cada caso.

Teniendo en cuentas que la evolución de H_2 en condiciones de iluminación del sistema CIGS-PVD/ H_2SO_4 comienza a partir de -200mV/SCE se estableció el intervalo de potencial al cual se realizaron las Voltamperometrías. De esta manera el intervalo seleccionado fue des -150mV a $+200\text{mV}$ vs. SCE. Esto asegura que las reacciones electroquímicas observadas en los voltamperogramas no sean confundidas con la reducción de H_2 . La velocidad de barrido de potencial de los voltamperometrías fue de 5mV/seg , esta velocidad es relativamente alta para el caso del estudio de corrosión en metales, pero considerando que se tiene un semiconductor, dicha velocidad es adecuada para observar los fenómenos de transferencia de carga que se llevan acabo ya que a una velocidad menor a esta se podría desgastar la superficie del semiconductor casi de inmediato sin permitir un

seguimiento experimental. Las mediciones se efectúan en condiciones de oscuridad y de iluminación, se asigna un electrodo para cada caso.

Fueron realizadas mediciones diarias del V_{oc} del fotoelectrodo, conociendo este valor se realizaba una voltamperometría lineal en dirección catódica ($V_{oc} \rightarrow -150\text{mV}$) posteriormente se dejaba que el sistema regrese a su estado de equilibrio y cuando esto sucede el V_{oc} regresa a su valor inicial. El tiempo promedio de relajación del sistema es de 5 a 10 minutos, una vez alcanzado el equilibrio se efectúa el barrido de la voltametría lineal en dirección anódica ($V_{oc} \rightarrow +200\text{mV}$). Finalmente se realizaba una voltametría cíclica en el mismo rango de medición ($V_{oc} \rightarrow -150\text{mV} \rightarrow +200\text{mV}$). Para el caso del electrodo usado en condiciones de oscuridad se corrió una voltametría cíclica de 3 ciclos, y para el caso de iluminación de 2 ciclos. Las mediciones se realizaron por un período de 14 días.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de los experimentos descritos en el capítulo II.

Se presentan primero los resultados de la caracterización físico-química de las películas de **CIS-ED-Se**, **CIGS-ED** y **CIGS-PVD**. Con ello se llega a conocer el tamaño de grano de los cristales, la composición química el porcentaje químico de cada uno de los elementos químicos y el tamaño de su brecha de energía de las películas entre otras cosas.

Después se presenta la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de las tres películas, al término de la presentación de estos resultados se hace una discusión de cual de las PEC's reporta una mejor fotorrespuesta, tal que genere una eficiencia al reducir el potencial externo que se le aplica a la celda para que lleve acabo la reducción de H_2 .

se colocan los resultados obtenidos en la caracterización físico-química, el comportamiento fotoelectroquímico de las películas $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ en un electrolito ácido (0.5M de H_2SO_4), la evaluación de la producción de H_2 del dispositivo CIGS-PVD/ H_2SO_4 y un estudio de la estabilidad de la PEC. Finalmente se engloban los resultados generales en el apartado que lleva el nombre de conclusiones

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III.A. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

III.A.1. Difractogramas de Rayos X (XRD)

En la Fig.3.1 se muestra el patrón de difracción de una películas de **CIS-ED-Se**, como puede observarse la muestra depositada es de naturaleza policristalina, con una orientación preferencial en la dirección (112). Este espectro de difracción corresponde a la fase hexagonal (calcopirita) del **CIS**, según la carta JCPDS 40-1487. El difractograma (Fig.3.1) presenta picos anchos lo que indica una pobre cristalinidad de las películas. También se observa un crecimiento preferencial en la dirección (110) según la carta JCPDS 01-1203 correspondiente al sustrato de **Mo**.

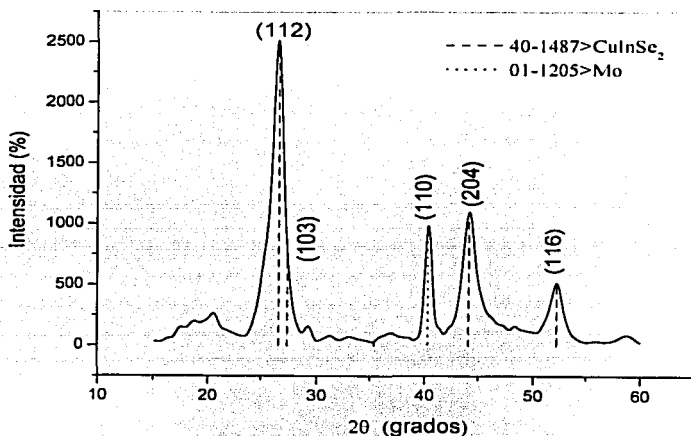


Figura 3.1 Espectro de difracción de rayos X de una película de **CIS-ED-Se**, la medición fue realizada por el método de ángulo rasante (1.5°).

En la Figura 3.2 se muestra el patrón de difracción de una películas de **CIGS-ED** como se puede apreciar del espectro, el pico correspondiente al sustrato de **Mo** no se observa, esto es debido a que esta medición se realizo en modo de película delgada, por lo cual el espectro da información de las fases superficiales. Su

orientación preferencial es en la dirección (112). Este espectro de difracción corresponde a la fase hexagonal (calcopirita), según la carta JCPDS 35-1102. En este caso también el ancho de los picos indica una pobre cristalinidad, debido a que estas películas no recibieron ningún tratamiento pos-depósito. En este caso también se logra detectar el sustrato de Mo sobre el que esta depositado la película.

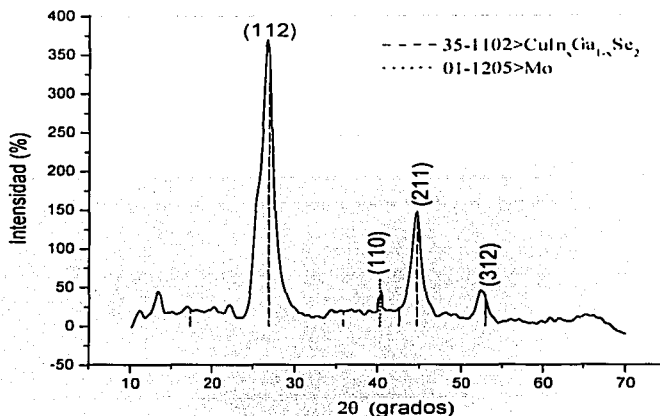


Figura 3.2 Espectro de difracción de Rayos X de una película de CIGS-ED, la medición fue realizada por el método de ángulo rasante (1.5°).

En la Figura 3.3 se muestra el patrón de difracción de una películas de CIGS-PVD. Su orientación preferencial es en la dirección (112). Este espectro de difracción corresponde a la fase hexagonal (calcopirita), según la carta JCPDS 40-1488. Note que sigue siendo la fase CIGS, más la carta 40-1488 corresponde a una película de CIGS con mayor contenido de Ga con respecto a la carta 35-1102 con la que se ajustan las películas de CIGS-ED.

En este caso se presentan los picos de XRD finos y mejor definidos en comparación a los anteriores resultados, esto se debe a que estas películas al recibir el tratamiento pos-deposito por PVD, mejora su cristalinidad al aumentar el tamaño de grano que conforman la película.

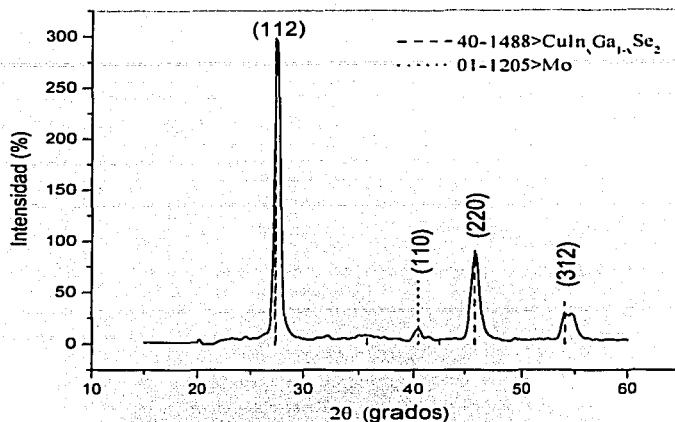


Figura 3.3 Espectro de difracción de rayos X de las películas de CIGS-PVD, la medición fue realizada por el método de ángulo rasante (1.5°).

Una observación importante acerca de los patrones de rayos X presentados anteriormente es que estos resultados no pueden ser comparados por la intensidad de los picos debido a que se ocuparon muestras de diferente tamaño al realizar el barrido de Rayos X.

De las figuras.3.1-3.3, se puede constatar la naturaleza policristalina de las películas en estudio con una orientación preferencial en la dirección (112).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III.A.2. Micrografías y Microanálisis Químicos

En la Fig.3.4 se presentan los resultados de la caracterización morfológica de una película de CIS-ED-Se. Esta imagen fue tomada por electrones retrodispersados y en ella se puede ver que el tamaño de grano, en promedio es de $1\mu\text{m}$ y los más grandes, que probablemente sean un cúmulo de las otras, llegan a medir hasta $3\mu\text{m}$.

En lo que respecta a su composición química, utilizando la técnica EDAX en por ciento atómico, la película presenta una aceptable estequiometría, ya que la suma de Cu + In es del orden del 50% y el Se está presente con un 50.41 At %.

Análisis EDAX	
Elemento	At%
CuK	25.02
InL	24.57
SeL	50.41

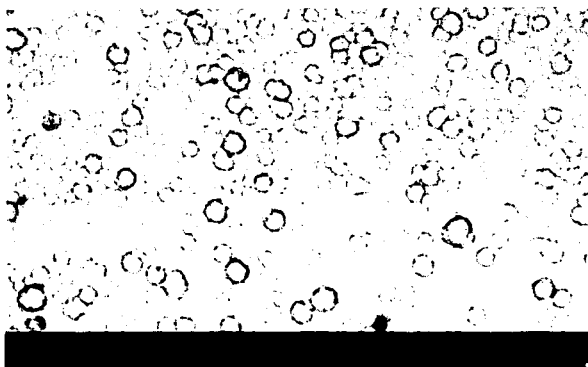


Figura 3.4 Imagen SEM de una película típica de CIS-ED-Se y su correspondiente análisis químico realizado por la técnica EDAX.

En la Fig.3.5 se presentan las imágenes de las películas de CIGS-ED. Esta imagen fue tomada también por electrones retrodispersados y en ella se puede ver que el tamaño de grano en promedio es de $1\mu\text{m}$ y los más grandes, que probablemente sean un cúmulo de las otras, llegan a medir hasta $3\mu\text{m}$. Con respecto a su composición química, La película presenta un pobre depósito de Ga, y su estequiometría es más parecida a la correspondiente de una película de CIS.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

<u>Análisis EDAX</u>	
Elemento	At%
CuK	23.60
InL	24.86
GaL	1.69
SeL	49.85

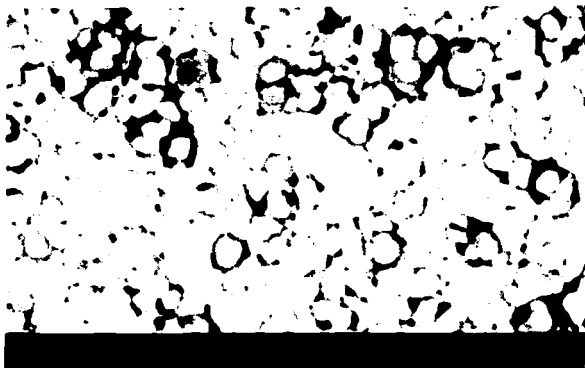


Figura 3.5 Imagen SEM de una película típica de CIGS-ED y su correspondiente análisis químico.

En la Fig.3.6 se presentan las imágenes de las películas de CIGS-PVD. Está imagen fue tomada por electrones secundarios. Se aprecia, de la imagen, que la película está formada por conglomerados irregulares aproximadamente mayores a $2\mu\text{m}$. En lo que respecta a su composición química, se puede apreciar un aumento significativo del Ga desplazando considerablemente los lugares superficiales del In, La película no son muy estequiométrica ya que la suma de Ga + In es del orden del 28.02 At%, mientras que el Cu está por debajo de los 25 At% que le correspondería.

<u>Análisis EDAX</u>	
Elemento	At%
CuK	17.30
InL	8.45
GaL	19.57
SeL	54.68



Figura 3.6 Imagen SEM de una película típica de CIGS-PVD con su correspondiente análisis químico realizado por la técnica EDAX.

Por el éxito obtenido en el depósito de Ga en estas películas CIGS-PVD, se realizaron a estas películas un análisis más detallado de la distribución de los elementos del CIGS sobre la imagen de SEM que se observa, esto se logra aplicando la técnica EMPA descrita en el capítulo II, a estos análisis se les conoce comúnmente como mapeos elementales o mapeos químicos (Fig.3.7).

En la Fig.3.6 y 3.7 se aprecia que la superficie de las películas de CIGS-PVD están formadas por conglomerados con diferentes contrastes, unos opacos y otros más luminosos, el siguiente mapeo nos indicará si estas diferencias son debidas a la distribución del material en la superficie de la película. Los rayos X puntuales que se presentan de la Fig. 3.7.1-3.7.8, se describen con la letra K y L delante de la nomenclatura química de cada elemento químico. Estas letras indican el orbital de la cual procede la respuesta de rayos X. Se sabe que la capa K es la capa más próxima al núcleo del átomo y por ende la más energética, seguida por la capa L (Ver el apartado II.B.2).

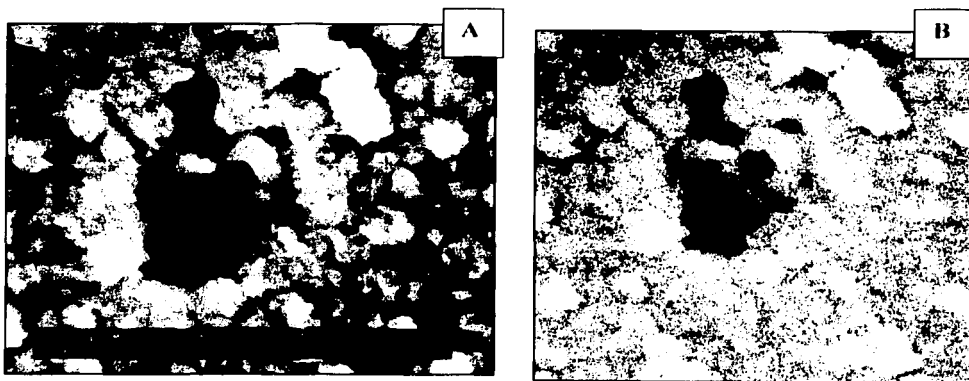


Figura 3.7 Imagen SEM tomada a 25kV y a una amplificación de 10000x A)Vista por SE y B)Imagen sobre la que se realiza el microanálisis de rayos X.

TFMS CON
FALLA DE ORIGEN

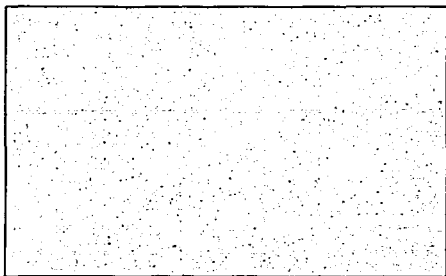


Fig.3.7.1 Los puntos corresponden al lugar donde se detecto CuK

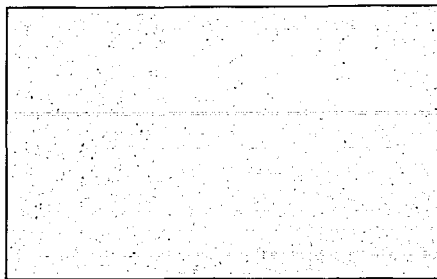


Fig.3.7.2 Los puntos corresponden al lugar donde se detecto CuL

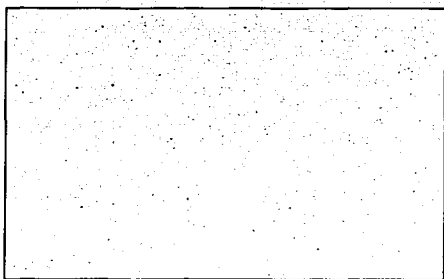


Fig.3.7.3 Para este caso los puntos corresponden a la localización de InL

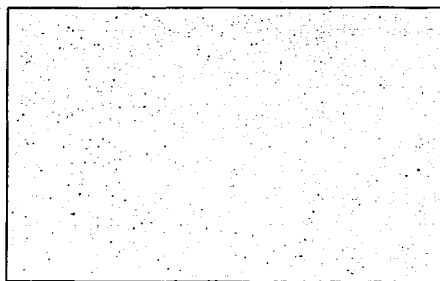


Fig.3.7.4 Los puntos corresponden a la localización de GaK

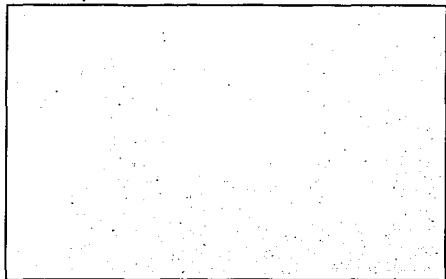


Fig.3.7.5 Los puntos corresponden a la localización de GaL

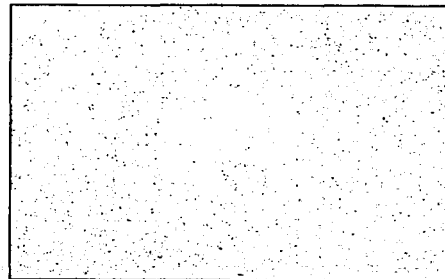


Fig.3.7.6 Los puntos corresponden a la localización de SeL

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

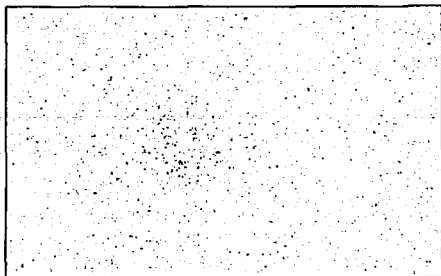


Fig. 3.7.7 Distribución del MoL

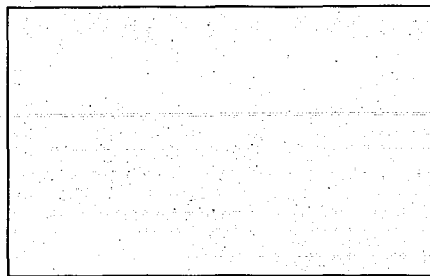


Fig.3.7.8 Mapeo químico de OK

Comparando la distribución de cada elemento químico (Fig.7.1-3.7.6) con la imagen SEM (Fig.3.7) se observa una distribución uniforme de los elementos químicos que conforman la película, conforme al resultado cuantitativo EDAX. Ósea que la superficie de la película esta constituida por la fase $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ y que el contraste de luminosidad en los cúmulos es debida a que los cristales del $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ están dispuestos en diferentes planos.

En la Fig.3.7.7 se aprecia una distribución cerrada y muy uniforme debido a que se presenta el sustrato de la película y en la Fig. 3.7.8. nos indica que la muestra, debido a los tratamientos y a los medios que ha estado expuesto, se le a incorporado un poco de Oxígeno.

III.A.3. Resultados de la caracterización óptica

Los resultados de las mediciones de transmitancia y reflectancia se muestran en la Fig.3.8. De acuerdo a estas curvas, el borde de absorción máximo para las películas de CIS depositadas ocurre a un valor de 1125nm al cual le corresponde un valor de $E_g=1.1\text{eV}$. Este valor es similar al reportado en la literatura para un semiconductor de CIS ($E_g\approx 1\text{eV}$) [1].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

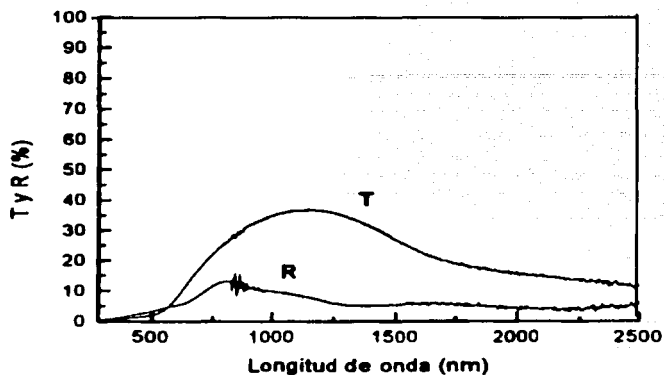
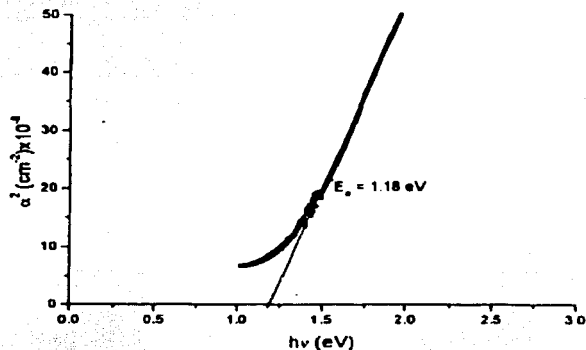


Figura 3.8 Espectro de transmitancia y reflectancia de una muestra de CIS-ED sobre un sustrato de vidrio conductor.

Para cotejar el valor de E_g , a partir de la grafica α^2 - vs. $h\nu$, se observa que el valor de E_g es igual a la intersección de la línea recta que pasa por el eje de las abscisas ($h\nu$). Lo cual se representa en la Fig.3.9. A través de este calculo se obtiene un valor de $E_g = 1.18\text{eV}$, para el CIS-ED-Se.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.9 Grafica de α^2 - $h\nu$. La intersección de la recta con el eje de la energía nos da la brecha de energía del CIS-ED-Se.

Los espectros de transmitancia y reflectancia de una muestra típica de CIGS-ED en un sustrato de SnO_2 se muestra en la figura 3.10.

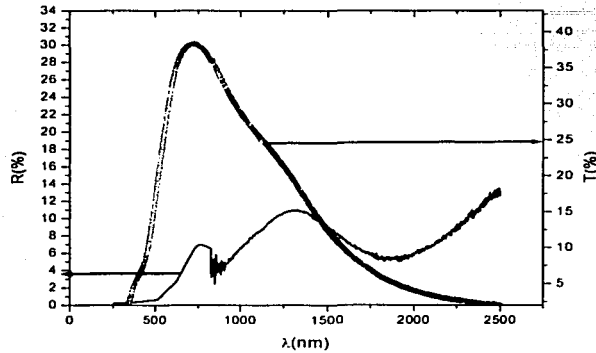
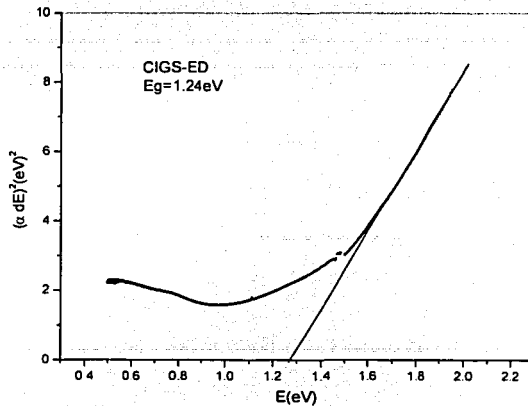


Figura 3.10 Espectro de transmitancia y reflectancia de una muestra de CIGS-ED sobre un sustrato de vidrio conductor.

Los valores de la brecha de energía, se determinaron con la intersección de la línea recta que pasa por el eje de las abscisas ($h\nu$) de la curva de $\alpha^2 \cdot h\nu$ (energía fotónica) Fig.3.11 y a través de este calculo se obtiene un valor de $E_g = 1.24\text{eV}$ para el CIGS-ED.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.11 Variación del α^2 con la energía de la radiación $h\nu$. La intercepción de la recta con el eje de la energía nos da la brecha de energía del CIGS-ED.

Para determinar el valor de E_g en el caso de las películas de CIGS-PVD, nos basamos en la concentración de $\frac{Ga}{(Ga + In)}$ que tienen las películas (ver apartado II.B.3.1). A partir de la información que tenemos del análisis del EDAX tenemos la siguiente información.

Análisis EDAX	
Elemento	At%
CuK	17.30
InK	8.45
GaK	19.57
SeK	54.68

A partir del porcentaje químico de Ga e In que conforma al CIGS-PVD obtenemos :

$$\frac{Ga}{In + Ga} = \frac{19.57}{8.45 + 19.57} = 0.698$$

De la gráfica (Fig.2.3) que se presenta en el capítulo anterior, se llega que el valor de $E_g \approx 1.46\text{eV}$ para las películas de CIGS-PVD.

III.B. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y FOTOELECTROQUÍMICA

III.B.1. Voltamperogramas cíclicos en oscuridad e iluminación

Para analizar estas curvas dividiremos los voltamperogramas con respecto al potencial de barrido, en tres regiones bien definidas según las respuestas que se obtengan: a) región de reducción, b) región de estabilidad que se caracteriza por tener una densidad de corriente nula y c) la región anódica o de oxidación.

III.B.1.1. CIS-ED-Se/ H_2SO_4

En la Fig.3.12, se comparan las Voltamperometrías obtenidas en condiciones de oscuridad e iluminación para las películas de CIS-ED-Se. Sus respuestas son muy

parecidas, se caracterizan por presentar una región de estabilidad en el intervalo de -35 a -300mV/SEC . Una región de reducción entre -300 a -750mV/SCE , en esta región se aprecian un pico de reducción alrededor de -480mV y a partir de -500mV/SCE inicia la evolución de H_2 . Por ultimo la respuesta anódica aparece entre -35 y $+250\text{mV/SCE}$, en este intervalo se aprecian dos picos de oxidación uno en $+150\text{mV}$ y el otro en $+240\text{mV/SCE}$.

Los cambios que se aprecian en la Fig.3.12, es que cuando el semiconductor esta iluminado la intensidad de la densidad de corriente (J) esta disminuye y durante el barrido en la dirección catódica se observa que el potencial al cual inicia la evolución de H_2 se presenta un poco antes, a potenciales más positivos con respecto al caso en oscuridad.

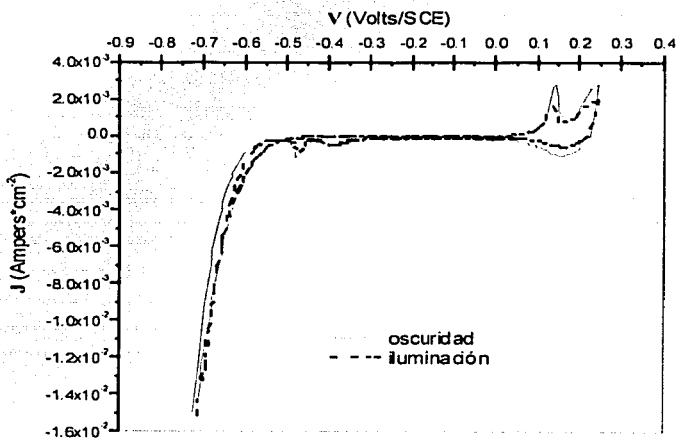


Figura 3.12 Voltamperogramas típicos correspondientes al fotoelectrodo CIS-ED-Se en H_2SO_4 , obtenidas a una velocidad de barrido de 8mV/s , en condiciones de luz y oscuridad.

Por otro lado los picos de oxidación y el de reducción que se presentan sean debidos a que un o unos de los elemento que conforman la película de CIS se este oxidando y reduciendo en menor cantidad nuevamente en la superficie del fotocátodo.

Para apreciar un poco más la fotorrespuesta del CIS-ED-Se en H_2SO_4 , se realiza un barrido de voltamperometría lineal (Fig.3.13), el cual se barre en dirección catódica a partir del V_{oc} a $-600mV/SCE$, bajo luz intermitente. La densidad de la fotocorriente catódica que se presenta tiene un incremento de $20 \mu A/cm^2$ con respecto a la densidad de corriente en oscuridad, en la grafica también se aprecia que la reacción de evolución de H_2 inicia en un potencial más positivo, alrededor de $5mV$ antes con respecto a la respuesta en oscuridad. Como la densidad de corriente se incrementa en dirección catódica, esto significa que el semiconductor presenta una conductividad tipo "p".

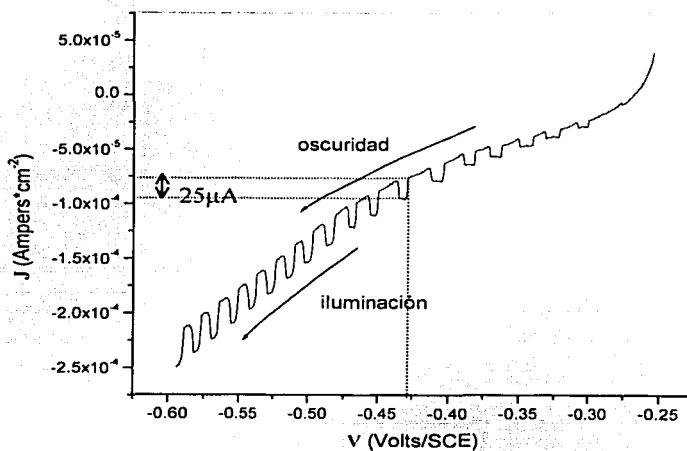


Figura 3.13 Curva típicas de J vs. V del CIS-ED-Se bajo iluminación intermitente en $0.5M$ de H_2SO_4 , a una velocidad de barrido de $5mV/s$. Esta respuesta es característica de un material con conductividad tipo "p".

III.B.1.2. CIGS-ED/ H_2SO_4

En la Fig.3.14, se comparan las Voltamperometrías obtenidas en condiciones de oscuridad e iluminación para las películas de CIGS-ED. Sus respuestas son muy parecidas, ambas presentan una región de estabilidad en el intervalo de -50 a $-350mV/SEC$. Una región de reducción entre -350 a $-800mV/SCE$, en esta región se

aprecian una acumulación de carga alrededor de -525mV cuando la celda no se encuentra iluminada, y a partir de -550mV/SCE inicia la evolución de H_2 . Finalmente la respuesta anódica aparece entre -50 y $+150\text{mV/SCE}$, en este intervalo se aprecian un aumento de la corriente indicando que probablemente a potenciales más positivos se defina una reacción de oxidación.

Comparando las Voltamperometrías en oscuridad e iluminación en la Fig.3.14, no se aprecian cambios muy visibles en la intensidad J , ni en el desplazamiento del potencial al cual inicia la evolución de H_2 como ocurrió para el caso de las películas de CIS-ED-Se (Fig.3.12).

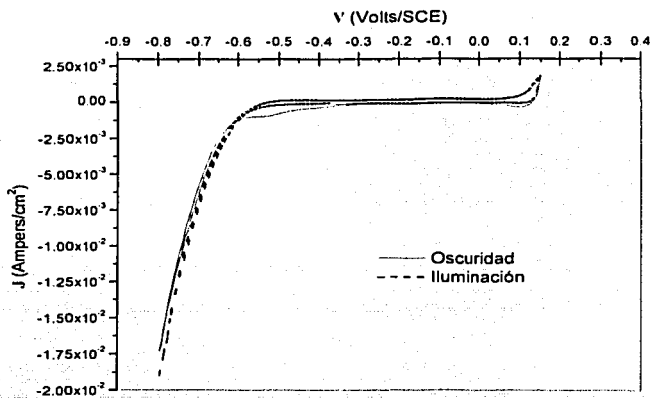


Figura 3.14 Voltamperogramas típicos correspondientes al fotoelectrodo CIGS-ED en H_2SO_4 , obtenidas a una velocidad de barrido de 8mV/s , en condiciones de luz y oscuridad.

Para ver el efecto de la fotorespuesta del CIGS-ED en H_2SO_4 , se realiza un barrido de voltamperometría lineal (Fig.3.15), el cual se barre en dirección catódica a partir del V_{oc} a -450mV/SCE , bajo luz intermitente. La densidad de la fotocorriente catódica

que se presenta tiene un incremento de $\sim 9\mu\text{A}/\text{cm}^2$ con respecto a la densidad de corriente en oscuridad, en la grafica no se aprecia que la reacción de evolución de H_2 inicia en un potencial más positivo con respecto a la respuesta en oscuridad. Como la densidad de corriente se incrementa en dirección catódica, esto significa que el semiconductor CIGS-ED también presenta una conductividad tipo "p".

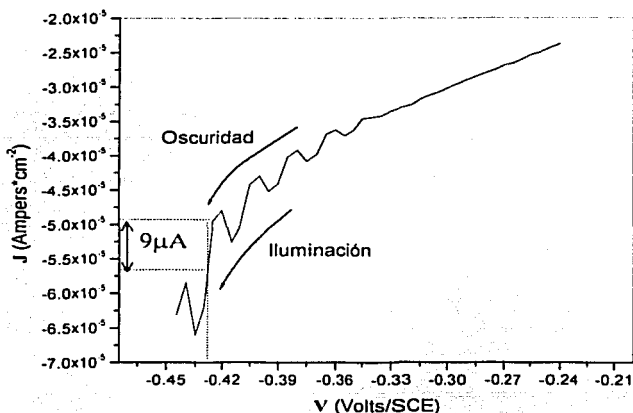


Figura 3.15 Curva característica de J vs. V del CIGS-ED bajo iluminación intermitente en 0.5M de H_2SO_4 , a una velocidad de barrido de 5mV/s . Esta respuesta es típica de un fotoelectrodo con conductividad tipo "p".

III.B.1.3. CIGS-PVD/ H_2SO_4

En la Fig.3.16 se comparan las respuestas voltamperométricas en condiciones de oscuridad e iluminación para las películas de CIGS-PVD, la comparación se realiza en el intervalo de potencial entre -700mV a $+700\text{mV}$ vs. SCE, iniciando el barrido en dirección catódica, con respecto al potencial de circuito abierto de cada sistema. La gráfica describe una apreciable estabilidad entre -500mV a $+200\text{mV}$ en condiciones de oscuridad, el potencial al cual inicia la reacción de evolución de H_2 es a -500mV/SCE .

Para el caso en iluminación se observa que la región de estabilidad se encuentra entre -200 a $+200$ mV/SCE y a partir de -200 mV/SCE se inicia la región de reducción que se encuentra entre -200 a -700 mV/SCE, en esa región se puede apreciar la reacción de evolución de H_2 . En condiciones de iluminación la fotocorriente presenta un claro desplazamiento hacia potenciales más positivos con respecto a la respuesta en condiciones de oscuridad, lo que se traduce en una ganancia de 300 mV, ya que para el caso iluminado no se va a requerir proporcionar al sistema de ese potencial para llevar a cabo la evolución de H_2 .

La región anódica se encuentra en el intervalo de $+200$ a $+700$ mV/SCE, en esta región se observa una acumulación de corriente, que no logra consolidarse en un pico de oxidación. En el caso de iluminación la densidad de corriente disminuye en esta zona tal como lo esperamos debido al tipo de conductividad de la película.

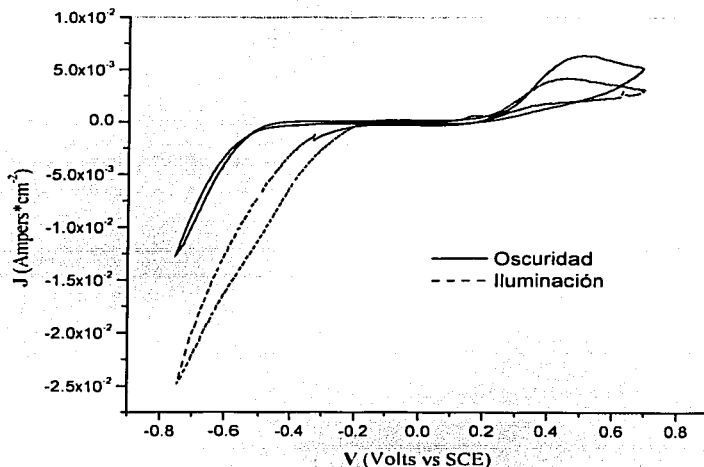


Figura 3.16 Voltamperogramas típicos correspondientes al fotoelectrodo CIGS-PVD en H_2SO_4 bajo condiciones de luz y oscuridad, obtenidas a una velocidad de barrido de 8 mV/s.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Fig.3.17 se presenta la fotorrespuesta típica de un fotoelectrodo de CIGS-PVD. Las mediciones se realizaron interrumpiendo el paso de la luz por períodos de 3s y la voltamperometría lineal se barrió del $V_{oc}=+50\text{mV/SCE}$ hasta -600mV . La densidad de la fotocorriente tiene un incremento de aproximadamente un orden de magnitud con respecto a la densidad de corriente en oscuridad para el potencial de -570mV/SCE . Durante el barrido se aprecia un aumento de la corriente en la dirección catódica, al igual que para el caso de CIS-ED-Se y CIGS-ED, ya que este semiconductor también presenta una conductividad positiva.

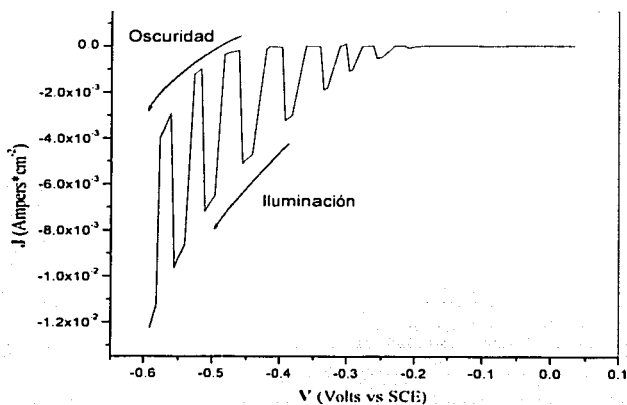


Figura 3.17 Fotorrespuesta del CIGS-PVD en 0.5M de H_2SO_4 en un intervalo de potencial de 0.05V a -0.6V a una velocidad de barrido de 5mV/s .

Discusión.

En lo referente al análisis electroquímico y fotoelectroquímico de los tres semiconductores, el material que presenta la mejor fotorrespuesta y el que requiere un potencial externo menor para llevar a cabo la reacción de evolución de H_2 es el CIGS-PVD. Estos resultados se relaciona con las características morfológicas estructurales y de composición de los semiconductores.

El CIGS-ED que no recibió ningún tratamiento térmico, presenta la menor fotoactividad comparándola con los otros dos materiales, ya que los tratamientos pos-deposito conlleva a eliminar un número significativo de defectos o estados superficiales, que ocasionan una pobre fotorrespuesta.

Teniendo en cuenta que la mejor fotorrespuesta fue la PEC conformada con una película de CIGS-PVD en ácido sulfúrico es de interés calcular el posicionamiento de las bandas energéticas para este caso.

III .B.2. Posicionamiento de las bandas de la interfase CIGS-PVD/H₂SO₄

III .B.2.1. Potencial de banda plana del CIGS-PVD

En la Fig.3.18 se presenta el potencial de banda plana para el caso del fotocátodo CIGS-PVD, obtenido por el método de la Capacitancia. Los puntos de la gráfica $1/C^2$ vs. V , se ajustan a una línea recta, la cual intercepta con el eje de potencial en -168mV/SCE ese potencial corresponde al valor del V_{FB} , y a partir del valor de la pendiente despejamos $N_A = 5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, por medio de esta medición se reafirma que el semiconductor presenta una conductividad tipo-p.

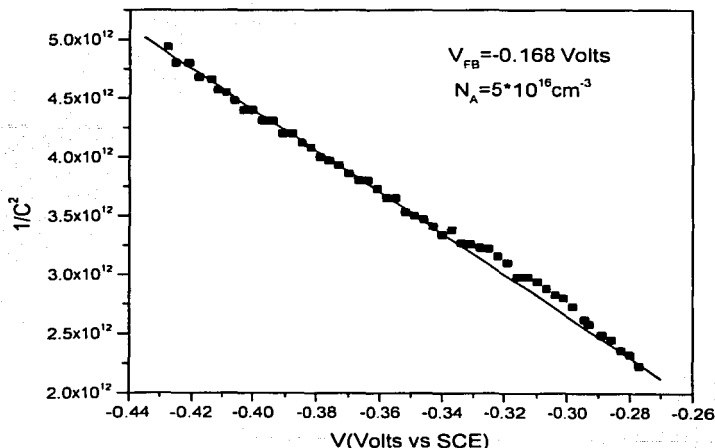


Figura 3.18 Dependencia del cuadrado de la densidad de corriente con respecto al potencial aplicado vs. SCE, para el CIGS-PVD en 0.5 M de H₂SO₄ con pH 1, por el método C-V.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Fig.3.19 se presenta el potencial de banda plana para el caso del fotocátodo CIGS-PVD, obtenido por el método de la Fotocorriente. El V_{FB} se determino por el intercepto con el eje de potencial que es igual a -180mV/SCE , este valor es muy cercano al determinado por el método de Capacitancia (-168mV/SCE), En este caso no es posible determinar el valor de N_A por que se desconocen constantes como Φ que es el flujo de fotones que inciden en el fotocátodo, según la ecuación 2.6. Nuevamente la pendiente de la recta tiene un valor negativo, reafirmando la conductividad tipo-p del CIGS-PVD.

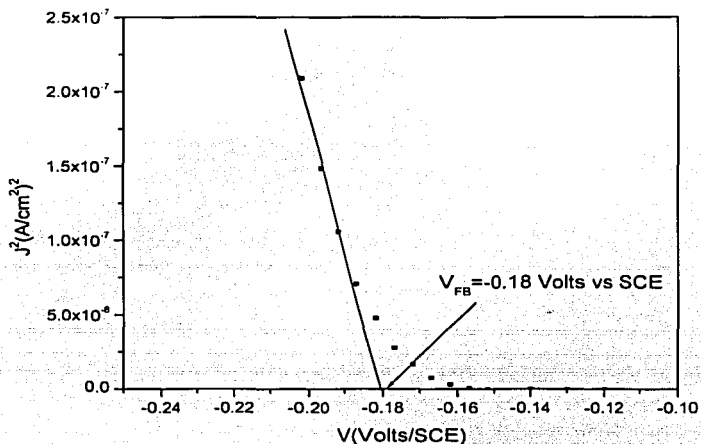


Figura 3.19 Dependencia del cuadrado de la densidad de corriente con respecto al potencial aplicado vs. SCE, para el CIGS-PVD en 0.5 M de H_2SO_4 .

III .B.2.2. Interfase energética del CIGS-PVD con el H_2SO_4

Conociendo el valor de V_{FB} y de N_A y considerando el caso en el que el E_F del fotocátodo CIGS-PVD coincide con el valor del V_{FB} , entonces se sustituye el valor E_F por V_{FB} en la ecuación la ecuación 1.7, quedando:

$$V_{FB} = E_V + K_B T \ln \frac{N_V}{N_A}$$

Por otro lado se calcula el valor de N_V , al considerar el valor de $m_h^*=0.73m_c$ [2], se sustituye en la ecuación 1.3b ($N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* K_B T}{h^2} \right)^{3/2}$) y se encuentra que el valor de $N_V=6.73 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Sustituyendo en la ecuación 1.7 se tiene que el valor del potencial de la banda de valencia (E_V) es igual a $E_V=0.046\text{V/SCE}$. Por otro lado el valor de $E_g=1.46\text{eV}$, por lo a partir del potencial de E_V se suma el ancho de la brecha de energía (E_g) y se posiciona la banda de conducción (E_C) ver Fig.3.20. Por otro lado, en el electrolito el potencial estándar de reducción de $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.271\text{V/SCE}$ a $\text{pH}=1$ [3].

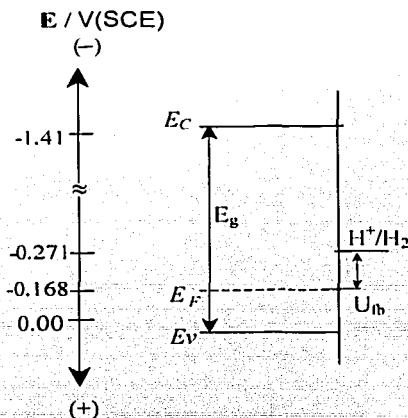


Figura 3.20 Interfase energética del CIGS/ H_2SO_4 cuando $E_F=U_{fb}$ y el potencial $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)=-0.271\text{V/SCE}$ en H_2SO_4 con $\text{pH} 1$.

En la Fig.3.20 se representa la interfase energética del CIGS-PVD con el electrolito ($\text{H}_2\text{SO}_4(0.5\text{M})$). Del esquema, se deduce, que las cargas fotogeneradas e^- , se generen con fotovoltajes mayores a la diferencia de potencial entre el V_{FB} y el potencial de $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$, para que estas cargas e^- sean termodinámicamente capaces de reducir los iones H^+ . Al aplica un potencial externo tal que el E_F se mueva más cerca del $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$, entonces se hace más factible la reducción de los iones H^+ , pero la generación del H_2 no debe competir con el voltaje de recombinación del par

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

electrón-hueco el cual es también energéticamente probable en los caso que se tienen doblamientos de bandas pequeños. Si se llega a dar el caso en que el E_F sea más negativo que $E^0(H^+/H_2)$, entonces la reducción de H_2 es termodinámicamente posible en oscuridad e iluminación y la luz sirve únicamente para fotogenerar cargas [4].

III.C. CUANTIFICACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE H_2

III .C.1. Cronoamperometría del CIGS-PVD/ H_2SO_4

En la Fig.3.21 se presentan las curvas cronoamperométricas en oscuridad, en ellas se observa que en los primeros minutos hay un aumento significativo de la densidad de corriente, pero a medida que pasa el tiempo decae drásticamente esta respuesta. Este es un claro comportamiento de difusión de los H^+ que se encuentran en el electrolito. En un inicio se reducen todos los H^+ que se encuentren pegados en la interfase, por lo que la repuesta inicial de la densidad de carga es muy pronunciada, pero a medida que se agota esta primera capa, es necesario que los H^+ que se encuentran disueltos en el electrolito sean atraídos por la polaridad que presenta la superficie del semiconductor y aún con ayuda de agitación, la densidad de carga decae en función de la transferencia de difusión.

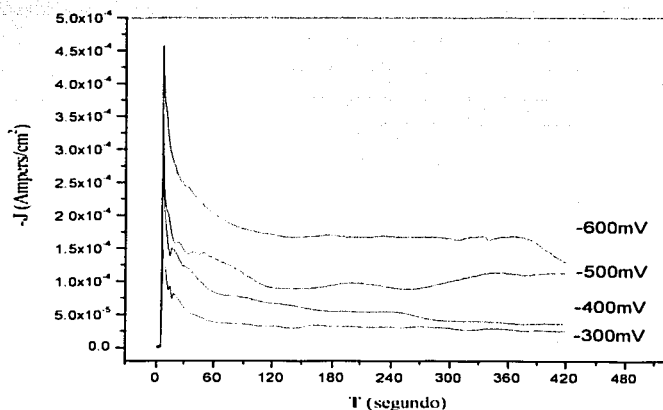


Figura 3.21 Curvas cronoamperométricas del CIGS-PVD en H_2SO_4 a diferentes potenciales en condiciones de oscuridad a lo largo de 7 minutos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Fig.3.22 se presenta el caso bajo iluminación, que al compararla con las gráficas en oscuridad la densidad de corriente no decae después de que se agota la primera capa de H^+ que se encuentra pegada a la interfase, esto es debido a que además del fenómeno difusivo, el fotocátodo (CIGS-PVD) al ser iluminado genera continuamente e^- en la superficie del semiconductor manteniendo la una polaridad negativa que atrae a los H^+ constantemente, por lo que la densidad de carga en cada uno de esos potenciales no decae, sino que se mantiene constante durante el período de 7min.

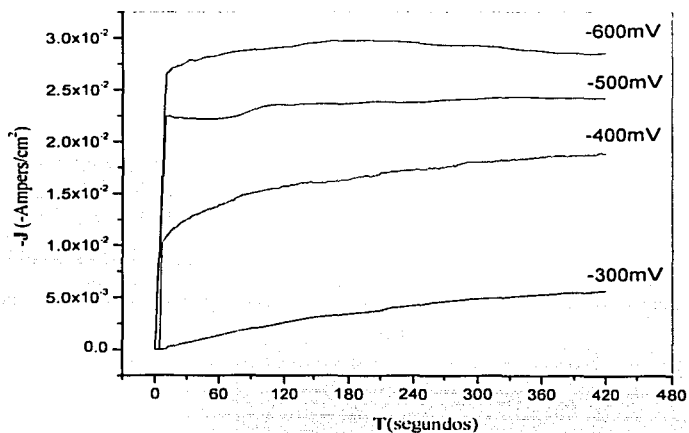


Figura 3.22 Curvas cronoamperométricas del CIGS-PVD en H_2SO_4 a diferentes potenciales en condiciones de iluminación a lo largo de 7 minutos.

En la Tabla.3.1 se presentan los resultados obtenidos de la variación de la carga transferida y la cantidad de hidrógeno expresado en microgramos y en unidades de volumen de la PEC constituida por el fotocátodo CIGS-PVD en H_2SO_4 . Como se había comentado antes existe un incremento sustancial de la transferencia de carga en condiciones de iluminación con respecto al caso en oscuridad, siendo dos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ordenes superiores la concentraciones de moles y el volumen de hidrógeno en iluminación con respecto a la evolución de H₂ en la oscuridad. Por otra parte se observa un incremento en la carga transferida a medida que aumenta el potencial aplicado.

Pulso de potencial mV	Q _{Osc} C/cm ²	Q _{Luz} C/cm ²	[⁺ H] _R ^{Osc} μg/cm ²	[⁺ H] _R ^{Luz} μg/cm ²	V(H ₂) ^{Osc} X10 ⁻³ cm ³	V(H ₂) ^{Luz} X10 ⁻³ cm ³
-300	0.0169	1.4769	0.175	15.304	2.138	186.98
-400	0.0258	6.8186	0.267	70.659	3.262	863.31
-500	0.0455	9.7954	0.471	101.507	5.755	1 240.21
-600	0.0735	11.9482	0.762	123.815	9.310	1 512.77

Tabla 3.1 Cantidad de H₂ producido expresado en microgramos y en unidades de volumen por cada cm² del semiconductor CIGS-PVD para diferentes potenciales aplicados durante un tiempo de 7 minutos.

En la Fig.3.23 se presentan los resultados obtenidos de la variación de la cantidad de hidrógeno expresado en volumen en el sistema CIGS/H₂SO₄ para los diferentes potenciales analizados en oscuridad e iluminación. Bajo iluminación se observa un incremento de la cantidad de hidrógeno en la medida que aumenta el potencial aplicado, sin embargo este incremento no es lineal, tendiendo a una saturación en la medida que aumenta dicho potencial. En condiciones de oscuridad la cantidad de hidrógeno producido es muy inferior en ordenes de magnitud, al producido en condiciones de iluminación. Aunque debemos recordar que la evolución de H₂ del CIGS-PVD inicia en -200mV/SCE en el caso iluminado y en oscuridad la reacción inicia después a -500mV/SCE.

Cuando se aplica un potencial externo, mayor al potencial donde inicia la evolución de H₂ en condiciones de iluminación, entonces nos encontramos en el caso en que

* De las curvas de -J vs t las unidades del área bajo son $\frac{\text{Amperes}}{\text{cm}^2} \cdot \text{seg} = \frac{\text{Coulombs}}{\text{cm}^2}$.

E_F es más negativo que $E^0(H^+/H_2)$, por lo que a esos potenciales la reducción de H_2 es termodinámicamente posible y la luz contribuye a que el Fotocátodo CIGS-PVD mantenga una fotogeneración de cargas.

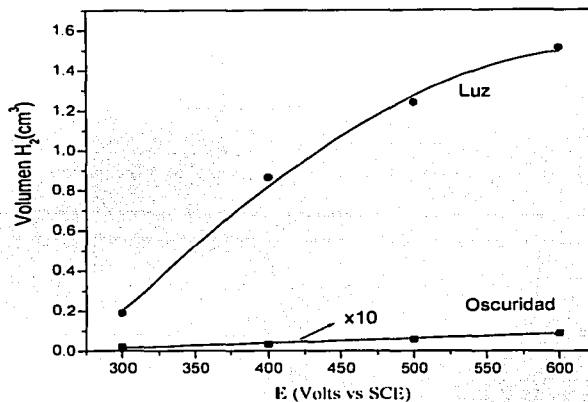


Figura 3.23 Cantidad de H_2 producido expresado en unidades de volumen por cada cm^2 del semiconductor CIGS-PVD para diferentes potenciales aplicados durante un tiempo de 7 minutos en oscuridad e iluminación. La curva de evolución de H_2 en oscuridad está multiplicada por 10.

III .C.2. Cronoamperometría del CIGS-ED/ H_2SO_4 y CIS-ED/ H_2SO_4

La Fig.3.24 se presenta el sistema **CIGS-ED/ H_2SO_4** , en este caso se fijaron los potenciales de las cronoamperometrías de acuerdo a la Voltamperometrías que se presenta en la Fig.3.13, de acuerdo a ese barrido de potencial la evolución de H_2 inicia en $-550mV/SCE$ y a los $-800mV$ el orden de la densidad de corriente esta en las décimas de miliamperes/ cm^2 , ese orden de densidad corresponde a $-600mV$ para las películas de CIGS-PVD. Las curvas cronoamperométricas quedan de la siguiente manera, el primer pulso de potencial se realiza al potencial de reposo por 10 seg. y el segundo pulso de potencial se coloca a $-600mV$, $-700mV$ y $800mV$ vs. SCE por períodos de 7 minutos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

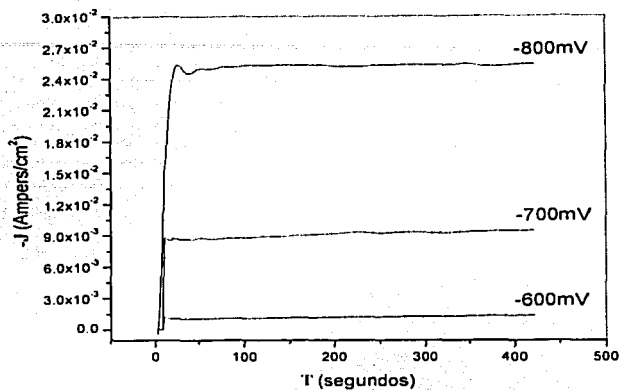


Figura 3.24 Curva de $-J$ vs T del CIGS-ED/ H_2SO_4 , los potenciales que se indica para cada curva se fijan con respecto a SCE, bajo iluminación.

En la Fig.3.25 se presenta el sistema CIS-ED/ H_2SO_4 en este caso se fijaron los potenciales de las cronoamperometrías con respecto a la Voltamperometrías que se presenta en la Fig.3.11, donde el potencial de evolución de H_2 inicia en -500 a -700 mV/SCE, alcanzando un orden para la densidad de corriente de décimas de miliamperes/cm², Por lo que el primer pulso de potencial curvas cronoamperométricas se realiza al V_{oc} por 10 seg. y el segundo pulso de potencial se fija en -600 mV y -700 mV vs. SCE por periodos de 7 minutos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

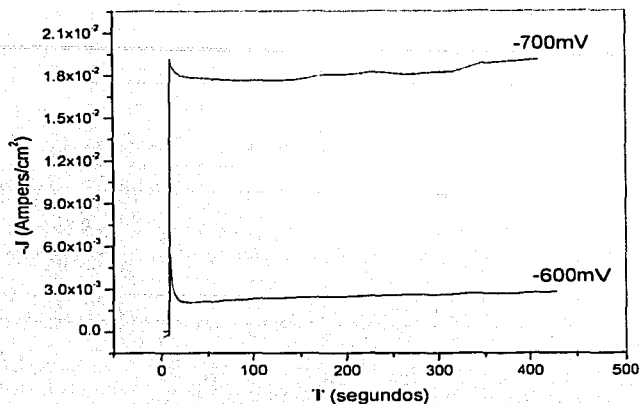


Figura 3.25 Curva de $-J$ vs T del CIS-ED/ H_2SO_4 , los potenciales que se indica para cada curva se miden con respecto al SCE, bajo iluminación.

Para comparar los resultados de las tres películas en H_2SO_4 en condiciones de iluminación, se vaciaron los valores obtenidos de las cronoamperometrias correspondientes a las Fig.3.22, 3.24 y 3.25 en la Tabla3.2. En dicha tabla podemos ver que a -800mV el fotocátodo de CIS-ED presenta una evolución de H_2 muy cercana a la producida por el CIS-PVD en -600mV y el potencial a circuito abierto de estas películas varia entre 50 y $100\text{mV}/\text{SCE}$, entonces lo anterior quiere decir que se necesita aplicar un potencial externo de 200mV más a las películas de CIS-ED para que se acerquen a la eficiencia del CIS-PVD, y en las películas de CIS-ED la situación mejora un poco por que a -700mV la producción de H_2 ya es relevante pero nuevamente se necesita aplicar más potencial externo para llegar a las eficiencias que ofrece las películas de CIS ajustadas por PVD.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Pulso de potencial mV	CIGS-ED $V(H_2)^{luz}$ $\times 10^{-3} \text{cm}^3$	CIS-ED $V(H_2)^{luz}$ $\times 10^{-3} \text{cm}^3$	CIGS-PVD $V(H_2)^{luz}$ $\times 10^{-3} \text{cm}^3$
-500	----	----	1 240.21
-600	64.19	131.34	1 512.77
-700	483.91	921.13	---
-800	1 332.46	---	---

Tabla 3.2 Cantidad de H_2 producido expresado en unidades de volumen por cada cm^2 para cada uno de los semiconductores que se indican en la tabla a diferentes potenciales bajo periodos de 7 minutos.

III.D. RESULTADOS DE LA ESTABILIDAD DEL SISTEMA CIGS-PVD/ H_2SO_4

III.D.1. Análisis Voltamperométricos

III.D.1.1. Voltamperometrias lineales en Oscuridad

En la Fig.3.26 se presentan las voltamperometría lineal más representativas, en la región catódica en condiciones de oscuridad, se indica en la figura el día correspondiente de cada medición.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

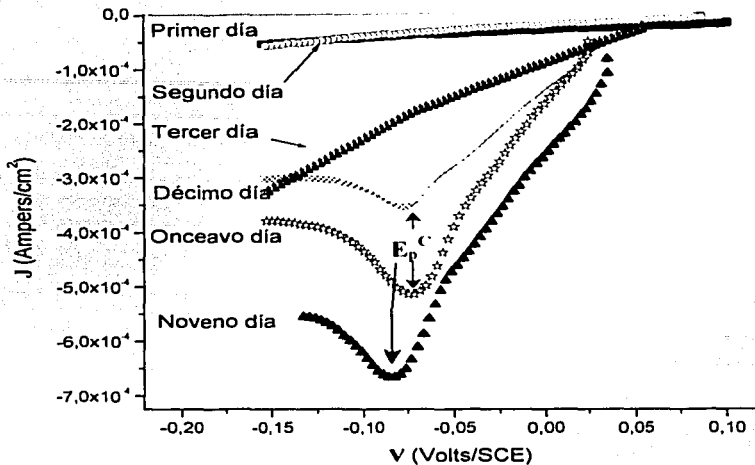


Figura 3.26 Voltamperogramas lineales catódicas medidas en condiciones de oscuridad en el sistema CIGS-PVD/H₂SO₄, los barridos se realizaron del V_{oc} → -150mV.

En los dos primeros días no se observa (Fig.3.26) un aumento significativo de la corriente, pero a partir del tercer día la corriente aumenta de manera importante, presentando como respuesta una línea recta con pendiente pronunciada, prueba de que esta iniciando una reacción de reducción. A partir del sexto día se empezó a definir un pico catódico (E_p^C) o pico de reducción entre -75 y -100mV, este pico se presenta hasta el final del monitoreo. La densidad de corriente (-J) no fue siempre en aumento, de la grafica se observa como la intensidad de -J en la décima medición disminuye con respecto al noveno día, más en el las últimas mediciones vuelve a aumentar. Es importante notar el desplazamiento del valor del V_{oc} hacia potenciales más negativos.

En la figura 3.27 se presentan las voltamperogramas lineales en la región anódica bajo condiciones de oscuridad, en la imagen se indica a que día corresponde cada medición, solo se presentan las curvas más representativas.

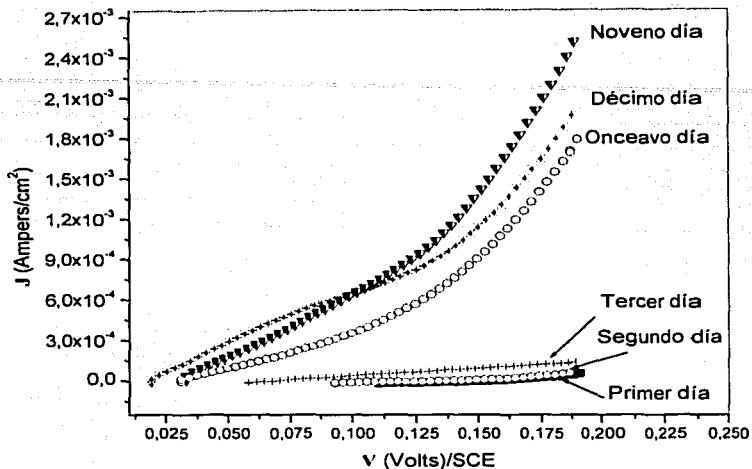


Figura 3.27 Voltamperogramas lineales medidas en condiciones de oscuridad en el sistema CIGS-PVD/H₂SO₄, los barridos se realizaron del $V_{oc} \rightarrow +200mV$.

No se observa en los primeros días (Fig.3.27) un aumento significativo de la corriente, sin embargo estas mediciones se presenta un desplazamiento del V_{oc} hacia potenciales más positivos. A partir del quinto día las voltametrías presentan un aumento de la intensidad de J correspondiente a una reacción de oxidación. El aumento de la J es aleatorio, es decir independientes del tiempo de muestro.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III.D.1.2. Voltamperometrias lineales bajo iluminación

En la Fig.3.28 se presentan los voltamperogramas lineales en la región catódica en condiciones de iluminación, dentro de la imagen se indica a que día corresponde cada medición, se presentan las curvas más representativas.

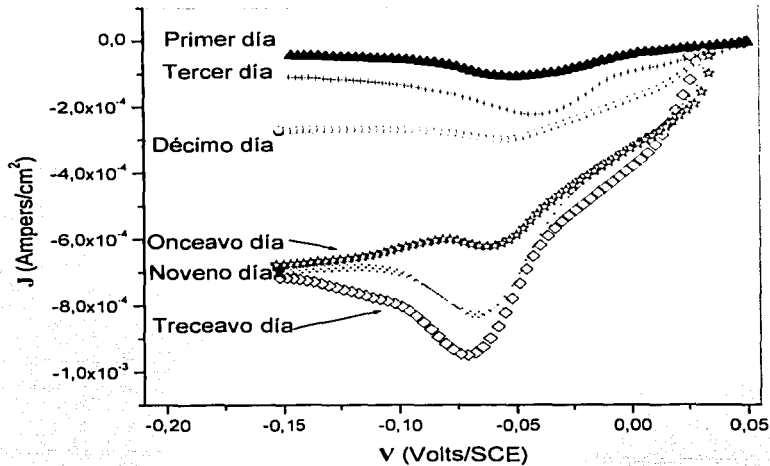


Figura 3.28 Voltamperogramas lineales medidas en condiciones de iluminación en el sistema CIGS-PVD/H₂SO₄, los barridos se realizaron del $V_{oc} \rightarrow -150$ mV.

En la figura 3.28, se observa desde las primeras mediciones a definirse un proceso de reducción, el cual se define, como un pico en un rango de potencial de -50 a -100 mV a mayor tiempo de muestreo. En estas figura también se ve un desplazamiento del V_{oc} con respecto al tiempo, aunque en este caso el desplazamiento fue de solo 25 mV hacia potenciales más positivos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la figura 3.29 se presentan los voltamperogramas lineales en la región anódica en condiciones de iluminación y como en los casos anteriores, solo se presentan las curvas más representativas.

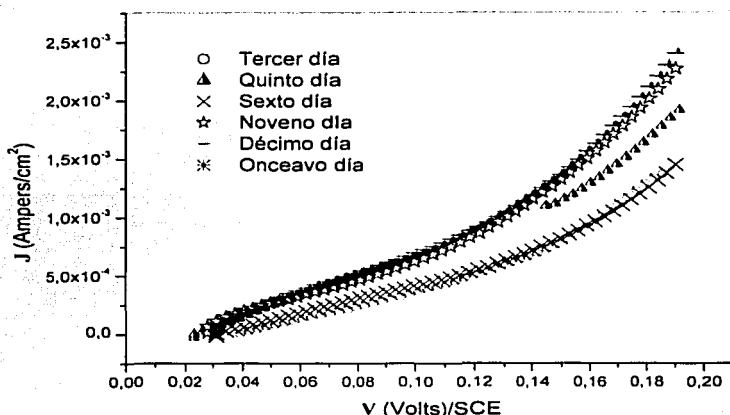


Figura 3.29 Voltamperogramas lineales en iluminación, pertenecientes a la región anódica del sistema CIGS-PVD/H₂SO₄, los barridos se realizaron del V_{oc} → +200mV.

Figura 3.29, en este caso desde el primer día se registra un aumento de la corriente en la dirección anódica, por lo que en ese intervalo se está llevando a cabo una reacción de oxidación.

Comparando los resultados, se observa que al iluminar el fotocátodo (Fig.3.28 y 3.29) el sistema manifiesta casi de inmediato una reacción de reducción en la región catódica y una reacción de oxidación en la región anódica, en condiciones de oscuridad, estas reacciones se manifiestan después que el fotocátodo permanece sumergido en H₂SO₄ por varios días. Considerando los resultados de las figuras 3.26-3.29, en los casos bajo iluminación se alcanzan las corrientes más altas, en la Fig.3.29 el valor de J es del orden de 2.5mA/cm². Por lo que podemos concluir que la fotoactividad del CIGS-PVD acelera las reacciones de transferencia de carga.

III.D.2. Variación del V_{oc} correspondiente al CIGS-PVD/ H_2SO_4

En la Fig.3.20 se presenta el monitoreo del V_{oc} correspondiente al CIGS-PVD vs Tiempo que permanece sumergido en H_2SO_4 , los valores son tomados del fotocátodo que se ocupó en las mediciones realizadas en oscuridad. Observe que en los primeros días el V_{oc} cambia bruscamente, pero a partir del quinto día el valor del V_{oc} tiende a un voltaje constante alrededor de 40mV. En la Fig.3.30 se presenta un ajuste numérico de los valores del V_{oc} dando como resultado un decaimiento exponencial con el tiempo.

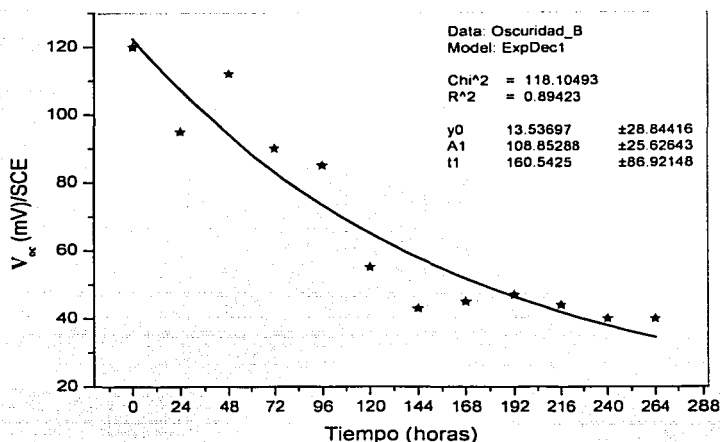


Figura 3.30 Gráfica del V_{oc} vs. Tiempo, del CIGS-PVD que permaneció sumergido por 12 días en H_2SO_4 y que fue usado durante las mediciones en oscuridad.

En la Fig.3.31 se presenta la gráfica del V_{oc} (CIGS-PVD) vs. Tiempo, para un fotocátodo ocupado en las mediciones realizadas bajo iluminación y que permanece sumergido en H_2SO_4 por once días.

Observe que en este caso el V_{oc} no presenta cambios bruscos, su valor inicial comienza en 50mV y al paso de los días tiende hacia un voltaje constante alrededor

de los 40mV, similar al caso en oscuridad,. Se realiza nuevamente un ajuste numérico (Fig.3.31) a los valores del V_{oc} dando como resultado un decaimiento exponencial con el tiempo de exposición.

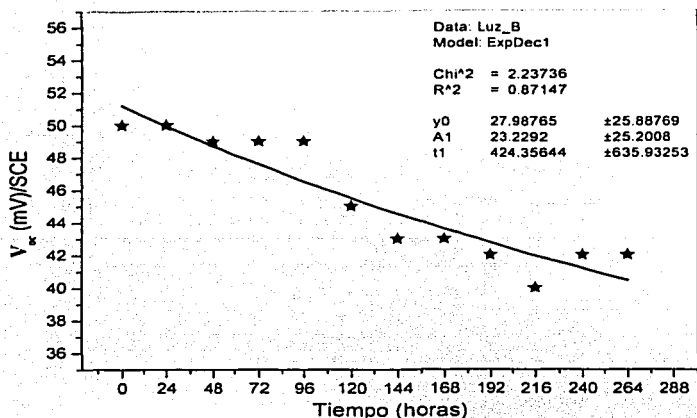


Figura 3.31 Grafica del V_{oc} vs. Tiempo, del CIGS-PVD que permaneció sumergido por 12 días en H_2SO_4 y que fue usado durante las mediciones en oscuridad.

Como puede observarse de dichas gráficas, los valores del V_{oc} varían con el tiempo hacia potenciales más positivos, siendo más precisos, el V_{oc} tienden a estabilizarse alrededor de 40mV/SCE, tanto para los fotocátodo usado en condiciones de oscuridad como en iluminación. El desplazamiento de los valores del V_{oc} contribuye a considerar, un cambio en la superficie del semiconductor, pero además, que estos cambios van dirigidos a una superficie que tiende a estabilizarse.

III.D.3. Voltamperometrías Cíclicas en oscuridad e iluminación

En las respuesta de los voltamperogramas lineales se manifestó una reacción de reducción en la región catódica y una reacción de oxidación en la región anódica, tanto en oscuridad como en iluminación. Por lo que las siguientes mediciones pretenden complementar la información de los fenómenos que se estén suscitando. En la figuras 3.32 y 3.33 se presenta el primer ciclo del barrido los voltamperogramas en oscuridad e iluminación más representativos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

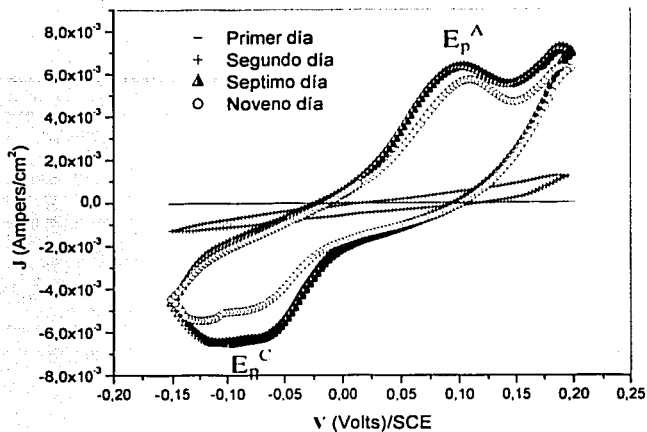
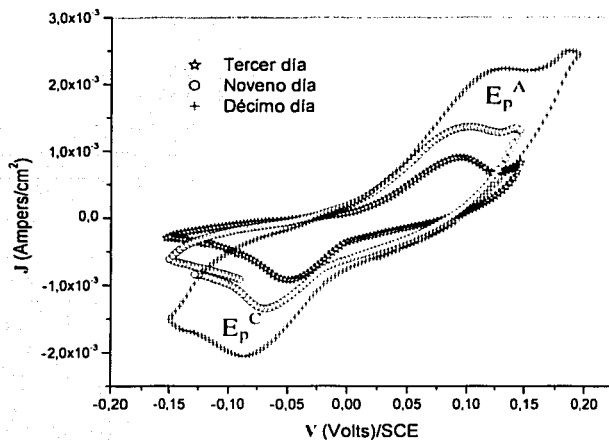


Figura 3.32 Voltamperometrías cíclicas en condiciones de oscuridad del CIGS-PVD/H₂SO₄. Se exhiben las curvas más representativas. Los barridos se realizaron del $V_{oc} \rightarrow -150\text{mV} \rightarrow +200\text{mV}$.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.33 Voltamperometrías cíclicas en condiciones de iluminación del CIGS-PVD/H₂SO₄. Se exhiben las curvas más representativas. Los barridos se realizaron del $V_{oc} \rightarrow -150\text{mV} \rightarrow +200\text{mV}$.

Similar, a lo encontrado en las Voltamperometrías lineales en condiciones de oscuridad, en la primera medición (Fig.3.32) la corriente es nula, la respuesta es una línea recta pegada al eje cartesiano, esto quiere decir que no hay presencia de transferencia de carga en condiciones de oscuridad en un inicio. Después que el CIGS-PVD pasa un día sumergido en H_2SO_4 la corriente empieza a crecer aunque aún no se defina un picos anódico o catódico, es a partir del sexto día que estos picos se presentan alrededor de $-100mV$ y $+100mV$. Cuando el sistema CIGS-PVD/ H_2SO_4 es iluminado (Fig.3.33) se aceleran las reacciones, la reacción que se definen primero es la reacción de reducción. En este caso el pico E_p^C se presenta desde $-50mV$ hasta $-100mV$ y el E_p^A se presentan entre 80 y $100mV$. En ambas figuras 3.32 y 3.33, los picos son anchos y no son muy sobresalientes del barrido cíclico, las respuesta presentan una cierta simetría pero el sistema no llega a ser reversible.

Las curvas conservan una simétrica con respecto al eje cartesiano, esta es una respuesta característica de una reacción redox, en los primeros días el CIGS-PVD no entra en reacción con el medio pero a medida que pasan los días el semiconductor o alguno de los elementos que lo integran se precipita al electrolito de tal forma que cuando se realiza la reducción el semiconductor o algún elemento químico de éste, se deposita o queda absorbido en la región catódica y durante el barrido de la región anódica se vuelve a oxidar o bien se desprende hacia el electrolito.

III.D.4. Posibles reaccione que tienen lugar en la PEC (CIGS-PVD/ H_2SO_4)

Los voltamperogramas lineales y más evidentemente en los voltamperogramas cíclicos indican la presencia de un par redox, el cual tiene que ver con un elemento o elementos del semiconductor CIGS-PVD que se está o están desprendiendo hacia el electrolito y luego se vuelven a depositar en la superficie del CIGS. En la Tabla33 se presentan los potenciales estándar redox de las posibles reacciones del sistema.

Reacción redox en el electrolito	Eo (Volts)/SCE	Reacción redox del CIGS	Eo (Volts)/SCE
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2e \rightleftharpoons \text{SO}_3 + 2\text{OH}^-$	-1.171	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.280
$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1.361	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.100
$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0.812	$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	-0.088
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.069	$\text{In}^+ + e \rightleftharpoons \text{In}$	-0.381
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	-0.241	$\text{In}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{In}^{2+}$	-0.731
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-1.701	$\text{In}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{In}^+$	-0.684
		$\text{In}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{In}$	-0.579
		$\text{Ga}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.801
		$\text{Se} + 2e \rightleftharpoons \text{Se}^{2-}$	-1.165

Tabla 3.3 Potenciales estándares redox, los potenciales son referidos al electrodo de referencia SCE [5].

Como puede observarse de la Tabla 3.3, las reacciones más probables, debido a su potencial redox, son:



Y



de estas dos la más probable es la 3.2, por el aspecto que tiene el pico de oxidación en las Voltamperometrías cíclicas (Fig. 3.32 y 3.33), ya que en éstas no se aprecia un pico de oxidación bien definido, característico de una reducción metálica (Cu^0), sino más bien como la forma de un hombro, el que se este disolviendo hacia electrolito y vuelve a ser atraído por la superficie del semiconductor, es el Cu^+ .

Las reacciones debidas al H_2SO_4 son poco probables bajo las condiciones de trabajo que se tienen son más factibles que se lleven acabo las reacciones en el Fotocátodo.

III.D.5. Análisis de SEM y EDAX

Con la finalidad de observar los cambios morfológicos y químicos que tienen lugar en las películas de CIGS después de ser sometidas a un medio ácido durante un tiempo prolongado, se realizaron pruebas de microscopía de barrido electrónico (SEM) con su respectivo análisis de composición químico (EDAX).

En la Fig.3.34A se presentan la imagen SEM de una muestra de CIGS-PVD antes de ser sumergida en H_2SO_4 , y en Fig.3.34B la imagen de la misma muestra después de permanecer 9 días en H_2SO_4 . Las imágenes fueron tomadas en iguales condiciones, un voltaje aplicado de 25 kV, a una magnificación de 2000kx, por electrones secundarios, los cuales dan información hasta una profundidad de 5 a 10nm por debajo de la superficie de la película.

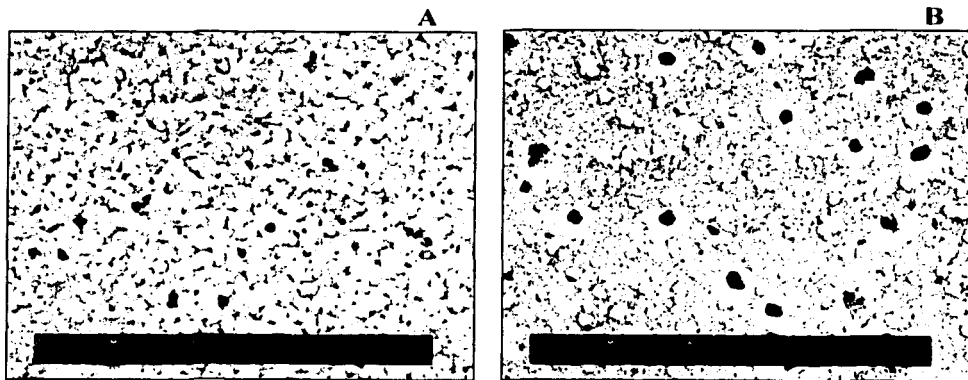


Figura 3.34 Imagen SEM de una muestra de CIGS-PVD; **A)** antes de ser sumergida en H_2SO_4 . **B)** la misma muestra de CIGS-PVD después de permanecer 9 días en H_2SO_4 .

Al comparar ambas imágenes se aprecia un decapado en la superficie (Fig.3.34B) debido a la exposición de la película en un medio ácido. Tanto en la imagen 3.34A como en la 3.34B, se observa que las estructuras químicas están dispuestos en

diferentes planos de ahí que el contraste de coloración que se presenta en la imagen varié, ya que al analizar químicamente las estructuras más claras, que miden de 1-2.5 μm , reportaron los cuatro elementos del CIGS en proporciones similares al resto de la superficie (ver Fig.3.7). En ambas imágenes de la Fig.3.35 se aprecian superficies porosas o bien huecos, que miden 1 a 2 μm .

Para apreciar más estos cambios morfológicos se realizó un acercamiento a las imágenes a 10 000x tomada nuevamente por electrones secundarios. Como en el caso anterior se presentan la imagen antes (Fig.3.35A) y después de ser sumergida (Fig.3.35B).

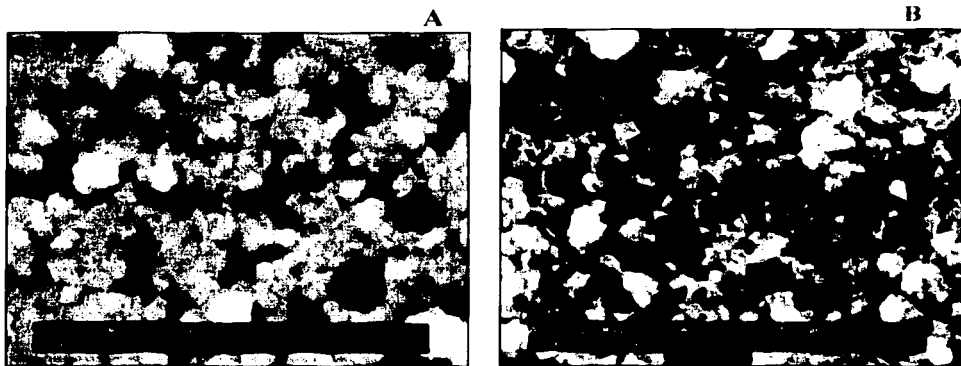


Figura 3.35 Acercamiento a 10000x, del fotocátodo CIGS. A) antes de ser sumergida en H_2SO_4 , y B) después de permanecer sumergido en 9 días en H_2SO_4 .

En la Fig.3.35B se puede apreciar la parte compacta que conforma la superficie de la película después de desprenderse el conglomerado irregular que se aprecia en la Fig.3.35A.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El análisis SEM se complementa con los resultados obtenidos por los análisis químicos usando la técnica EDAX. En la Fig.3.36 se presenta el análisis químico de

la película antes de interactuar con el ácido y en la Fig.3.37 después de haber pasado 9 días sumergida el CIGS.

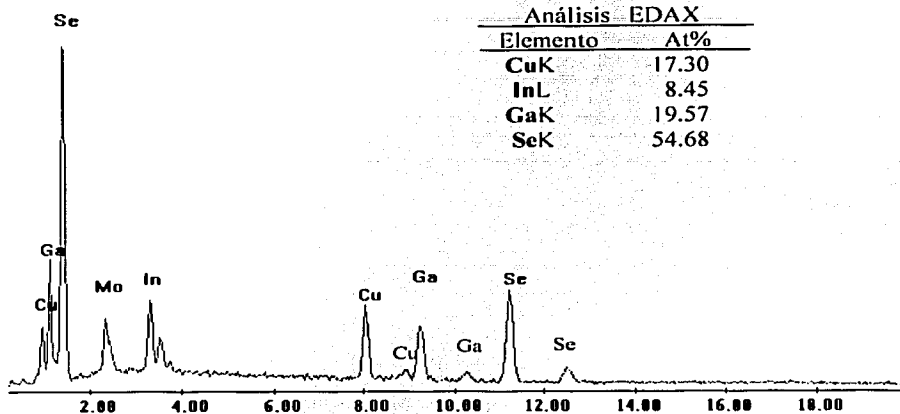
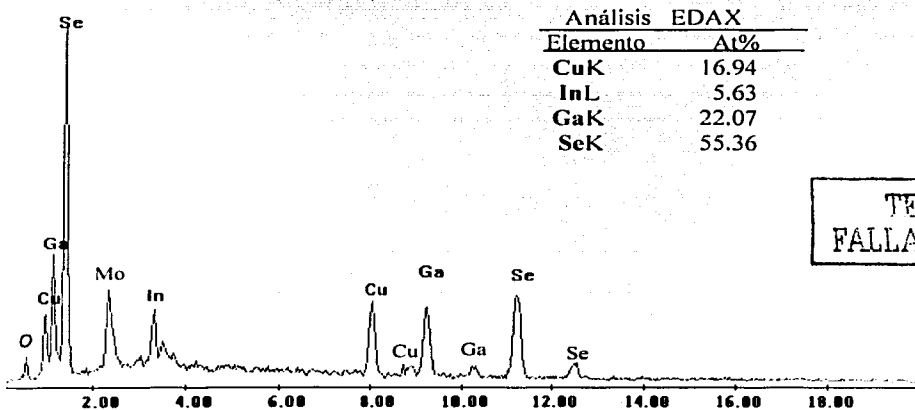


Figura 3.36 Espectro del CIGS e información cuantitativa del análisis químico realizado por EDAX, antes de ser sumergida en H_2SO_4



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.37 Espectro del CIGS e información cuantitativa del análisis químico realizado por EDAX, de una muestra sumergida en H_2SO_4 por 9 días.

Comparando la composición química antes y después podemos ver que en la Fig.3.37 se presenta un nuevo elemento en la superficie de la película el Oxígeno, elemento que probablemente se encuentre adherido a la superficie del fotocátodo pero que no reacciona con la superficie, ya que el intervalo del barrido de potencial bajo análisis, no es posible que reaccione el Oxígeno con la superficie. Hay una ligera disminución del Cu, siendo más evidente la del In en el orden de 3 unidades porcentuales atómicas, y el Ga parece aumentar 2.5 unidades porcentuales atómicas. Estas variaciones son muy pequeñas y lo más probable es que estas diferencias sean debidas a que las observaciones realizadas a través del SEM, fueron realizadas en diferentes lugares de la muestra, por lo que se aprecian pequeñas diferencias en la composición, mas no se aprecia un desgaste sustancial de alguno de los elementos químicos que conforman al fotocátodo CIGS-PVD.

Discusión.

Shalini Menezes [6,7] presenta un estudio de monocristales de CIS tipo n y p, en donde analiza la cinética de la transferencia de carga en la interfase en electrolitos ácidos, básicos y neutros. Además presenta resultados de Espectroscopia Auger, del CIS después de que este estuvo expuesto en los diferentes pH. Según Shalini las películas en medio básico y neutro presentan una alta concentración superficial de cationes implicando la formación de óxidos, en cambio en un medio ácido la superficie del CIS se presenta rica en Se y con ausencia de O, su composición superficial es análoga a la observada después de un ataque químico con Br/MeOH. La conducción en este medio es predominantemente debida a las capas elementales de Se, la cinética de transferencia de carga, para los electrodos de CIS tipo-p, la realiza por medio de Voltamperometrías cíclicas en condiciones de oscuridad e iluminación en un intervalo de -700 a 700mV/SCE a una velocidad de barrido de 10mV/s , el potencial en donde inicia la reacción de evolución de H_2 es en -550mV/SCE .

TRABAJO CON
FALLA DE ORIGEN

Las condiciones experimentales de trabajo de Shalini M. Son muy parecidas a las condiciones que se establecen en la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de esta tesis, por lo que podemos comparando los resultados, en nuestro caso las imágenes de antes y después (Fig.3.34 y 3.35) muestran un decapado superficial, parecido como Shalini M. lo menciona, en el caso en que se realiza un ataque químico, en lo referente a los análisis químico no se aprecia un desgaste muy severo de alguno de los elementos que conforman la muestra, ni un significativo aumento del Se, probablemente no se coincida en este resultado debido a que este estudio de estabilidad se barrieron las Voltamperometrías en un intervalo de potencial más cerrado (-150 a +150mV/SCE) al que ella lo realizo, tal que el potencial no daba paso a una reacción del Se.

Debido a que el porcentaje en forma global que se tenía de la película de CIGS-PVD es el mismo después de permanecer en ácido sulfúrico por varios días. Es muy probable que sea el par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ el que se este desprendiendo y absorbiendo cíclicamente en la superficie del semiconductor, provocando un cambio en la morfología del semiconductor y llevándolo a una superficie más estable.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Conclusiones

1. Utilizando la técnica del electrodeposición y las técnicas posdeposición de CVTG y PVD, se obtuvieron tres tipos de películas de CIGS con diferentes concentraciones de Ga, a saber: CIS-ED-Se, CIGS-ED y CIGS-PVD.
2. Los resultados de la caracterización estructural por rayos X de las películas CIS-ED-Se, CIGS-ED y CIGS-PVD, muestran para los tres casos estructuras cristalinas perteneciente a la fase hexagonal calcopirita, con una fuerte orientación preferencial en la dirección (112). La caracterización morfológica muestra estructuras compactas con tamaños de granos alrededor de $1.5\mu\text{m}$ para el caso de las muestras CIS-ED-Se, $1\mu\text{m}$ para el CIGS-ED, mientras que para las muestras de CIGS-PVD este valor se incrementa alrededor de las $2\mu\text{m}$, la diferencia en el tamaño de granos de las películas es debido fundamentalmente a los tratamientos posdeposiciones.
3. El mapeo químico realizado a una película de CIGS-PVD indica una distribución homogénea de los distintos elementos químicos que conforman el semiconductor.
4. La caracterización óptica reportó brechas de energía igual a: $E_g = 1.18\text{eV}$ para el CIS-ED, $E_g = 1.24\text{eV}$ para el CIGS-ED y $E_g = 1.46\text{eV}$ para el CIGS-PVD. Estas diferencias en las brechas de energía están asociadas con la concentración de Ga en cada una de las muestras.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5. Un análisis comparativo de los tres semiconductores en medio ácido mostró que el CIGS-ED presenta una pobre fotorrespuesta, comparada con el CIS-ED y aún menor comparada con el CIGS-PVD, lo cual está relacionada con las características estructurales, morfológicas y de composición química de los semiconductores.
6. Los análisis de las fotocorrientes, indican que todas las películas tienen una conductividad tipo "p". La fotocorriente más alta que se obtuvo fue de 10mA/cm^2 y el desplazamiento del potencial de evolución de H_2 hacia potenciales más positivos bajo iluminación, corresponden a las películas de CIGS ajustadas por PVD.
7. El V_{FB} para el CIGS-PVD en H_2SO_4 se determinó por el método de la Fotocorriente, dando un valor de -180mV/SCE , como por el método de Capacitancia en donde se obtuvo el valor de $V_{FB} = -168\text{mV/SCE}$ y el valor para la concentración de portadores que fue de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, la cual está acorde con la reportada en la literatura científica del CIGS utilizados en dispositivos de alta eficiencia.
8. El esquema energético del posicionamiento de las bandas energéticas de la interfase PVD-CIGS/ H_2SO_4 , muestra que los fotocátodos (CIGS-PVD) son energéticamente factible de evolucionar H_2 , ya que su banda de conducción es más negativa que el potencial $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$.
9. La cantidad de hidrógeno calculado a partir de las curvas cronoamperométricas realizadas en la interfase PVD-CIGS/ H_2SO_4 , reportaron los siguientes resultados, aplicando un potencial de -600mV por un periodo de 7 minutos, la producción de H_2 en oscuridad fue de 0.009cm^3 y de 1.512cm^3 en iluminación por cada cm^2 de la película.

10. La comparación de la evolución de H_2 de las tres películas en H_2SO_4 en condiciones de iluminación, muestra que para -800mV/SCE el CIGS-ED presenta una evolución de H_2 de 1.332cm^3 y en las películas de CIS-ED a -700mV la producción de H_2 es de 0.921cm^3 , este valor ya es comparable a la producción obtenida por el CIGS-PVD.
11. En el estudio de la estabilidad de la PEC integrada por CIGS-PVD/ H_2SO_4 , se presenta un desplazamiento del valor del V_{oc} debido a que se estén presentando cambios en la superficie del semiconductor al pasar el fotoelectrodo varios días inmerso en la solución, pero además, que estos cambios van dirigidos a una superficie que tiende a estabilizarse. Porque el V_{oc} tienden a estabilizarse alrededor de 40mV/SCE , tanto para los fotocátodo usado en condiciones de oscuridad como en iluminación.
12. Cuando se realizan las Voltamperometrías lineales y cíclicas, en condiciones de luz y oscuridad, de la PEC (CIGS-PVD/ H_2SO_4) se observa la presencia de un par redox en el sistema.
13. El análisis de SEM y EDAX realizado a los fotoelectrodos de CIGS-PVD después de permanecer por 14 días sumergidas en H_2SO_4 , no reportaron un cambio sustancial en la composición química del semiconductor, pero las imágenes SEM presentan un cambio en la morfología de su superficie.
14. Al analizar las posibles reacciones que pudieran darse en la interfase CIGS-PVD/ H_2SO_4 , y considerando el potencial de barrido de -150 a $+200\text{mV/SCE}$, es muy probable que sea el par redox Cu^{2+}/Cu^{1+} el que se este desprendiendo y absorbiendo cíclicamente en la superficie del semiconductor, provocando un cambio en la morfología del semiconductor y llevándolo a una superficie más estable.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

REFERENCIAS

Antecedentes

- [1] R. Bhattacharya, K. Rajeshwar, Solar Cells 16, 1986, pp. 237.
- [2] G. Hodes, D. Cahen. Solar Cells 16, 1986, pp. 237
- [3] C. Guillen, E. Galliano, J. Herrero, Thin Solid Films 195, 1991, pp. 137.
- [4] C. X. Qui, I. Shih, Sol. Energy Mater. 15, 1987, 219.
- [5] R.P. Raffaele, J.G. Mantovani, R. Friedfeld, Sol. Energy Matter. Sol. Cells 46, 1997, 201.
- [6] R.N. Bhattacharya, H. Wiesner, T. A. Berens, R. J. Matson, et al. J. Electrochem. Soc. 144, 1997, pp. 1376.
- [7] Y. Mirovski and D. Cahen, Appl. Phys. Lett., 40, 1982, pp.727.
- [8] Y. Mirovski, G. Demjal, and D. Cahen, Nuovo Cimento, 2D, 1983, 2039.
- [9] D. Cahen and Y.-W. Chen, Appl. Phys. Lett., 45, 1983, pp.746.
- [10] S. Menezes. H. J. Lewerenz and K.J. Batchmann, Nature., 305, 1983, pp. 615.
- [11] H. J. Lewerenz, H. Golslowky, and F.A. Thiel, Solar Energy Mater., 9, 1983, pp. 160.
- [12] S. Menezes, Appl. Phys. Lett., 45, 1984, pp.148.
- [13] D. Haneman and J. Szot, *ibid.*, 46, 1985, pp.778.
- [14] G. Razzini, L. P. Bicelli, B. Scrosati and L.Zanotti, J.Electrochem. Soc. 133, 1986, pp.351-352.
- [15] Anna Kisilev, V. Marcu, D. Cahen, H.W. Schock and R. Noufi. Solar Cells, 28, 1990, pp. 57-67.
- [16] S. Fernández-Valverde, E. Ordóñez-Regil, R. Valencia-Alvarado, R. Rivera-Noriega and O.Solorza-Feria., Int. J. Hydrogen energy., 22-6, 1997, pp.581-584.
- [17] A. López Alanis, J.R. Vargas García, R. Rivera, S.M. Fernández Valverde. Int. J. Hydrogen energy., 27, 2002, 143-147.
- [18] C. Guillén, C.Herrero, J. And Lincot, D., J. Appl. Phys., 76 -1, 1994, 359.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- [19] D. Lincot, H.Gomez Meier, J.Kessler,j. Vedel, B. Dimmler and H.W.Schock. Solar Energy Materials 20, 1990, pp. 67-79.
- [20] E. Ordoñez-Regil, S.M.Fernández-Valverde, R. Rivera-Noriega, O.Solorza-Feria. J. Of Materials Science., 31, 1996, 5347-5350.
- [21] Fu-Ren F. Fan and Allen J.Bard., J. Am. Chem. Soc., 102:11, 1980, pp. 3677-3682.

Capítulo I

- [1] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C. C. Sorrell. Int J Hydrogen Energy 27, 2002, 991-1022.
- [2] P. V. Pávlov, A. F. Jojlov. Física del estado sólido, editorial MIR, Moscú, 1987.
- [3] Arthur J. Nozik, Rüdiger Memming. J. Phys. Chem. Vol.100. No.31. 1996, 13061-13078.
- [4] O. Savadogo. Conferencia de Electroquímica, Temixco, Mor. del 28-30 de Mayo, 2002.
- [5] Yuri V. Pleskov. Solar Energy Conversion. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1990. pp 14.
- [6] M. Kumar, M.K. Sharan, M. Sharon. Solar Energy Materials and Solar Cells 51, 1998, 35-45.
- [7] Pleskov. Y. V.; Progress in Surface and Membrane Science, Vol.7, Academic Press, New York,1973.
- [8] Basil H. Vassos, Galen W. Ewing; Electroquímica Analítica; Editorial Limusa 1987, pp.188-191.
- [9] Rieger H.; Electrochemistry, Chapman and Hall, New York. 1994.
- [10] S. Chandra, Photoelectrochemical Solar Cells, Gordon & Breach Science Publishers. New York, 1985.
- [11] Marrison SR. Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes. New York: Plenum Press, 1980. pp. 1-101.

Capítulo II

- [1] M.E. Calixto. Tesis de Doctorado, CIE, UNAM. Junio 2001, pp.26-27
- [2] M.E. Calixto, P.J. Sebastián. Manual para la preparación de Películas de CuInSe_2 por electrodeposito. CIE, UNAM. Junio 2002.
- [3] Fernández, A.M., P.J. Sebastian, M.E. Calixto, S.A. Gamboa, and O. Solorza; Thin Solid Film, 298, 1997, 92-97.

TESIS CON
 FAMILIA DE ORIGEN

- [4] A. Sánchez, P.J. Sebastián et al. *Semicond. Sci. Technol*; 10, **1995**, 87.
- [5] P.J. Sebastian, et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 39, **1995**, 55.
- [6] M.E. Calixto, R.N. Battacharya, P.J. Sebastián, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 55, **1998**, 23-29.
- [7] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics* (2 ed.). John Wiley and Sons, Inc, N. York.
- [8] Eric Lifshin. "X- ray characterization of materials", Wiley-VCH, NY, 1999, p 37.
- [9] Harold P. Klug and Leroy E. Alexander. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous material*. John Wiley & Sons, Inc., 1954, p 491.
- [10] Richard H. Bube. "Photovoltaic Materials". Imperial Colege Press, 1998. pp.208.
- [11] Yuri V. Pleskov. *Solar Energy Conversion*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1990. pp 14.
- [12] Ana Kislev, V. Marcu, D. Cahen, H.W. Schock and R. Noufi. *Solar Cells*, 28, **1990**, 57-67.
- [13] Ki Jun Ion, Dong Kyun Seo, Yong Soo Cho and Dong Heon Kang, *J. Appl. Phys* 84, **1998**, 3954.
- [14] Gerischer, H.; *Solar Energy Conversion, Solid State Physics Aspects*, Springer-Verlag, New York, 1979.
- [15] Gomez, W. P. *Progress in Surface Science* 155, **1982**, 12.
- [16] D. Haneman. *Surface Science* 86, **1979**, 462-483.

Capítulo III

- [1] Robert W. Birkmire and Erten Eser, *Ann. Rev. Mater.Sci.*,25, 1997, pp.625.
- [2] T. Irie, S. Endo and S. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys*; 18, **1979**, pp. 1303.
- [3] C. Guillén and J. Herrero, D. Lincot. *J. Appl. Phys.*76 (1), July 1994.
- [4] Raymond N. Dominey, Nathan S. Lewis, J.A. Bruce, D. C. Bookbinder, and M. S. Wrighton. *J. Am. Chem. Soc.*; 104, **1982**, pp. 467-482.
- [5] ELECTROCHEMICAL SERIES. Petr Vanysek.
- [6] Shalini Menezes. *J. Electrochem. Soc.* Vol.134, No.11, **1987**, pp. 2771-2776.
- [7] Shalini Menezes. *Solar Cells*, 16, **1986**, pp.255-282.

TRIPS CON
 FALLA DE ORIGEN