



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**"DESARROLLO DE CELDAS SOLARES DE CALCOPIRITA MEDIANTE NUEVAS
RUTAS BASADAS EN TÉCNICAS DE IMPRESIÓN DE NANOPARTÍCULAS"**

**TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:
M. EN C. FABIÁN ANDRÉS PULGARÍN AGUDELO**

**TUTORES
DR. EDGARDO SAUCEDO SILVA
DR. SEBASTIAN PATHIYAMATTOM JOSEPH
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

MÉXICO, D.F. OCTUBRE 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIA

A la memoria de mi padre Libardo Antonio:

Que con sus manos de agricultor supo cultivar la tierra, para darnos la mejor educación.

A mi madre Maria Fenix:

A su generosidad y que siempre está muy orgullosa de sus hijos y logros.

A mis Hermanos:

Que con su esfuerzo siempre me han apoyado incondicionalmente.

A mis sobrinos:

Para dejarles este legado y ejemplo.

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis es resultado de mi experiencia; una experiencia de vida y de un gran viaje físico que decidí emprender hace un poco más de 6 años. Este viaje me llevo a cruzarme en el camino con grandes personas, y sobre todo con grandes maestros de la vida y el conocimiento científico. Como buen aprendiz, me han quedado grandes enseñanzas y experiencias que son ahora y seguirán siendo la esencia de este fiel discípulo. Por último lo que escriba en estas líneas no me basta para agradecerles su enorme ayuda y todo lo que me han aportado en mi formación personal y profesional:

En especial quiero agradecerle al Dr. Edgardo Saucedo Silva del Instituto de Investigación en Energía de Cataluña, sobre el cual tengo un gran aprecio personal. Agradezco el que dispusiera gran parte de su tiempo para revisar y aportar su enorme conocimiento en este trabajo de tesis. Además de ofrecerme su ayuda para acogerme en su Laboratorio por un año, para realizar gran parte del trabajo experimental de esta tesis. Igualmente quiero agradecerle todo el apoyo personal, sus sabios consejos y su apoyo incondicional. ¡Edgardo, mil gracias!

Agradezco al Dr. Sebastian Phatiyamattom por el apoyo brindado durante mi estancia en el CIE y durante mis estudios de doctorado en el posgrado, por ofrecerme su Laboratorio, por apoyar mis ideas, decisiones y por todo su apoyo personal. Agradezco a compañeros y amigos que me ayudaron y me acompañaron en el CIE: Rocio Castañeda, Edgar Borge, Antonia Sandoval, Laura Valladares, Lorena Magallon, Andrés Alanis, Luis Santis, Bianca Pérez, Christian Garcia, Edgar Duran, Agustin Baron. Agradezco además a Ma. Luisa por todo el apoyo brindado en los rayos-X.

Agradezco al grupo de Materiales y Sistemas para la Energía Solar del Instituto de Investigación en Energía de Cataluña, en especial al Dr. Alejandro Pérez Rodríguez por su hospitalidad durante mi estancia en su grupo. A mis amigos y compañeros que me apoyaron y enseñaron: Diouldé Sylla, Victor Izquierdo, Xavier Fontané, Moises Espindola, Eric García, Yudenia Sánchez, Simón López, Marcel Placidi, Andrew Fairbrother. A todos muchas gracias. Agradezco también a Beatriz Pina y Francisco Ramos de FAE por todo el apoyo brindado.

Agradezco al Dr. Osvaldo Vigil del ESFM-IPN, por recomendarme al Laboratorio del Dr. Edgardo para ir hacer la estancia de investigación. Al Dr. Guillermo Santana, Dr.

Xavier Mathew quienes fueron parte de mi comité tutorial gracias por el apoyo. A la Dra. Betsabee Marel, Dra. Monserrat Bizarro y al Dr. Karunakaran Nair por haber aceptado ser jurados de este trabajo y por haberse tomado el tiempo de leer esta tesis, gracias por sus correcciones. Al Dr. Luis Felipe del Castillo, Esther e Isabel por todo el apoyo en la coordinación del posgrado.

Agradezco inmensamente a la máxima casa de estudios de México; la UNAM que me ha acogido como extranjero y que al día de hoy me hace sentir como mexicano. Al CONACyT por todo el apoyo económico para terminar los estudios de doctorado. Agradezco además el apoyo del proyecto DGAPA-UNAM IT100413.

A todos mis amigos que son mi familia aquí en México y con los cuales he reído, llorado, compartido mis penas y alegrías etc. Además que han sufrido a mi lado el drama de hacer una tesis de doctorado: Patty, Arge, Jorgito, Rosita, Mayito, Karen, Maribel, Dan, Silvana, Tupak, Yenny, Citlali, Curth, Marel, Jimmy, Adry, Juan Pablo, Ed, Gris, Sigi, Don Alfredo, Luis etc. y a los que me faltó por escribir, que son muchos a todos muchas gracias por hacer parte de esto.

Índice general

1. INTRODUCCIÓN	17
1.1. Objetivos y estructura de la tesis	21
2. ASPECTOS GENERALES DE CELDAS SOLARES DE CIGS	23
2.1. Celdas solares de película delgada	23
2.1.1. Celdas solares de CdTe	23
2.1.2. Celdas solares de Cu(In,Ga)(Se,S) ₂	24
2.1.3. Silicio amorfo(a-Si) y Silicio microcristalino	25
2.1.4. Celdas solares de Cu ₂ ZnSn(S,Se) ₄	26
2.2. Propiedades del <i>CISe</i>	27
2.2.1. Propiedades Estructurales del CISe	27
2.2.2. El sistema Cu-In-Se; diagrama de fases	28
2.2.3. Propiedades Ópticas del CISe	29
2.2.4. Propiedades Eléctricas del CISe	30
2.3. Tecnologías para Preparación de CISe	31
2.3.1. Técnicas Basadas en Vacío	31
2.3.2. Técnicas que no Utilizan Vacío	36
2.4. Síntesis química de nanopartículas para su aplicación en tecnología de celdas solares de bajo costo	44
2.4.1. Principios y particularidades de la síntesis química asistida por microondas	45
2.4.2. Herramientas para la síntesis química asistida por microondas	47
2.4.3. Ventajas generales y limitaciones de la síntesis química asistida por microondas	47
2.4.4. Propiedades e influencia del solvente en la síntesis química de nanopartículas asistida por microondas	48
2.4.5. Síntesis asistida por microondas de nanopartículas de calcogenuros metálicos	49

2.5.	Estructura de las celdas solares de calcopiritas	50
2.5.1.	Sustrato	51
2.5.2.	Contacto inferior	53
2.5.3.	Capa absorbedora	53
2.5.4.	Capa buffer	53
2.5.5.	Contacto transparente superior	54
2.6.	Propiedades optoelectrónicas de una celda solar	55
2.6.1.	Corriente en Corto Circuito (I_{sc})	59
2.6.2.	Voltaje de circuito abierto (V_{oc})	60
2.6.3.	Potencia Máxima (P_{Max})	61
2.6.4.	Factor de llenado	61
2.6.5.	Eficiencia (η)	61
2.6.6.	Eficiencia cuántica	63
2.6.7.	Propiedades ópticas de una celda solar	64
3.	EXPERIMENTAL	67
3.1.	Preparación de capas precursoras basadas en nanopartículas	67
3.1.1.	Síntesis de nanopartículas de $CuInSe_2$	67
3.1.2.	Nanopartículas de óxidos de cobre e indio	72
3.1.3.	Impresión de nanopartículas	72
3.1.4.	Tratamientos térmicos: Quemado y Reducción	73
3.1.5.	Incorporación de Sodio en los Precursores	78
3.2.	Síntesis de películas delgadas de calcopiritas basadas en impresión de nanopartículas	79
3.2.1.	Tratamiento de selenización	80
3.3.	Caracterización del Absorbedor	81
3.3.1.	Fluorescencia de Rayos-X (XRF)	81
3.3.2.	Difracción de rayos-X (XRD)	82
3.3.3.	Microscopía electrónica de barrido (FESEM) y Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	83
3.3.4.	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX)	84
3.3.5.	Espectroscopía Raman	85
3.3.6.	Espectroscopía de Electrones Auger (AES)	88
3.3.7.	Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES)	88
3.4.	Preparación de Dispositivos Fotovoltaicos	89
3.4.1.	Contacto Inferior de Molibdeno	89
3.4.2.	Deposito de CdS por baño químico	90

3.4.3.	Contacto superior de $i\text{-ZnO}/\text{ZnO:Al}$ ó $i\text{-ZnO}/\text{ITO}$ por Sputtering	92
3.5.	Caracterización de Celdas Solares	94
3.5.1.	Característica Voltaje-Corriente en Iluminación y Oscuridad	94
3.5.2.	Respuesta Espectral	95
4.	RESULTADOS: DE LAS NANOPARTÍCULAS AL ABSORBEDOR	97
4.1.	Síntesis	97
4.2.	Impresión y Tratamientos Térmicos de los Precursores	109
4.2.1.	Quemado de compuestos orgánicos en las capas precursoras	111
4.2.2.	Reducción	116
4.3.	Proceso de activación: <i>soaking</i>	134
4.4.	Cristalización: Selenización	139
4.4.1.	Precursores de Nanopartículas de ClSe	140
4.4.2.	Precursores de Nanopartículas de Óxidos	147
5.	RESULTADOS: DEL ABSORBEDOR A LA CELDA SOLAR	163
5.1.	Optimización del contacto inferior de Mo	163
5.2.	Optimización de la capa <i>buffer</i> de CdS	169
5.3.	Optimización de la capa de $i\text{-ZnO}/\text{ZnO:Al}$	176
5.4.	Ensamblado y caracterización de celdas solares basadas en nanopartículas	181
5.4.1.	Característica IV bajo iluminación	181
5.4.2.	Respuesta Espectral: Eficiencia cuántica (QE)	186
6.	CONCLUSIONES	193
6.1.	Trabajo Futuro	196

Índice de figuras

1.1. Capacidad acumulada de potencia (mega vatios) instalada en energía solar fotovoltaica en la última década.	18
1.2. Caída histórica de los precios en dolares por vatio para módulos solares. .	19
1.3. Registro de los récords en eficiencias para la principales tecnologías de celdas solares desde 1975 al 2012.	20
1.4. Esquemáticamente se presenta un desarrollo de la tecnología fotovoltaica basada en un método de <i>printing</i> ; se compara con una significativa reducción de los costes de materia prima respecto a la tecnología del silicio. . . .	21
2.1. Estructuras (a) tipo calcopirita CuInSe_2 , y (b) CuInSe_2 con ordenamiento Cu-Au.	28
2.2. Diagrama de fases del sistema pseudobinário $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$. La fase calcopirita CuInSe_2 es denominada α . La fase β es la fase ODC CuIn_3Se_5 y la fase ODC CuIn_5Se_8 . La fase δ es la fase esfalerita de alta temperatura. . . .	29
2.3. Esquema del proceso de depósito de CIGS,(a) usándose el método <i>three stage co - evaporation</i> (b) las respectivas tasas de depósito de los elementos.	33
2.4. Mecanismos de calentamiento por microondas: (a) por polarización dipolar, (b) por conducción iónica.	46
2.5. Ilustración esquemática de una celda solar típica de calcopirita. En este tipo de estructura las capas están depositadas sobre un substrato de vidrio, metal o polímero. Los fotones inciden a través de la capa superior del dispositivo (Óxido conductor transparente) y se produce una corriente eléctrica y una diferencia de potencial en las capas interiores.	51
2.6. Esquema de una celda solar de calcopirita CISE representando la formación del par electrón-hueco, e^- , h^+ respectivamente	56

2.7. Estructura de una celda solar representando la formación de la región de carga espacial. Los portadores de carga han difundido a través de la unión ($X=0$) creándose una región de agotamiento desprovista de portadores de carga.	57
2.8. Diagrama de bandas de energía en la unión $p-n$ de una celda solar en estado de equilibrio.	57
2.9. Diagrama de bandas de energía de una celda solar de ZnO/CdS/CuInSe ₂ a 0 V no iluminada. La máxima corriente de recombinación se denota por J_{REC}	58
2.10. Circuito equivalente de una celda solar representando la resistencias en serie R_s y R_{sh}	62
2.11. Densidad de irradiación espectral del sol en AM0 (sin ninguna absorción de la atmósfera) y AM1.5 (con una inclinación de 48.2° en relación a la posición perpendicular del sol). Además se representa la curva teórica de irradiación de un cuerpo negro a $T=6000$ K.	65
2.12. Eficiencia máxima en función del band gap del material, junto a la eficiencia máxima teórica y a la eficiencia de la célula récord.	66
3.1. Reactor de microondas Anton Paar Synthos 3000; este es un equipo usado para la síntesis química inorgánica, utilizado en la presente tesis para sintetizar nanopulvos del compuesto CuInSe ₂	68
3.2. Rotor usado para albergar los vasos de síntesis durante la reacción asistida por microondas para la síntesis de nanopulvos del compuesto CuInSe ₂ . . .	69
3.3. Principales parámetros y su comportamiento en el transcurso de una síntesis química asistida por microondas de nanopartículas CISE.	71
3.4. Producto obtenido de la síntesis (a) antes de un proceso de lavado y (b) nanopulvo de CISE obtenido después del lavado y secado	71
3.5. (a) Tinta preparada con nanopartículas, (b) impresión de las capas y (c) muestra impresa de nanopartículas.	73
3.6. Horno tubular, con tubo de cuarzo conectado a una línea de gases y a un sistema de vacío. Este equipo fue utilizado para todos los procesos térmicos involucrados en este trabajo de tesis.	74
3.7. Procesos involucrados en el tratamiento de muestras para la optimización de la reducción de capas precursoras de nanopartículas de óxidos.	77
3.8. Proceso estándar para el tratamiento de las capas de nanopartículas de óxidos. El tratamiento de quemado de orgánicos y el tratamiento de reducción se encuentran encadenados.	77
3.9. Experimento de incorporación de sodio en las capas precursoras.	79

3.10. Caja de grafito utilizada para procesos de sulfurización/selenización.	80
3.11. Espectro Raman Stokes y anti-Stokes del silicio con una excitación correspondiente a 514 nm. (Inset) esquema ilustrativo de la interacción de materia fonón, donde ω corresponde a la energía del fonón, E_0 al nivel energético fundamental, E_Ω al estado excitado del fonón Ω y los niveles E_v a los niveles virtuales.	86
3.12. Espectros Raman de CuInSe ₂ , CuGaSe ₂ , CuInS ₂ , CuGaS ₂	87
3.13. Equipo de sputtering para el depósito de capas de molibdeno.	90
3.14. Deposito de la capa <i>buffer</i> de CdS por baño químico.	91
3.15. Sistema de sputtering para el depósito de óxidos conductores transparentes i-ZnO/ZnO:Al o i-ZnO/ITO.	93
3.16. Simulador solar ABET TECHNOLOGIES de la serie Sun 3000, para la caracterización de celdas solares.	95
3.17. Sistema PVE300 de BENTHAM para realizar medidas de respuesta espectral.	96
4.1. Imágenes TEM para los nanopolvos sintetizados a 200°C; (a) CISE1, (c) y (d) CISE2, (f) CISE3 y los correspondientes patrones de difracción (b)CISE1 y (E) CISE2	98
4.2. Mapping composicional por EDX para las muestras (a)CISE1 (b)CISE2 y (c) CISE3	99
4.3. Espectroscopia Raman para las muestras CISE1 y CISE3.	100
4.4. Relaciones en composición elemental sobre los nanopolvos en función de la relación [Cu]/[In] en la mezcla de reacción y la temperatura de síntesis (A) [%In] y (B) relación elemental ($[Cu]+[In]$)/[Se].	101
4.5. Imágenes TEM para los nanopolvos sintetizados a 215°C; (a) CISE4, (c) CISE5, (e) y (f) CISE6 y los correspondientes patrones de difracción (b) CISE4 y (d) CISE5.	103
4.6. Mapping composicional por EDX para las muestras (a) CISE4 (b) CISE5 y (c) CISE6.	104
4.7. Espectroscopia Raman para las muestras CISE4, CISE5 y CISE6.	105
4.8. Imágenes TEM para los nanopolvos sintetizados a 230°C; (a) CISE7, (b) CISE8, (c) CISE9 y (d) patrón de difracción para la muestra CISE9.	106
4.9. Mapping composicional por EDX para las muestras (a) CISE7, (b) CISE8 y (c) CISE9.	107
4.10. Espectroscopia Raman para las muestras CISE7 y CISE9.	108
4.11. Imágenes FESEM para la fuente de nanopartículas de CuInSe ₂ empleadas para preparar precursores impresos.	109

4.12. Imágenes FESEM para la fuente de nanopartículas de óxidos (a) nanopartículas de CuO y (b) nanopartículas de In_2O_3	110
4.13. Imágenes FESEM para (a) Precursor de NP's de óxidos de Cu e In con espesor de $4 \mu m$, y absorbedor resultante después de los tratamientos térmicos (b) precursor de $2 \mu m$ de espesor y absorbedor resultante.	111
4.14. (a) Imagen SEM en sección transversal de absorbedor obtenido de precursores de nanopartículas de óxidos, (b) Espectro Raman respectivo.	112
4.15. Espectros Raman del precursor impreso, y luego de quemado a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y $400 \text{ }^\circ\text{C}$	114
4.16. AES Espectros Auger del precursor (A) impreso y (B) luego de quemado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, donde se muestra la evolución de la concentración de C, O y Mo.	114
4.17. Imágenes FESEM mostrando la morfología de la superficie del precursor antes (a) y después (b) del proceso de quemado.	116
4.18. Precursor de NP's de óxidos reducido (a) $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 mbar (b) $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 mbar	118
4.19. Análisis composicional EDX realizado a muestras de NP's reducidas (a) $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 mbar (b) $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 mbar	119
4.20. Imágenes FESEM en sección transversal de muestras de NP's de óxidos reducidas y el resultado en el absorbedor (a) $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 mbar (b) $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 bar	121
4.21. Imágenes FESEM para muestras de NP's de óxidos reducidas a baja temperatura (a) $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (b) $400 \text{ }^\circ\text{C}$	122
4.22. Imágenes FESEM para muestras de NP's de óxidos reducidas a alta temperatura (c) $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (d) $600 \text{ }^\circ\text{C}$	123
4.23. Análisis composicional por EDX para precursores de NP's de óxidos reducidos (a) $300 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $400 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y (d) $600 \text{ }^\circ\text{C}$	125
4.24. Imágenes de microscopía electrónica FESEM de precursores de NP's de óxidos y el resultado de los absorbedores correspondientes a cada uno. Se clasifican a través del perfil de enfriamiento correspondiente a una "temperatura de enfriamiento" de (a) $400 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $375 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) $350 \text{ }^\circ\text{C}$	127
4.25. Imágenes de microscopía electrónica FESEM de precursores de NP's de óxidos y el resultado de los absorbedores correspondientes a cada uno. Se clasifican a través del perfil de enfriamiento correspondiente a una "temperatura de enfriamiento" de (d) $300 \text{ }^\circ\text{C}$, (e) <i>lento</i>	128
4.26. Imágenes de microscopía electrónica FESEM de precursores de NP's de óxidos con los tratamientos: (a) Atmósfera de Ar/H_2 estanca para 1 hora de tratamiento, (b) Atmósfera de Ar/H_2 para 1 hora de tratamiento pero con un recambio del gas en 30 minutos y (c) Atmósfera de Ar/H_2 en condición de flujo para 30 min de tratamiento.	130

4.27. Imágenes de microscopía electrónica FESEM en sección transversal de precursores de NP's de óxidos con los tratamientos: (a) Atmósfera de Ar/H_2 estanca para 1 hora de tratamiento, (b) Atmósfera de Ar/H_2 para 1 hora de tratamiento pero con un recambio del gas en 30 minutos y (c) Atmósfera de Ar/H_2 en condición de flujo para 30 min de tratamiento.	131
4.28. (a),(b) Espectros Raman de la muestra antes (negro) y luego (rojo) del proceso de reducción, utilizando como longitud de onda de excitación 514 nm (a) y 325 nm (b). (c) difracción de rayos X para capas precursoras de NP's de óxidos reducidas a diferentes temperaturas.	132
4.29. Difracción de rayos-X para precursores de NP's de óxidos quemado (negro) y reducido (rojo).	133
4.30. Imágenes de microscopia electrónica FESEM para calcopiritas obtenidas con precursores de NP's de óxidos activados con los compuestos (a) Na_2S , (b) Na_2SO_4 , (c) NaF y (d) $NaCl$	135
4.31. Imágenes de microscopia electrónica FESEM en sección transversal de calcopiritas obtenidas con precursores de NP's de óxidos de 4 μm de espesor (a) sin tratamiento de activación de NaCl (b) con un tratamiento de activación estándar de NaCl.	136
4.32. Imágenes de microscopia electrónica FESEM en sección transversal de calcopiritas obtenidas con precursores de NP's de óxidos de 2 μm de espesor (a) sin tratamiento de activación con NaCl (b) con un tratamiento de activación estándar de NaCl.	137
4.33. Análisis composicional por EDX para un absorbedor de calcopirita obtenido de precursores de NP's de óxidos con un tratamiento de activación estándar (a) zona 1, distinguible compacta y cristalina (b) zona 2, rica en Na	138
4.34. Imágenes de microscopia electrónica FESEM de un absorbedor obtenido de precursores de NP's de CISE selenizado a baja presión y baja temperatura; (a) imagen superficial y (b) imagen en sección transversal.	141
4.35. Análisis en composición EDX de un absorbedor obtenido de precursores de NP's de CISE selenizado a baja presión y baja temperatura	142
4.36. Imágenes de microscopia electrónica FESEM (a) superficial y (b) en la sección transversal; para un absorbedor obtenido de precursores de NP's de CISE selenizado a alta presión y alta temperatura.	144
4.37. Resultado de absorbedor de nanopartículas de CISE selenizado a alta presión y alta temperatura	145
4.38. Espectro Raman de absorbedor obtenido de precursores de NP's de CISE selenizado a alta presión y alta temperatura.	146

4.39. Imágenes de microscopía electrónica FESEM de una muestra de nanopartículas de óxidos selenizada a 2 mbar de presión y 450 °C (a) vista superficial y (b) en sección transversal.	148
4.40. Análisis composicional EDX de una muestra de nanopartículas de óxidos selenizada a 2mbar presión y 450°C.	148
4.41. Muestra de nanopartículas de óxidos selenizada a 2mbar presión y 450°C (a) espectro Raman (b) difracción de rayos-X	149
4.42. Imágenes de microscopía electrónica FESEM para una muestra de NP's de óxidos selenizada a alta temperatura y alta presión; (a) con 50 mg de selenio y (b) con 100 mg de selenio.	150
4.43. Imágenes de microscopía electrónica FESEM para absorbedores de calcopiritas obtenidos de precursores de NP's de óxidos. Las imágenes corresponden a un estudio en función de la temperatura de selenización; (a) 525 °C (b) 550 °C (c) 575 °C y (d) 600 °C	152
4.44. Espectros Raman para capas de calcopirita obtenidas de precursores de NP's de óxidos. Los espectros se encuentran clasificados en función de la temperatura de selenización; negro 600 °C, rojo 575 °C, azul 550 °C y verde 525 °C.	153
4.45. (a) valores del FWHM para las muestras selenizadas de 525 a 600 °C (b) desplazamiento Raman del pico correspondiente al modo A1 para esta serie de muestras.	154
4.46. Difracción de rayos-X para capas de calcopirita obtenidas de precursores de NP's de óxidos. Los difractogramas se encuentran clasificados en función de la temperatura de selenización; negro 600 °C, rojo 575 °C, azul 550 °C y purpura 525 °C.	155
4.47. Imágenes de microscopía electrónica FESEM para absorbedores de calcopiritas obtenidos de precursores de NP's de óxidos. Las muestras fueron selenizadas a 525 °C con diferentes rampas de calentamientos (a) 20° C/min y (b) 50 °C/min.	156
4.48. Espectros Raman para capas de calcopirita obtenidas de precursores de NP's de óxidos. Los espectros se presentan en función de la rampa de calentamiento en el proceso de selenización; negro 20 °C/min, rojo 50 °C/min y azul 100 °C/min.	157
4.49. (a) valores del FWHM para las muestras selenizadas de 25 a 100 °C/min (b) Posicionamiento principal del pico correspondiente al modo A1 para esta serie de muestras.	158

4.50. Difracción de rayos-X para capas de calcopirita obtenidas de precursores de NP's de óxidos. Los difractogramas se presentan en función de la rampa de calentamiento en el proceso de selenización; negro 100 °C/min, rojo 50 °C/min y azul 20 °C/min.	158
4.51. Análisis composicional por EDX para un absorbedor de calcopirita en sección transversal.	159
5.1. Presión en función de la apertura de válvula para los flujos de Ar de (a) 15 sccm y (b) 30 sccm.	164
5.2. (a) R_{\square} y (b) la resistividad en función de la presión de depósito.	165
5.3. Bias en función de la apertura de la válvula.	166
5.4. FESEM en sección transversal para una lámina de Mo (a) antes del proceso de selenización y (b) después del proceso.	167
5.5. Patrones de difracción de rayos-X para capas de Mo con diferente valor de resistencia de hoja.	168
5.6. Eficiencias promedio en conversión de energía dada en función del tiempo de depósito por CBD para celdas solares estándares preparadas con diferentes capas de CdS obtenidas de tres diferentes baños.	170
5.7. Formulas químicas desplegadas para las moléculas de los precursores de azufre usados; (a) Tiourea (b) Acetil-Tiourea y (c) Etil-Tiourea.	171
5.8. Característica $J-V$ en iluminación (1 kW/m ² , AM 1.5 a RT) para celdas solares obtenidos de la optimización de cada uno de los tres diferentes CBD: (rojo) tiourea, (azul) etiltiourea y (negro) acetiltiourea.	172
5.9. Espesores promedio para capas de CdS con diferentes precursores de S. . .	173
5.10. Transmitancia para capas de CdS depositadas sobre sustratos de vidrio usando las condiciones con mejores resultados de eficiencia promedio para cada CBD.	175
5.11. Imágenes AFM para muestras AZO sobre sustratos de vidrio con diferente resistencia de lámina: (A) >1E6 Ω (B) 16000 Ω (C) 1700 Ω y (D) 43 Ω	178
5.12. Difracción de rayos-X para muestras de AZO sobre sustratos de vidrio con diferente resistencia de lámina.	179
5.13. Raman para muestras de AZO sobre sustratos de vidrio con diferente R_{\square}	180
5.14. Característica $J-V$ en iluminación (1 kW/m ² , AM 1.5 a RT) para un dispositivo de calcopirita desarrollado partiendo de precursores impresos de NP's CuO e In ₂ O ₃ selenizados a baja temperatura y baja presión (450°C, 1mBar de presión total).	182
5.15. Característica $J-V$ en iluminación (1 kW/m ² , AM 1.5 a RT) para un celda solar con y sin tratamiento de activación con NaCl.	183

5.16. Característica $J-V$ en iluminación (1 kW/m^2 , AM 1.5 a RT) para un celda solar de 2.4 % de eficiencia obtenida de un precursor de NP's de óxidos (selenizado a $525 \text{ }^\circ\text{C}$ y a 1 bar de presión total), con tratamiento de NaCl y a una rampa de calentamiento en la selenización de $50 \text{ }^\circ\text{C/min}$	185
5.17. Respuesta espectral para una celda solar con y sin tratamiento de activación con NaCl.	187
5.18. Respuesta espectral para un celda solar de 2.4 % de eficiencia obtenida de un precursor de NP's de óxidos (selenizado a $525 \text{ }^\circ\text{C}$ y a 1 bar de presión total), con tratamiento de NaCl y a una rampa de calentamiento en la selenización de $50 \text{ }^\circ\text{C/min}$	189
5.19. Calculo del GAP a partir de los datos de EQE para un celda solar de 2.4 % de eficiencia obtenida de un precursor de NP's de óxidos (selenizado a $525 \text{ }^\circ\text{C}$ y a 1 bar de presión total), con tratamiento de NaCl y a una rampa de calentamiento en la selenización de $50 \text{ }^\circ\text{C/min}$	190

Índice de tablas

1.	Tabla de Principales Nomenclaturas.	15
1.1.	Eficiencia absoluta en módulos, relativa y estimación de coste de producción relativo al Si, de las principales tecnologías fotovoltaicas sin concentración.	20
3.1.	Relación de reactivos utilizados para la síntesis de nanopartículas de CuInSe ₂	69
3.2.	Condiciones de síntesis para la preparación de nanopulvos del compuesto CuInSe ₂	70
3.3.	Condiciones experimentales para diferentes precursores de sodio.	78
3.4.	Asignación de los números de onda de los picos presentes en los espectros y la simetría del modo asociado a diferentes calcopiritas.	87
3.5.	Reactivos usados en la preparación del baño químico para el depósito de la capa <i>buffer</i> de CdS.	91
4.1.	Tratamiento previo de precursores de nanopartículas de óxidos.	112
4.2.	Relaciones en composición elemental EDX para las muestras reducidas a 2 mbar y 1 bar. Las zonas evaluadas se presentan en la figura 4.19.	120
4.3.	Relaciones en composición elemental analizada por EDX para las muestras reducidas a 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C. Las zonas evaluadas se presentan en las figuras 4.23.	126
4.4.	Condiciones para tratamientos de activación de las capas con diferentes precursores de sodio.	134
4.5.	Relaciones en composición elemental analizado por EDX para un absorbedor de calcopirita obtenido de precursores de NP's de óxidos con un tratamiento de activación estándar.	139
4.6.	Selenización a baja temperatura y baja presión.	140
4.7.	Selenización a alta temperatura y alta presión.	140
4.8.	Relaciones en composición elemental analizada por EDX para una muestra selenizada a baja presión y baja temperatura.	142

4.9. Relaciones en composición elemental analizada por EDX para una muestra selenizada a alta presión y alta temperatura.	145
4.10. Relaciones en composición elemental analizada por EDX para una muestra de nanopartículas de óxidos de cobre y indio selenizada a 450 °C y 2 mbar, la zona analizada se muestra en la figura 4.40.	149
4.11. Tamaño de formación de grano calculado a partir de la información de XRD de la figura 4.46 según la ecuación de Scherrer.	155
4.12. Relaciones en composición elemental analizada por EDX en sección transversal de una capa de calcopirita.	160
4.13. Composición elemental en % atómico de una capa absorbadora de calcopirita medida por ICP-OES	160
5.1. Condiciones óptimas de depósito de capas de Mo usadas como contacto eléctrico.	168
5.2. Mejores valores de la eficiencia promedio de las celdas solares correspondientes a cada uno de los precursores de azufre en el CBD.	169
5.3. Parámetros optoelectrónicos correspondientes a las curvas $J-V$ presentadas en la figura 5.8.	172
5.4. Condiciones seleccionadas para el depósito por CBD de la capa <i>buffer</i> de CdS empleada en los dispositivos fotovoltaicos de calcopiritas de CISE obtenidas mediante la ruta de NP's de óxidos (ver sección 5.4).	176
5.5. Espesor, resistencia de lámina (R_{\square}) y resistividad a diferentes relaciones del gas de pulverización catódica Ar/O ₂	177
5.6. Resultados de la rugosidad para las muestras analizadas por AFM de la figura 5.11.	179
5.7. Condiciones seleccionadas para el depósito de la bi-capa <i>i</i> -ZnO/AZO que conformó los dispositivos fotovoltaicos de calcopiritas de CISE obtenidas mediante la ruta de NP's de óxidos (ver sección 5.4).	181
5.8. Parámetros optoelectrónicos de los dispositivos presentados en la figura 5.15 con y sin tratamiento de activación con NaCl.	183

Tabla 1: *Tabla de Principales Nomenclaturas.*

Nomenclatura	Significado
AAA	Clasificación de simuladores solares según la norma ASTM E927 EE.UU. y el estándar europeo ICE 60904-9.
AZO	ZnO dopado con Al.
ALD	Depósito de capa atómica.
CISE	CuInSe ₂ .
CIS	CuInS ₂ .
CIGS	Sistema de materiales Cu(Ga,In)(S,Se) ₂ .
CZTS	Sistema de materiales Cu ₂ ZnSn(S,Se) ₄ .
Cu-Au	Politipo estructural del CIGS.
CBD	Depósito por Baño Químico.
CSCVT	Depósito por Transporte de vapor químico en espacio cercano.
E_g	Brecha de Energía.
FF	Factor de llenado.
FWHM	Ancho a media altura.
ITO	In ₂ O ₃ dopado con Sn.
J_{sc}	Densidad de corriente de corto circuito en una celda solar.
KCN	Cianuro de Potasio.
MW	Microondas.
MOCVD	Depósito químico en fase vapor utilizando precursores organometálicos.
MBE	Epitaxia por haces moleculares.
NP's	Nanopartículas.
ODC	Compuestos con defectos ordenados.
PV	Energía Solar Fotovoltaica.
PVD	Deposición Física a partir de la Fase Vapor.
R_s	Resistencias en serie.
R_{sh}	Resistencia en paralelo.
R_{\square}	Resistencia de Lámina.
TCOs	Óxidos conductores transparentes.
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto en una celda solar.
Wp	Vatios pico.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

El nivel de CO_2 en el aire ha superado la barrera de las 400 partes por millón, por primera vez desde que se comenzó a tomar datos en 1958 por la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de EEUU (NOAA) y fueron registradas por su centro de monitoreo en Mauna Loa (Hawaii) el 9 de mayo de 2013 [1]. Se cree que estos niveles no se conocen en la tierra desde hace millones de años y establecerían un nuevo récord en la cantidad del principal responsable del cambio climático. Este número es un recordatorio de que durante los últimos 150 años y especialmente en las últimas décadas hemos contaminado de forma imprudente la capa protectora que rodea la Tierra y protege las condiciones que han permitido el florecimiento de nuestra civilización. Es evidente que el fuerte crecimiento de las emisiones de CO_2 a nivel global producto de la utilización de energías no renovables tales como el carbón, petróleo y gas natural está impulsando esta aceleración.

Las energías renovables se han convertido ya en una actividad marginal. En los últimos 4 años la mitad de la nueva capacidad instalada a nivel mundial ha sido renovable. En 2010, la oferta total de energía primaria en el mundo (OTEP) fue de 12,715 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtpe), de las cuales 13.3% (1,685.7 Mtpe) provinieron de fuentes renovables de energía. La contribución de otras fuentes de energía fue de 32.3% para petróleo, 27.3% para carbón, 21.5% para gas natural y 5.7% para energía nuclear [2]. Además en 2010 las energías renovables en particular la eólica y la solar excepto la hidroeléctrica recibieron 151 000 millones de dolares en inversión privada, superando la capacidad instalada de energía nuclear, instalando 60 GW adicionales en un año. En particular la energía solar fotovoltaica (PV) registró el crecimiento más acelerado en la última década, con un aumento en la capacidad instalada de 58% anual promedio entre el 2006 y el 2011 [3]. Sorprendente y a pesar de la crisis económica mundial, se estima que

en el último año se adicionaron 31 GW a la capacidad instalada mundial, acumulando un *record* histórico con una capacidad instalada de 102 GW [4].

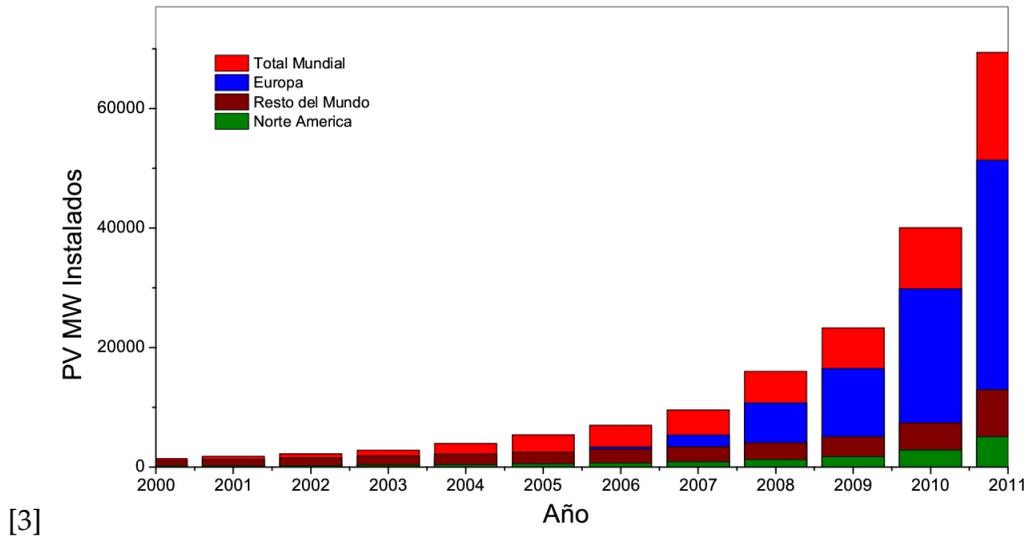
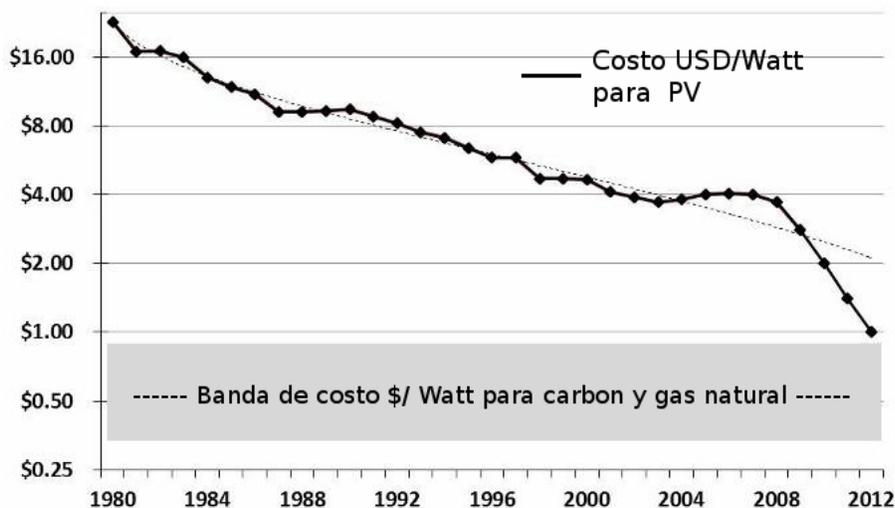


Figura 1.1: Capacidad acumulada de potencia (mega vatios) instalada en energía solar fotovoltaica en la última década.

Además por primera vez, en 2011 la energía solar fotovoltaica representó la mayor cantidad de nueva capacidad eléctrica instalada en la Unión Europea, más que ninguna otra tecnología. Esta última capacidad acumulada mundialmente, equivale a producir la misma energía que se produce con 16 termoeléctricas alimentadas por carbón o con la misma cantidad en reactores nucleares cada uno de 1 GW. Con estos logros la tecnología solar fotovoltaica, está en camino de convertirse en una fuente de electricidad común y madura. Con la reciente utilización de las energías renovables en especial con la capacidad instalada en tecnología solar fotovoltaica se evita que cada año se arrojen a la atmósfera 53 millones de toneladas de CO_2 .

Al día de hoy, la mayoría de la producción de módulos fotovoltaicos está todavía centrada en lo que se denomina tecnología de primera generación. Esta tecnología está basada en obleas de silicio mono o policristalino como elemento absorbedor fotovoltaico. Estos dispositivos producen una eficiencia en grandes áreas razonablemente buena, en torno al 15-17% a un precio del orden de 1.3 USD/Wp. Para ser competitiva frente a las fuentes de energía convencionales el coste/Wp debería reducirse aproximadamente hasta los 0.25 USD/Wp [5].



[5] Sources: DOE NREL Solar Market Report, SolarBuzz Retail Price Environment

Figura 1.2: Caída histórica de los precios en dolares por vatio para módulos solares.

A escala de laboratorio la eficiencia del dispositivo récord de esta tecnología es del 25 % [6], valor muy cercano al límite teórico para una homo-unión de Si, en torno al 27 %. Aunque se pudiera alcanzar esta eficiencia en módulo, sin aumentar el coste de producción, la relación coste/Wp aún se mantendría lejos de alcanzar la paridad eléctrica, siempre y cuando no se reduzcan los costes de fabricación debido a un gran aumento de la producción. Actualmente, la mayor parte de las industrias fotovoltaicas se han lanzado al desarrollo y producción de nuevas tecnologías, llamadas de segunda generación, con el objetivo de reducir los costes de producción preservando la alta eficiencia en módulo, estrategia que permitiría la equiparación de la energía fotovoltaica con la obtenida a partir de las fuentes tradicionales. Estas tecnologías de segunda generación están basadas en el uso de materiales mejor adaptados al espectro solar, los cuales podrían alcanzar el límite máximo del 30 %, valor teórico para sistemas sin concentración y de una única unión [7]. Estos materiales además presentan una brecha de energía (E_g) directa, lo que favorece una mayor absorción de la luz en todo el espectro solar, y por tanto permite una reducción del espesor de la capa absorbadora con la consecuente reducción de costos. Las tecnologías más maduras de esta segunda generación están basadas en materiales como el silicio microcristalino, nanocristalino y amorfo, el CdTe y el Cu(Ga,In)(S,Se)₂. Hasta la fecha estos absorbadores exhiben una menor eficiencia en comparación con el silicio monocristalino, tanto a nivel de laboratorio como de módulo. Sin embargo, debido a que poseen un potencial teórico superior al del silicio monocristalino, sumado a que los procesos involucrados en la preparación de estos dispositivos de segunda generación

potencialmente presentan una significativa reducción de costes de producción, estos absorbedores se presentan como tecnologías muy prometedoras para la paridad del coste de producción Wp con las tecnologías convencionales.

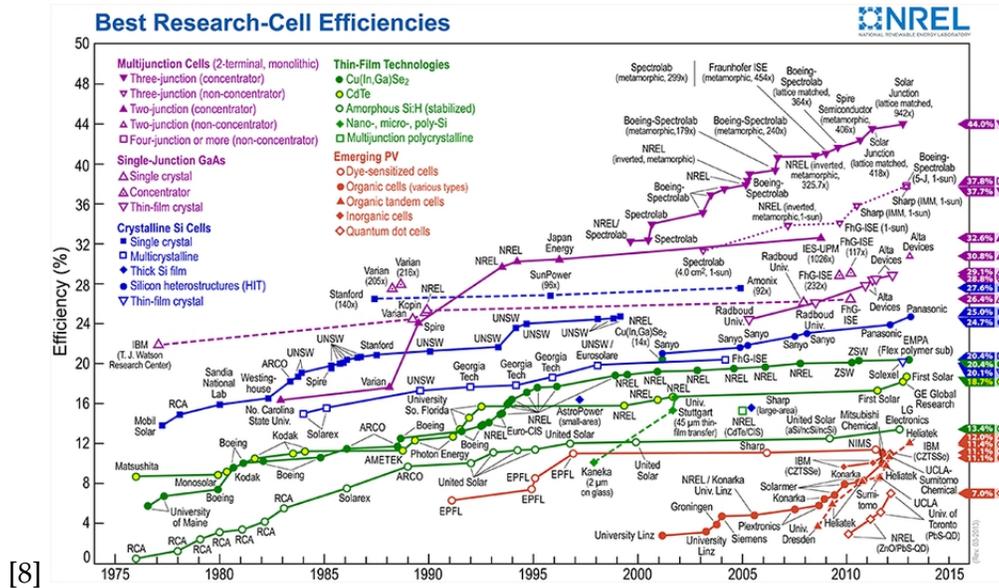


Figura 1.3: Registro de los récords en eficiencias para la principales tecnologías de celdas solares desde 1975 al 2012.

Entre las diferentes opciones de dispositivo basadas en tecnologías de capa delgada en desarrollo, las basadas en absorbedores de calcopiritas de CIGS son las que pueden presentar un mayor interés, debido a la alta eficiencia teórica del dispositivo, y demostrada tanto a escala de laboratorio en un 20.4 % [9, 10], como a escala de módulo en 15.7 % [6] y la potencial reducción de costes debido al bajo uso de material requerido, del orden de 1 g/m², como del proceso de síntesis, tabla 1.1.

Tabla 1.1: Eficiencia absoluta en módulos, relativa y estimación de coste de producción relativo al Si, de las principales tecnologías fotovoltaicas sin concentración.

Tecnología	Eficiencia en Modulo	Eficiencia relativa al Si	Coste de producción relativo al Si
Silicio estándar	22.9	1	1
CIGS	15.7	0.7	0.5
CdTe	12.8	0.6	0.4
a-Si:H	10.4	0.5	0.6

Sin embargo, debido a la necesidad de utilizar tecnologías de alto vacío como el PVD para la síntesis del absorbedor, los costes asociados a la fabricación aún no son competitivos con respecto a las fuentes de energía tradicionales no renovables. Una significativa reducción en los costes de producción puede ser conseguida al sustituir estos procesos de PVD por rutas químicas, y en especial, por técnicas basadas en *printing* de nanopartículas. Se han realizado cálculos comparativos, teniendo la experiencia en la preparación de tintas y como se muestra en la figura 1.4 un desarrollo tecnológico basado en esta ruta potenciaría la disminución en los costos de materia prima comparado con la tecnología ya establecida del silicio monocristalino [11].

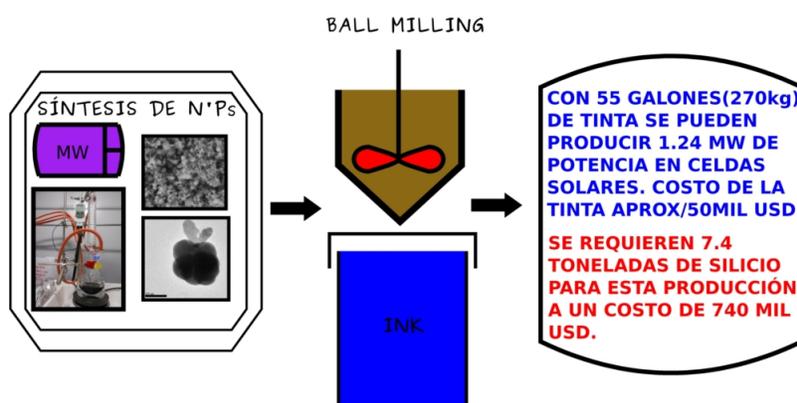


Figura 1.4: Esquemáticamente se presenta un desarrollo de la tecnología fotovoltaica basada en un método de *printing*; se compara con una significativa reducción de los costes de materia prima respecto a la tecnología del silicio.

1.1. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

El objetivo de esta tesis es el estudio y optimización de capas absorbedoras de calcopiritas con calidad fotovoltaico obtenidas a través de rutas de impresión de diferentes fuentes de nanopartículas tales como; nano-polvos del compuesto ternario CuInSe_2 y nano-óxidos CuO , In_2O_3 ajustando la composición 1:1 para Cu:In en la tinta. Este estudio se fundamenta en la importancia a nivel tecnológico que presentan las rutas basadas en la impresión de nanopartículas para la formación de absorbedores de calcopirita de CuInSe_2 dado su potencial en reducir los costes de producción de celdas solares. Mediante un extenso conocimiento de los procesos previos necesarios para el tratamiento de las capas precursoras impresas de nanopartículas y su impacto en la calidad del absorbedor de calcopirita obtenido mediante una ruta de cristalización es posible estudiar, comprender y corregir las limitaciones actuales que se tienen en es-

ta tecnología y poder hacer de ésta mucho más atractiva desde el punto de vista industrial.

El desarrollo de este trabajo de tesis comienza por un estudio sobre la formación de nanopulvos del compuesto ternario CISE usando el método de síntesis química asistida por microondas, dado el potencial interés que tiene esta ruta de síntesis para una producción en masa de nanopartículas con aplicación en celdas solares de película delgada de bajo coste. Se realizó un estudio en función de la temperatura de síntesis y la composición de la mezcla de reacción, necesario para conocer la formación del compuesto CuInSe_2 en esta metodología. Lo anterior se basó en las técnicas de caracterización tales como microscopía electrónica de transmisión TEM, EDX y espectroscopia Raman.

Además, disponiendo de otra fuente de nanopartículas abundantes y de fácil obtención como son los óxidos metálicos, se adquirieron comercialmente óxido de cobre (CuO) y óxido de indio (In_2O_3) para ser empleados en la preparación de precursores impresos. Partiendo de capas precursoras impresas con estas fuentes de nanopartículas, especialmente con las de óxidos se desarrollan rutas para el tratamiento de estos precursores con los cuales es posible obtener calcopiritas de CISE con calidad fotovoltaica. A través de técnicas de caracterización como microscopía electrónica de barrido FESEM, espectroscopia Raman, difracción de rayos-X y análisis composicional por EDX y AES; fue posible determinar las condiciones de temperatura, presión y tipo de atmósfera importantes para el tratamiento de los precursores. Seguidamente de la preparación de las capas precursoras de nanopartículas estas son selenizadas para obtener calcopiritas de CISE con grado fotovoltaico, se estudió la calidad de los absorbedores obtenidos mediante las técnicas de caracterización FESEM, EDX, Raman, XRD y ICP-OES para comprender los procesos de cristalización y conocer las limitaciones.

Con los absorbedores que se alcanzó cierta calidad fotovoltaica se desarrollaron dispositivos fotovoltaicos mediante la metodología clásica: *etching* en KCN, depósito de CdS como capa *buffer* por el método de *Chemical Bath Deposition* (CBD), y depósito de i:ZnO y ZnO:Al por *sputtering* reactivo. La caracterización optoelectrónica de los dispositivos se realizó mediante un simulador solar AAA para conocer las características J-V y también fue determinada la eficiencia cuántica externa de los dispositivos.

Capítulo 2

ASPECTOS GENERALES DE CELDAS SOLARES DE CIGS

2.1. CELDAS SOLARES DE PELÍCULA DELGADA

Un concepto importante en la evolución de la tecnología de celdas solares, y que en gran medida diferencia las celdas de primera y segunda generación es el considerable ahorro en materiales y la simplicidad en los procesos de producción que caracterizan a las tecnologías de películas delgadas. Además de ser potencialmente menos costosas que sus homologas de silicio cristalino, esto permite además que los módulos fotovoltaicos puedan desarrollarse con mayor facilidad ciertas características ventajosas tales como ser más livianos, de aspecto uniforme y con cierta libertad de formas permitiendo una mejor integración y adaptación a la arquitectura. A continuación se presentan las características fundamentales de las principales tecnologías de celdas de película delgada: CdTe, CIGS, Si amorfo y CZTS.

2.1.1. Celdas solares de CdTe

El CdTe (teluro de cadmio) es un semiconductor *II-VI*, que posee propiedades óptimas para su utilización en celdas solares: tiene un alto valor del coeficiente de absorción y una brecha de energía (E_g) de 1.42 eV a temperatura ambiente, óptimo para el acoplamiento con el espectro de la radiación solar [12]. El hecho de que el CdTe sea un buen absorbente de la radiación solar, permite la utilización de este material en forma de capas delgadas, disminuyendo el coste de los dispositivos. Además el CdTe es un semiconductor que puede ser obtenido tanto con conductividad tipo p como tipo n de forma relativamente fácil, lo que permite la fabricación de homouniones con este material [13]. Sin embargo, las celdas solares fabricadas en base a homouniones de CdTe muestran una elevada

recombinación superficial, lo cual determina bajos valores de corriente de corto-circuito, limitando considerablemente los valores de eficiencias obtenidos mediante esta configuración. Por esta razón, la homounión de CdTe ha sido sustituida por una heterounión del tipo CdS/CdTe, en donde el CdS se utiliza para pasivar la superficie de CdTe, al tiempo que posee una brecha de energía de 2.4 eV permitiendo que buena parte del espectro solar sea absorbido en el volumen del CdTe [14]. Sin embargo, el hecho de utilizar dos materiales diferentes impone ciertas restricciones a sus propiedades físicas. Ambos semiconductores deben poseer parámetros reticulares lo más cercanos posibles, constantes dieléctricas próximas, además el CdS como capa *buffer* debe tener una conductividad mucho mayor que el absorbente (CdTe) para que la mayor parte de la zona de carga espacial se encuentre en el semiconductor de superior absorción óptica, es decir en el CdTe. En el caso de heterouniones policristalinas; debe existir además una interficie de alta calidad y baja recombinación entre ambos semiconductores, para optimizar las propiedades eléctricas y ópticas de la heterounión. Actualmente, el récord de eficiencia para una celda CdTe/CdS es de 18.7% [8] y de 15.3% para módulos [6].

2.1.2. Celdas solares de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$

El $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS), es el material absorbedor con el que se han obtenido las celdas solares de película delgada de mayor eficiencia, alcanzando valores del 20,4% en celda [9, 10] y de 15.7% en módulo, valores que son comparables con las eficiencias de conversión de energía de las celdas y módulos solares de silicio mono y multicristalino [6]. Al igual que el CdTe, presenta un alto coeficiente de absorción de la luz ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$) y una brecha de energía que puede variar desde aproximadamente 1.00 eV (E_g del CuInSe_2) hasta 1.68 eV (E_g del CuGaSe_2), dependiendo de la relación In/Ga que se utilice. Dado el enorme potencial que presenta, en las últimas décadas se ha realizado un gran esfuerzo en el desarrollo de este material. Desde 1953, cuando el CuInSe_2 (CISe) fue sintetizado por primera vez [15], pasarían 20 años antes de presentarse los primeros dispositivos fotovoltaicos de CISe en 1973 [16]. A mediados de 1980, Boeing [17], introdujo un método de co-evaporación de dos etapas para fabricar películas policristalinas de CISe integrando esta técnica para obtener dispositivos con eficiencias menores a 10%. El gran salto en eficiencia para este material vino dado por la incorporación de Ga sustituyendo parte del In (típicamente un 30%), para obtener un material con una brecha de energía mucho mejor adaptada al espectro solar, incrementando considerablemente el voltaje de circuito abierto de las celdas (V_{oc}) sin sacrificar los valores de corriente de cortocircuito (J_{sc}). Hasta ahora, la técnica de preparación de CIGS por co-evaporación de tres etapas sigue siendo el método por el cual se obtienen mayores eficiencias de conversión en energía, con valores superiores al 20%, correspondientes a los registros más altos de eficiencia en celdas

solares de película delgada policristalinas [9, 10]. Este enorme potencial en cuanto a los altos valores de eficiencia de conversión de energía y la estabilidad química del CIGS hace de este uno de los materiales más importantes en la tecnología de celdas solares de película delgada.

2.1.3. Silicio amorfo(a-Si) y Silicio microcristalino

El silicio amorfo es un tipo de silicio modificado que se caracteriza por un corto rango de ordenamiento atómico, es decir los átomos en su estructura se encuentran ordenados solamente más allá de unos pocos enlaces atómicos. Dada esta peculiar propiedad estructural, el a-Si se caracteriza por tener una alta densidad de estados localizados debido a la alta densidad de defectos (el orden de 10^{19} cm^{-3}), los cuales pueden actuar como centros de recombinación deteriorando las propiedades de transporte de carga respecto a las típicas del silicio mono y multi cristalino (en particular reduciendo el tiempo de vida y la longitud de difusión de los portadores). Además, el nivel de Fermi es desplazado de tal forma que no se logra un efectivo dopaje n o p , por lo cual este material no resulta útil para la electrónica. La situación anterior cambia cuando se incorpora alrededor del 10% de hidrógeno mediante un proceso de hidrogenación. El hidrógeno pasiva gran parte de los estados creados por los enlaces incompletos del silicio amorfo, reduciendo la densidad de estos a 10^6 cm^{-3} . Con esto es posible el dopaje n o p . El nuevo material llamado silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) se convierte en un material de interés para los dispositivos semiconductores y en especial para las celdas solares. El a-Si:H tiene una brecha de energía mayor que el silicio monocristalino (el ancho de banda prohibida del a-Si:H puede variarse habitualmente desde 1.55 eV hasta 2.10 eV aproximadamente, mientras que el ancho de banda prohibida del Si cristalino es de 1.1 eV). Se requieren de $1 \mu\text{m}$ a $2 \mu\text{m}$ de espesor de a-Si:H para absorber prácticamente toda la radiación con energías por encima de su borde de absorción. El a-Si:H posee sin embargo muchas de las propiedades del silicio monocristalino. Todas estas condiciones determinan que el a-Si:H se considere como un material idóneo para su aplicación en celdas solares de películas delgadas. Las propuestas de celdas solares de a-Si:H se basan en la fabricación de una estructura tipo $p-i-n$ (región p -intrínseca- n). Celdas solares a doble uniones del tipo a-Si:H/c-Si:H (silicio microcristalino hidrogenado) y a triple unión del tipo a-Si:H/a-SiGe:H/c-Si:H son objeto de intensas investigaciones en la actualidad. Otra propuesta es la combinación de celdas de a-Si:H y CuInSe_2 . Actualmente, las máximas eficiencias de conversión obtenidas para este material son de 10.1% tanto para el silicio amorfo como para el nanocristalino a nivel de celda y de 10.4% para una celda tándem del tipo $a\text{-Si}/a\text{-SiGe}/a\text{-SiGe}$ [6]. Una de las grandes limitaciones a superar en las celdas solares fabricadas con materiales hidrogenados es que aún disminuyendo la densidad de defectos,

su valor sigue siendo alto, incrementándose aún más bajo los efectos de tratamientos térmicos, particularmente a la exposición a luz de alta intensidad (degradación óptica). Este hecho es considerado como una de las más importantes desventajas de la tecnología de *a-Si : H* comparada con las celdas a películas delgadas policristalinas.

2.1.4. Celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$

De los materiales absorbedores basados en película delgada, el CIGS tiene las mayores eficiencias reportadas a la fecha (20.4%) [9, 10], siendo una de las tecnologías más prometedoras, con varias empresas desarrollando tecnologías para la producción de módulos basados en este material como capa absorbidora [4]. Sin embargo, el CIGS contiene elementos poco abundantes en la corteza terrestre como el In y el Ga, además algunas de estas tecnologías emplean precursores tóxicos de Se como el H_2Se . Estos factores comprometen la futura producción masiva de módulos solares basados en CIGS en el mediano y largo plazo. Cabe acotar además sobre el Indio, que aparte de ser un elemento escaso, también es ampliamente usado como materia prima en microelectrónica (fundamentalmente como óxido transparente conductor $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)), significando un importante fuente de competencia para la disponibilidad de este elemento. Esto ha promovido la investigación de materiales con similares propiedades estructurales y electrónicas, pero que contengan únicamente elementos abundantes en la corteza terrestre. En este sentido, varios materiales están siendo investigados, y entre ellos el $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) ha surgido como uno de los candidatos más prometedores, ya que está compuesto por elementos mucho más abundantes en la corteza terrestre como el Zn y Sn, y en el caso de los compuestos con azufre puro, considerablemente menos tóxico [18, 19]. El CZTSSe es un semiconductor que presenta conductividad tipo-*p*, que cuya estructura cristalina más estable es la llamada kesterita similar a la estructura calcopirita de CIGS (aunque puede cristalizar en otros politipos estructurales como la *estannita* y la *wurtztannita*) [20]. Tiene una brecha de energía directa que va desde 1.0 eV (para el compuesto con selenio puro) a 1.5 eV (para el compuesto con azufre puro), cubriendo el rango ideal para la absorción de la radiación solar terrestre. Además, independientemente de la composición presenta un coeficiente de absorción óptico de aproximadamente (10^4cm^{-1}) en el rango del espectro correspondiente al visible; por lo que presenta todas las propiedades físicas idóneas para su aplicación como absorbedor en tecnologías fotovoltaicas de películas delgadas [21]. La eficiencia máxima de conversión obtenida hasta la fecha es relativamente baja (10.1%) [22] cuando se compara con el CIGS (20.4%) y el CdTe (17.3%), lo cual es debido en parte a una comprensión más limitada de este sistema de materiales. Hasta la fecha algunos de los problemas más críticos que presenta el CZTSSe incluyen la descomposición durante los procesos térmicos

a alta temperatura debido a la volatilidad de los compuestos Sn-S y Sn-Se [23], el control de la formación de fases secundarias dada la complejidad del material (está constituido por 4 o 5 elementos diferentes) y el desarrollo de técnicas de caracterización de las películas/dispositivos especialmente diseñados según las características intrínsecas del CZTSSe [24].

2.2. PROPIEDADES DEL CISE

En el siguiente apartado se describen las propiedades físicas fundamentales del CISE, a tener en cuenta cuando se utiliza dicho material en aplicaciones fotovoltaicas.

2.2.1. Propiedades Estructurales del CISE

El CuInSe_2 y compuestos relacionados, pertenecen a la familia de materiales *I-III-VI*; el nombre de este sistema de materiales cristalinos con estructura tetragonal se debe al mineral de fórmula química general CuFeS_2 . La estructura de este compuesto es similar a la estructura cubica de la zinc blenda (*II-VI*) que comparten materiales como el ZnSe , ZnS y CdTe [15], dónde los átomos de Zn/Cd son sustituidos por igual número de átomos de Cu y Fe.

Las calcopiritas ternarias $A^I\text{-B}^{III}\text{-C}_2^{VI}$ ($A = \text{Cu, Ag, B} = \text{Al, Ga, In}$ y $C = \text{S, Se, Te}$) son compuestos similares a sus análogos isoeléctricos binarios *II-VI* (ZnSe). Además, estos se derivan de los semiconductores clase *IV* tetraédricamente ligados, entre los que cabe destacar el Si y el C-diamante. En la estructura diamante de los semiconductores, cada átomo está unido a cuatro átomos vecinos que ocupan las esquinas de un tetraedro regular. La estructura esfalerita puede ser considerada como una estructura superpuesta de diamante, donde una subred está ocupada por cationes y la otra por aniones. La estructura de la calcopirita se deriva de la esfalerita, conservando las posiciones de los aniones y sustituyendo los cationes con dos tipos de cationes alternados, uno de baja valencia A y otro de alta B. La fuerza de enlace desigual entre A-C y B-C conduce a una distorsión tetragonal, en donde la constante de red a no es exactamente la mitad de la constante c y esto es $c/2a \neq 1$ [25].

Otro de los politipos estructurales en los que se puede obtener el CISE es la ordenación Cu-Au (ver figura 2.1(b)). La experiencia ha demostrado que la fase Cu-Au es perjudicial para los dispositivos de película delgada. La presencia del ordenamiento Cu-Au en las películas se ha relacionado con el deterioro de ciertas propiedades del CISE, como la disminución del tamaño de grano y el aumento en la densidad de defectos [26]. Los dispositivos preparados a partir de absorbedores que contienen como contaminante esta fase Cu-Au, presentan un deterioro en las propiedades optoelectrónicas, especialmente

bajos V_{oc} [27].

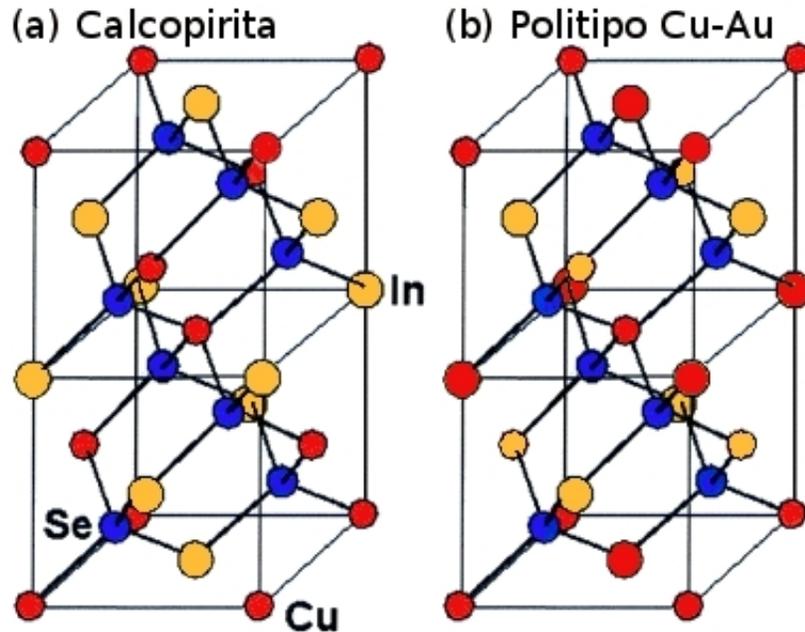


Figura 2.1: Estructuras (a) tipo calcopirita $CuInSe_2$, y (b) $CuInSe_2$ con ordenamiento Cu-Au.

La espectroscopia Raman se usa ampliamente para detectar la fase Cu-Au, ya que ésta es prácticamente imposible de distinguir por difracción de rayos-X. El espectro Raman de la fase calcopirita del $CuInS_2$ (CIS) se caracteriza por la presencia de un modo A1 dominante, a una frecuencia de 290 cm^{-1} [27]. Las características espectrales de esta línea son muy sensibles a la calidad estructural de las capas. En particular por ejemplo, el ancho a media altura del modo A1 (en inglés, *FWHM*), se relaciona con la calidad cristalina de las capas. Por otra parte, la fase Cu-Au del CIS presenta un pico intenso en su espectro Raman a 305 cm^{-1} , lo que permite su detección por la técnica Raman aún en bajas concentraciones [28, 29].

2.2.2. El sistema Cu-In-Se; diagrama de fases

Las fases estables del sistema Cu-In-Se están indicadas en la proyección del diagrama $T-x$ de la figura 2.2. La fase calcopirita del $CuInSe_2$ es estable en una región estrecha cercana a la composición estequiométrica entre Cu_2Se e In_2Se_3 . Para composiciones más ricas en In_2Se_3 , los compuestos como $CuIn_3Se_5$, $Cu_2In_4Se_7$, $CuIn_5Se_8$ son las fases estables. Estos son conocidos como compuestos de defectos ordenados ODC (del inglés, *Ordered Defect Compound*) [30]. Estas fases poseen la misma estructura de la calcopirita, pero con

la inserción de un defecto intrínseco ordenado en la red [31].

La línea de enlace entre Cu_2Se - In_2Se_3 está descrita en detalle por el diagrama de fases pseudobinário representado en la figura 2.2. α es la fase calcopirita CuInSe_2 , β y γ son los compuestos con defectos ordenados (ODC) CuIn_3Se_5 y CuIn_5Se_8 , respectivamente y δ es una fase de alta temperatura con la estructura de la esfalerita [31]. Es importante notar que la composición con un 25% no se encuentra dentro de la zona de fase única para el CuInSe_2 . Esta fase es formada en composiciones ligeramente pobres en cobre (24-24.54% At.) y que además, a temperaturas cercanas a 500 °C esta zona se amplía hacia cantidades mayores de indio. Esto explica por qué, en la tecnología CISE, para favorecer la fase calcopirita, las capas suelen prepararse con relaciones Cu/In iguales o menores a 1.00.

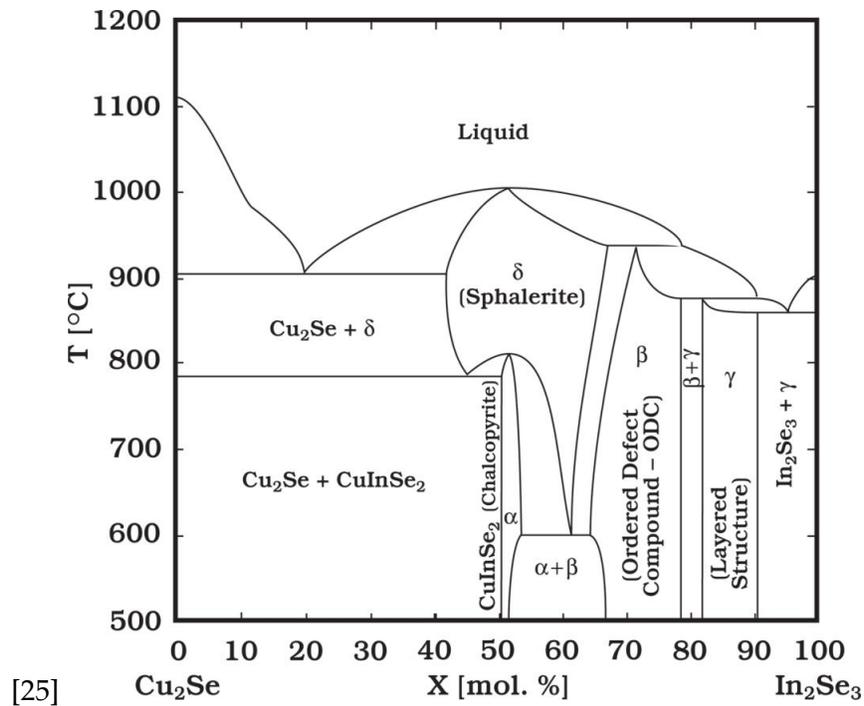


Figura 2.2: Diagrama de fases del sistema pseudobinário $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$. La fase calcopirita CuInSe_2 es denominada α . La fase β es la fase ODC CuIn_3Se_5 y la fase ODC CuIn_5Se_8 . La fase δ es la fase esfalerita de alta temperatura.

2.2.3. Propiedades Ópticas del CISE

Las primeras mediciones sobre la brecha de energía para el CuInSe_2 monocristalino presentaron discrepancias [32, 33], sugiriendo valores de 1.02 a 1.04 eV. Estudios posteriores mostraron absorción óptica a energías por debajo del valor fundamental del borde

de absorción [34, 35]. Las caracterizaciones en capas absorbedoras policristalinas de CISe empleadas en dispositivos mostraron tener valores más bajos en la brecha de energía, aproximadamente 0.90 eV esto a consecuencia de la importante colección de portadores generada por estas bandas [36]. Lo mencionado anteriormente sugirió que todas estas margenes reportadas entorno a las propiedades ópticas del CISe eran consecuencia de las variaciones en la composición [37].

Estudios publicados sobre recombinación radiativa en CuInSe₂ sobre sustratos de GaAs dan como resultado un valor de 1.046 eV para el borde de absorción a una temperatura de 2 K con un leve incremento a 1.048 eV para 102 K [38]. Además, a temperatura ambiente la brecha de energía para el CISe se puede describir por la relación de Varshni [39]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2.1)$$

donde $\beta = 0$ y $\alpha = 1,1 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ [37]. La dependencia del borde de absorción con bajas temperaturas presenta anomalías, lo cual ha sido observado con frecuencia en la familia de semiconductores *I-III-VI₂* [40]. Aunque a bajas y altas temperaturas los valores de la brecha de energía pueden ser extrapolados por la ecuación de Manooogian-Leclerc [41] como se describe a continuación:

$$E_g(T) = E_g(0) - UT^s - V[\text{coth}(\frac{\phi}{2T})] \quad (2.2)$$

En donde los parámetros $E_g(0), U, V$ y s son independientes de la temperatura, aunque tienen un relevante significado físico. Por ejemplo el segundo y tercer termino representan el efecto de la dilatación de la red y la interacción electrón-fonón respectivamente. La temperatura ϕ es la temperatura de Einstein [42].

2.2.4. Propiedades Eléctricas del CISe

Estudios sobre las propiedades eléctricas del CISe se han realizado a absorbedores usados para desarrollar dispositivos fotovoltaicos. El tipo de conductividad eléctrica y la densidad de carga en el CISe está relacionada con la densidad de defectos estructurales [25]. Conceptualmente, la densidad de defectos estructurales que se encuentran en un sistema con una fase única como la calcopirita está determinada por la composición química, la temperatura y la presión de síntesis; es decir es función de la energía libre de Gibbs. A nivel práctico, es muy difícil encontrarse completamente un equilibrio termodinámico en la síntesis de capas absorbedoras de CISe. Cálculos y resultados experimentales confirman que la energía libre asociada con algunas formaciones de defectos estructurales es muy pequeña con respecto al potencial termodinámico total, por

lo que es muy difícil su eliminación cuando se tienen muchas condiciones de síntesis. Debido al carácter no estequiométrico típico de las capas absorbedoras de CISE (0.1 % At. en la composición) se induce un total de defectos con una concentración del orden de $10^{19}/\text{cm}^3$. Dependiendo del dominio de defectos, el CISE puede ser tipo-*p* o tipo-*n*. Usualmente, es sintetizado tipo-*p*, esto en condiciones ricas en indio y de selenio. Tal como, se sintetiza tipo-*n* en condiciones ricas en cobre y deficientes en selenio [15]. Esto se explica ya que las vacancias de Cu y Se son los defectos dominantes en CISE tipo-*p* y tipo-*n* respectivamente [15].

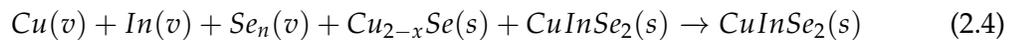
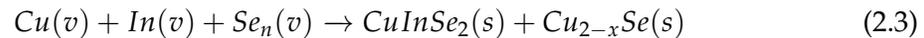
2.3. TECNOLOGÍAS PARA PREPARACIÓN DE CISE

2.3.1. Técnicas Basadas en Vacío

Son muchos los métodos de preparación de películas delgadas absorbedoras para la fabricación de celdas solares. La mayor parte de estos métodos están basados en vacío, y con estos se desarrolla casi todo la tecnología existente en la fabricación de módulos solares en la actualidad. Estas metodologías basadas en vacío han sido ampliamente estudiadas desde los primeros desarrollos de dispositivos fotovoltaicos; fabricándose con estas los dispositivos más eficientes reportados con películas delgadas de CIGS.

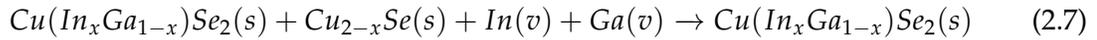
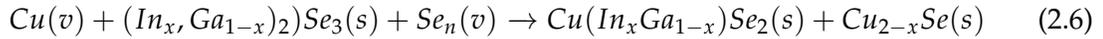
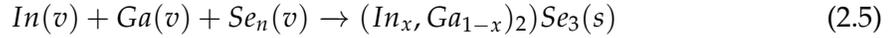
Co-evaporación (*three stage process*)

Los absorbedores de CIGS preparados por co-evaporación de una fuente de elementos presentan las eficiencias más altas en dispositivos fotovoltaicos de película delgada reportadas hasta la fecha. En 1980, Mickelsen y Chen [17] fabricaron dispositivos fotovoltaicos de CISE policristalino con eficiencias de 5.7% usando un método de co-evaporación de bicapas, que llamaron *Boeing* con el cual evaporaban simultáneamente cobre e indio en condiciones de vapor de selenio. Con el fin de evitar la interacción entre el seleniuro y el *back-contact* de oro a alta temperatura, comenzaron por depositar pequeños granos de baja resistividad de CISE a 350 °C en condiciones ricas de cobre y se terminó el proceso con exceso de indio a 450 °C. El mecanismo de reacción de este método se ilustra a continuación [25].

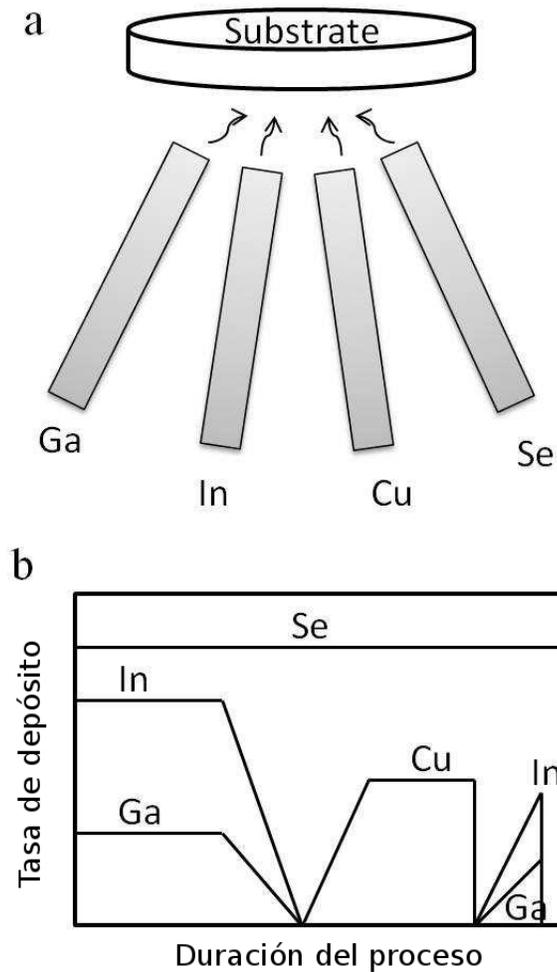


Basados en este proceso de co-evaporación, Gabor et al. [43] redefinieron un nuevo método de tres etapas de co-evaporación el cual comenzaba con un 90% de depósito de indio y galio en condiciones de exceso de selenio a 250 °C-300 °C seguido por el depósito

del seleniuro de cobre y terminando con el depósito restante del 10% de indio y galio a temperatura superior a 540 °C. Al final la película de CIGS después de las tres etapas resulta ser globalmente rica en indio. El mecanismo de reacción de este método de tres etapas se ilustra a continuación [25].



En la figura 2.3 se muestra esquemáticamente un proceso de co-evaporación (*three stage co-evaporation*) y la tasas de depósito de los elementos. En base al diagrama de fase binario Cu-Se [15], el Cu_{2-x}Se podría existir en fase líquida en condiciones de exceso de selenio presente a alta temperatura > 523 °C. En un enfoque de evaporación de tres etapas, el Cu_{2-x}Se se forma en la segunda etapa y se usa como agente fundente para la recristalización de los granos de CIGS.



[15]

Figura 2.3: Esquema del proceso de depósito de CIGS, (a) usándose el método *three stage co – evaporation* (b) las respectivas tasas de depósito de los elementos.

Los factores que contribuyen a las altas eficiencias de las celdas hechas por estos procesos son dos [43]. El primer factor es que, la superficie de las capas de CIGS son extremadamente suaves con rugosidad inferior a 50 nm. Una rugosidad baja en las superficie del CIGS contribuye generalmente a mejorar la unión y consecuentemente reduce tanto la recombinación en la interfase de la misma contribuyendo a incrementar la densidad de corriente de saturación J_0 . Sin embargo, un inconveniente asociado de que las películas de CIGS sean menos rugosas es que aumenta la reflexión de la luz. El otro factor que beneficia a la eficiencia de la celdas es el gradiente de galio en función de la

profundidad de las películas de CIGS. La concentración de galio aumenta hacia la región trasera de las películas, es decir hacia el contacto eléctrico con el Mo. Esta zona más rica en Ga provee de un campo eléctrico adicional (*back electric field*) contribuyendo a que los electrones cuasi-libres en el volumen del CIGS o región neutral, difundan hacia la unión. Es por esto, que el control de procesos de depósito en tres etapas de co-evaporación se monitoriza comúnmente mediante la técnica de espectroscopia de masa, lo cual provee un control preciso en las tasas de depósito de cada uno de los elementos [25]. Hasta la fecha, las celdas solares de CIGS fabricadas empleándose el método de depósito de co-evaporación de tres etapas tienen una eficiencia superior al 20% de conversión de energía, el récord absoluto en eficiencia para todas las tecnologías de películas delgadas policristalinas [10, 44].

Evaporación Catódica (*sputtering*) y Calcogenización

Aunque el método de co-evaporación es el que mejores resultados ha dado en eficiencias en celdas solares a nivel de laboratorio y es uno de los métodos más comunes en la fabricación de módulos CIGS comerciales [10, 44]; existen varios inconvenientes asociados a este proceso. La uniformidad de las películas depositadas por co-evaporación sobre áreas grandes no satisface los requerimientos de alta eficiencia en módulos debido a la limitación geométrica de las fuentes de evaporación [45]. El bajo rendimiento en la producción y el mal control simultáneo de todas las fuentes de evaporación son una barrera que limita el desarrollo comercial de esta técnica de co-evaporación [45].

Por otra parte, las técnicas basadas en la evaporación catódica (*sputtering*) por su alta uniformidad y tasa de depósito, es uno de los métodos físicos más ampliamente usados en la preparación de películas delgadas. Normalmente para sintetizar absorbedores CIGS por esta ruta son necesarias dos etapas separadas, la primera es depósito de capas precursoras metálicas y la segunda es una etapa de tratamiento térmico reactivo en atmósfera de selenio comúnmente llamada selenización. Marudachalam et al. [46] utilizaron evaporación catódica con corriente continua (*DC magnetron sputtering*) para depositar capas de precursores metálicos con la secuencia Cu-In-Ga sobre sustratos de molibdeno/vidrio soda-lima las cuales fueron selenizadas en un medio de mezcla de gases $H_2Se/Ar/O_2$ por 90 minutos. Una pos-reacción mediante tratamiento térmico de 60-90 minutos en Ar a 350 °C, fue realizada a estas capas de CIGS con el objetivo de tener la fase calcopirita obteniéndose una eficiencia de 13% con estas estructuras de tres capas. En esta tecnología uno de los problemas a resolver es el bajo punto de fusión del galio y la perjudicial interacción entre el indio y el galio, Dhere et al. [47] emplearon blancos de una aleación Cu-Ga y siguieron la siguiente secuencia para sintetizar absorbedores CIGS; CuGa/In/CuGa/selenización/In/CuGa/selenización. La estrategia de dos selenizaciones

y la adición del Ga cerca del contacto inferior de Mo tiene una significativa mejora en la adhesión de las películas de CIGS sobre el Mo. Se reportaron eficiencias de 9.02% usando esta metodología. Además, por la simplicidad de este proceso de depósito y la calidad en el control de la uniformidad de los precursores metálicos, fueron desarrollados blancos de la aleación entre los tres elementos Cu-In-Ga para fabricar celdas solares de película delgada de CIGS con eficiencias de 8% [48]. La eficiencia en estos dispositivos se incrementó a 13% usándose pulsos de alta potencia en el *sputtering* en vez del simple *sputtering* DC en presencia de vapor de selenio [49]. Uno de los problemas con esta metodología de dos etapas por *sputtering* es la acumulación de Ga en el contacto inferior de Mo independientemente de la clase de blancos empleados [46, 48]. Esto conduce a una separación de fases por lo que se hace necesario tratamientos especiales de recristalización para convertir las capas CIGS en una sola fase.

Además de los blancos metálicos para la preparación de capas absorbedoras de CIGS, se han empleado blancos de este mismo material calcogeno cuaternario. Mediante la técnica de evaporación catódica por radio frecuencia (*magnetron sputtering RF*) es posible depositar películas delgadas de estos blancos, las cuales muestran la formación de seleniuros binarios que son convertidos en una sola fase calcopirita mediante un tratamiento de selenización. Con este proceso se alcanzaron eficiencias de 7.95% en dispositivos fotovoltaicos [50]. Se han preparado absorbedores de una única fase CIGS sin necesidad de selenización durante o después de la pulverización. Con este método se han logrado eficiencias de 8.9% en celdas solares [45].

Si se comparan las dos tecnologías basados en vacío para fabricar celdas solares, la metodología de pulverización catódica presenta eficiencias aproximadamente un 6% menores con respecto al método de co-evaporación, a nivel de laboratorio. Pero si se comparan estas tecnologías a nivel de módulos comerciales no existen diferencias significativas en términos de rendimiento de los dispositivos [15]. La baja uniformidad en la distribución de los elementos que se tiene en los paneles solares fabricados por co-evaporación se compensa con la ventaja de que hay una mayor cristalinidad y rendimiento de los dispositivos.

Otras Técnicas de Vacío

En adición a las técnicas ya mencionadas de co-evaporación y pulverización catódica, otras técnicas basadas en vacío para la síntesis de películas delgadas de calcopirita son: epitaxia por haces molecular (*molecular beam epitaxy* MBE) y transporte de vapor químico en espacio cercano (*close-space chemical vapor transport* CSCVT) [51]. Películas delgadas de CIGS fueron sintetizadas usando epitaxia por haces moleculares por varios grupos, y los resultados indican que estas capas no son mejores que las policristalinas desde el

punto de vista de su aplicación como absorbedores en dispositivos fotovoltaicos. Además, se han reportado películas absorbedoras de CIGS tipo-*p* de alta calidad usándose el método de transporte de vapor químico en espacio cercano, en esta técnica se emplea el HI (yoduro de hidrógeno) como agente de transporte el cual es bastante corrosivo para muchos materiales. Debido a las anteriores razones, estas dos técnicas son raramente usadas en la práctica.

Más recientemente han surgido nuevas técnicas basadas en vacío como lo es el método HelioVolt's FASST™ del inglés (*Field-Assisted Simultaneous Synthesis and Transfer*) el cual es un método de dos pasos para la impresión por transferencia reactiva [52]. En el primer paso seleniuro de cobre y de indio son depositados por PVD (Deposito Físico de Vapor) sobre sustratos de molibdeno/vidrio y sustratos de fluoruro de calcio, respectivamente. En el segundo las dos películas depositadas se hacen contactar y luego se someten a una rápida reacción de presión y a un campo electrostático. Al final estas películas se transfieren a sustratos de molibdeno y los sustratos de fluoruro de calcio se reciclan para ser usados de nuevo. Debido a la presión impuesta y al campo electrostático la reacción entre las dos capas es rápida. Como resultado las películas de CIGS presentan una orientación preferencial (220)/(204) diferente de la orientación preferencial (112) presentada por otros métodos. Mediante este proceso se lograron fabricar dispositivos con eficiencia de 12 %.

2.3.2. Técnicas que no Utilizan Vacío

El alto costo de los procesos basados en vacío para la producción de celdas solares es una barrera para la comercialización de módulos a precios asequibles y poder sustituir los combustibles fósiles como fuente de energía primaria. Un proceso eficiente de *printing* basado a presión atmosférica tiene el potencial de superar esta barrera. Empleando formulación de tintas conteniendo nanopartículas binarias de cobre/indio/seleniuro de galio *Nanosolar Inc.* [53] realizó celdas solares de película delgada de CIGS con 15 % de eficiencia; para esto empleó un método de *printing roll – to – roll*. Guo et al. [54] sintetizaron nanopartículas de CuInS_2 y CuInGaS_2 por un método de síntesis *hot-injection* y convirtieron las películas de nanopartículas de estos sulfuros en capas absorbedoras de seleniuros. Con el anterior resultado obtuvieron dispositivos de 12.5 % de eficiencia. Kapur et al. [11] utilizaron nanopartículas de óxidos, reduciendo con hidrógeno puro estos precursores en forma de óxidos a capas metálicas, las cuales fueron posteriormente convertidas en calcopiritas de CuInGaSe_2 por selenización. Con estas capas absorbedoras se reportó una eficiencia máxima de 13.6 %.

Todos estos métodos en los que se emplean capas precursoras de nanopartículas requieren pasos de preparación extras tales como *milling* mecánicos o síntesis química. En la película

absorbedora final deben eliminarse las características nanométricas del precursor. Todos estos pasos adicionales para la preparación de películas precursoras de nanopartículas y la reducción con H_2 aumenta la complejidad para obtener absorbedores mediante estas rutas. Un proceso de síntesis de alto rendimiento y escalable es necesario para rebajar el coste de estas tintas de nanocristales. Bhattacharya et al. [55] usando un método de galvanoplastia para fabricar celdas solares de película delgada de CIGS obtuvieron una eficiencia de 15.4%. Sin embargo, es necesario un pos ajuste en la composición por el método de depósito físico de vapor para asegurar las condiciones ricas en cobre de las capas CIGS. Finalmente Guillemoles et al. [56] fabricaron celdas solares de CIGS usando películas precursoras electrodepositadas seguido de un proceso de sulfurización.

La hidrazina es un poderoso solvente que puede disolver diferentes sulfuros y seleniuros metálicos binarios. Teodorov et al. [57] reportaron celdas solares de CIGS con eficiencias de 15.2% empleando este método de disolución con hidrazina. Sin embargo, debido a la toxicidad, la naturaleza explosiva de la hidrazina y la baja velocidad de disolución de calcogenuros, este método de preparación para calcopiritas requiere una amplia y cuidadosa ingeniería para garantizar la seguridad en el entorno de trabajo.

Weil et al. [58] demostraron una vulcanización de tintas estables en aire para producir amplios granos de $CuInS_2$ como capas absorbedoras por un proceso de *rolling-printing* seguido de un pos proceso de *etching* con KCN.

Lee et al. [59] han desarrollado un proceso en el cual se usan precursores de sales metálicas disueltas en un solvente aprótico (por ejemplo acetonitrilo) con los cuales fueron capaces de fabricar películas delgadas uniformes y continuas con un método de impresión digital (por ejemplo, *inkjet-printing*) y por técnicas generales de recubrimiento (por ejemplo, *spin-coating*). Este novedoso proceso de impresión es seguido de una simple disolución y un proceso de secado. Además, por la alta volatilidad de los solventes que se usan en este proceso de impresión las capas son transformadas rápidamente en capas de sales metálicas. Las películas delgadas impresas de sales metálicas son transformadas en óxidos semiconductores mediante una reacción de sustitución entre los haluros metálicos y el oxígeno (por ejemplo H_2O). Esta secuencia de sintetizar abre una ruta general de fabricación de una gran variedad de óxidos metálicos semiconductores en el desarrollo de métodos de bajo coste a presión atmosférica.

Tecnología de depósito de capas por métodos basados en solución

Los métodos basados en el uso de soluciones para el depósito de películas delgadas por lo general requieren de herramientas especiales para la preparación de tintas y obtener las películas deseadas. Las técnicas más comunes para el depósito empleando estas herramientas son: *Spin-coating*, *Doctor-blading*, *Spray* e *Inkjet-printing* entre otras.

La técnica de depósito *Spin-coating* es una técnica muy útil para la fabricación de películas delgadas semiconductoras. Este método funciona a partir de la aplicación de una cantidad de tinta en exceso sobre sustratos planos, en un soporte que se hace girar a gran velocidad para esparcir el fluido mediante la fuerza centrífuga. El espesor de la película es controlado por la velocidad de rotación. Las ventajas de este método son su fácil manejo y equipos de bajo coste, mientras que las desventajas son su bajo índice de uso del material y la poca uniformidad en sustratos de gran tamaño.

La técnica de impresión *Doctor-blading* es una metodología muy sencilla para el depósito de películas delgadas sobre sustratos en movimiento a una gran velocidad de producción. El espesor de las capas impresas se controla mediante el gap entre la rejilla y los sustratos. Su alta tasa de producción y el alto índice de uso del material hacen de esta tecnología altamente atractiva para la reducción de los costes de fabricación.

La técnica de depósito por *Spray* emplea un gas comprimido para atomizar y pulverizar las tintas depositándolas sobre sustratos. Esta técnica se puede aplicar a áreas relativamente grandes con tasas de depósito relativamente altas. Se emplean sistemas acoplados de ultrasonido en los sistemas de rociado para aumentar la atomización de las tintas y mejorar la calidad de las películas obtenidas.

En el método de *Injet – printing*, se emplean actuadores piezoeléctricos o calentadores de película delgada para imprimir las tintas sobre sustratos. La principal ventaja de esta tecnología es que no es necesario utilizar patrones o mascarillas de impresión complejos, lo que baja los costes y simplifica los procesos en comparación con otras técnicas donde se usan patrones de impresión.

Nanopartículas

Las nanopartículas o puntos cuánticos son uno de los materiales más atractivos en el mundo científico debido a las propiedades únicas de estos materiales. En la siguiente sección, se revisan varias maneras de depositar calcopiritas basadas en nanopartículas.

Nanopartículas metálicas Nanopartículas metálicas de cobre y de indio han sido usadas para producir capas precursoras metálicas las cuales fueron sometidas a un pos-tratamiento de selenización usándose selenio puro o H_2Se para formar películas absorbedoras de $CuInSe_2$ [60]. Idealmente, este método podría ser muy prometedor considerando la baja temperatura de fusión del indio y considerando la naturaleza energética de ambos elementos se pueden llegar a formar capas densas en corto tiempo. Sin embargo se ha observado la formación de óxido de indio durante el depósito por *spray* en condiciones atmosféricas contaminando las películas de CIGS [60], complicando los procesos de cristalización. Además, el In y el Cu tienden a alearse muy fácilmente aún a

temperatura ambiente, formando diferentes especies bimetálicas del tipo: CuIn_2 , $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$, Cu_2In , etc., que presentan un punto de fusión mucho mayor al del In.

Nanopartículas binarias calcogenas *Nanosolar Inc.* [53] empleó nanopartículas binarias de seleniuro de cobre y de seleniuro de indio/galio para realizar dispositivos fotovoltaicos de películas delgadas de CIGS con eficiencias de 14%. La estructura de nanopartículas empleadas por *Nanosolar* presentaba una estructura *core-shell*. Las nanopartículas de cobre sirven como núcleo los cuales se recubren de capas de la familia IIIA-VIA tales como los seleniuros de indio, galio, etc [61]. Las nanopartículas de seleniuros son dispersadas en soluciones orgánicas tales como; surfactantes, ligantes, emulsionantes, agentes espesantes, acondicionadores de capas, anti-oxidantes, agentes de flujo y nivelación, plastificantes y conservantes [61]. Las recetas reales no se dan a conocer en la literatura, pero se deben asegurar las propiedades adecuadas que permitan una formulación apropiada de tintas para la impresión. Con un ajuste adecuado de las propiedades térmicas y la reología de las tintas, se imprimieron sobre substratos rígidos y flexibles haciendo uso de las típicas técnicas de recubrimiento húmedo. El Cu_{2-x}Se , tiene una baja temperatura de fusión 523 °C y es empleado para asistir el crecimiento de grandes y densas capas de CIGS. Uno de los pasos más críticos para convertir capas de nanopartículas porosas en capas absorbedoras con grado fotovoltaico es un tratamiento térmico rápido (*rapid thermal process*, RTP). Las ventajas de un RTP respecto a un tratamiento térmico convencional es la elevada rampa de calentamiento (típicamente 10-20 °C/s) con lo cual se podrían suprimir las pérdidas de selenio durante el recocido y hacer que el agente fundente Cu_{2-x}Se funda antes de reaccionar completamente con los seleniuros de indio/galio para formar CIGS, que tiene una alta temperatura de fusión superior a los 1000 °C. La fase líquida o casi-líquida del Cu_{2-x}Se tiene una alta fluidez, en comparación con la fase sólida puede llenar los vacíos entre las partículas y densificar las capas. La elección del substrato influye en la selenización de los granos de CIGS y en la composición final de las capas absorbedoras de CIGS. En particular el sodio es un elemento dopante clave que controla la difusión del Ga a través de las capas de CIGS. Mediante la manipulación de las concentraciones de Na en las capas de CIGS, los perfiles de galio son planos en donde hay una alta concentración de sodio y disperso donde hay una baja concentración de Na [53]. Finalmente se reportaron dispositivos fotovoltaicos con eficiencia del 14% empleando esta tecnología. Mediante el uso de esta técnica de nanopartículas *core-shell*, Yoon et al. [62] sintetizaron nanopartículas CuSe/InSe con las cuales solo alcanzaron una eficiencia de 1% en dispositivos, la cual es demasiado baja en comparación con la reportada por *Nanosolar Inc.*

Nanopartículas de óxidos metálicos Los óxidos son la forma más abundante en la corteza terrestre en la que se presentan los metales. Con el uso de estos para sintetizar calcopiritas de CIGS se pueden reducir los costes de materia prima y potenciar el desarrollo de módulos fotovoltaicos. *International Solar Electric Technology Inc.* (ISET) [63, 64] y *Unisun* [65] son los dos pioneros que exploran esta área de convertir óxidos metálicos en capas absorbedoras de calcopiritas. En el método explorado por ISET, se toman los elementos metálicos cobre, indio y galio se fijan con una relación dada $[Cu]/[In+Ga]$ y después se disuelven con ácido para mezclarlos y obtener una solución acuosa homogénea de compuestos Cu, In y Ga. Seguidamente, los iones metálicos se precipitan usándose una solución de hidróxido de sodio (NaOH), resultando una mezcla de hidróxidos metálicos que se seca a 450 °C para obtener finas partículas de óxidos. El tamaño de partícula se controla con el valor del *pH* de la solución y la velocidad con que se suministra el NaOH en la reacción de hidrólisis. Por lo general, el diámetro medio de las nanopartículas tiene una distribución estrecha en torno a 250 nm. La tinta se formuló dispersando el polvo en agua, surfactantes y después homogeneizada mecánicamente con *ball-milling*. La pasta de óxidos se imprime sobre sustratos con recubrimiento de molibdeno, empleando diferentes técnicas de impresión. Seguidamente, se lleva a cabo un proceso de reducción para convertir las capas impresas de óxidos en capas metálicas, seguido de un proceso de selenización o sulfurización para obtener los absorbedores de CIGS. *Unisun* [65] también empleó nanopartículas de óxidos como material de partida, pero la metodología de síntesis no es clara. Sin embargo, la reacción de reducción con H₂ no está incluida en los procesos de *Unisun*. Con esta tecnología se reportaron eficiencias de 13.6% y 11.7% en dispositivos en los laboratorios de ISET y *Unisun*, respectivamente. Dos factores de esta ruta de nanopartículas de óxido pueden contrarrestar su ventaja en el bajo costo, la uniformidad en la composición y su fácil manejo. El óxido de cobre, el óxido de indio y el óxido de galio son muy estables a temperatura ambiente e incluso a alta temperatura. La buena estabilidad de las tintas hace que se conserven fácilmente, pero impide la reducción de los óxidos metálicos a metales puros. Termodinámicamente, la reducción del óxido de cobre se produce a 500 °C, pero esta temperatura no es suficiente para reducir completamente a capas metálicas a los óxidos de indio y galio [63]. Esta desventaja hace que la reacción de reducción sea difícil de completar por lo que óxidos residuales probablemente permanecen en las películas. El proceso realizado por ISET, el cual parte de metales en disolución para regresar a formas metálicas, desde el punto de vista de consumo de masa y energía no es eficiente; consumiendo más energía y materiales que los procesos anteriormente descritos con otros tipos de nanopartículas, lo cual incrementa los costos de manufactura.

Nanopartículas ternarias/cuaternarias Es sencillo pensar en emplear nanopartículas ternarias y cuaternarias como pilares para construir capas absorbedoras de calcopirita. Guo et al. [66] y Panthani et al. [67] han usado el método de síntesis *hot-injection* para sintetizar nanopartículas de CuInSe_2 y CuInS_2 con fase calcopirita. Las nanopartículas se dispersan en varios solventes no polares tales como hexano, tolueno etc., para formar tintas estables para la impresión [67]. Después de ser depositadas las nanopartículas sobre substratos, los solventes orgánicos son evaporados mediante tratamientos térmicos en atmósferas inertes (como Ar) a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Seguidamente se realiza un proceso de selenización en donde las capas de nanopartículas se densifican y cristalizan en películas delgadas de calcopirita [66]. En esta tecnología es necesario incluir un *etching* en solución de KCN para remover fases secundarias de Cu_xSe y ajustar la composición de las capas. Se obtuvieron dispositivos fotovoltaicos con una eficiencia de 3% empleando la estructura convencional, donde el V_{oc} fue relativamente bajo, explicando la baja eficiencia [66]. Las principales limitaciones en estos dispositivos se deben a los pequeños tamaños y al gran número de fronteras de grano que presenta normalmente el absorbedor. La temperatura de fusión de la calcopirita CISE esta por encima de los $1000\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que las temperaturas que se usan para selenizar es aproximadamente $500\text{ }^\circ\text{C}$, lo que limita la recrystalización del CISE. Guo et al. también sintetizaron nanopartículas de CuInGaS_2 empleando la misma metodología de síntesis, con esta lograron sintetizar absorbedores de calcopirita $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ mediante un proceso de selenización. Hay dos beneficios de esta estrategia: el primero, la brecha de energía del CuInSe_2 esta alrededor de 1 eV, este valor es bajo considerando que la brecha de energía óptima según los cálculos para tener máxima eficiencia es 1.4 eV [7]. El galio y el azufre son dos elementos que se usan para alear con lo que se ajusta la brecha de energía del CISE para un mejor desempeño de las celdas. Lo segundo es que al sustituir átomos de azufre por selenio en los procesos de selenización debido a que el tamaño atómico del selenio es grande se favorece la recrystalización de las nanopartículas con lo que se expande la constante de red eliminando espacios entre nanopartículas y densificando las películas con un aumento del tamaño de grano. Con estas nuevas estrategias se obtuvieron dispositivos fotovoltaicos con eficiencias de 6% [68, 69]. Esta eficiencia se logro remontar a 12% mediante un *soaking* para la incorporación de sodio previamente a la selenización [70]. En la metodología usada por Guo, las capas precursoras de nanopartículas pierden su naturaleza nanoestructurada después del proceso de selenización. En lugar de fusionar todas las nanopartículas juntas en una sola capa, Panthani et al. [67] utilizaron las películas de nanopartículas para hacer directamente dispositivos sin ningún procesos de selenización, con lo cual conserva las características de éstas. Sin embargo, debido a la alta recombinación de portadores de carga a través de los defectos e impurezas que subsisten en el material, el funcionamiento de estos dispositivos es considerablemente peor que los de muestras selenizadas [71]. Una

cuestión relacionada con las nanopartículas ternarias/cuaternarias es el bajo rendimiento de producción y la baja uniformidad en composición que se tiene con la metodología de síntesis *hot-injection* [67].

Electrodeposición

El electrodeposito es una tecnología completamente desarrollada para la producción en masa de recubrimientos de películas metálicas en la industria. Sin embargo, la aplicación del electrodeposito al crecimiento de películas semiconductoras está bastante limitada ya que son muy difíciles de controlar las propiedades de los semiconductores en comparación con las propiedades de los materiales metálicos [72]. Varias estrategias de depósito se han empleado para sintetizar capas absorbedoras ternarias o cuaternarias de calcopiritas. Una de las estrategias más sencilla es depositar capas elementales (es decir, Cu, In, Ga, Se) de soluciones individuales una por una. Las capas resultantes elementales que están en pila se someten después a selenización para convertirlas en capas absorbedoras de calcopiritas [73]. Los potenciales de electrodeposito en un electrodo normal de hidrógeno (NHE) para el Cu, In, Ga y Se son 0.35 V, -0.34V, -0.53V y 0.75V, respectivamente [72]. Es bastante fácil de electrodepositar Cu y Se por reducción, pero muy difícil para el In y Ga debido a sus valores negativos de potenciales, ya que a potenciales tan bajos se produce la reacción de reducción de protones del agua, como reacción parásita. Se requieren esfuerzos especiales focalizadas en esta tecnología para obtener películas de buena calidad. En lugar de depósitos multicapas, Herrero et al. [74] depositó una aleación Cu-In en un único baño con un potencial negativo menor que el del In.

Las fases Cu_xSe , In_2Se_3 y Ga_2Se_3 tienen un potencial de electrodeposito positivo *vs* NHE y se puede depositar más fácil que las capas metálicas [73]. Mediante un mezclado de precursores metálicos y de Se en soluciones; seleniuros binarios pueden ser depositados en secuencia sobre sustratos y ser transformados en compuestos ternarios o cuaternarios de calcopiritas con una etapa extra de recocido.

Bhattacharya [75] fue el primero en realizar electrodeposito de películas de CuInSe_2 en un solo baño conteniendo los tres elementos, es decir electrodeposito en un solo paso (*one step electrodeposition*). El proceso de depósito fue controlado mediante la relación de proporciones elementales de selenio y especies de cobre iónico en un medio ácido y rico en indio. Las películas depositadas mostraron ser una mezcla de fases nanocristalinas y amorfas. Además de CISE, fases binarias estaban presentes en las películas, pero estas se transforman en fases ternarias con facilidad debido a sus propiedades reactivas. Por las inferiores propiedades electrónicas de las películas depositadas y su naturaleza nanométrica, resultan necesarios procesos para la recristalización de las películas. La selenización es un método común para mejorar la cristalinidad de las películas de

calcopiritas CISE/CIGS. Guillemoles et al. [56] fabricaron celdas solares de CIGS con un 11 % de eficiencia mediante el uso de películas precursoras por electrodeposición seguido de un proceso de sulfurización. Bhattacharya et al. [55] utilizando deposición física de vapor para ajustar la composición de las películas electrodepositadas a fases ricas en indio y recristalizando los granos de CIGS obtuvieron dispositivos fotovoltaicos con eficiencias de 15.4 %.

Hidrazina

Un método ideal basado en disolución para la síntesis de películas delgadas de calcopiritas es disolviendo los precursores correspondientes para la preparación de CIGS en disolventes que puedan ser evaporados fácilmente por medio de recocidos térmicos suaves y que no dejen contaminantes, produciendo películas puras de calcopiritas. Los disolventes más comunes tales como agua, alcoholes y acetona no tienen la capacidad de disolver algunos materiales cristalinos tales como los metales y las cerámicas. Al contrario, la hidrazina, es un líquido extremadamente polar con propiedades físicas similares a las del agua; tiene una naturaleza reductora con la capacidad de disolver ciertos seleniuros metálicos y sulfuros en concentraciones altas con calcógenos adicionales [76].

Comúnmente, los compuestos binarios y calcógenos tales como Cu_2S , Ga_2Se_3 , In_2Se_3 , S y Se son disueltos separadamente en hidrazina, con continua agitación y después mezclados para formar precursores en tinta [76, 77, 78]. Durante la disolución se liberan gases de H_2 y N_2 , por lo que no quedan restos contaminantes del solvente en el absorbedor. La principal ventaja de esta técnica es la flexibilidad para modificar convenientemente y con precisión la composición de las películas de CIGS simplemente variando la cantidad de cada solución en los precursores utilizados. Las tintas formadas son depositadas sobre substratos de varias maneras, tales como *Spin-Coating* y *Dip-Coating*. Seguidamente, se realiza un recocido sobre una placa caliente para evaporar el solvente volátil N_2H_4 . Debido a la unión débil entre la hidrazina y los calcogenuros metálicos, las películas CIGS obtenidas no sufren de contaminación por residuos del disolvente como con los tenso-activos que son un problema común en muchos métodos basados en solución. Celdas solares de calcopirita de CIGS con eficiencia de 15 % fueron fabricadas por esta metodología [57].

Dado que la hidrazina es una especie altamente tóxica e inflamable, es muy difícil de transferir esta técnica a una producción industrial a gran escala. Se han realizado muchos esfuerzos para encontrar alternativas adecuadas mediante disolventes más benignos con propiedades polares y de reducción para reemplazar la hidrazina. Sin embargo, no se han reportado buenos resultados en este aspecto.

Sol-gel y spray

El método de *Sol-gel* es una técnica muy usada en el campo de la ciencia de los materiales para preparar películas delgadas. Normalmente se usan como precursores sales metálicas y alcóxidos metálicos. Oliveira et al. [79] depositaron películas delgadas de CIGS empleando acetatos de cobre, indio y galio disueltos en etanol junto con el agente complejante dietanolamina. Kaelin et al. [80] emplearon nitratos de cobre, indio y galio disueltos en metanol con etilcelulosa como *binder* para fabricar celdas solares con eficiencias de 6.7%. Uno de los inconvenientes de este método es que se forma una capa muy gruesa de carbono entre el contacto trasero y la capa absorbadora de CIGS. Estas capas de carbono afectan el funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos actuando como centros de recombinación y barreras de potencial para la recolección de la fotocorriente. El *binder* de etilcelulosa que se usa para ajustar las propiedades reológicas de las tintas es la mayor fuente de residuos de carbono. Cuando no se usan *binders* en algunas de las técnicas de recubrimientos tales como *Spin-coating* y *Doctor-blading* los resultados son películas con mucha rugosidad y con problemas de agrietamientos. Una metodología para depositar CIGS sin usar *binders* es empleando el método de depósito de *Spray-pyrolysis*; el cual es similar al método de *Sol-gel*. Durante la pulverización, los substratos están sometidos a un calentamiento continuo con lo que simultáneamente los precursores metálicos son convertidos a óxidos o en sulfuros/seleniuros si se usan precursores de azufre/selenio en las tintas. Es necesario realizar una selenización o sulfurización posterior para recrystallizar las películas. Sin embargo, no se reportan dispositivos operando por esta metodología.

2.4. SÍNTESIS QUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS PARA SU APLICACIÓN EN TECNOLOGÍA DE CELDAS SOLARES DE BAJO COSTO

Los métodos en los que se emplean capas precursoras de nanopartículas para obtener calcopirritas requieren pasos de preparación extras tales como la síntesis química de las propias nanopartículas. Aunque conceptualmente simple, la tecnología basada en la impresión de nanopartículas a menudo requiere un gran número de experimentos de ensayo y error que consumen mucho tiempo, ya sea para desarrollar una ruta de síntesis completamente nueva para un material, o para optimizar un proceso de síntesis existente con respecto al rendimiento, la calidad del producto y la sostenibilidad. Los procesos químicos basados en el uso de las microondas como fuente de calentamiento, tiene la interesante característica de ser una técnica de síntesis que consume habitualmente menos tiempo que la técnica con calefacción eléctrica clásica. Desde los primeros reportes en 1986 del uso de los hornos microondas para la síntesis química, estos se han convertido

2.4. SÍNTESIS QUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS PARA SU APLICACIÓN EN TECNOLOGÍA DE CELDAS SOLARES

en una herramienta indispensable en la actual síntesis orgánica. Sin embargo, esta técnica de microondas tiene el potencial de contribuir en gran medida a todas las áreas de la síntesis química. En particular, en la síntesis de nanopartículas y nanoestructuras, cuyo crecimiento es muy sensible a las condiciones de reacción, el calentamiento controlado por la irradiación de microondas puede beneficiar la eficiencia en la obtención de estos nanomateriales, así como el control morfológico y composicional de las nanoestructuras. La investigación en la síntesis asistida por microondas de los nanomateriales inorgánicos está creciendo rápidamente y en la actualidad casi todas las clases de materiales funcionales han sido objeto de esta clase de síntesis, incluyendo los metales, óxidos, calcógenos, fosfatos y haluros. Sin embargo, el calentamiento por microondas no sólo reduce considerablemente el tiempo de reacción química, sino que también suprime reacciones secundarias, y por lo tanto mejora el rendimiento y la reproducibilidad de un proceso de síntesis específica.

2.4.1. Principios y particularidades de la síntesis química asistida por microondas

La irradiación de microondas es la radiación electromagnética en una frecuencia de 0.3 a 300 GHz, que corresponde a longitudes de onda de 1 mm a 1 m. Una gran parte de las microondas del espectro electromagnético están reservadas para aplicaciones en telecomunicaciones y tecnología de radares. Todos los hornos de microondas de cocina y la gran mayoría de los grandes reactores de microondas disponibles en el mercado operan a una frecuencia de 2.45 GHz (correspondiente a una longitud de onda de 12.25 cm). Esta frecuencia es perfecta para los reactores microondas, ya que los correspondientes magnetrones se puede producir a bajo coste; la longitud de onda de 12.25 cm es menor que la longitud de la cámara de reacción, y la profundidad típica de penetración en la materia está en el rango de unos pocos centímetros. Otro aspecto a saber es que esta frecuencia no es la óptima para el calentamiento del agua, ya que el agua líquida posee una frecuencia de resonancia de 18 GHz y por lo tanto la conversión de energía de microondas en energía térmica se producen con mayor eficiencia en esta región de frecuencias [81].

La síntesis química asistida por microondas se basa en la calefacción eficiente de la materia por calentamiento dieléctrico utilizando microondas, es decir depende de la capacidad de un material específico (por ejemplo, solvente y/o reactivos) para absorber la energía de microondas y convertirla en calor [82, 83]. La energía de un fotón de microondas tiene una frecuencia de 2.45 GHz que equivale solo a 1.0×10^{-5} eV (alrededor de $1 \text{ J} \times \text{mol}^{-1}$) [84], siendo por lo tanto demasiado baja para romper enlaces químicos [85]. De hecho, es incluso menor que el movimiento Browniano y sólo afecta la rotación de las moléculas [82]. En consecuencia, la química asistida por microondas se basa mayormente en la

calefacción eficiente de materiales, en lugar de la inducción de las reacciones químicas por la absorción directa de radiación electromagnética de alta energía, como por ejemplo en las aplicaciones de los procesos fotoquímicos.

El mecanismo de calentamiento se basa en dos principales procesos, a saber: *i.* la polarización dipolar y *ii.* la conducción iónica. En la figura 2.4 se muestran estos dos procesos. La irradiación de una muestra con microondas da como resultado la alineación de los dipolos o iones con el campo eléctrico. Debido al hecho de que la radiación electromagnética produce un campo oscilante, los dipolos o iones continuamente intentan realinearse con el campo eléctrico. Dependiendo de factores tales como la frecuencia de oscilación del campo eléctrico y la orientación relativa de las moléculas expuestas a la radiación de microondas, diferentes cantidades de calor se producen por la fricción molecular [82, 86].

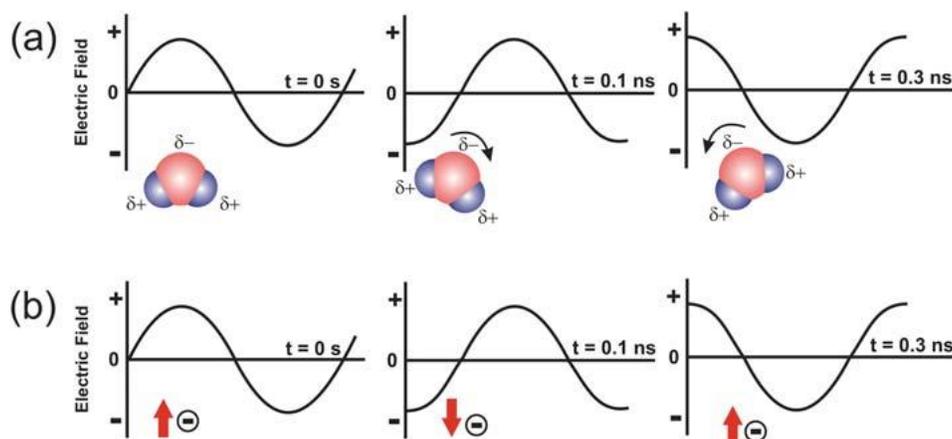


Figura 2.4: Mecanismos de calentamiento por microondas: (a) por polarización dipolar, (b) por conducción iónica.

Las rotaciones de muchas moléculas polares en el líquido ocurren por acción de las oscilaciones del campo eléctrico en la frecuencia 2.4 GHz, produciendo calentamiento en el medio debido a la fricción de dichas moléculas. Esto se denomina pérdida dieléctrica, que es la cantidad de energía de las microondas incidentes que se disipa en forma de calor [87]. Cabe destacar que en el caso de conducción de iones (es decir en soluciones que contienen iones libres), las partículas cargadas presentes en la solución chocan con moléculas vecinas, generando una cantidad importante de calor. Es importante tener en cuenta que el mecanismo de conducción iónica representa un efecto mucho más fuerte que el de la polarización dipolar con respecto a la capacidad de generación de calor, y es por esto el gran potencial que presenta la síntesis de nanopartículas en líquidos iónicos [83].

2.4.2. Herramientas para la síntesis química asistida por microondas

Considerando que los primeros trabajos pioneros sobre síntesis asistida por microondas se llevaron a cabo en sistemas domésticos, el uso de instrumentos específicamente diseñados y contruidos para ello, es muy recomendable hoy en día. Parámetros experimentales como la potencia de irradiación, temperatura de la reacción y la presión en el interior de los vasos de síntesis no se conocen con precisión suficiente en los hornos de microondas domésticos. Estas incertidumbres representan un problema serio de seguridad, contribuyendo a la falta de reproducibilidad de los experimentos. Modernos reactores de microondas dedicados a la síntesis química están disponibles en el mercado, con características específicas incorporadas tales como la presencia de agitadores magnéticos, la medición directa de temperatura y el control de la presión mediante la utilización de sondas y sensores. Además, estos reactores de microondas suelen estar conectados a un ordenador, que automáticamente regula la temperatura y la presión ajustando la potencia de salida. Hoy en día, varios fabricantes ofrecen una gran variedad de sistemas de reactores con diferentes grados de complejidad en lo que respecta a la automatización, capacidades de base de datos, características de seguridad, temperatura y control de la presión, así como vasos de síntesis con una gran capacidad de trabajo [83, 88].

2.4.3. Ventajas generales y limitaciones de la síntesis química asistida por microondas

En la preparación de nanopartículas inorgánicas en fase líquida, muchas de la síntesis son llevadas a cabo por conducción térmica empleándose una fuente de calor externa, como un baño de aceite, una placa o manta de calentamiento, o un horno de laboratorio como en el caso de las reacciones hidro y solvotérmicas. Las limitaciones en los procedimientos en este tipo de calentamiento son obvias: estas son lentas e ineficientes porque dependen de las corrientes de convección y de la conductividad térmica de los distintos materiales y sustancias involucrados en la reacción, y con frecuencia la temperatura del recipiente de reacción es considerablemente superior a la de la mezcla de reacción.

En especial en la síntesis química de nanopartículas de calcopiritas ternarias/cuaternarias, en lo que concierne a la aplicación en celdas solares los mejores resultados se han obtenido por el método de síntesis *hot-injection* [70]. Las principales limitaciones en esta metodología de síntesis es el bajo rendimiento en la producción y la baja uniformidad en composición que se tiene de las nanopartículas [67]. La irradiación de microondas, al contrario del calentamiento por conducción térmica para la síntesis química, produce un eficiente calentamiento interno, con un aumento simultáneo de la temperatura en todo el volumen reacción y de manera uniforme. En consecuencia, el calentamiento dieléctrico por microondas y el calentamiento térmico convencional son procesos completamente

diferentes desde el punto de vista fenomenológico, por lo que una comparación de los resultados obtenidos por estas dos técnicas no es evidente. El calentamiento por microondas puede proporcionar las siguientes ventajas en comparación con el calentamiento convencional para la síntesis química [88, 81]: (i) altas tasas de calentamiento, que generalmente puede conllevar a un aumento en la velocidad de reacción, (ii) no hay contacto directo entre la fuente de calor y los reactivos y/o solventes evitando posibles sobrecalentamientos locales, (iii) un excelente control en los parámetros de reacción, que no sólo es importante con respecto a la calidad del producto, sino que también soluciona un problema de seguridad, (iv) un calentamiento selectivo, si la mezcla de reacción contiene compuestos con diferentes propiedades de absorción de microondas, (v) generalmente presenta rendimientos más altos, (vi) una selectividad mejor debido a la reducción de las reacciones secundarias, (vii) una mejora de la reproducibilidad y (viii) automatización y alto rendimiento de síntesis. Sin embargo, la síntesis química asistida por microondas también tiene algunas limitaciones importantes. Uno de los principales inconvenientes son los altos costos de los reactores, que pueden estar en el rango de varias decenas de miles de euros. Además, la profundidad de penetración de la radiación de microondas corta en el medio líquido limita el tamaño de los reactores, que es un grave problema para el escalado industrial. El sistema de microondas más grande de la actualidad utilizado en planta a escala piloto comprende aproximadamente una capacidad de 100 L [89]. Otro problema, que sin embargo no es sólo específico para la síntesis química asistida por microondas, si no para la síntesis de nanopartículas en general, es la dificultad para utilizar herramientas de caracterización y control *in-situ* durante formación de nanopartículas. En el caso de la síntesis de microondas, este problema es especialmente importante debido a la necesidad de acotar el campo de alcance de las microondas y la posible interacción de éste con objetos metálicos [90]. Sin embargo, en los últimos años, varias combinaciones de reactores de microondas con herramientas de caracterización como las técnicas de rayos-X [90, 91], dispersión de neutrones [92, 93] y espectroscopía Raman [90, 94] han sido propuestas en el estudio de las reacciones inorgánicas con resultados alentadores.

2.4.4. Propiedades e influencia del solvente en la síntesis química de nanopartículas asistida por microondas

En la síntesis química asistida por microondas los solventes orgánicos son generalmente clasificados en tres diferentes grupos según su alta, media y baja capacidad de absorción de las microondas. La capacidad de absorción de las microondas en un solvente se define con dos parámetros que caracterizan las propiedades dieléctricas de una sustancia: (i) la constante dieléctrica ϵ' , que describe la capacidad de ser polarizado por el campo eléctrico y (ii) la pérdida dieléctrica ϵ'' , que indica la eficiencia con que se convierte

2.4. SÍNTESIS QUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS PARA SU APLICACIÓN EN TECNOLOGÍA DE CELDAS SOLARES

la radiación electromagnética en calor [86]. La relación de estos dos parámetros define la tangente de pérdida dieléctrica $\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon'$. Este factor de pérdida proporciona una medida de la capacidad de un material para convertir la energía electromagnética en calor a una cierta frecuencia y temperatura dada. Un medio de reacción con un alto factor de pérdida, es decir, con un alto valor de $\tan\delta$, es necesario para una absorción eficiente y un rápido calentamiento. Los solventes que suelen tener una alta absorción de microondas tienen una $\tan\delta > 0.5$, mientras que los solventes con absorción media y baja tienen valores de 0.1-0.5 y < 0.1 , respectivamente [82]. Solventes con altos factores de pérdida (medidos a temperatura ambiente y 2.45 GHz) son el etilenglicol (1.350), etanol (0.941) o dimetilsulfóxido (0.825) [87], mientras que los disolventes, sin un momento dipolar permanente son básicamente transparentes a las microondas. En este aspecto es interesante señalar que algunos de los disolventes de alta absorción han sido utilizados en la obtención de nanopartículas inorgánicas por métodos de síntesis de calentamiento convencional en baño de aceite durante mucho tiempo. Un ejemplo es la ruta llamada poliol, que implica la reacción entre sales de metales y glicoles [95, 96, 97]. Polialcoholes como el etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol o glicerol [81] tiene tangentes de pérdida altas, y por lo tanto son disolventes adecuados para la síntesis química asistida por microondas. Por ejemplo, la ruta poliol hoy en día se utiliza con frecuencia para la síntesis asistida por microondas de óxidos de metales [98, 99], nanopartículas metálicas [100], calcogenuros metálicos binarios [101, 102], ternarios [103] y cuaternarios [104, 105].

2.4.5. Síntesis asistida por microondas de nanopartículas de calcogenuros metálicos

En la actualidad para la producción a gran escala y a bajo coste de nanopulvos, se emplean mayoritariamente los procesos en fase gaseosa; sin embargo la síntesis en fase líquida, incluyendo técnicas tales como la co-precipitación, hidrólisis así como también el proceso no hidrolítico de sol-gel, el método hidrotérmico o solvotérmico, el método sonoquímico, etc., son más flexibles en relación con el control estricto de tamaño de los cristales y su forma. Aunque la irradiación de microondas se ha utilizado para la sinterización de nanopulvos y procesamiento de materiales, es en el contexto de las nanopartículas donde se aplica principalmente para la síntesis en fase líquida.

Los calcogenuros metálicos son una gran familia de materiales funcionales con potencial para su aplicación en el área de conversión de energía, especialmente la fotovoltaica. Estos pueden ser sintetizados por rutas en fase líquida asistida por microondas. Especialmente la adaptación del método poliólico ha posibilitado la síntesis de una gran variedad de calcogenuros binarios como por ejemplo el PbTe [106], PbSe [106], CdSe [107], SnS [101],

SnS₂ [101], MoSe₂ [108], In₂S₃ [102], Cu_{2-x}Se [109], Bi₂Se₃ [110], compuestos ternarios como CuCr₂Se₄ [111], Cd_{1-x}Zn_xSe [112], Cu₂SnSe₄ [113], CuInTe₂ [103], CuInSe₂ [103], y compuestos cuaternarios Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ [104] y Cu₂ZnSnS₂ [105]. Dispositivos fotovoltaicos empleando nanopartículas de CuInSe₂ [114] y Cu₂ZnSnS₂ [105] sintetizadas por esta ruta reportan eficiencias de conversión en energía de 8.2 % y 0.25 % respectivamente.

2.5. ESTRUCTURA DE LAS CELDAS SOLARES DE CALCOPIRITAS

Las calcopiritas tienen un coeficiente de absorción de la luz muy alto, el cual está por encima del valor de 10^5 cm^{-1} en el rango del espectro de luz correspondiente al visible [25]. Esto implica que con unos pocos micrómetros de grosor de las capas del material es posible absorber prácticamente toda la luz incidente en el rango del espectro visible, con lo cual se bajan los costos en material en comparación con las celdas de silicio. Del mismo modo, las calcopiritas son más estables que algunos otros absorbedores tipo-*p* como el Cu₂S y menos tóxicos que el CdTe, lo cual tiene grandes ventajas en la fabricación de celdas solares.

Si bien en la literatura aparecen descritos una gran variedad de procesos y materiales para la fabricación de dispositivos de calcopiritas, las principales características de estas celdas solares son similares y prácticamente todas siguen el esquema de la Figura 2.5. A diferencia de las celdas solares de CdTe, que son producidas en la configuración de superestrato, la configuración más comúnmente empleada para las celdas solares de calcopirita utiliza la versión de sustrato. Este dispositivo incluye 5 componentes principales, los cuales son:

- Sustrato, el cual es un vidrio sódico-cálcico, proporcionando la superficie adecuada para el depósito de todas las capas activas.
- Contacto inferior, hecho de molibdeno, generalmente depositado por evaporación catódica (*sputtering*).
- Capa absorbidora de calcopirita, Cu(In,Ga)Se₂, que es un semiconductor tipo-*p*.
- Buffer, de CdS que es un semiconductor tipo-*n* y completa la unión.
- Óxido conductor transparente, normalmente ZnO dopado con Al (AZO), Ga o B, también suele usarse In₂O₃ impurificado con Sn (ITO); muchas veces esta capa va precedida de una capa muy fina de ZnO intrínseco (i-ZnO).

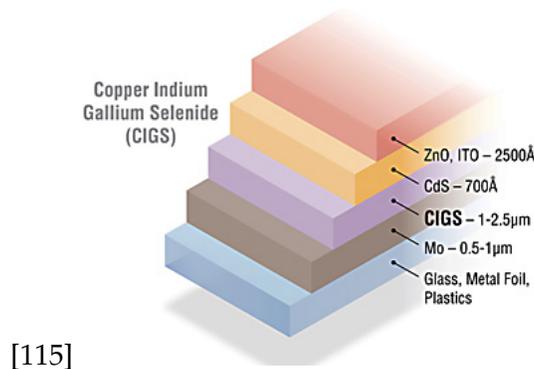


Figura 2.5: Ilustración esquemática de una celda solar típica de calcopirita. En este tipo de estructura las capas están depositadas sobre un sustrato de vidrio, metal o polímero. Los fotones inciden a través de la capa superior del dispositivo (Óxido conductor transparente) y se produce una corriente eléctrica y una diferencia de potencial en las capas interiores.

2.5.1. Sustrato

Uno de los más empleados es el vidrio sódico-cálcico. Originalmente fue utilizado debido a su bajo coste, a qué es inerte químicamente y es estable térmicamente. Pronto se descubrió que pequeñas cantidades de sodio difunden desde el vidrio hacia la capa absorbadora, presentando efectos beneficiosos sobre las propiedades electrónicas de los dispositivos. En procesos más avanzados se utiliza una barrera de difusión de sodio, seguida de la adición de una cantidad controlada de un compuesto sódico, a fin de lograr un mejor control sobre la incorporación del mismo [116].

Los sustratos flexibles son de especial interés desde el punto de vista industrial, debido a la posibilidad de emplear procesamientos en rodillo, *roll-to-roll*. Se han utilizado para esto diferentes materiales, como laminas metálicas y poliméricas. Se deben cumplir varios requisitos, lo que hace difícil encontrar un sustrato flexible óptimo [117].

1. **Compatibilidad con el vacío.** El sustrato no se debe des-gasificar durante los procesos de depósito en vacío, especialmente durante el depósito de la capa absorbadora de CIGS, cuando el sustrato es sometido a altas temperaturas. Aunque este requisito no es relevante en algunos procesos de bajo coste donde no se emplea vacío y altas temperaturas.
2. **Estabilidad térmica.** Las celdas solares de CIGS con mayor rendimiento se depositan a temperaturas cercanas a los 550 °C. Estas temperaturas dificultan en mucho la utilización de láminas poliméricas ya que no son adecuadas para temperaturas

de depósito superiores a 450 °C, aunque recientemente se han reportado excelentes resultados sobre este tipo de sustratos, utilizando procesos a menores temperaturas.

3. **Adecuado coeficiente de expansión térmica (CTE).** Este debe de ser lo más próximo posible al de la capa absorbadora (7-11 ppm/K, respectivamente). El titanio y el acero poseen CTE similares (8.6 y 11 ppm/K respectivamente); en cambio el aluminio y muchos polímeros (23 ppm/K) poseen CTE demasiado altos, lo que puede provocar el desprendimiento de la capa depositada por acumulación de tensiones en la región interfacial sustrato-absorbador.

4. **Inercia química.** El sustrato no debe dañarse cuando es expuesto a los diferentes entornos agresivos del proceso, en particular, en atmósferas de selenio a altas temperaturas, durante la formación de la capa absorbadora y en el baño químico utilizado para el depósito de la capa *buffer*. Además, no debería liberar impurezas que puedan deteriorar las propiedades electrónicas de los dispositivos. En algunos casos y con el fin de que cumplan este requisito, se deposita una capa barrera [118].

5. **Barrera de humedad.** Debido a los largos tiempos de exposición a la atmósfera (especialmente en condiciones ambientales de alta temperatura y humedad) los módulos pueden dañarse. El sustrato debe proporcionar protección fiable de las condiciones atmosféricas.

6. **Baja rugosidad de la superficie.** La rugosidad del sustrato, especialmente a escala micrométrica, puede dar lugar a interrupciones (cortes) entre los contactos superiores (AZO, ITO) e inferiores (molibdeno). Al mismo tiempo, los procesos de grabado necesarios para procesar un módulo y necesarios para su interconexión, no se pueden realizar con éxito en sustratos rugosos.

7. **Coste, consumo de energía, disponibilidad y peso.** Estos requisitos generales se aplican a todos los elementos del módulo, especialmente si se prevé la producción a gran escala.

2.5.2. Contacto inferior

El contacto metálico más ampliamente utilizado para los dispositivos de calcopiritas es el molibdeno depositado por evaporación catódica (*sputtering*). Este metal, utilizado como contacto trasero presenta varias ventajas, tales como:

- Baja a moderada reactividad con los calcógenos durante la síntesis de la capa absorbadora.
- Coeficiente de dilatación térmica próximo al del material absorbador.
- Alta dureza, que permite el grabado mecánico en las capas posteriores para la interconexión de los módulos, sin dañar el contacto eléctrico.

Frecuentemente se forma una capa delgada de MoSe_2 durante los tratamientos térmicos a alta temperatura para la síntesis [119]. Esta capa normalmente no es perjudicial para el funcionamiento de la celda solar, por el contrario mejora las propiedades óhmicas de los contactos eléctricos traseros en la tecnología CIGS. En algunos casos cuando se emplean láminas metálicas como substrato (por ejemplo acero inoxidable), es posible omitir el proceso de depósito del contacto eléctrico. Sin embargo, debido a las impurezas que pueden difundir de la lámina de substrato a la capa absorbente, es necesario depositar una barrera química que impida esta difusión, lo que normalmente conlleva la necesidad de depositar un contacto metálico adicional [118].

2.5.3. Capa absorbadora

Esta es la capa principal de las celdas solares de calcopiritas y ha sido objeto de una amplia gama de investigaciones, dando lugar a numerosas modificaciones y mejoras a lo largo de los años. El máximo rendimiento para todos los dispositivos fotovoltaicos de película delgada se ha alcanzado con una capa absorbente de CIGS, como se mencionara anteriormente [10, 9].

En la mayoría de los casos la formación de la capa de CIGS se realiza incorporando los elementos constituyentes en vacío o a presión atmosférica, acompañada o seguida de un tratamiento a alta temperatura para la cristalización de la capa absorbadora.

2.5.4. Capa buffer

Esta capa está compuesta por un material semiconductor tipo- n con el cual se forma la unión semiconductor $p-n$, primordial para el funcionamiento del dispositivo fotovoltaico.

Es una capa muy delgada (40-60 nm) y tiene que proporcionar una cobertura total de la capa absorbadora, protegiéndola durante el depósito del AZO de manera que el óxido conductor no cortocircuite el dispositivo. Por lo general se usa una capa aislante de $i\text{-ZnO}$ entre el CdS y el AZO, que protege de este fenómeno.

Los dispositivos de más alta eficiencia emplean capas *buffer* depositadas por baño químico. El proceso de obtención de este material es poco indeseable para la producción industrial y para el medio ambiente, ya que se emplean precursores de cadmio generando residuos tóxicos. Se han obtenido algunos buenos resultados alternativos al baño químico, tales como por depósito de capa atómica (*atomic layer deposition*, ALD), depósito químico en fase vapor utilizando precursores organometálicos (*metal-organic chemical vapor deposition*, MOCVD), *ion layer gas reaction*, *sputtering* y evaporación térmica [120]. Sin embargo la mayoría de estos métodos deben de ser probados a escala industrial.

También se ha estudiado algunos materiales alternativos como capa *buffer*, que no contienen Cd, como por ejemplo el Zn(S,O) o el In_2S_3 [121].

2.5.5. Contacto transparente superior

También denominada capa ventana, esta capa es importante y a su vez es un reto tecnológico debido al compromiso entre los requisitos eléctricos y ópticos. Desde el punto de vista eléctrico tiene que ser lo suficientemente conductora con el fin de reducir pérdidas de eficiencia por resistencia y proporcionar un contacto óhmico que garantice una eficiente recolección de las cargas producidas por el dispositivo. Y desde el punto de vista óptico debe de ser muy transparente, para permitir el paso de los fotones hacia la capa unión $p\text{-}n$. Encontrar materiales que sean capaces de cumplir estos requisitos no es tarea fácil. Por ejemplo, los metales son altamente conductores pero no son transparentes, mientras que los materiales transparentes y de fácil procesamiento como el vidrio y los polímeros son aislantes. Solo ciertos materiales conocidos como óxidos conductores transparentes (TCOs) y algunos polímeros son adecuados para estas aplicaciones.

Los TCOs han demostrado ser más adecuados para las aplicaciones en celdas solares debido a su estabilidad y resistencia con el tiempo en condiciones de iluminación, incluso cuando son sometidos a una radiación de baja longitud de onda, que puede dañar a la mayoría de polímeros. El grupo incluye algunos de los óxidos de los grupos *I* (Cu), *II* (Cd, Zn), *III* (Al, Ga, In) y *IV* (Sn). Estos materiales son de hecho semiconductores con una brecha de energía muy alta (generalmente 3 eV), lo que garantiza la posibilidad de obtener alta transmisión óptica en la región de operación de los dispositivos fotovoltaicos. En general, los valores de resistividad de estos compuestos son muy altos, así que tienen que ser dopados con elementos que introduzcan niveles donadores poco profundos con el fin de desplazar el nivel de Fermi del óxido hacia la banda de conducción y aumentar

la concentración de electrones [122].

Para las aplicaciones en celdas solares, las propiedades de los óxidos conductores transparentes tienen que cumplir los siguientes requisitos:

- Baja resistencia de lamina; menos de 10Ω con el fin de reducir al mínimo la resistencia en serie del dispositivo.
- Alta transmisión; más de 90 % en el rango espectral del visible (400-900 nm) que permita el alto flujo de fotones por la ventana y el material absorbedor.
- Buena adherencia a las capas anteriores.

Las celdas solares de calcopirita, en la mayoría de los casos utilizan AZO, aunque en algunos casos se utiliza ITO o $SnO_2 : F$. Estos materiales presentan conductividad tipo-*n* debido a las vacancias de oxígeno y a la presencia del dopante, garantizando la compatibilidad eléctrica con la capa *buffer*, también de conductividad tipo-*n*.

La técnica de depósito típica para los óxidos conductores es *sputtering* utilizando radiofrecuencia o voltaje DC pulsado. El control preciso del contenido de oxígeno es necesario para alcanzar la conductividad óptima y transparencia. Otras técnicas de depósito que aun están siendo investigadas son la ablación láser, el método de *spray pyrolysis*, el crecimiento por electrodeposición y el método sol-gel. Una limitación de las técnicas de bajo coste, tales como la vía sol-gel es que, generalmente, se requiere un proceso térmico posterior a altas temperaturas para obtener una buena conductividad del material [123]. Al mismo tiempo la baja estabilidad térmica de la unión *p-n* en los dispositivos de calcopiritas hace imposible que la capa TCO se pueda sintetizar a temperaturas superiores a 200 °C [124].

2.6. PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS DE UNA CELDA SOLAR

Una celda solar es un dispositivo que puede considerarse sencillo, capaz de absorber la luz y utilizar la energía de los fotones absorbidos para generar portadores de carga eléctrica (electrones y huecos). Un diodo semiconductor separa y colecta los portadores de carga, conduciendo la corriente eléctrica generada en una dirección específica. Este diodo se forma con la unión semiconductor de los material tipo-*p* (absorbedor) y tipo-*n* (capa *buffer*). En la Figura 2.6 se representa la formación del par electrón-hueco en una celda solar típica.

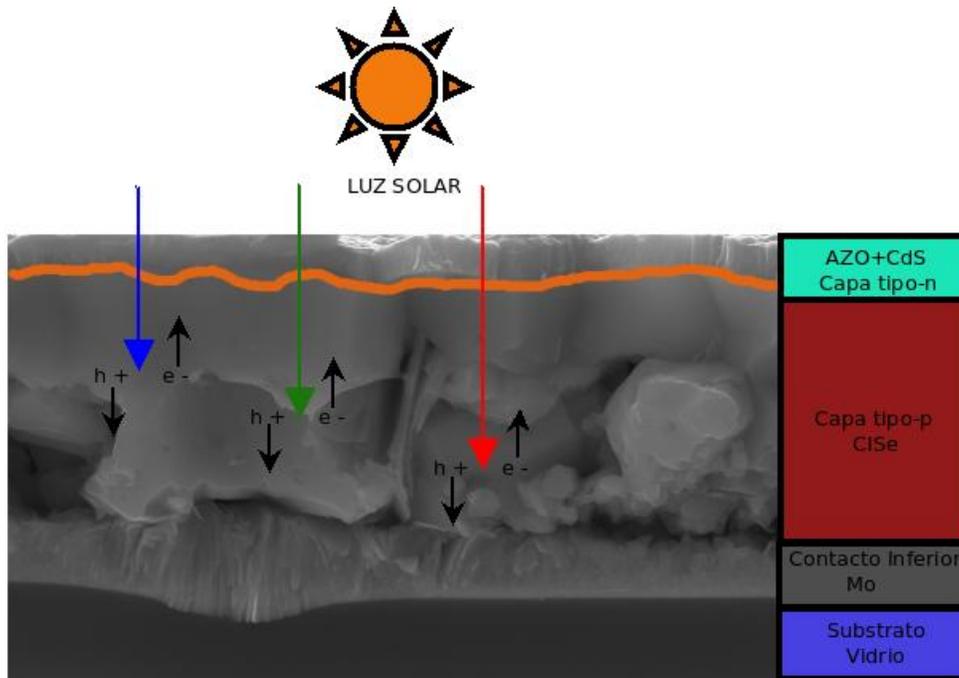


Figura 2.6: Esquema de una celda solar de calcopirita CIGS representando la formación del par electrón-hueco, e^- , h^+ respectivamente

La carga total se equilibra en el dispositivo de manera tal que los electrones del semiconductor tipo- n difunden a través de la unión hacia el lado tipo- p , y viceversa. Electrones y huecos de la unión se recombinan, dejándola desprovista de cargas libres y móviles lo cual lleva a una acumulación de cargas negativas en el lado p y cargas positivas en el lado n , creándose de este modo la denominada región de carga espacial (*space charge region SCR*) (ver figura 2.7), esta región genera un fuerte campo eléctrico que se opone a la difusión de portadores de carga a través de la unión $p-n$, llevando al sistema a un estado de equilibrio.

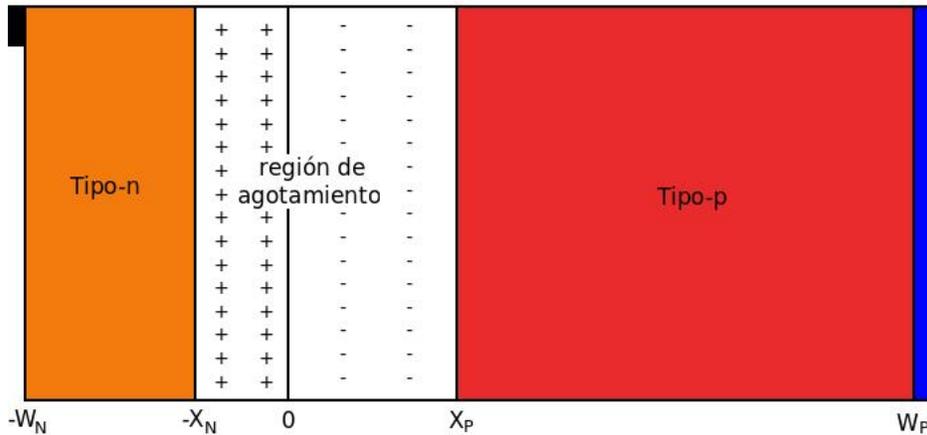


Figura 2.7: Estructura de una celda solar representando la formación de la región de carga espacial. Los portadores de carga han difundido a través de la unión ($X=0$) creándose una región de agotamiento desprovista de portadores de carga.

Como consecuencia de este cambio de cargas, los niveles de fermi (E_f) de los materiales se equilibran. Debido a que las bandas de valencia y conducción (E_v y E_c respectivamente) tienen que ser paralelas al nivel de vacío (E_o), una flexión de banda ocurre en la región de carga espacial, como se puede observar en la Figura 2.8.

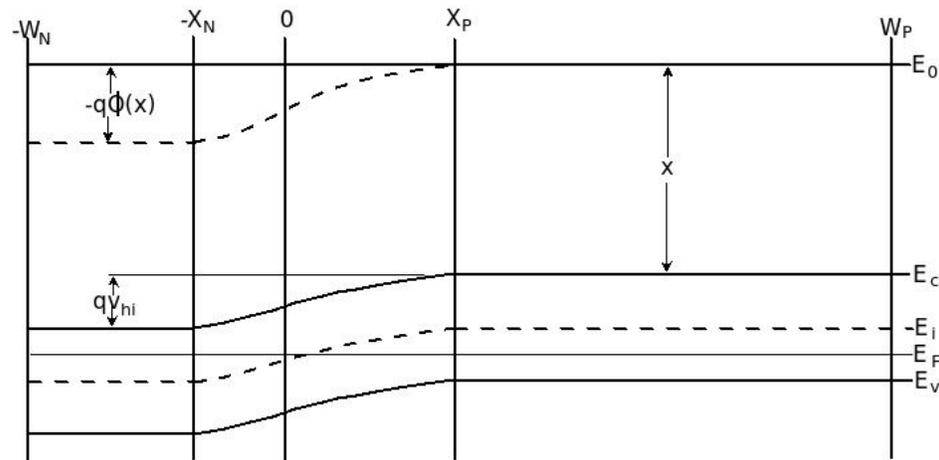


Figura 2.8: Diagrama de bandas de energía en la unión p-n de una celda solar en estado de equilibrio.

Cuando los electrones son fotoexcitados en la región de carga espacial, estos son transportados casi en su totalidad para el lado n debido al campo eléctrico generando

entonces una corriente eléctrica. Cuando la absorción del fotón ocurre en la región quasi-neutral (fuera de la región de carga espacial), el electrón fotoexcitado difunde y debe llegar a la región de carga espacial, donde son también recolectados por el campo eléctrico de la unión $p-n$. En estos casos muchas veces suceden fenómenos de recombinación entre electrón-hueco liberando energía en forma de calor o luz. El tiempo en que el par electrón-hueco tarda en recombinarse es llamado tiempo de vida y corresponde al tiempo de vida de los portadores minoritarios.

Idealmente, la capa *buffer* presenta una densidad de portadores mucho más alta que la capa absorbedora, de tal manera que la región de carga espacial se extiende en el absorbedor y la colección de portadores aumenta. Además, la brecha de energía de la capa *buffer* debe de ser lo más ancha posible, de modo que gran parte de la radiación pueda llegar a la capa absorbedora. Debido a la disminución de la intensidad de la luz causada por la absorción, los fotones absorbidos se encuentran predominantemente en la región de carga espacial. El diagrama de bandas completo de una celda solar de calcopirita se presenta en la Figura 2.9

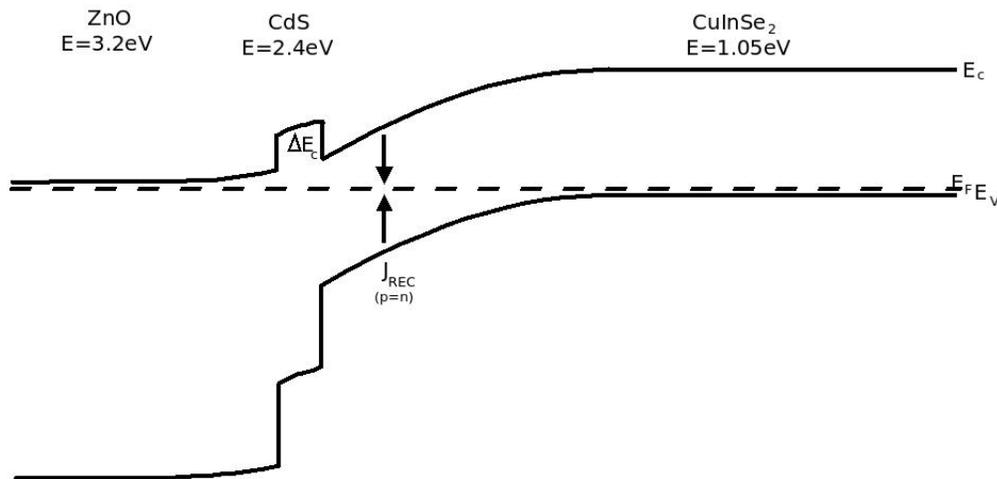


Figura 2.9: Diagrama de bandas de energía de una celda solar de ZnO/CdS/CuInSe₂ a 0 V no iluminada. La máxima corriente de recombinación se denota por J_{REC} .

La velocidad de recombinación está dada por la siguiente ecuación [125]:

$$R = \frac{np}{\tau(n+p)} \quad (2.8)$$

Donde n es la concentración de electrones, p es la concentración de huecos y τ el tiempo de vida de los portadores de carga. La velocidad de recombinación máxima se

encuentra en la región de carga espacial donde $p = n$. En la figura anterior la máxima corriente de recombinación se llama J_{REC} .

El borde en la banda de conducción ΔE_C es muy importante para el rendimiento de la celda solar. El pico observado en la figura anterior indica que el mínimo de la banda de conducción de la calcopirita CuInSe_2 es menor que el del CdS. Estudios indican que un pico no más grande que 0.5 eV ayuda a evitar la recombinación, mientras que picos con valores más elevados impiden la colecta de los electrones fotogenerados, reduciendo la densidad de corriente en corto circuito J_{SC} y el factor de llenado (FF , del inglés *fill-factor*). Inversamente un ΔE_C negativo no evitaría la recombinación en la unión reduciendo el voltaje de circuito abierto V_{oc} [125].

El parámetro más importante en una celda solar es su eficiencia η , que es definida como la razón entre la máxima potencia eléctrica generada por el dispositivo y la potencia irradiada por la fuente de luz. Además, los parámetros mencionados anteriormente, voltaje en circuito abierto V_{oc} , densidad de corriente en corto circuito J_{sc} y el factor de llenado FF son usados para describir y caracterizar el rendimiento de una celda solar. A continuación se da una breve descripción de cada uno de estos parámetros.

2.6.1. Corriente en Corto Circuito (I_{sc})

La corriente de corto circuito (I_{sc}) es la corriente que atraviesa el dispositivo cuando el voltaje entre sus terminales es cero, es decir, cuando el dispositivo está cortocircuitado. El valor de I_{sc} depende de la generación y recolección de portadores creados por la luz. Para una buena celda solar, donde las pérdidas por resistencia son despreciables, la corriente de cortocircuito es la corriente generada por la luz y es $I_{sc} = I_L$, de manera tal que la corriente de corto circuito es la máxima corriente que se puede extraer del dispositivo. La corriente de cortocircuito depende esencialmente del número de fotones que son absorbidos y de cuantos pares electrón-hueco alcanzan la zona de agotamiento. Por lo que existen una serie de factores que pueden afectar al valor de la corriente de corto circuito:

- El área de incidencia de la luz en el dispositivo. Generalmente para evitar esta dependencia, el valor que se maneja es la densidad de corriente J_{sc} en vez de la corriente I_{sc} , para que sea posible comparar dos células, independientemente de su área.
- El número de fotones incidentes. En muchos casos la corriente es directamente proporcional a la intensidad de la luz incidente, de manera que cuanto mayor sea la intensidad de la luz mayor será el valor de J_{sc} .

- El espectro de la radiación incidente. Por ejemplo: el espectro de la radiación solar en el espacio extraterrestre es más intenso y amplio que en la superficie terrestre, debido a la absorción de las capas atmosféricas; el espectro de la radiación solar en las altas latitudes de la Tierra es diferente al de las bajas, porque la luz en ese caso recorre un mayor camino óptico.
- Las propiedades ópticas del material semiconductor, es decir, cuánto absorbe y cuánto refleja el material. Así un material semiconductor que tenga un mayor coeficiente de absorción debe tener un mayor valor de J_{sc} .
- Las propiedades eléctricas del material semiconductor, la recombinación de volumen y superficial de los portadores. Dos parámetros esenciales en este punto son: la longitud de difusión y la velocidad de recombinación superficial (vR). Para una celda con superficies perfectamente pasivadas, $vR \sim 0$ y generación uniforme en el volumen del dispositivo se tiene que:

$$J_{sc} \simeq qG(Ln + Lp) \quad (2.9)$$

donde G es el factor de generación, Ln y Lp son la longitud de difusión para electrones y huecos respectivamente. No siempre esta ecuación se cumple en todas las celdas solares, debido esencialmente a las fuertes suposiciones que se realizan, pero lo que sí queda definitivamente establecido es que la J_{sc} depende de las longitudes de difusión de electrones y huecos y que cuánto mayores sean sus valores, también será mayor el valor de la corriente de corto circuito. Así, un material semiconductor de buena pureza cristalina poseerá mayores longitudes de difusión y por ende mayor corriente de cortocircuito. Por supuesto, altos valores de longitud de difusión facilitan que un mayor número de pares electrón-hueco alcance la zona de la unión.

2.6.2. Voltaje de circuito abierto (V_{oc})

Es el máximo voltaje que aparece entre los terminales de la celda solar cuando la corriente es nula en el dispositivo. El voltaje de circuito abierto es consecuencia de la polarización en directa de la unión $p-n$ cuando la luz incide sobre la celda. El voltaje de circuito abierto viene expresado por:

$$V_{oc} = \frac{AkT}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right) \quad (2.10)$$

Se puede ver que el V_{oc} depende de manera logarítmica con la corriente generada por la luz y del inverso de la corriente de saturación inversa. Ahora bien, mientras que los valores que puede tomar J_{ph} varían poco, J_0 puede tomar valores con varios órdenes de magnitud de diferencia, por lo que el valor de V_{oc} está fuertemente condicionado por los valores de J_0 . La corriente de saturación inversa depende fuertemente de los mecanismos de recombinación, es decir de aquellos procesos en los cuales los pares electrón-hueco se recombinan antes de participar en la corriente de conducción. Cuanto menos portadores se recombinen menor será la corriente de saturación inversa y mayores valores se alcanzarán para el V_{oc} . La corriente de saturación inversa también depende de la temperatura; cuando ésta incrementa, el valor de J_0 aumenta y el V_{oc} disminuye. El V_{oc} también depende del valor de la brecha de energía del semiconductor, cuanto mayor sea el valor de ésta, mayor es el valor del V_{oc} . Se tiene que alcanzar un compromiso intermedio entre los beneficios derivados de la brecha de energía para el V_{oc} y para la J_{sc} ; esto ya que este último parámetro disminuye cuando aumenta E_g .

2.6.3. Potencia Máxima (P_{Max})

Es el mayor valor de potencia que puede desarrollar la celda solar. Este valor se halla como el máximo de la función obtenida de multiplicar la corriente por el voltaje. Los valores de voltaje y corriente que corresponden a este valor de potencia máxima se denominan V_{PM} , y J_{PM} respectivamente, y nos permiten calcular el factor de llenado (FF).

2.6.4. Factor de llenado

La J_{sc} y el V_{oc} son los máximos valores de densidad de corriente y voltaje que se pueden extraer de una celda solar, sin embargo en estos puntos la potencia ($P = IV$) vale cero. Por ello es necesario encontrar el punto de la curva $I-V$ donde el producto IV posea un máximo valor, denominado el punto de máxima potencia. El factor de llenado, es un parámetro que determina la potencia máxima que se obtiene de un dispositivo fotovoltaico para una radiación solar dada y se define como la razón entre la potencia máxima obtenida y el producto de la corriente de cortocircuito con el voltaje de circuito abierto de la celda:

$$FF = \frac{I_{PM}V_{PM}}{I_{sc}V_{oc}} \quad (2.11)$$

2.6.5. Eficiencia (η)

Se expresa como:

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot J_{sc}}{P_{ilum}} 100 \quad (2.12)$$

donde P_{ilum} es la potencia de la luz incidente sobre la celda solar. Para obtener en el laboratorio un valor lo más real posible de la eficiencia, hay que procurar que la potencia de radiación que se utilice para estas medidas sea lo más próxima posible a la del sol en la superficie terrestre, 100 mW/cm^2 aproximadamente.

Resistencias en serie (R_s) y en paralelo (R_{sh})

El valor de la eficiencia de conversión de una celda solar se reduce cuando se disipa potencia a través de las resistencias, constituyendo pérdidas por calor. En general estas resistencias indeseadas se clasifican en dos tipos:

- La resistencia en serie R_s , es la suma de las resistencias de los materiales empleados para fabricar la celda solar (absorbedor, *buffer*, etc) y principalmente de la superficie frontal de los contactos en dirección del flujo de corriente.
- La resistencia en paralelo o resistencia *shunt* R_{SH} , representa las pérdidas relacionadas con fenómenos de recombinación y fugas de corrientes en los bordes del dispositivo y en los contactos de polaridad inversa.

En la figura 2.10 se ilustra la incorporación de ambas resistencias al circuito equivalente de una celda solar.

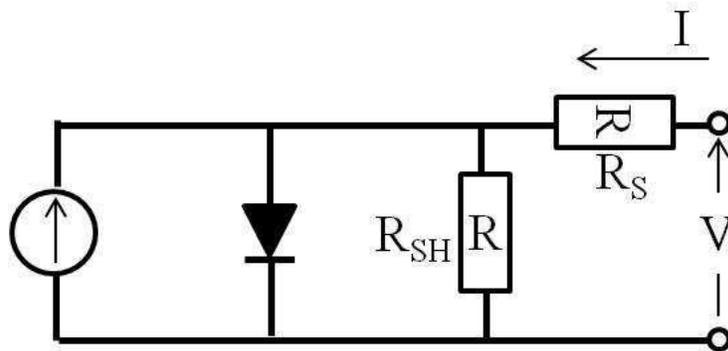


Figura 2.10: Circuito equivalente de una celda solar representando la resistencias en serie R_s y R_{sh} .

El efecto que provoca la existencia de la R_s en un dispositivo es el de disminuir el valor del FF sin modificar el valor del V_{oc} , ya que, al no circular corriente por la celda, el resultado es equivalente a la inexistencia de una resistencia. Para valores muy altos de R_s

se llegan a modificar los valores de J_{sc} y de V_{oc} .

La disminución del valor de la resistencia en paralelo hace que parte de la corriente generada por la luz circule por la rama del circuito equivalente correspondiente a la resistencia (ver figura 2.10), lo que equivale a pérdidas de corriente por recombinación. Al disminuir R_{sh} los valores de FF también disminuyen y por lo tanto, la eficiencia de conversión es menor.

2.6.6. Eficiencia cuántica

La eficiencia cuántica interna (QE) es la razón entre el número de pares electrón-hueco generados en el semiconductor y el número de fotones absorbidos en una celda solar para cada longitud de onda de la radiación incidente. De tal forma se tiene:

$$QE = \frac{n_e}{n_f} \quad (2.13)$$

donde n_e es el número de electrones (o huecos) generados por m^{-3} por el número de fotones n_f absorbidos por m^{-3} por el semiconductor, de tal manera que cuando QE vale uno, significa que todos los fotones absorbidos se transforman en electrones y huecos que contribuyen a la corriente generada por la luz en la celda. Por otra parte la corriente que circula a través de los terminales de la celda solar se representa por la siguiente expresión:

$$I = \frac{n_e q}{t} \quad (2.14)$$

donde q es la carga del electrón y t el tiempo. Al mismo tiempo, la potencia de la radiación incidente viene expresada por la conocida ecuación:

$$P = \frac{n_f h \nu}{t} \quad (2.15)$$

donde $h\nu$ es la energía de los fotones incidentes. Combinando las ecuaciones 2.13, 2.14 y 2.15, y teniendo en cuenta que $\nu = c/\lambda$ se obtiene:

$$QE = \frac{n_e}{n_f} = \frac{hc}{q} \frac{I}{P \lambda} \quad (2.16)$$

De manera que, midiendo la corriente que circula por los terminales de la celda producto de la absorción de una radiación luminosa monocromática, cuya potencia P es conocida, (generalmente se utiliza una radiación láser) se determina el valor de QE . QE es un factor adimensional y varía con la longitud de onda. El máximo valor posible para QE es la unidad. Un aspecto importante en la determinación de QE es medir el valor de P , la potencia absorbida, para ello hay que conocer cual es la potencia de la luz reflejada por

la superficie del semiconductor. Si no se tiene en cuenta la luz reflejada hablamos de eficiencia cuántica externa. La relación entre la eficiencia cuántica externa y la interna en una celda solar es:

$$QE_{int} = (1 - R)QE_{ext} \quad (2.17)$$

La eficiencia cuántica interna (IQE) puede ser calculada también, conociendo la respuesta espectral ($RE(\lambda)$) mediante la expresión:

$$IQE(\lambda) = \frac{hv}{q[1 - R(\lambda)]} RE(\lambda) \quad (2.18)$$

Para el CISE la IQE puede ser aproximada por:

$$IQE \cong 1 - \frac{e^{-\alpha W}}{\alpha L + 1} \quad (2.19)$$

donde α es el coeficiente de absorción, W es el ancho de la zona de depleción y L la longitud de difusión. Asumiendo que $\alpha L \ll 1$, lo cual resulta usualmente cierto en celdas solares de baja eficiencia, la ecuación 2.1e9 puede ser simplificada a:

$$IQE \cong 1 - e^{-\alpha W} \quad (2.20)$$

2.6.7. Propiedades ópticas de una celda solar

La densidad de irradiación espectral del sol se presenta en la figura 2.11. AM viene del ingles que significa *Air Mass* y $AM0$ corresponde a la irradiación del sol sin ninguna absorción en la atmósfera. $AM1$ corresponde a la irradiación en la línea del ecuador con el sol a 90° y $AM1,5$ con una inclinación de 48.2° en relación a la posición perpendicular del sol, que es el camino más largo al pasar por la atmósfera. Estos patrones se emplean para la calibración y medidas de las celdas solares.

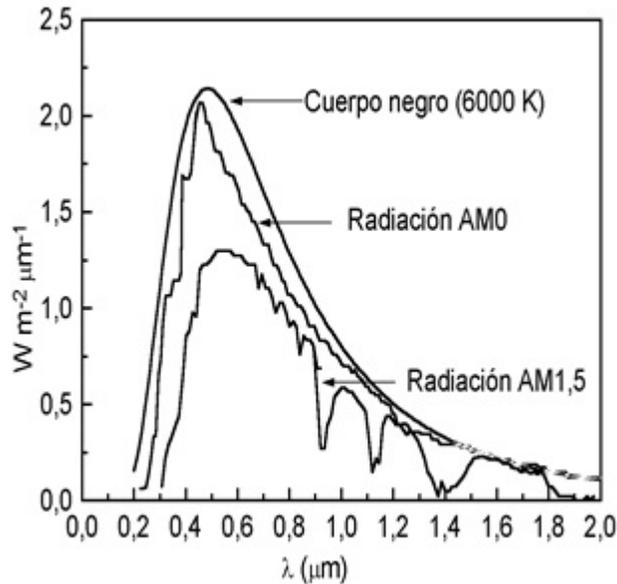


Figura 2.11: Densidad de irradiación espectral del sol en AM0 (sin ninguna absorción de la atmósfera) y AM1,5 (con una inclinación de 48.2° en relación a la posición perpendicular del sol). Además se representa la curva teórica de irradiación de un cuerpo negro a $T=6000$ K.

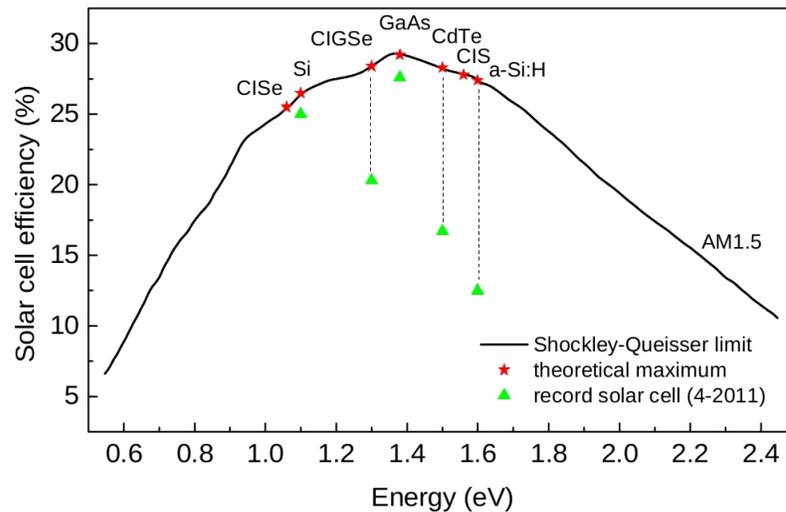
Una de las propiedades que hace de las calcopiritas un material muy interesante en las aplicaciones en celdas solares es su alto coeficiente de absorción (por encima de los 10^5 cm⁻¹). Diferente al silicio cristalino, las calcopiritas presentan una brecha de energía directa, absorbiendo la radiación solar de manera mucho más eficaz, empleando menos material.

El coeficiente de absorción de un material con una brecha de energía directa se relaciona con la energía del fotón por la ecuación de Tauc [25]:

$$\alpha h\nu = k (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.21)$$

Donde k es constante, $h\nu$ es la energía del fotón y E_g es la brecha de energía del material estudiado.

La brecha de energía del material tiene gran influencia en la densidad de corriente de corto circuito y en el voltaje de circuito abierto de los dispositivos fotovoltaicos. Cuanto menor es la E_g del material, más fotones serán absorbidos y convertidos en electrones, generando una mayor densidad de corriente. Por otro lado, una E_g menor genera un menor V_{oc} . Así, definir la brecha de energía óptima de un absorbedor requiere tomar en consideración el espectro solar. En la figura 2.12 se presenta la eficiencia máxima teórica calculada con relación a la brecha de energía para una irradiación global de AM1.5, donde se observa que los valores máximos se encuentran entre 1.0 y 1.5 eV.



[126]

Figura 2.12: Eficiencia máxima en función del band gap del material, junto a la eficiencia máxima teórica y a la eficiencia de la célula récord.

Se considera que las celdas solares con V_{oc} más altos son preferibles para el desarrollo de módulos, principalmente debido a que densidades de corriente más altas demandan contactos más gruesos para reducir pérdidas. Por consiguiente un contacto frontal más grueso generaría una mayor absorción, dando lugar a pérdidas.

Valores altos en la brecha de energía pueden ser conseguidos con calcopiritas de $CuInS_2$. Entretanto, hasta este momento los resultados experimentales para este tipo de materiales no ha sobrepasado el 13 % de eficiencia en dispositivos [127], mientras que materiales con brechas de energías más bajas, como la calcopirita de $Cu(In,Ga)Se_2$ ya alcanzan eficiencias superiores al 20 % [10].

Capítulo 3

EXPERIMENTAL

3.1. PREPARACIÓN DE CAPAS PRECURSORAS BASADAS EN NANOPARTÍCULAS

Para el desarrollo de las capas absorbedoras de calcopiritas empleadas en este trabajo, se parte de la preparación de capas precursoras usándose nanopartículas como base en el desarrollo de tintas aplicables en técnicas de impresión. Se sintetizaron nanopartículas del compuesto ternario CISE a través del método de síntesis química en solución asistida por microondas. Además, se emplearon nanopartículas de óxidos elementales de cobre e indio (CuO y In_2O_3), disponibles comercialmente. Con las nanopartículas anteriormente mencionadas se prepararon tintas como base para la impresión de capas precursoras que posteriormente, con tratamientos térmicos especialmente diseñados para las características de estos precursores, fueron convertidas en capas absorbedoras de calidad fotovoltaica.

3.1.1. Síntesis de nanopartículas de CuInSe_2

Las nanopartículas de CISE se prepararon empleando el método de síntesis en solución asistido por microondas. Para ello se ha empleado un reactor de microondas especialmente diseñado para procesos de síntesis de nanoestructuras. Una fotografía de dicho equipo puede observarse en la figura 3.1.



Figura 3.1: Reactor de microondas Anton Paar Synthos 3000; este es un equipo usado para la síntesis química inorgánica, utilizado en la presente tesis para sintetizar nanopolvos del compuesto CuInSe_2 .

El reactor de microondas cuenta con un rotor en el que es posible montar hasta 8 vasos de reacción que se muestran en la figura 3.2. Los vasos de reacción usados fueron de teflón, cada uno con una capacidad de de 50 mL y con agitación magnética. Los vasos se montan en un contenedor de SiC (carburo de silicio) y son sellados en el rotor para ser montados posteriormente en el reactor.



Figura 3.2: Rotor usado para albergar los vasos de síntesis durante la reacción asistida por microondas para la síntesis de nanopolvos del compuesto CuInSe_2 .

Los reactivos para preparar las soluciones empleadas en la síntesis se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3.1: Relación de reactivos utilizados para la síntesis de nanopartículas de CuInSe_2 .

Cobre	Indio	Selenio
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Aldrich Co. 99.99%	InCl_3 : anhydrous Aldrich Co. 99.999%	H_2SeO_3 : Aldrich Co. 99.998%
		Se: Aldrich Co. 100 mesh. 99.999%
		SeCl_4 : Aldrich Co. 99.98%

Los primeros ensayos de síntesis se realizaron variando el precursor de Se entre H_2SeO_3 , Se elemental y SeCl_4 como se presentara en la Tabla 3.1, con el objetivo de identificar la fuente de Se más adecuada. Los precursores de cobre e indio han sido en todos los casos los presentados en la Tabla 3.1. También se realizaron estudios del impacto

de la concentración de indio en la disolución y la temperatura de síntesis del reactor en las propiedades morfológicas y composicionales de las nanopartículas. En la tabla 3.2 se presentan estas condiciones experimentales incluyendo la nomenclatura empleada para identificar cada caso particular de síntesis.

Tabla 3.2: Condiciones de síntesis para la preparación de nanopolvos del compuesto CuInSe_2 .

Composición [mM]		Temperatura [°C]	
[Cu]:[In]:[Se]	200	215	230
1:1.5:2	CiSe1	CiSe4	CiSe7
1:2:2	CiSe2	CiSe5	CiSe8
1:3:2	CiSe3	CiSe6	CiSe9

Para preparar las disoluciones se empleó el disolvente orgánico etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) de la marca *Fluka Analytical*, $\geq 99.5\%$. El etilenglicol es un solvente polar que disuelve las concentraciones requeridas de Cu e In, favorece el mecanismo de calentamiento por microondas y debido a su alto punto de ebullición ($197\text{ }^\circ\text{C}$ a presión atmosférica) es posible alcanzar las temperaturas de síntesis requeridas para el compuesto ternario CiSe. Las disoluciones se prepararon empleándose un volumen de 30 mL de etilenglicol. Primero se disolvieron las masas de $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e InCl_3 y por último el precursor de selenio, a excepción del selenio en polvo que no es soluble a temperatura ambiente en etilenglicol por lo que se pesa y se adiciona directamente en el vaso de reacción. Seguidamente se adiciona la solución con los reactivos de Cu e In o con los tres reactivos correspondientes dentro del vaso de reacción, que inmediatamente es puesto en su correspondiente contenedor de seguridad y sellado en el rotor que se monta directamente en el reactor. Un perfil de las principales condiciones de síntesis durante una reacción se presentan en la figura 3.3. Todas las reacciones realizadas en la presente tesis se implementaron a una potencia de 800 W, aunque en este reactor es posible seleccionar una potencia de síntesis de hasta 1500 W. La temperatura de síntesis se selecciona acorde con la aplicación aunque en este caso la temperatura máxima de trabajo está limitada por la temperatura máxima de operación de los vasos de teflón que es $260\text{ }^\circ\text{C}$.

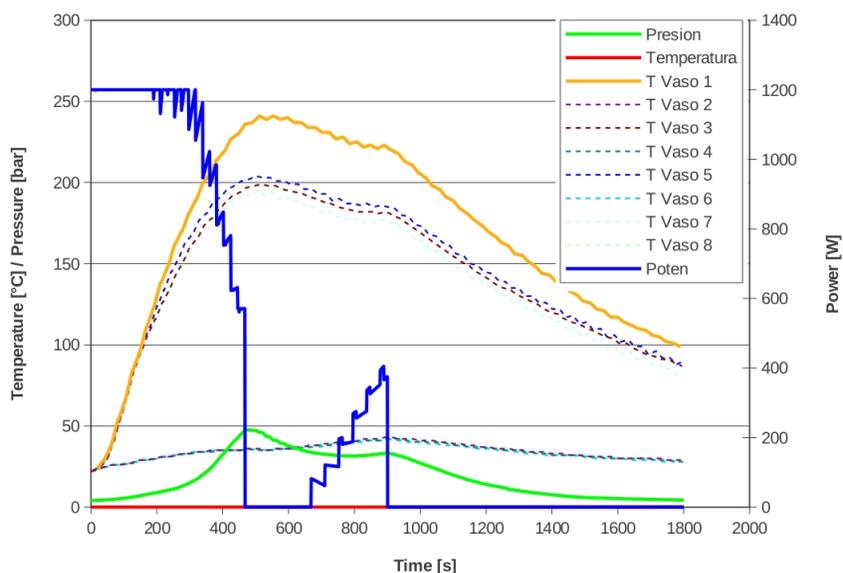


Figura 3.3: Principales parámetros y su comportamiento en el transcurso de una síntesis química asistida por microondas de nanopartículas CISe.

Después de cada reacción el sistema se deja enfriar y posteriormente se rescata el producto de la síntesis que en la mayoría de los casos es una pasta como la que se muestra en la figura 3.4(a). Luego de recuperar el material se procede con la limpieza del mismo, que consiste en dispersarlo en metanol o 2-propanol y enjuagarlo varias veces filtrándolo en un embudo tipo Büchner o centrifugando la solución varias veces para separar el producto.

Una vez lavado se procede al secado del producto el cual se realizó en una estufa a una

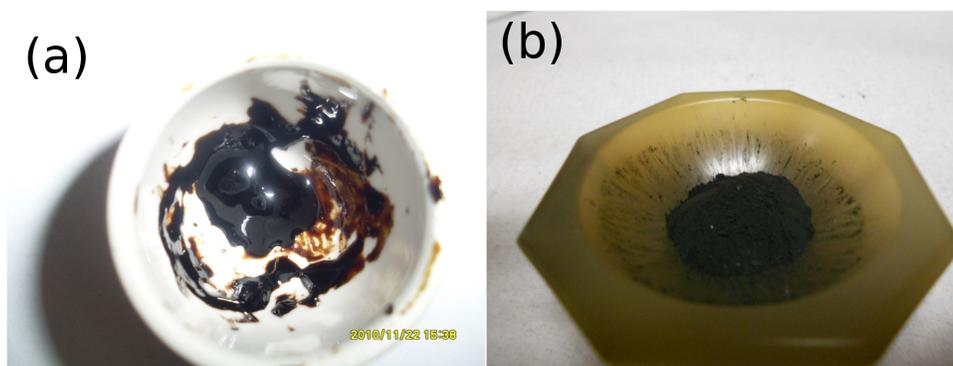


Figura 3.4: Producto obtenido de la síntesis (a) antes de un proceso de lavado y (b) nanopulvo de CISe obtenido después del lavado y secado

temperatura de 80 °C por 2 horas aproximadamente. Como resultado se obtiene un polvo el cual se puede manipular para empezar las respectivas caracterizaciones del mismo. En la figura 3.4(b) se muestra como ejemplo uno de los nanopolvos producto de la síntesis química asistida por microondas del compuesto CuInSe_2 .

3.1.2. Nanopartículas de óxidos de cobre e indio

En la actualidad existe un notable número de compañías que ofertan una gran variedad de nanopartículas inorgánicas. Las nanopartículas de óxidos metálicos son una de las familias más económicas disponibles comercialmente; esto sin duda se debe a la facilidad de síntesis de las mismas. En este trabajo de tesis se empleó una fuente de nanopartículas de óxidos metálicos de cobre e indio para la preparación de tintas y su posterior impresión en capas precursoras para la síntesis de absorbedores de calcopiritas. Las nanopartículas fueron adquiridas a la compañía *American Elements* ofertadas con una respectiva ficha de seguridad y certificación de calidad.

3.1.3. Impresión de nanopartículas

En todo proceso de impresión de nanopartículas una de las etapas clave es la preparación de las tintas con la composición y reología adecuadas para tener un depósito óptimo en cuanto a espesor y uniformidad de las capas precursoras. En este estudio en particular se usaron nanopartículas de óxidos de cobre e indio y nanopartículas del compuesto ternario CuInSe_2 . En el caso de utilizar nanopartículas de óxidos de cobre (CuO) e indio (In_2O_3) es importante fijar la relación de cada uno de los componentes, que en última instancia determinará la composición final en Cu e In de las capas absorbedoras. La relación óptima entre Cu e In en la composición de las capas precursoras de nanopartículas es igual o menor a 1.0 [63], por lo que se pesan cantidades de ambos tipos de nanopartículas equivalentes a una relación igual a ésta. Posteriormente, se mezclan las masas y se adiciona el dispersante que en este caso es 2-Mercaptoetanol, seguidamente esta mezcla se somete a un proceso de *ball-milling* en un molino planetario de bolas para homogeneizar la mezcla de nanopartículas. Una vez obtenida una mezcla homogénea de las nanopartículas se agrega el ligante, en este estudio se usó etilcelulosa con el fin de ajustar la reología adecuada de la tinta. En la figura 3.5(a) se muestra el aspecto de una de las tintas de nanopartículas preparadas en este trabajo.



Figura 3.5: (a) Tinta preparada con nanopartículas, (b) impresión de las capas y (c) muestra impresa de nanopartículas.

Una vez preparada la tinta, se procede con la impresión de las muestras. Las tintas se imprimieron sobre sustratos de vidrio/molibdeno de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$. Se empleó una impresora *Sony SI-P850*, este es un equipo automatizado para la impresión de muestras sobre sustratos rígidos y flexibles; su funcionamiento está basado en la técnica de impresión de inyección de tinta (*ink-jet*). Ésta es una metodología muy sencilla para el depósito de capas sobre sustratos en movimiento a una gran velocidad de producción. El espesor de las capas impresas se controla mediante el gap entre la rejilla y los sustratos una vez optimizada y definida la reología de las tintas. El área de impresión viene determinada por finos hilos que forman una rejilla sobre la máscara, para este trabajo se ha utilizado una rejilla para imprimir con un área activa de $2 \times 2 \text{ cm}^2$. Al adicionar la tinta al cabezal de impresión y el sustrato con su correspondiente máscara, se procede a programar el equipo para realizar una impresión con los parámetros requeridos en la aplicación. Una vez impresas se procede a secar las muestras en una estufa a baja temperatura con el fin de volatilizar algunos compuestos orgánicos (en particular el 3-Mercaptoetanol) para que la capa se adhiera y torne a un estado estable. Las capas precursoras que se usaron en este trabajo de tesis presentaron espesores de 2 a $4 \mu\text{m}$ luego de secadas.

3.1.4. Tratamientos térmicos: Quemado y Reducción

Las muestras impresas fueron usadas como capas precursoras para la formación de absorbedores de calcopiritas, por lo que antes de someterse a los correspondientes procesos de cristalización deben ser tratadas de tal manera que satisfagan los requerimientos para lograr una capa absorbidora óptima. Para satisfacer estos requerimientos es necesario realizar tratamientos térmicos característicos dependiendo del tipo de precursor empleado. En este trabajo se desarrolla una metodología para los procesos térmicos involucrados en el tratamiento de capas precursoras de nanopartículas de óxidos de cobre e indio. Se ha

comenzado en una primera instancia por estudiar algunos tratamientos térmicos con que mejor se adapten a las características de la fuente de nanopartículas usadas. En este caso nos estamos refiriendo a las capas precursoras de nanopartículas del ternario CuInSe₂. Para los tratamientos térmicos necesarios para procesar los precursores de nanopartículas se ha utilizado un horno tubular de cuarzo fabricado por HOBERSAL, este equipo se muestra en la figura 3.6.



Figura 3.6: Horno tubular, con tubo de cuarzo conectado a una línea de gases y a un sistema de vacío. Este equipo fue utilizado para todos los procesos térmicos involucrados en este trabajo de tesis.

Este horno posee un sistema de calentamiento de tres zonas pudiéndose controlar cada una independientemente, y está conectado a un ordenador donde se programan cada uno de los tres controladores. Además está diseñado para trabajar con tubos de cuarzo de 10 cm de diámetro, con sus respectivos cabezales de acero inoxidable en los extremos; uno conectado a la entrada de gases y el otro a un sistema de vacío. El sistema de vacío consta de una bomba mecánica y una bomba turbo-molecular y se opera manualmente. Para la entrada de gases cuenta con tres líneas cada una con su respectivo controlador de flujo manual; los principales gases usados son Ar/H₂ (una mezcla 95 % Ar y 5 % H₂) y Ar.

Quemado de Órganicos

Como se describe en el apartado 3.1.3 en el proceso de preparación de una tinta para la impresión de capas con nanopartículas, se usan algunos compuestos orgánicos para dispersar las nanopartículas, para aglutinarlas, para conseguir la reología adecuada de la tinta, etc. Algunos de estos compuestos no son volátiles a bajas temperaturas por lo que no es fácil eliminarlos de las capas. Se podría pensar que tener estos compuestos antes de un tratamiento térmico para la cristalización de las capas no significará un gran problema, esto si pensamos que la temperatura de selenización está por encima de los 400 °C, temperatura superior a la temperatura de evaporación de muchos aglutinantes; en particular el punto de evaporación de la etilcelulosa es de 240 °C [128]. Pero la experiencia demuestra lo contrario; siendo necesario la eliminación de estos compuestos orgánicos después de la impresión de las muestras para evitar problemas en la cristalización de las capas y posteriormente en la operación del dispositivo fotovoltaico.

En este trabajo se desarrolla una metodología para la eliminación de compuestos orgánicos presentes en las capas precursoras que se incorporan en el momento de preparación de las tintas. Se comienza por realizar un primer estudio con nanopartículas de óxidos de Cu e In como se describe a continuación:

- **Nanopartículas de óxidos de cobre e indio.** Se realizó un primer tratamiento a 600 °C en flujo de Ar/H₂ y a una presión de 2 mbar por 30 minutos. El segundo tratamiento se realizó a 450 °C en presencia de selenio con un flujo de argón a una presión de 2 mbar por 45 minutos.

El anterior estudio demostró no ser efectivo para la eliminación de los orgánicos de las capas porque conlleva a la obtención de absorbedores donde se forman compuestos derivados del carbono que afectan a la cristalización del material y por ende a la operación de los dispositivos fotovoltaicos.

De la experiencia anterior se dirigió un estudio más profundo para eliminar los compuestos orgánicos en las capas precursoras. En este estudio se concentró el esfuerzo en las capas con precursores de nanopartículas de óxidos, ya que son éstos más complejos en cuanto a tratamientos térmicos y en principio, un proceso eficiente con éste objetivo será válido para los demás precursores ya que las tintas fueron preparadas bajo los mismos estándares.

Se comenzó por encontrar una temperatura que permitiera el quemado de los orgánicos en aire, para ello se realizaron tratamientos térmicos a 300 y 400 °C durante 1, 30 y 60 minutos.

Para encontrar la temperatura y el tiempo de quemado de orgánicos en los precursores se emplearon las técnicas de caracterización de espectroscopia Raman y AES (Espectroscopia

Electrónica Auger). Con espectroscopia Raman se puede determinar rápidamente si existe algún pico asociado a compuestos de carbono y con AES se puede estudiar con un perfil de profundidad la composición para determinar la presencia de átomos de carbono.

Tratamiento de Reducción de Óxidos

En este trabajo se estudia como fuente para la obtención de capas absorbedoras el uso de precursores de nanopartículas de óxido de cobre y óxido de indio. Las capas impresas con estas nanopartículas deben de ser convertidas a aleaciones metálicas, esto significa eliminar en la medida posible los átomos de oxígeno de los compuestos CuO e In_2O_3 . Una metodología para realizar este proceso es reducir los compuestos mediante un tratamiento térmico en una atmósfera que contenga H_2 .

La metodología empleada en esta tesis para la reducción de las capas precursoras de nanopartículas de óxidos es el empleo de un tratamiento térmico en atmósfera de Ar/H_2 ; se realizaron estudios con el objetivo de encontrar procesos estándares para la preparación de estos precursores. En un primer estudio se determinaron las temperaturas óptimas de reducción de ambos compuestos en la atmósfera reductora; mediante espectroscopia Raman y difracción de rayos X se determinó la condición térmica necesaria.

Una vez encontradas estas condiciones se comenzó por realizar los primeros tratamientos de reducción a las capas impresas con nanopartículas de óxidos, la relación estequiométrica $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ que guardaban estos precursores fue de 1.0. Los parámetros bajo los cuales se hizo este primer tratamiento fueron $600\text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de Ar/H_2 a una presión de 2 mbar durante 30 min. La temperatura de este tratamiento es ligeramente superior a las temperaturas encontradas para reducir totalmente el CuO y el In_2O_3 , también es relativamente alta para volatilizar los orgánicos usados para la impresión de las capas, por lo que previamente no se realizó ningún experimento con este último objetivo.

Aunque con los anteriores precursores se logró sintetizar calcopirita, estas capas no lograron tener buena calidad para ser usadas como absorbedores en dispositivos fotovoltaicos. La experiencia con este tratamiento demostró no ser la adecuada, debido a que fundamentalmente en estas condiciones no se eliminan completamente los compuestos orgánicos lo que conlleva a la generación de derivados de carbono en las capas y por ende al deterioro de las propiedades fotovoltaicas de las celdas solares.

En vista de las anteriores observaciones, para el desarrollo de un proceso completo para la preparación de los precursores de nanopartículas de óxidos se realizaron diferentes estudios. Primero se realizó un tratamiento estándar para la eliminación de los orgánicos en las capas, como se menciona en el apartado anterior. En la figura 3.7 se ilustra el proceso de reducción, donde se presentan las diferentes temperaturas experimentadas para optimizar la reducción de las capas.

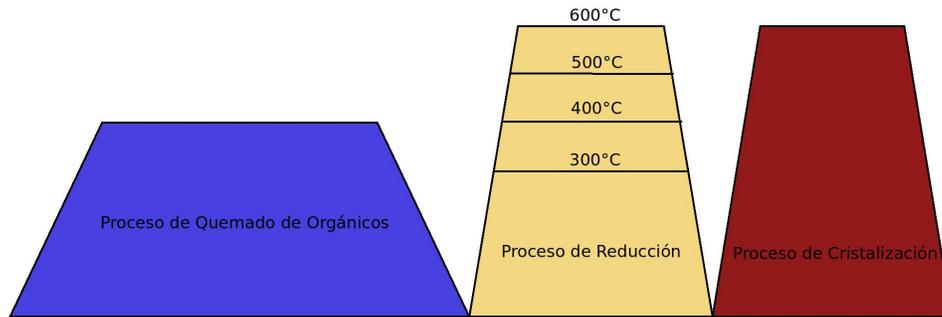


Figura 3.7: Procesos involucrados en el tratamiento de muestras para la optimización de la reducción de capas precursoras de nanopartículas de óxidos.

Realizando un estudio morfológico, para encontrar las mejores condiciones de los procesos que dieran lugar a una capa absorbidora de calcopirita, se definió un proceso estándar. Los precursores obtenidos de éste estudio se sometieron a un proceso de selenización para estudiar la cristalización de los mismos y evaluar la calidad de los absorbedores obtenidos. En la figura 3.8 se ilustra un proceso efectivo para la preparación de los precursores de nanopartículas de óxidos con el cual fue posible obtener capas absorbedoras de calcopiritas de calidad fotovoltaica.

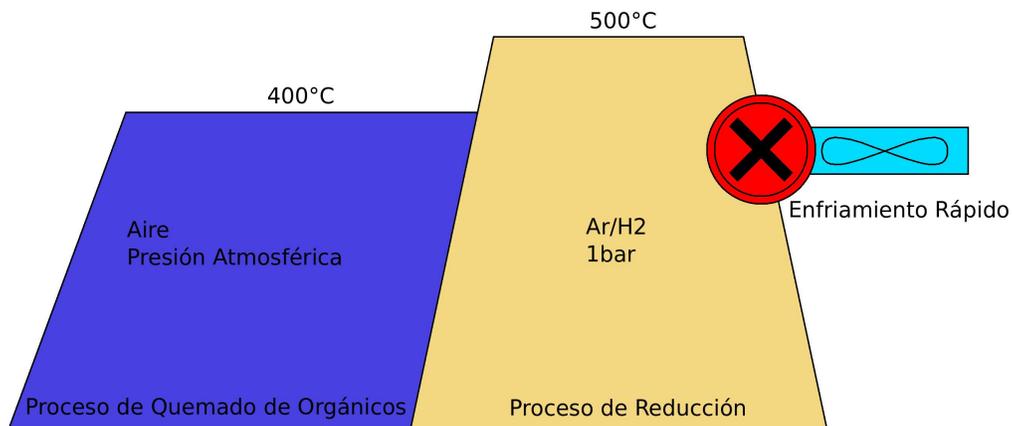


Figura 3.8: Proceso estándar para el tratamiento de las capas de nanopartículas de óxidos. El tratamiento de quemado de orgánicos y el tratamiento de reducción se encuentran encadenados.

Éste proceso estándar para la preparación de precursores se caracteriza por ser muy sensible a las condiciones experimentales; se mencionan aquí las más importantes manipulaciones que se deben de tener en cuenta. El primero está relacionado con el

proceso definido como quemado de orgánicos; éste debe de estar enlazado al proceso de reducción; lo que significa que no debe de hacerse por separado del proceso de reducción. Se observó que a las capas que no se les realizaban los dos procesos continuos dejaban de tener una estabilidad mecánica, por lo que perdían su adherencia con el sustrato. El segundo está relacionado con el enfriamiento que se realiza a las capas cuando termina el proceso de reducción. Al finalizar éste proceso el horno se empieza enfriar naturalmente. Una manera de acelerar este proceso es abriendo la coraza del equipo y se observó que un factor importante en la calidad de cristalización del absorbedor resultante es la temperatura a la cual se empieza a acelerar este proceso de enfriamiento de las capas precursoras, mediante la apertura abrupta del horno.

3.1.5. Incorporación de Sodio en los Precursores

Una manera de mejorar la calidad fotovoltaica de los absorbedores de calcopirita es mediante la incorporación de sodio en los precursores de nanopartículas. En este trabajo de tesis se estudia un método para la incorporación de sodio mediante la inmersión de las capas precursoras en soluciones acuosas con sales de sodio. Para encontrar el precursor sódico adecuado en este proceso se realizó un estudio con diferentes fuentes de iones de sodio; en la siguiente tabla se muestran las condiciones experimentales de dicho estudio.

Tabla 3.3: Condiciones experimentales para diferentes precursores de sodio.

Precursor	Concentración Molar(M)	Temperatura de la solución [°C]	Tiempo de inmersión [min]
NaF	1-10	Ambiente-50	10
NaCl	1-10	Ambiente-50	10-10-60
Na ₂ S	1-10	Ambiente-50	10
NaCOH ₄	1-10	Ambiente-50	10

Este tratamiento consiste en disolver los reactivos de sodio en H₂O desionizada tipo II; posteriormente la muestra se sumerge en la solución con agitación y se comienza a contabilizar el tiempo del tratamiento. En la figura 3.9 se muestra este proceso. Una vez finalizado la inmersión en la solución sódica, la muestra es secada con nitrógeno y se procede a realizar el tratamiento posterior lo más pronto posible; esto para que la muestra no esté expuesta a las condiciones atmosféricas mucho tiempo con lo que podría verse alterada.

3.2. SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE CALCOPIRITAS BASADAS EN IMPRESIÓN DE NANOPART

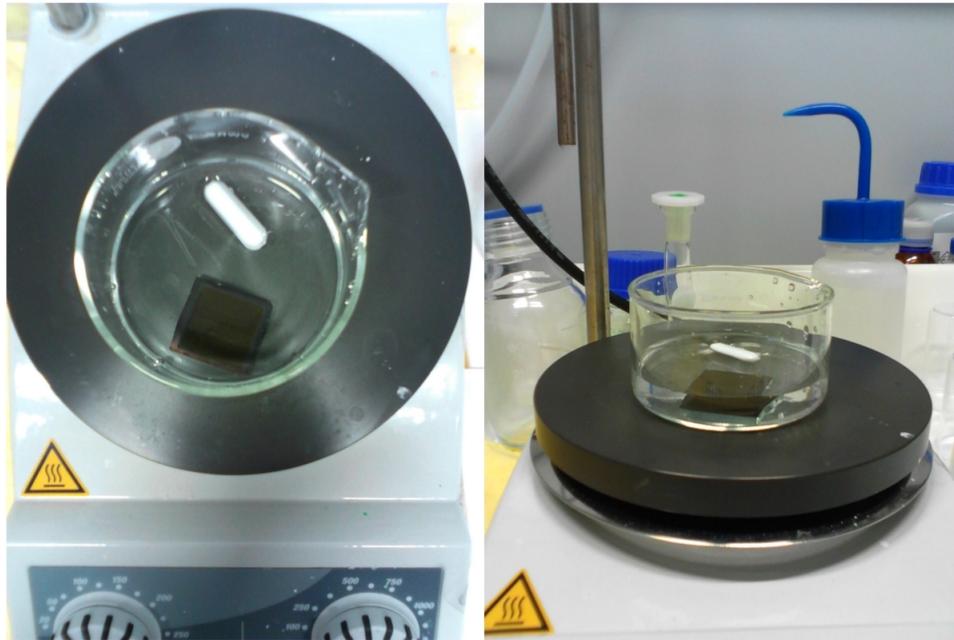


Figura 3.9: Experimento de incorporación de sodio en las capas precursoras.

Para evaluar la calidad cristalina se desarrolló un estudio morfológico y composicional de las capas. Además, se elaboraron dispositivos fotovoltaicos con estos absorbedores con el fin de evaluar la influencia de este procedimiento en las características optoelectrónicas de las mismas.

3.2. SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE CALCOPIRITAS BASADAS EN IMPRESIÓN DE NANOPARTÍCULAS

Para la síntesis de absorbedores de calcopiritas empleándose precursores impresos de nanopartículas, se requiere de un proceso térmico que convierta el precursor nanoestructurado en una capa policristalina que cumpla las condiciones requeridas para ser incorporadas en un dispositivo.

El procedimiento térmico con el que se debe lograr este objetivo al igual que el de preparación de los precursores es muy sensible a las condiciones experimentales por lo que encontrar un procedimiento estándar para lograr la síntesis de capas absorbedoras de calcopirita con calidad fotovoltaica no es una tarea fácil. En este apartado se discutirá acerca de las condiciones experimentales y la metodología usada para la selenización de las capas precursoras de nanopartículas.

3.2.1. Tratamiento de selenización

La cristalización de capas precursoras de nanopartículas en calcopiritas implica la síntesis en atmósferas precursoras de calcógenos mediante un tratamiento térmico. Para realizar este procedimiento se empleó el horno tubular que se muestra en la figura 3.6. Las condiciones experimentales a controlar en éste proceso son: la temperatura, la rampa de calentamiento, la masa de selenio, la presión total, el tipo de atmósfera, el tiempo y el lugar donde se lleva a cabo la reacción. Todos los procesos de selenización que se desarrollaron en el presente estudio se realizaron en cajas semi-cerradas de grafito en donde se alberga la muestra y la masa correspondiente de selenio. En la figura 3.10 se muestra una fotografía de estas piezas.

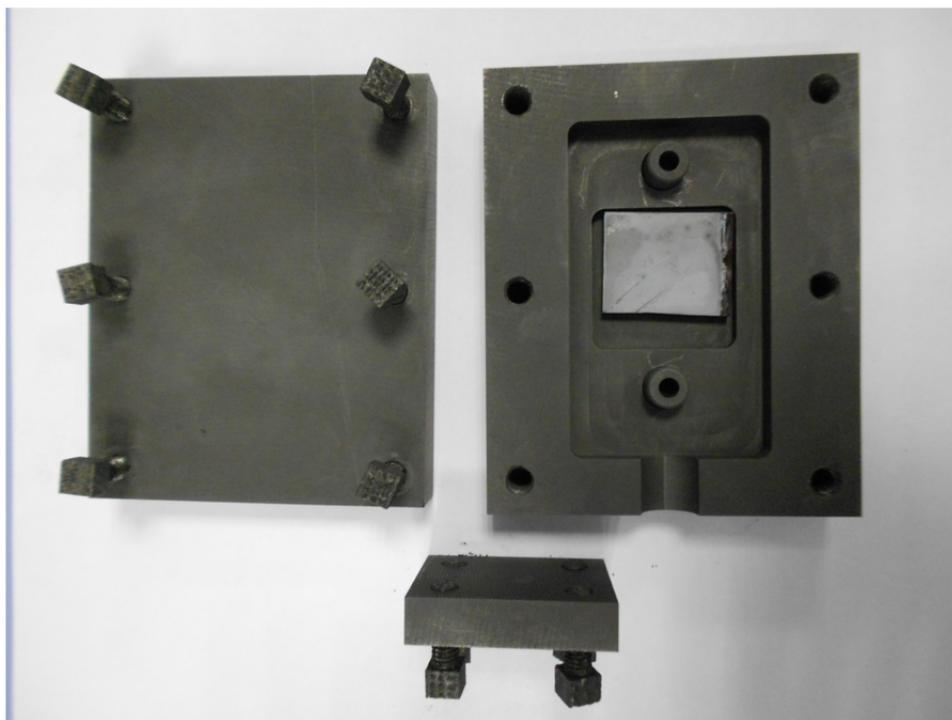


Figura 3.10: Caja de grafito utilizada para procesos de sulfurización/selenización.

La caja de grafito consta de tres piezas; inferior, superior y lateral. Éstas se unen y se aseguran con tornillos del mismo material. En la pieza inferior se encuentran los lugares donde se alberga la muestra y la masa de selenio. Cuando el precursor de nanopartículas

se encuentra listo, éste es puesto en su respectivo lugar que se encuentra en el centro de la caja. La masa de selenio es pesada equitativamente en dos crisoles de grafito que se albergan a ambos lados de la muestra. Las proporciones usadas en este estudio variaron desde 10 mg hasta 100 mg; seguidamente se procede a sellar la caja.

Una vez preparada la caja de grafito se lleva al tubo de cuarzo del horno y ésta es desplazada hasta el centro. El tubo del horno es sellado con sus respectivos cabezales. Seguidamente se evacua el aire mediante el sistema de vacío; y se procede con el protocolo de limpieza respectivo que en este caso consiste de dos enjuagues con argón y bombeos con la bomba turbo molecular.

Con el objetivo de optimizar un procedimiento estándar para la cristalización de los precursores de nanopartículas se realizaron dos tipos de estudios; el primero a baja presión (2 mbar) y el segundo a alta presión (1 bar). En el primero la temperatura de estudio fue de 450 °C a una rampa de calentamiento de 20 °C/min. En el segundo estudio se realizaron tratamientos a diferentes temperaturas; 600, 570, 550 y 525 °C. Para la temperatura que se considera óptima en el proceso a alta presión, se realizó un estudio con la rampa de calentamiento para valores de 20, 50 y 100 °C/min. La duración de los tratamiento fue de 45 minutos en la mayoría de los procesos.

A las capas absorbedoras de calcopirita se les realizó estudios morfológicos con microscopia electrónica FESEM, estructural con RAMAN y XRD, composicional con EDX, XRF y ICP-OES. Además, se realizaron dispositivos fotovoltaicos con la mayoría de estos absorbedores para validar las propiedades fotovoltaicas y evaluar las características optoelectrónicas de las mismas.

3.3. CARACTERIZACIÓN DEL ABSORBEDOR

3.3.1. Fluorescencia de Rayos-X (XRF)

El fundamento de la Fluorescencia de rayos-X se basa en la existencia de un sistema atómico con distintos niveles de energía y las posibles transiciones electrónicas entre ellos. La base de la técnica analítica de la fluorescencia de rayos-X por dispersión en longitud de onda (ED-XRFA) es la medida de la energía de la radiación emitida en éstas transiciones energéticas y se conoce como fluorescencia de rayos-X.

El fenómeno de fluorescencia de rayos-X se puede describir en dos etapas:

- **Excitación.**

Si se considera un sistema en un estado fundamental, es decir de menor energía, al aplicarse una energía de una magnitud suficiente, ésta puede ser absorbida por el sistema, pasando éste a un estado de mayor energía o estado excitado debido a la salida de electrones del átomo.

A la excitación producida por los rayos X que proviene del tubo de rayos-X, se le llama radiación primaria o fotones de rayos-X primarios.

- **Emisión.**

Los estados excitados son inestables, y el átomo tiende a volver a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones desde los niveles más externos hacia los niveles más internos, para ocupar los huecos producidos. Este proceso produce desprendimiento de energía en forma de radiación de rayos-X secundaria llamada fluorescencia de rayos-X

Este fenómeno tiene una gran variedad de aplicaciones en la industria electrónica, de semiconductores y películas delgadas de materiales metálicos. Entre éstas se encuentra la determinación de la composición de los materiales y la determinación del espesor de películas delgadas. En la investigación de materiales y dispositivos fotovoltaicos a nivel industrial y de laboratorio esta técnica no destructiva es muy útil, ya que la composición y el espesor de las capas son el principal factor influyente en la eficiencia final de los dispositivos.

Para determinar la relación en composición elemental y el espesor de las capas usadas en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos en este trabajo se uso un equipo de fluorescencia *Fisherscope x-ray XVD* de alto rendimiento con un sistema de medición programable en los ejes X/Y y Z para mediciones automatizadas de las capas.

3.3.2. Difracción de rayos-X (XRD)

Es una técnica primaria de caracterización usada principalmente para determinar la estructura de los materiales cristalinos, esto debido a que cada sólido cristalino tiene un único patrón de difracción de rayos-X, que es usado como una huella dactilar en el reconocimiento de fases cristalinas en materiales policristalinos. Esta técnica de caracterización no destructiva está fundamentada físicamente en la dispersión elástica de los rayos-X por los átomos. Cuando los átomos tienen un arreglo definido, como es el caso de un material cristalino; las ondas regulares resultantes se cancelan unas a las otras, sumándose únicamente en direcciones específicas determinadas por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{Sen}(\theta) \quad (3.1)$$

donde d es la distancia interplanar en el arreglo cristalino, θ es el ángulo de dispersión, n es un número entero y λ es la longitud de onda de la radiación incidente.

La medición consiste en hacer incidir sobre una muestra policristalina rayos-X de una longitud de onda fija (por ejemplo Cu-K α) y registrar la intensidad de la radiación

reflejada usando un goniómetro. Esta información se analiza en función del ángulo de reflexión y sirve para calcular el espaciamiento inter-atómico. La intensidad es mediada para discriminar distintos valores de espaciamiento inter-atómico y los resultados son comparados con los patrones registrados en una base de datos para identificar las posibles coincidencias. Para identificar posibles fases cristalinas se han llevado a cabo medidas de difracción de rayos X (XRD) en un difractor *Philips X pert*, utilizando la radiación $\text{Cu-K}\alpha$, que han permitido determinar la orientación cristalográfica preferencial.

3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (FESEM) y Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Cuando un haz de electrones incide sobre un material pueden ocurrir varios procesos. Entre los procesos más importantes se encuentran; la emisión de electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones absorbidos, rayos-X característicos, electrones Auger, electrones transmitidos y difractados.

Todas estas señales que nos envía el sólido pueden ser detectadas y amplificadas por medio de dispositivos adecuados a cada caso; la importancia del asunto, es que cada uno de los fenómenos provee de distinta información acerca del material estudiado. El microscopio electrónico de barrido (SEM) emplea la información enviada por los electrones secundarios y retrodispersados de una muestra sólida para construir una imagen.

Los electrones retrodispersados son aquellos que se desvían del haz hacia atrás debido a la dispersión elástica causada por la interacción con los átomos de la red; por lo tanto, su energía es muy próxima a la del haz incidente. Estos eventos se llevan a cabo muy cerca de la superficie de incidencia, por lo que el número de electrones dispersados a un ángulo dependerá de la posición del área donde incide el haz (ángulo de incidencia). Si barremos distintas zonas de la muestra tendremos variaciones en la intensidad de electrones retrodispersados a un ángulo (ángulo de observación), y el resultado será una fotografía de la topografía superficial de la muestra. Además, la intensidad del haz retrodispersado está determinada principalmente por la probabilidad de que un electrón sea absorbido; entonces podemos esperar que la intensidad del haz retrodispersado aumente cuando se incrementa el número atómico de los elementos que forman el sólido. Esto nos permite detectar zonas de diferente composición en el material. La orientación cristalina influye también en la probabilidad de retrodispersión de un electrón a través de la variación de la sección transversal efectiva que este ve en el sólido; por lo tanto es de esperarse que podamos ver los granos.

Los electrones secundarios son originados en el sólido y emitidos como el resultado de excitación atómica por el haz primario y se caracterizan por tener un espectro de energías comparativamente bajo (<50 eV) en relación al haz inicial. No todos los electrones

secundarios son emitidos por el sólido, sino que existen también electrones de baja energía originados por colisiones inelásticas, aunque no existe manera de distinguir uno de los otros, por lo que todos los electrones de baja energía son clasificados como electrones secundarios. La emisión de electrones secundarios depende tanto de la densidad como de la topografía del sólido (y un poco de la cristalografía), por lo que podemos formar con ellos imágenes parecidas a las de electrones retrodispersados.

Los nuevos microscopios SEM trabajan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (*Field Emission Gun, FEG*) que proporcionan haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial, minimizar cargas sobre el espécimen a observar, causando además menos daños en muestras sensibles. Para el estudio morfológico de los precursores, de los absorbedores y de los dispositivos fotovoltaicos se empleó un equipo FESEM de la marca *ZEISS*; este equipo contiene un detector con el que es posible estudiar la topografía y su composición simultáneamente (*EsB-technology*) y es posible obtener imágenes de alta resolución trabajando a bajo vacío y muy bajos kV sin necesidad de metalizar las muestras, lo que permite visualizar incluso a escala nanométrica.

La formación de una imagen por microscopia electrónica de transmisión está basada en el fenómeno de los electrones transmitidos y difractados que son los electrones del haz inicial que logran atravesar la muestra estudiada y llevan información de la estructura interna de la misma. La intensidad del haz transmitido aumenta cuando se incrementa la energía del haz incidente y disminuye cuando aumenta el grosor de la muestra observada. Finalmente, se usó microscopia electrónica de transmisión para la caracterización morfológica de la síntesis de nanopartículas de CISE sintetizadas en este trabajo de tesis. Para esto se empleó un equipo de la marca *Philips CM30*.

3.3.4. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX)

Cuando incide un haz de electrones (haz de electrones proveniente del microscopio electrónico) sobre una muestra es de esperarse que se emitan rayos X característicos debido a las transiciones de los electrones excitados por el haz primario, por lo que si utilizamos algún espectrómetro apropiado, y un detector tipo *Geiger* o un fotomultiplicador, podremos construir un perfil de intensidades y conocer tanto los elementos que componen la muestra, así como su concentración; es decir podremos efectuar un análisis químico. A esta técnica de caracterización química de materiales se le conoce como EDX. La sensibilidad de ésta técnica es pobre, generalmente del 1% (m/m) por lo que es solamente útil para identificar y clasificar diferentes tipos de morfologías presentes en una muestra de manera micrométrica. En este estudio en particular esta técnica nos permite

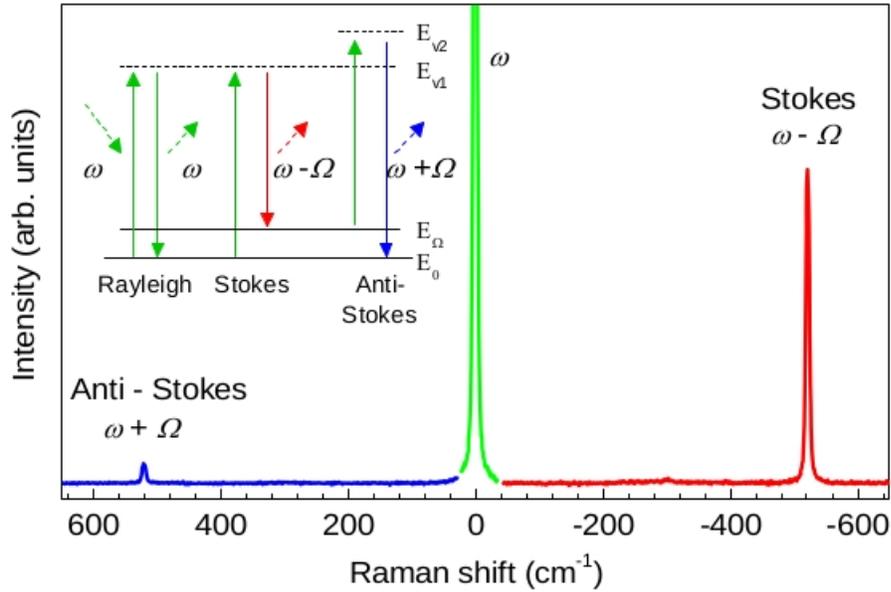
clasificar y detectar la presencia de aglomerados en los precursores y de clasificar las distintas formaciones cristalinas en las capas absorbedoras y en los dispositivos vistos en sección transversal. Para esto se empleó un detector de EDX acoplado al microscopio FESEM; en este análisis se empleó un voltaje de aceleración de 20 KV con el cual es posible detectar los principales elementos de los cuales se cree que compongan la muestras (Cu, In y Se).

También se emplearon los rayos X emitidos en el estudio de microscopia electrónica de transmisión TEM para realizar un estudio composicional en las morfologías resultantes de diferentes procesos de síntesis de nanopartículas de CISE. Se empleó un detector de EDX acoplado al microscopio TEM mencionado en el aparte anterior, con el cual fue posible realizar un mapeo composicional de los nanopolvos.

3.3.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica analítica óptica no destructiva basada en la interacción inelástica de los fotones con la materia [129]. La interacción de un fotón con la materia da lugar a la formación de fonones, modos Stokes, la destrucción de fonones, modos Anti-Estokes o a la remisión de fotón con la misma energía. Debido a que a temperatura ambiente la densidad de estados mayoritarios está poblando el nivel de mínima excitación, la formación de fonones es más probable que la destrucción de éstos. Por este motivo, los modos Stokes son de mayor intensidad que los modos Anti-Stokes. En la figura 3.11 se muestra de forma ilustrativa los modos Stokes y Anti-Stokes del silicio [126].

La diferente relación de intensidades de las diversas bandas Stokes presentes en un espectro Raman así como su posición están determinadas por la estructura cristalina y la composición química del material, dando un patrón único para cada fase. Este hecho otorga a la espectroscopía Raman un gran poder resolutivo a la hora de diferenciar estructuras y compuestos que por otras técnicas no pueden ser diferenciadas debido a su similitud de composición y/o de estructura cristalina. Incluso en los sistemas con presencia de múltiples fases simultáneamente, la espectroscopía Raman permite la identificación de éstas a partir de la superposición de los diferentes espectros Raman, debido a la no interacción de los fotones dispersados generados por cada fase. Por otra parte, la presencia de defectos cristalográficos, impurezas, variaciones de la composición, estrés o cualquier otra alteración de la estructura cristalina, modifica el patrón original, permitiendo caracterizar y en algunos casos, previa calibración, cuantificar estas variaciones.



[126]

Figura 3.11: Espectro Raman Stokes y anti-Stokes del silicio con una excitación correspondiente a 514 nm. (Inset) esquema ilustrativo de la interacción de materia fonón, donde ω corresponde a la energía del fonón, E_0 al nivel energético fundamental, E_Ω al estado excitado del fonón Ω y los niveles E_v a los niveles virtuales.

En los materiales con estructura calcopirita la simetría de la estructura cristalina presenta 21 modos ópticos que están distribuidos de acuerdo con su simetría según la siguiente expresión:

$$\Gamma_{opt} = A1 \oplus 2A2 \oplus 3B1 \oplus 3B2 \oplus 6E \quad (3.2)$$

Todos estos modos a excepción de los de simetría A2 son activos por espectroscopía Raman. Sin embargo, debido a la interacción fotón-fonón de estos materiales, junto a la superposición de muchas de las bandas asociadas a los diferentes modos, es difícil su identificación completa mediante la caracterización a temperatura ambiente. Afortunadamente, el modo asociado a la simetría A1 da lugar a una banda en el espectro Raman intensa y característica que permite obtener información útil sobre las propiedades del material. En la figura 3.12 se muestran los espectros Raman de cuatro materiales con estructura calcopirita, de especial interés en la tecnología de materiales fotovoltaicos: CuInS_2 , CuInSe_2 , CuGaS_2 , y CuGaSe_2 . En todos los casos, los espectros se caracterizan por un pico dominante con simetría A1, acompañado de picos de intensidad menor, correspondiente a la diferente superposición de modos con simetría E y B.

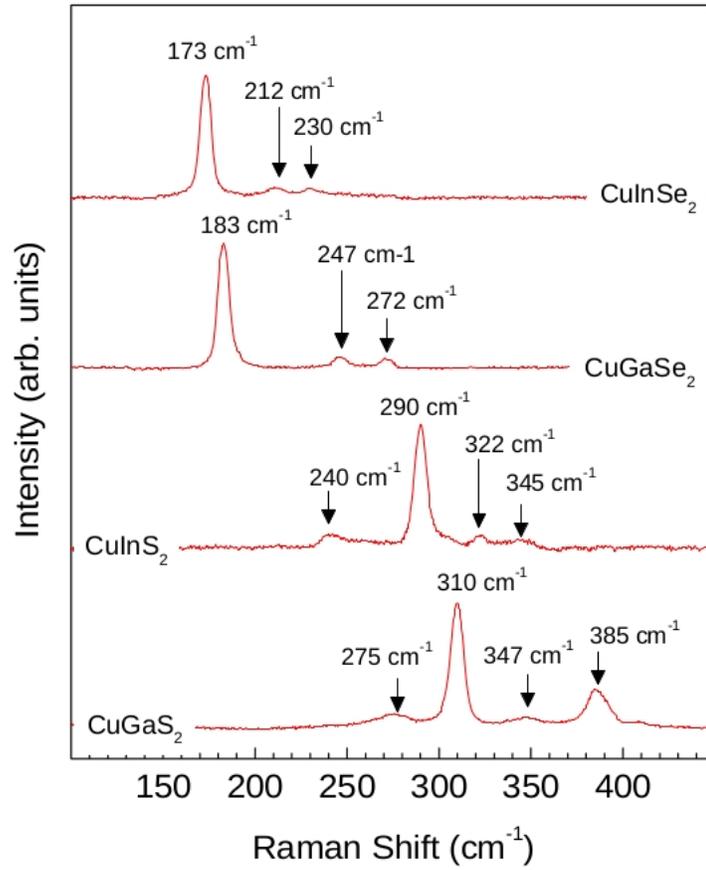


Figura 3.12: Espectros Raman de CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , CuGaS_2 .

Tabla 3.4: Asignación de los números de onda de los picos presentes en los espectros y la simetría del modo asociado a diferentes calcopiritas.

Modo	CuInSe_2 [cm^{-1}]	CuGaSe_2 [cm^{-1}]	CuInS_2 [cm^{-1}]	CuGaS_2 [cm^{-1}]
$B_2^2(\text{TO})/3E^2(\text{TO})$			242	
$E^3(\text{LO})/B_2^2(\text{LO})$			259	275
A_1	173	183	290	310
$E^1(\text{TO})/B_2^1(\text{TO})$	212	247	322	247
$E^1(\text{LO})/B_2^1(\text{LO})$	230	272	342	385

3.3.6. Espectroscopía de Electrones Auger (AES)

AES (Auger Electron Spectroscopy) es una técnica de análisis de superficies que permite obtener información cuantitativa de algunas propiedades químicas, físicas y electrónicas de las primeras capas atómicas de materiales sólidos (5-50 Å). Aunque en esta técnica lo que se mide es la energía de los electrones obtenidos de las muestras, la fenomenología que los produce y su efecto está relacionado con la manera en cómo se induce la producción; a saber, se utiliza una fuente de electrones de 1-10 kV.

Esta técnica de análisis de materiales es usada para identificar fases presentes en la superficie y en el interior de una muestra, para determinar las concentraciones atómicas relativas o los compuestos de dichas fases y medir la variación de la composición química en función de la posición, paralela o perpendicular a la superficie. Además, permite diferenciar distintos estados de oxidación y/o situaciones del entorno (coordinación) de los átomos. La técnica de espectroscopia de electrones Auger, se produce a partir de bombardear la muestra con electrones de 1 a 10 kV. A diferencia del efecto fotoelectrónico interno, como en PIXE, se miden los electrones que son emitidos en la relajación del átomo, pues tienen una energía característica definida. Esta técnica de espectroscopia de electrones opera en una cámara de ultra alto vacío (UHV, *Ultra high Vacuum*) superior a 10^{-9} mbar, debido principalmente a que eso evita que la superficie tenga contaminación y que una vez removidas por erosión iónica, las capas de material, no reaccionen con átomos o moléculas extrañas. La erosión iónica se realiza con un cañón de He, Ar o Kr ionizados, con energía de unos cuantos eV a 5 kV lo que permite hacer perfiles de concentración elemental en función de la profundidad con esta técnica.

La técnica AES se empleó para realizar estudios de composición en la detección de carbono en las capas precursoras de nanopartículas, realizando en este modo perfiles de concentración elemental en función de la profundidad y con esto encontrar las condiciones adecuadas de quemado de orgánicos que se deben de realizar a las diferentes capas precursoras.

3.3.7. Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES)

Se utiliza un equipo Perkin Elmer Optima 3200RL, que consta de dos partes, el atomizador de la muestra y detector óptico. Para el análisis de la muestra el primer requerimiento es que la misma esté en solución acuosa, por lo que debido a que las muestras en este estudio son películas delgadas del absorbedor sobre sustratos de vidrio/Molibdeno y se requiere un primer paso de disolución de las mismas. Debido a que el CuInSe_2 es un material insoluble en prácticamente cualquier medio, es necesario un proceso de digestión para poder llevar la muestra a solución. Este se lleva a cabo

mediante el tratamiento de la muestra en agua regia y una vez digerida la muestra, se forman nitrato y óxido de los elementos presentes en la muestra, que al disolverse en agua con ayuda de los iones cloruro presentes, debido al uso de ácido clorhídrico (*HCl*) para preparar el agua regia, se consigue disolver el digesto en agua. Para hacer este análisis se utiliza un área fija de la capa absorbente de CuInSe_2 y con el espesor aproximado de ésta se calcula el volumen y con este valor es posible determinar las masas que idealmente corresponderían a cada elemento. Estos datos son importantes porque para cada cantidad aproximada de un elemento, el equipo debe contar con una calibración respectiva.

La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud de onda. A continuación un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra.

El equipo utilizado solo es capaz de analizar iones positivos, por lo que elementos como el C, N, O y los halógenos no pueden ser cuantificados. La sensibilidad del equipo para la mayoría de los elementos que se pueden cuantificar es del orden de las partes por billón (ppb). Con esta técnica es posible determinar las relaciones elementales $[\text{Cu}]/[\text{In}]$, $\text{Mo}/(\text{In}+\text{Cu})$ y $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{In})$ y tener una idea de la estequiometría del material, además de analizar la presencia de la capa de MoSe_2 que se forma durante la cristalización de las capas.

3.4. PREPARACIÓN DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

3.4.1. Contacto Inferior de Molibdeno

Se usaron sustratos de molibdeno depositados sobre vidrio sódico-cálcico para imprimir las capas precursoras de nanopartículas. Esta capa de molibdeno tiene la función de ser el contacto trasero en los dispositivos fotovoltaicos estudiados en este trabajo. Para el depósito de este contacto se empleó el equipo de sputtering D.C que se ilustra en la figura 3.13; diseñado y fabricado por *ALLIANCE CONCEPT* modelo AC450 especialmente para el depósito de capas metálicas. Este equipo de sputtering se encuentra en el Laboratorio de Materiales y Sistemas para la Energía Solar del Instituto de Investigación

en Energía de Cataluña, en donde se realizó gran parte del trabajo de esta tesis.



Figura 3.13: Equipo de sputtering para el depósito de capas de molibdeno.

Éste consta de una cámara de carga y una de depósito; el sustrato es cargado en un porta-muestras con un área activa de $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Se usó un blanco metálico de molibdeno para la pulverización catódica de una pureza de 99.99 %. Este equipo además cuenta con un sistema RF que se emplea para la limpieza de sustratos por medio de erosión por un plasma de Ar-H_2 .

Se optimizaron sustratos de molibdeno que cumplieran con las características morfológicas y eléctricas adecuadas. Para ello se realizó caracterizaciones tales como; microscopia electrónica FESEM para estudiar la morfología, XRF para determinar el espesor de las capas y para medir la resistividad de hoja se usó un equipo de cuatro puntas.

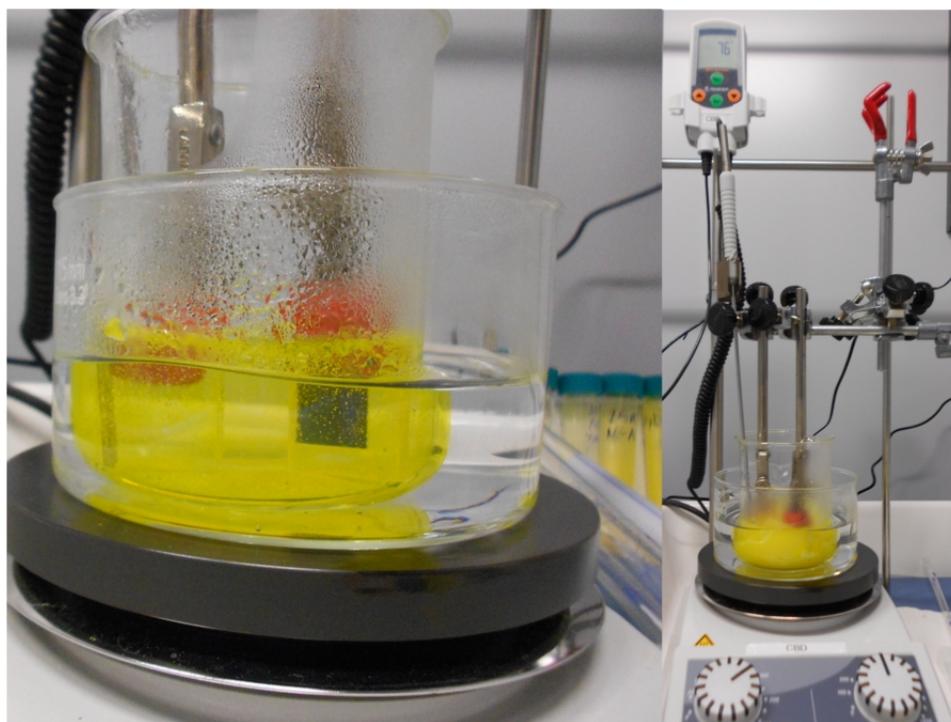
3.4.2. Depósito de CdS por baño químico

Una vez obtenida una capa absorbadora de calcopirita con la cual se desea fabricar un dispositivo fotovoltaico se debe de preparar adecuadamente para esta aplicación. Lo primero antes de depositar una capa *buffer* sobre ella es eliminar la presencia de fases indeseadas mediante un ataque químico. Todas las capas usadas para la fabricación de celdas solares en este trabajo de tesis se les realizó un *Etching* con KCN (cianuro de potasio) a una concentración de 2 % para eliminar la presencia de posibles fases secundarias de cobre formadas en el proceso de selenización. Este procedimiento se realizó previamente al depósito de la capa de CdS.

Tabla 3.5: Reactivos usados en la preparación del baño químico para el depósito de la capa buffer de CdS.

Nombre Químico	Formula	Marca	Pureza
Cloruro de cadmio	CdCl_2	Alfa Aesar	99.999 %
Tiourea	H_2NCSNH_2	Alfa Aesar	99.99 %
N-Acetil-2-tiourea	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{OS}$	Alfa Aesar	99 + %
N-Metil-2-Tiourea	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$	Alfa Aesar	98 + %
Cloruro de Amonio	NH_4Cl	Aldrich	99.998 %
Hidróxido de amonio	NH_4OH	Alfa Aesar	50 % v/v aq. soln.

El montaje para el depósito de capas de sulfuro de cadmio por baño químico (CBD) se presenta en la figura 3.14. Se prepararon disoluciones independientemente con cada uno de los reactivos mostrados en la tabla anterior; todas las disoluciones se prepararon con H_2O Mili-Q tipo 1. Para el CdCl_2 se usó una concentración de 0.12 mol/L, para el precursor de sulfuro se utilizaron tres diferentes reactivos (tiourea, N-acetil-2-tiourea y N-metil-2-tiourea) cada uno con una concentración de 0.30 mol/L. Los baños de NH_4Cl y NH_3 se prepararon a 0.19 mol/L y 1.6 mol/L respectivamente.

**Figura 3.14:** Deposito de la capa buffer de CdS por baño químico.

Para el montaje del sistema de depósito de baño químico se emplea una parrilla calefactora con un control digital de calentamiento. Sobre ésta se monta un baño María para conferir temperatura uniforme al vaso de reacción. Sobre el vaso de reacción se pone el termopar que controla la temperatura en la reacción y se añaden con un orden dado las disoluciones preparadas individualmente para formar la mezcla de reacción. Las muestras sobre las cuales se quiere depositar la capa *buffer* de CdS se sujetan con pinzas de manera vertical. Para optimizar la capa *buffer* de CdS en este trabajo de tesis, se emplearon absorbedores (Mo/CIGS) sobre substratos flexibles de acero inoxidable. Estas capas se adquirieron comercialmente y contaban con una eficiencia certificada de 11 %. La reacción se inicia cuando la mezcla ha alcanzado una temperatura de 75 °C. Los tiempos de depósito estudiados fueron de 5, 7.5, 10, 15 y 20 minutos. Cuando se ha cumplido el tiempo de depósito se inhibe la reacción retirando las muestras, posteriormente se enjuagan con abundante agua Mili-Q y se limpia la superficie para eliminar los aglomerados.

3.4.3. Contacto superior de i-ZnO/ZnO:Al ó i-ZnO/ITO por Sputtering

Para continuar con el ensamble de la celda solar se prosigue con el depósito del contacto eléctrico superior transparente. Se usó el sistema de depósito por sputtering que se muestra en la figura 3.15, fabricado por *ALLIANCE CONCEPT* de la serie CT100. Éste se emplea para el depósito de capas de óxidos conductores y aislantes transparentes (TCO's), en particular óxido de zinc intrínseco (i-ZnO), óxido de zinc impurificado con aluminio (AZO) y óxido de estaño impurificado con indio (ITO). Este equipo de *sputtering* se encuentra en el Laboratorio de Materiales y Sistemas para la Energía Solar del Instituto de Investigación en Energía de Cataluña, en donde se realizó gran parte del trabajo de esta tesis.



Figura 3.15: Sistema de sputtering para el depósito de óxidos conductores transparentes $i\text{-ZnO/ZnO:Al}$ o $i\text{-ZnO/ITO}$.

La metodología para el depósito del TCO comienza por cargar las muestras en la cámara de carga que se aprecia en el centro de la figura 3.15. Las muestras están soportadas

en un porta-substratos, con un área activa de depósito de $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Se empieza por hacer vacío a la cámara de carga, cuando se alcanza el nivel deseado el porta muestras es transferido a la cámara de depósito del lado izquierdo para depositar la primera capa de i-ZnO de 50 nm de espesor. Esta capa entre otros tiene el objetivo de aislar los huecos en donde no se depositó uniformemente la capa *buffer* de CdS y por donde puede llegar a cortocircuitarse el dispositivo, además sirve de barrera de difusión para que el aluminio de la capa de AZO no difunda hacia el absorbedor. Para el depósito de i-ZnO se emplea un blanco de ZnO 99.99 % de pureza, en donde las condiciones de depósito son las siguientes: 2×10^{-3} mbar de presión total, 100 W, temperatura ambiente, 19 sscm de Ar y 1 sscm de O₂, 7.5 minutos de depósito para obtener en estas condiciones 50 nm de espesor.

Una vez terminado el proceso de depósito de la capa de i-ZnO, las muestras son transferidas a la cámara de depósito del lado derecho, para preparar la siguiente capa de AZO o ITO. Para esto esta cámara cuenta con los dos blancos correspondientes. Las condiciones de la pulverización catódica para las capas de ITO y AZO son las siguientes: 8×10^{-4} mbar de presión total, 120 W, 120 °C para el AZO y 200 °C para el ITO, 20 sscm de Ar, 60 minutos de depósito para obtener en estas condiciones 450 nm de espesor de AZO, y 45 minutos de depósito para obtener 250 nm de espesor de ITO.

3.5. CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES

3.5.1. Característica Voltaje-Corriente en Iluminación y Oscuridad

La caracterización fundamental de un dispositivo fotovoltaico es la medida de las curvas características corriente-voltaje. Para obtener los datos que describen fundamentalmente a la celda solar, se realiza la medida tanto en condiciones de iluminación como en oscuridad. Para esto se usó un simulador solar *ABET TECHNOLOGIES* de la serie *Sun 3000*, en la figura 3.16 se muestra una imagen de este equipo. Este equipo para la caracterización de celdas solares se encuentra en el Laboratorio de Materiales y Sistemas para la Energía Solar del Instituto de Investigación en Energía de Cataluña, en donde se realizó gran parte del trabajo de esta tesis.

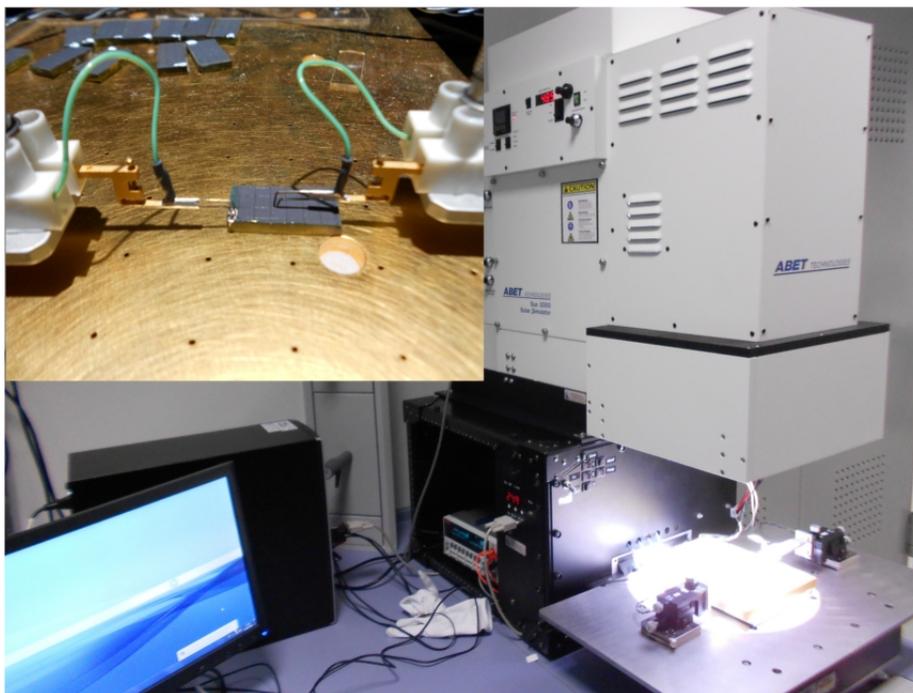


Figura 3.16: Simulador solar ABET TECHNOLOGIES de la serie Sun 3000, para la caracterización de celdas solares.

Este equipo está conectado a un software de adquisición de datos, mediante el cual se programa la forma de realizar la medida. Después de la medición se obtiene la curva característica $I-V$ en iluminación y evaluando automáticamente los parámetros más importantes del dispositivo medido, tales como; Densidad de Corriente en Corto Circuito (J_{sc}), Voltaje de circuito abierto (V_{oc}), Factor de llenado (FF), Eficiencia (η), Resistencia en serie R_s y Resistencia en paralelo (R_{sh}). En el aparte 2.6 se presentó una descripción de estos parámetros.

3.5.2. Respuesta Espectral

Para medir la respuesta espectral se usa la misma configuración que en la medidas de las curvas IV bajo iluminación, con la diferencia de que la lámpara incandescente se sustituye por una fuente de luz monocromada. Se empleó el sistema PVE300 de BENTHAM que permite la determinación de la respuesta espectral de los dispositivos, con la cual se puede determinar la eficiencia cuántica externa EQE . Este sistema cuenta con una sonda monocromada basada en un monocromador BENTHAM TMc300 que usa una fuente de luz halogena de xenón/cuarzo, dando una cobertura en un rango espectral

de 350-2500 nm. En la figura 3.17 se presenta una fotografía de este sistema de medición. Este sistema para la medida de la respuesta espectral en celdas solares se encuentra en el Laboratorio de Materiales y Sistemas para la Energía Solar del Instituto de Investigación en Energía de Cataluña, en donde se realizó gran parte del trabajo de esta tesis.

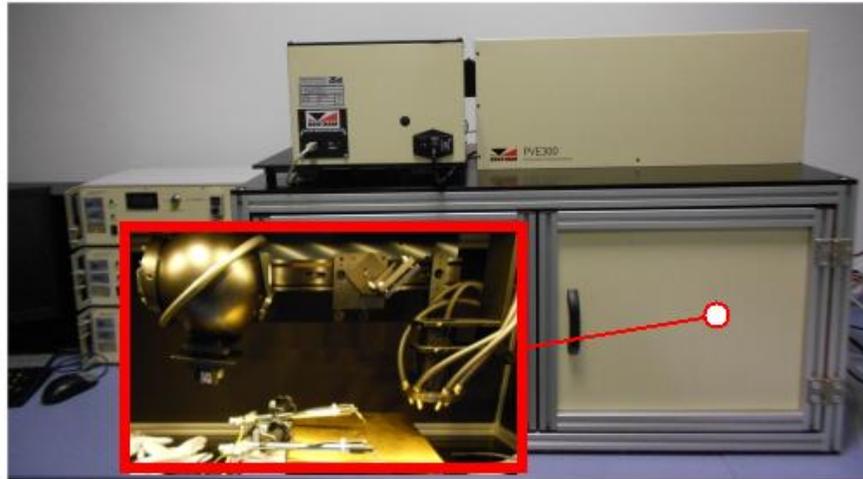


Figura 3.17: Sistema PVE300 de BENTHAM para realizar medidas de respuesta espectral.

Como la intensidad de la fuente luminosa no es uniforme para todo el espectro, antes de cada medición el sistema de medida es calibrado para normalizar la medida con el de una celda de la cual se conoce la sensibilidad para cada longitud de onda, en este caso se usó un detector de silicio/germanio para calibrar todo el espectro de medición.

Capítulo 4

RESULTADOS: DE LAS NANOPARTÍCULAS AL ABSORBEDOR

4.1. SÍNTESIS

Se sintetizaron nanopartículas del compuesto ternario CuInSe_2 usándose el método de síntesis asistido por microondas, las condiciones de preparación de éstas nanopartículas se presentan en la sección 3.1. La discusión de los resultados de la síntesis de nanopartículas de CuInSe_2 comienza por presentar los resultados para un valor de temperatura constante de síntesis variándose la composición elemental de la reacción:

- **Síntesis a Temperatura de 200 °C:**

En las figuras 4.1(a) a la 4.1(f) se muestran las imágenes TEM y los patrones de difracción de las nanopartículas correspondientes a las síntesis CuInSe_1 a la CuInSe_3 (Ver tabla 3.2), estas nanopartículas fueron preparadas a la misma temperatura de síntesis (200 °C). La muestra CuInSe_1 preparada con un relación en composición elemental $[\text{Cu}]/[\text{In}]=0.67$, presenta cristales con orden aleatorio y con tamaños de 100 nm como se aprecia en la figura 4.1(a). El patrón de difracción de electrones (TED) sugiere una estructura policristalina con baja calidad cristalina. Éste patrón presenta una simetría de grupos de orden seis que posiblemente muestra la existencia de fases con estructuras hexagonales [130]. La composición de las nanopartículas se determinó mediante un análisis de EDX. En las figuras 4.2(a) a la 4.2(c) se muestran las imágenes asociado a un *mapping* de composición para todos los casos, demostrando que en éstas condiciones de síntesis se favorece la

formación de cristales Cu-Se con muy baja incorporación de In. Es muy conocido que las fases secundarias Cu_xSe_y tienen una estructura hexagonal como la covelina de acuerdo con el TED observado en la figura 4.1(e).

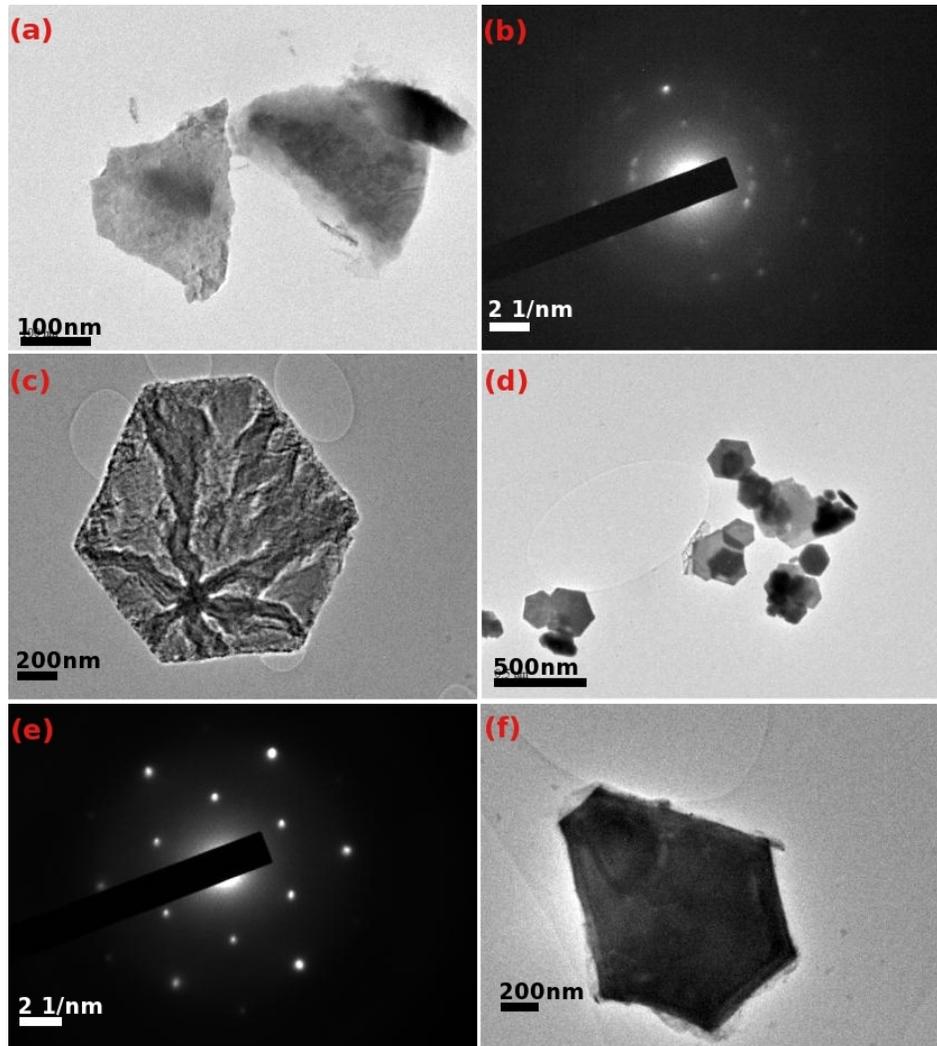


Figura 4.1: Imágenes TEM para los nanopolvos sintetizados a 200°C; (a) C1Se1, (c) y (d) C1Se2, (f) C1Se3 y los correspondientes patrones de difracción (b)C1Se1 y (E) C1Se2

Mediante los análisis de EDX se confirma una baja incorporación de In en los nanopolvos, donde solamente se detectan pequeñas concentraciones (por debajo del 2%). Analizando diferentes puntos para obtener un promedio de la relación $([\text{Cu}]+[\text{In}])/[\text{Se}]=0.4$ (Ver figura 4.4(A)), se confirma que la relación global es rica en Se.

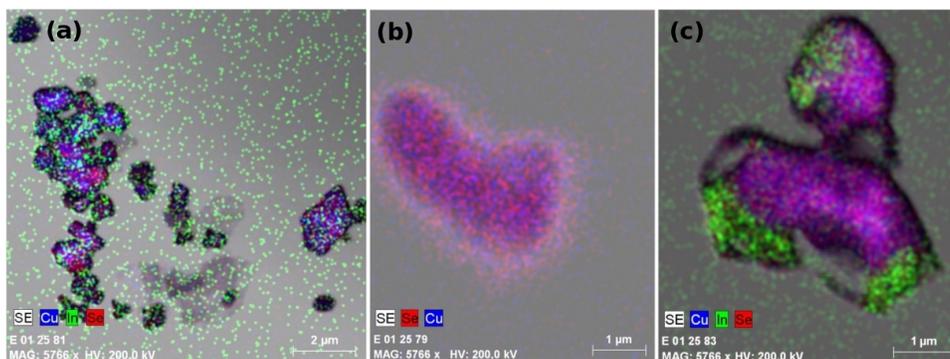


Figura 4.2: *Mapping composicional por EDX para las muestras (a)CISE1 (b)CISE2 y (c) CISE3*

El espectro Raman de la muestra CISE1 se presenta en la figura 4.3. Se confirma con éste la presencia del elemento Se y compuestos tales como; CuInSe_2 y Cu_xSe , éstas serían las fases más probables formadas en dichas condiciones. Como se puede apreciar en el mencionado espectro, las fases principales en esta muestra son compuestos binarios Cu-Se; detectando 2 picos de gran intensidad en 42.6 cm^{-1} y 259 cm^{-1} los cuales se relacionan con la presencia de la estructura hexagonal Cu_xSe [131]. La gran intensidad del pico de baja frecuencia podría relacionarse a composiciones ricas en Cu, en éste caso las fases presentes en las muestras están relacionadas con la presencia de Cu_xSe donde $1 \leq x \leq 1.8$. También se observa la presencia de un pico alrededor de 178.2 cm^{-1} poco intenso, que se relaciona con la presencia de CuInSe_2 que correlaciona con la incorporación de las pequeñas cantidades de In detectada por EDX. No obstante, debido a la alta frecuencia Raman de este pico, es posible establecer que esta fase pertenece muy probablemente a la estructura meta-estable Cu-Au (Ver figura 2.1(b)) del compuesto CISE y no a la fase estable calcopirita [132]. También se observa una pequeña contribución de un pico alrededor de la frecuencia de 235 cm^{-1} , con la cual se puede confirmar la presencia de selenio trigonal [133][134]. La baja intensidad de este pico en el espectro Raman en comparación con la alta cantidad elemental detectada por EDX explica la naturaleza probablemente amorfa de esta fase.

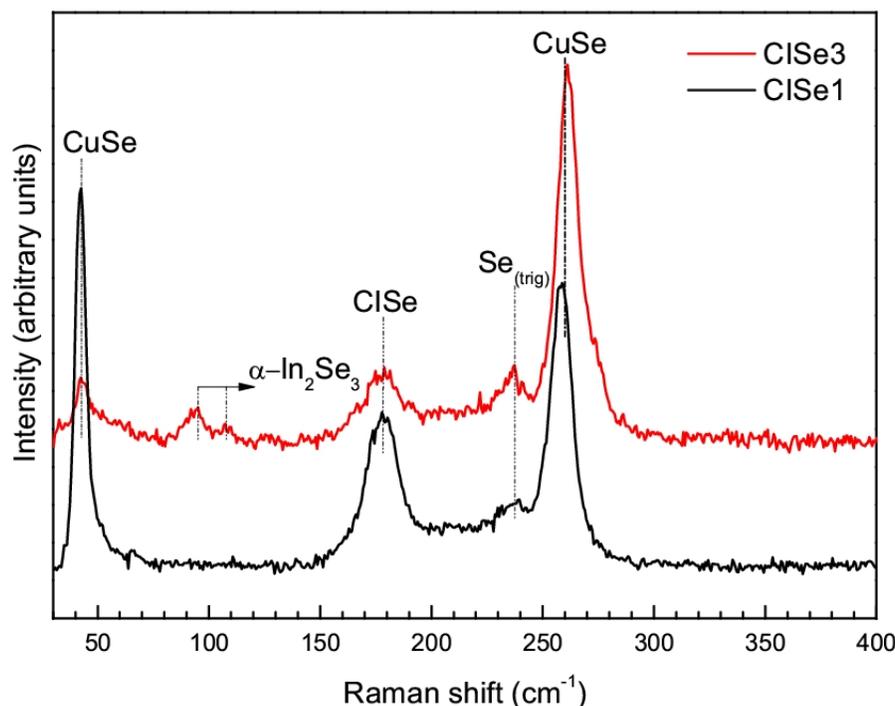


Figura 4.3: Espectroscopia Raman para las muestras CISE1 y CISE3.

Incrementando la concentración de indio en la solución precursora de la síntesis aparentemente no se observa un impacto en la formación de fases del ternario CISE. En las figuras 4.1(c), 4.1(d) y 4.1(f) observamos partículas sintetizadas en éstas condiciones, en donde se aprecia la presencia de cristales hexagonales, lo que coincide con la formación de fases secundarias Cu_xSe . Aunque se han reportado síntesis de nanocristales CISE con formas hexagonales, éstas se han hecho en condiciones de alta temperatura muy por encima de los valores usados en este trabajo [66]. En la figura 4.1(e) se muestra el TED para nanopartículas sintetizadas con una concentración de In elevada en la mezcla de reacción, donde claramente se demuestra su estructura hexagonal conforme con la geometría observada. Las figuras 4.2(b) y 4.2(c) demuestran que éstas están formadas principalmente por Cu y Se, mientras se detecta una baja concentración de In que se presenta más como una fase separada, lo que confirma la formación de partículas con fases Cu-Se y no CISE como se ha reportado en la literatura [66]. En particular en la figura 4.2(c) se aprecia claramente la formación de fases de Cu-Se con un entorno formado por fases Cu-In-Se o In-Se. Todo esto se ha confirmado mediante espectroscopia Raman llevando a cabo un análisis en dichas muestras como se presenta en la figura 4.3. Una de las principales observaciones es la presencia de fases binarias Cu_xSe , pero con una

modificación relativa en la proporción de los picos de 43 cm^{-1} y 261.9 cm^{-1} con respecto a la muestra CISE1 que tiene un corrimiento hacia mayores energías. Esto señala que la fase Cu_xSe cambia a medida que se aumenta la concentración de In en la solución de síntesis. En este caso, es posible postular la formación preferencial de la fase CuSe con estequiometría muy cercana a 1:1, conforme a la geometría de estas partículas, a los cambios observados en los espectros Raman y a las medidas composicionales, que evidencian composición más cercana a la estequiométrica.

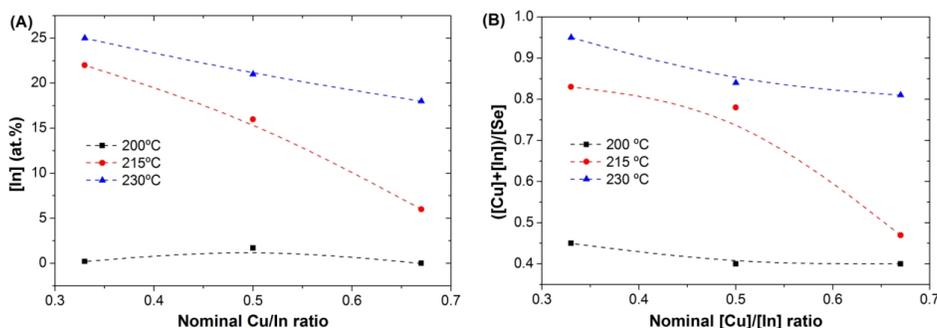


Figura 4.4: Relaciones en composición elemental sobre los nanopolvos en función de la relación $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ en la mezcla de reacción y la temperatura de síntesis (A) [%In] y (B) relación elemental $([\text{Cu}]+[\text{In}])/[\text{Se}]$.

Adicionalmente, también se observa la formación de las fases Cu-Au para el compuesto ternario CISE y del Se trigonal como en el anterior caso. Pero, a diferencia del espectro Raman anterior aparecen nuevos picos a baja frecuencia para estas muestras. Se observan dos modos adicionales a 94.1 cm^{-1} y 108.4 cm^{-1} que se pueden relacionar con la presencia de fases In-Se, muy probablemente con la fase $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ [135]. Como se puede apreciar, el aumento de la concentración de In en la solución de la reacción no favorece la formación del compuesto ternario a la temperatura de síntesis de $200\text{ }^\circ\text{C}$. Al contrario, se observa que ocurre una separación de las fases de Cu e In, confirmando que a una alta concentración de In en la solución, se produce una alta concentración de Cu en las fases secundarias Cu_xSe . Además, cuando la relación $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ sobrepasa determinado valor, se observa que el In_2Se_3 aparece como agregados alrededor de las partículas de Cu_xSe . A esta temperatura solo se puede obtener una cantidad muy limitada del compuesto ternario CISE con una estructura preferencial Cu-Au acompañado de Se elemental amorfo. A temperaturas similares de síntesis se ha reportado la formación de nanopartículas CISE mediante la modificación de un método solvotérmico pero con largos tiempos de síntesis [136] (alrededor de 15 horas en comparación con los tiempos usados en este trabajo que fueron de 30 minutos). Probablemente con tiempos más largos de síntesis la fase In_2Se_3 se

produce con mayor grado y reacciona con la fase CuSe para formar el compuesto ternario CISE. Pero estos tiempos largos de reacción de alrededor de 15 horas no son interesantes desde el punto de vista de una producción en masa de este tipo de nanopartículas.

■ **Síntesis a Temperatura de 215 °C:**

Cuando se incrementa la temperatura de síntesis solo 15 °C, la morfología y la composición de las nanopartículas comienzan a mostrar cambios significativos. Como se puede observar en las figuras 4.5(a) a la 4.5(f), las nanopartículas presentan tamaños de algunos cientos de nanómetros. La muestra CISE4 ([Cu]/[In] = 0.64, figura 4.5(a)) exhibe una forma poligonal con un TED caracterizado por la presencia de múltiples reflexiones de orden aleatorio. También se observa la presencia de múltiples grupos con simetría hexagonal lo que sugiere la presencia de fases secundarias de Cu_xSe . El incremento de la concentración de indio en la solución de reacción produce la formación de una alta densidad de partículas poligonales de una estequiometría balanceada. Dado lo anterior, se observa una notable mejora en la concentración atómica y la relación elemental $([\text{Cu}]+[\text{In}])/[\text{Se}]$ con respecto a los nanopulvos sintetizados a 200 °C. Más aún, con el incremento de la concentración de In en la mezcla de reacción, la incorporación de éste elemento se realiza más efectivamente en las nanopartículas de manera estequiométrica.

Se realizó un estudio de EDX y espectroscopia Raman con el cual se pueden confirmar los cambios morfológicos observados en las figuras 4.5 y la mejora en la incorporación de In presentada en las figuras 4.6. En las figuras 4.6(a) a la 4.6(c) se muestran las distribuciones elementales sobre los agregados de nanopartículas de las muestras CISE4 a la CISE6. Lo anterior muestra una distribución de los 3 elementos (Cu, In y Se) mucho más uniforme de lo observado en las muestras sintetizadas a 200 °C, pero se ven algunas zonas con agregados ricos en In y Cu como se observa en la figura 4.6(b) correspondiente a la muestra CISE4. Resultados similares se observan en la muestra CISE5. Inversamente y conforme a lo observado en las tendencias de composición presentadas en la figura 4.4, la muestra CISE6 exhibe una mejor distribución elemental.

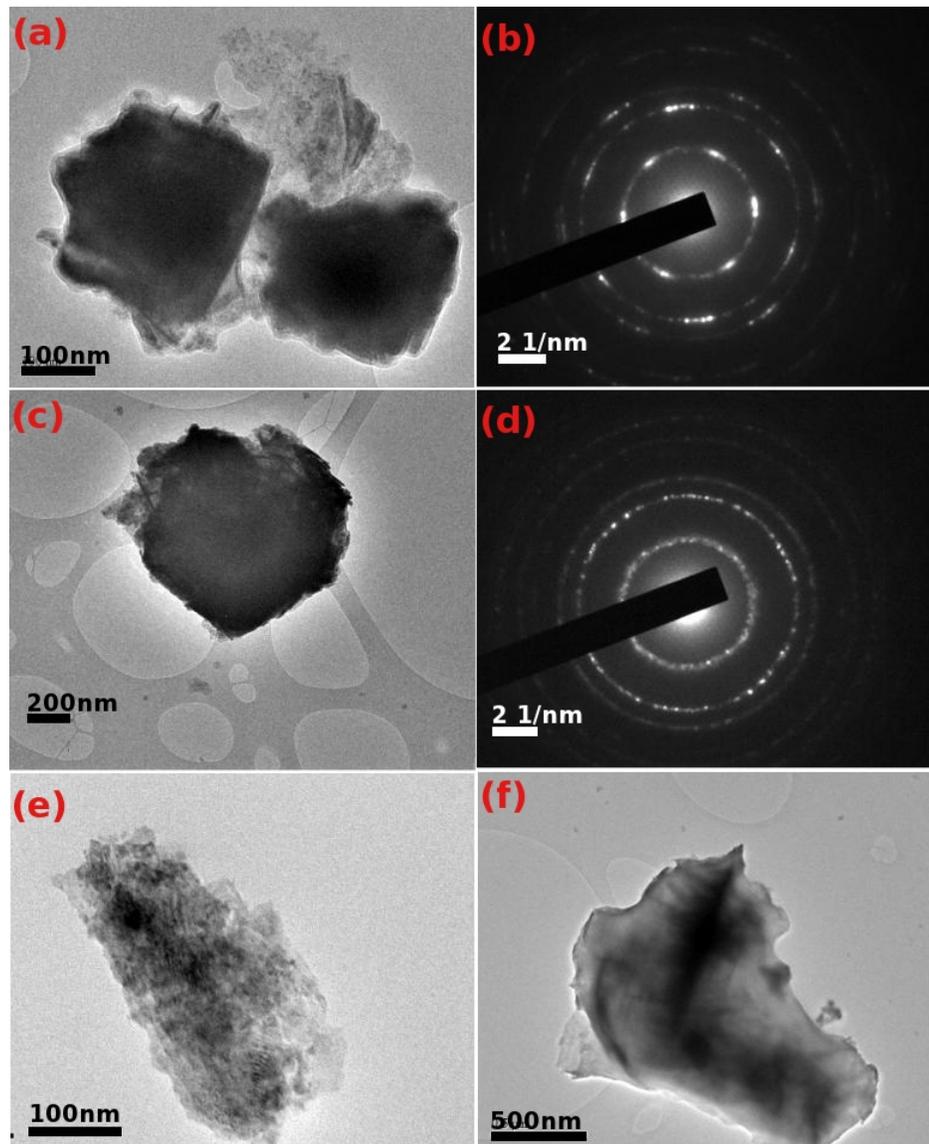


Figura 4.5: Imágenes TEM para los nanopolvos sintetizados a 215°C; (a) CISe4, (c) CISe5, (e) y (f) CISe6 y los correspondientes patrones de difracción (b) CISe4 y (d) CISe5.

Todo esto se refleja en los espectros Raman para las respectivas muestras que se presentan en la figura 4.7. En todos los casos se detecta la presencia de Cu_xSe (probablemente CuSe [131]) pero en menor cantidad que en el estudio de las muestras sintetizadas a 200 °C. Además, las cantidades de Se elemental detectadas están en menor proporción que en la temperatura anterior [133][134]. Aparentemente ambas cantidades de fases secundarias

decrecen con el incremento en la concentración de In, que se encuentra relacionado con la mejor estequiometría mostrada en la figura 4.4.

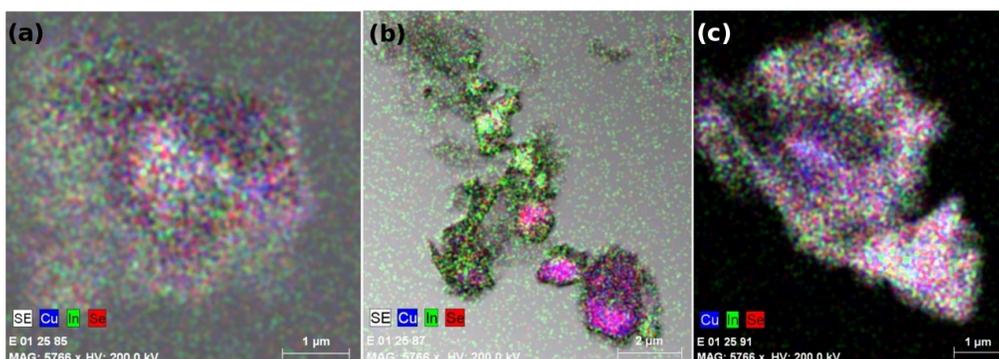


Figura 4.6: *Mapping composicional por EDX para las muestras (a) C1Se4 (b) C1Se5 y (c) C1Se6.*

El cambio más significativo es la formación de CuInSe_2 , en donde el modo A1 de este compuesto domina el espectro en los tres casos. Sin embargo, existen diferencias importantes entre las muestras como se observa en la figura 4.7. En particular se detectan dos modos, el primero a 173 cm^{-1} que se asigna a la fase calcopirita [132][133] [134], y el segundo alrededor de 179 cm^{-1} asignado a la fase Cu-Au [132].

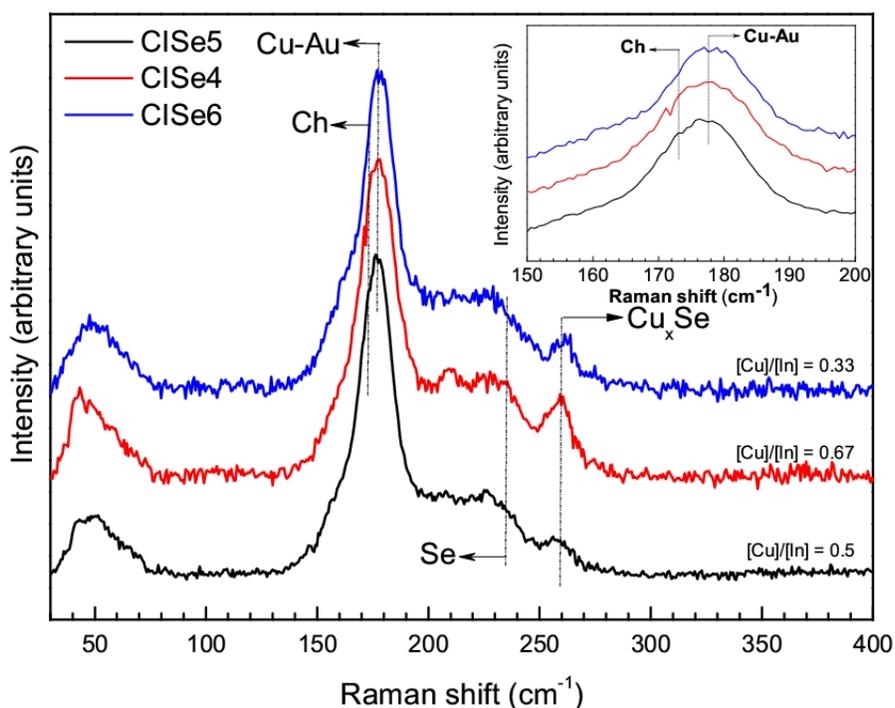


Figura 4.7: Espectroscopia Raman para las muestras CISE4, CISE5 y CISE6.

De lo observado en la figura 4.7, se ve claramente que en todas las muestras se forma la fase meta-estable Cu-Au del compuesto CISE independientemente de la concentración de In en la mezcla de reacción. La formación de CuInSe_2 mejora en gran medida con el incremento de la temperatura de reacción de 200 a 215 °C, pero prevalece la fase Cu-Au independientemente del exceso de In. Lo último parece tener un papel en la formación de fases secundarias, como selenio elemental y Cu_xSe , pero no afecta a la formación de la fase Cu-Au.

■ **Síntesis a Temperatura de 230°C:**

Incrementando la temperatura de síntesis a 230 °C se obtienen nanopartículas poligonales con tamaños aproximados de 100 nm como se puede observar en las figuras 4.8(a) a la 4.8(c); lo cual coincide muy bien con las formas de las partículas obtenidas por métodos similares [66][136]. En contraste a lo analizado previamente respecto a la temperatura de síntesis, no existen evidencias directas sobre la presencia de fases secundarias de Cu_xSe según el TED. Se observa que con el incremento en la concentración de In se

produce una mayor formación de estructuras con formas poligonales. En todos los casos se obtienen nanopolvos de orientación aleatoria, esto se puede ver claramente en el patrón de difracción TED de la figura 4.8(d), en donde se presenta la superposición de muchos planos cristalinos.

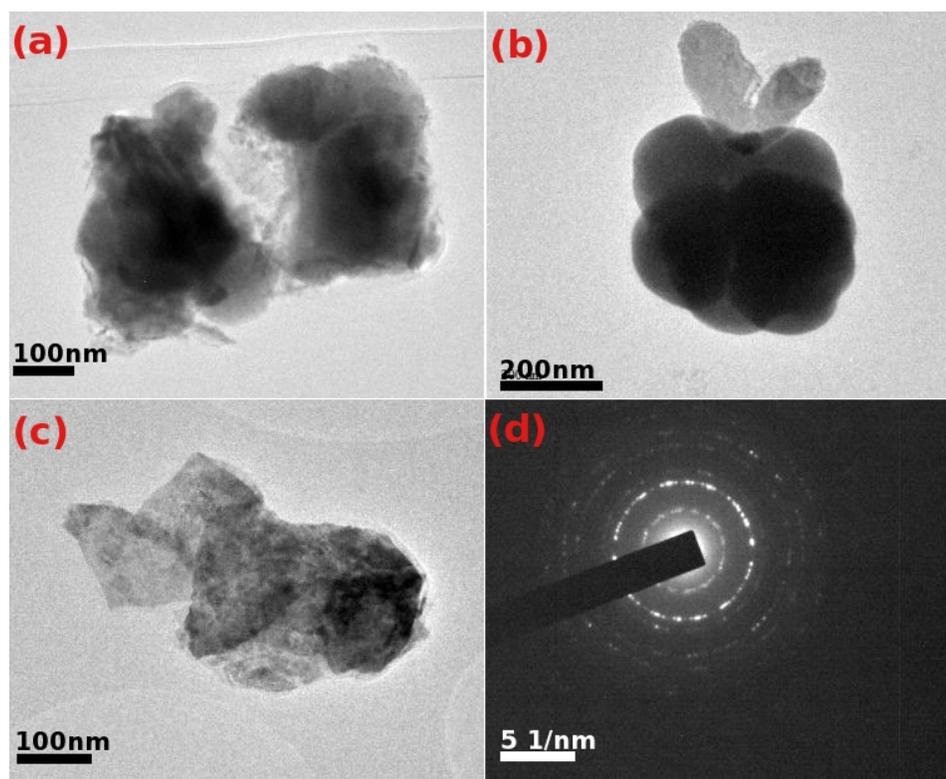


Figura 4.8: Imágenes TEM para los nanopolvos sintetizados a 230°C; (a) CISE7, (b) CISE8, (c) CISE9 y (d) patrón de difracción para la muestra CISE9.

En principio, no existen diferencias notables en cuanto a la geometría de las partículas con respecto a lo analizado en las temperaturas anteriores, pero si se observa la figura 4.4 es evidente que estas nanopartículas contienen una mayor concentración de In. En particular respecto a la concentración de In en la mezcla de reacción, se refleja un incremento en la incorporación de este elemento en los nanopolvos a mayores concentraciones en la solución. En la figura 4.4(A) se ve claramente esta tendencia; la concentración de In es casi estequiométrica para una relación elemental en la solución de $[Cu]/[In] = 0.33$. Es evidente que a temperaturas más altas de síntesis se produce una mayor incorporación de In en la nanopartículas, independientemente de la composición de la mezcla de reacción. También, a temperatura constante la relación elemental $([Cu]+[In])/[Se]$ aumenta constantemente

con el aumento de la concentración de In en la solución como se nota en la figura 4.4(B); esto se explica principalmente por la incorporación efectiva de este elemento. Una vez más, en cuanto mayor es la temperatura de síntesis más estequiométrica es la composición de los nanopolvos independientemente de la relación $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ en la mezcla de reacción. Esto demuestra que en el método de síntesis asistido por microondas al igual que por otras metodologías químicas de síntesis [137] el Cu y el Se reaccionan más rápidamente que el In-Se, por lo que el In es el elemento que limita la reacción. En relación a la efectividad de la incorporación de In en los nanopolvos; para obtener una composición estequiométrica es necesario una temperatura de síntesis igual o mayor a 230 °C con un exceso de In en la mezcla de reacción. Típicamente, esta concentración debe de ser tres veces mayor que la concentración de Cu.

Finalmente, un *mapping* de EDX de las nanopartículas preparadas a 230 °C se presenta en las figuras 4.9(a) a la 4.9(c). Aunque se observe la acumulación de Cu e In en todas, en la figura 4.9(c) correspondiente a la relación $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.33$ se demuestra que se obtiene un polvo de CISE con una distribución elemental aceptable.

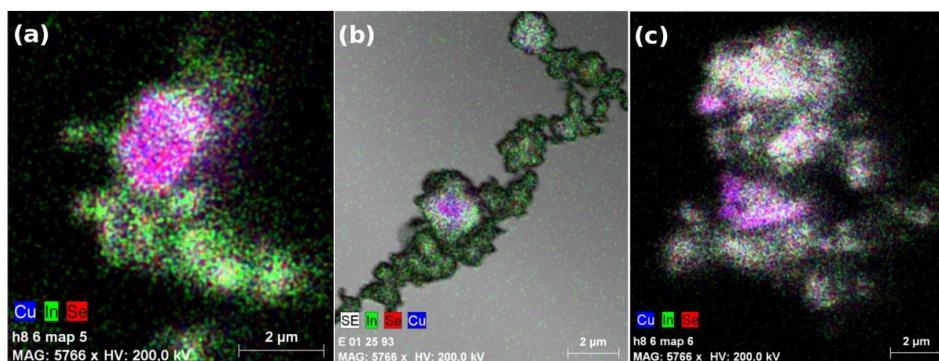


Figura 4.9: *Mapping* composicional por EDX para las muestras (a) CISE7, (b) CISE8 y (c) CISE9.

Los espectros Raman obtenidos de estas muestras se presentan en la figura 4.10. La concentración de Cu_xSe se minimiza si se comparan los espectros de las figuras 4.10 con los de la 4.3 y 4.7 en particular con una alta concentración de In en la mezcla de reacción. Se detecto muy ligeramente selenio elemental, pero en este caso la señal que se obtiene de esta fase no tiene ninguna dependencia con la composición o con la temperatura de síntesis. Un análisis más profundo del modo A1 para el CISE visto en la figura 4.10 muestra la presencia de la fase Cu-Au y de calcopirita. Sin embargo, mientras que para la temperatura de síntesis de 215 °C el politipo de la fase Cu-Au era dominante, con el aumento de la temperatura la fase calcopirita del compuesto CISE fue promovida claramente, lo que sugiere que a mayor temperatura de síntesis mayor es la probabilidad

de formación de la fase calcopirita y por ende más baja la probabilidad de formación de la fase Cu-Au.

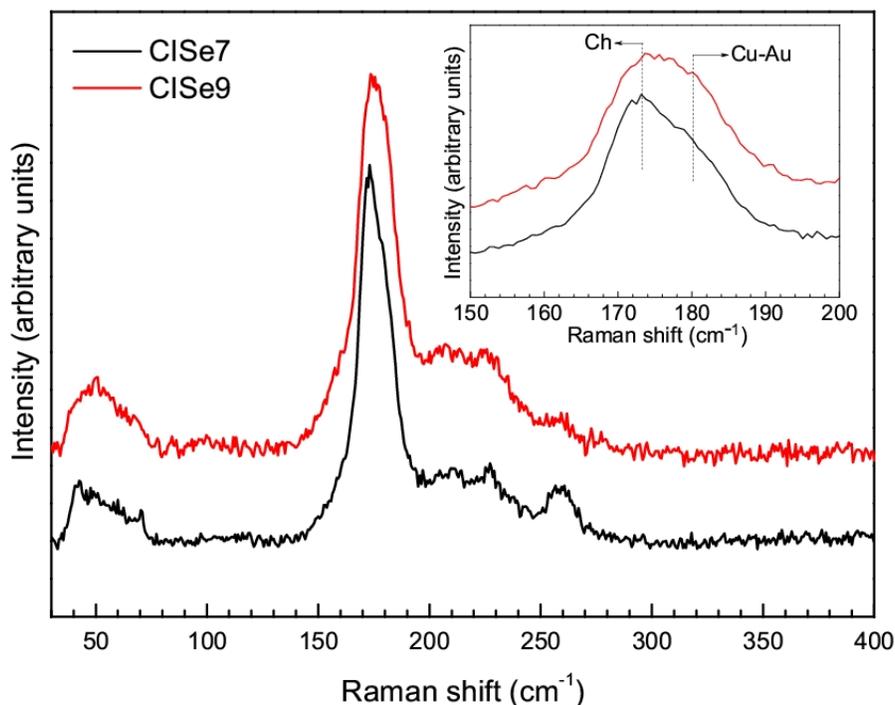


Figura 4.10: Espectroscopia Raman para las muestras CISE7 y CISE9.

En resumen para una temperatura de síntesis de 230°C y con un gran exceso de In en la mezcla de reacción (por lo menos 3 veces la concentración de Cu) es posible obtener nanopulvos del compuesto CISE con fase calcopirita y con una composición casi estequiométrica, pero que contiene una gran contaminación de la fase meta-estable Cu-Au, así como pequeñas cantidades de fases secundarias Cu_xSe y Se elemental. De todos los resultados presentados anteriormente se determinó que mediante el control en la composición de la solución de partida se afecta principalmente a la formación de fases secundarias; mientras que al cambiar la temperatura de síntesis se observa una transformación de los politipos de la fase Cu-Au (215 °C) hacia politipos de la fase calcopirita (230 °C).

Esto demuestra que es posible sintetizar CISE con fase calcopirita por estos métodos, abriendo la posibilidad de producir nanopulvos de CISE a gran escala, en tiempos muy cortos y con un control muy preciso de la temperatura. La contaminación de la fase Cu-Au podría ser beneficiosa durante los procesos de cristalización como se ha descrito antes, ya

que se ha comprobado que esta fase se convierte en calcopirita a alta temperatura y en atmósfera de selenio. Sin embargo, una limitación respecto al coste de la síntesis se hace presente al tener que usar mayores concentraciones de In en la síntesis; siendo el indio el precursor más costoso (400 USD/Kg aprox/) seguido del selenio (100 USD/Kg aprox/). Estas limitaciones pueden ser resueltas con la reciente promoción y la investigación de materiales con similares propiedades estructurales y electrónicas, pero que contengan únicamente elementos menos costosos como es el caso del absorbedor CZTS y al igual que por esta ruta se demuestra que es posible sintetizar nanopolvos de CISE, lo sería para materiales de la misma familia como la kesterita [105].

4.2. IMPRESIÓN Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LOS PRECURSORES

En la presente sección se presentan los resultados experimentales concernientes a la impresión de capas a partir de tintas formuladas con nanopartículas y a los tratamientos térmicos requeridos para transformar dichos precursores nanocrystalinos, en capas absorbedoras con las características necesarias para ser un buen material fotovoltaico. Se han seguido dos estrategias: nanopartículas de CuInSe_2 sintetizadas en nuestro laboratorio y nanopartículas de CuO e In_2O_3 comerciales.

En la figura 4.11 se muestran imágenes FESEM para las nanopartículas sintetizadas y empleadas para preparar precursores impresos de CISE.

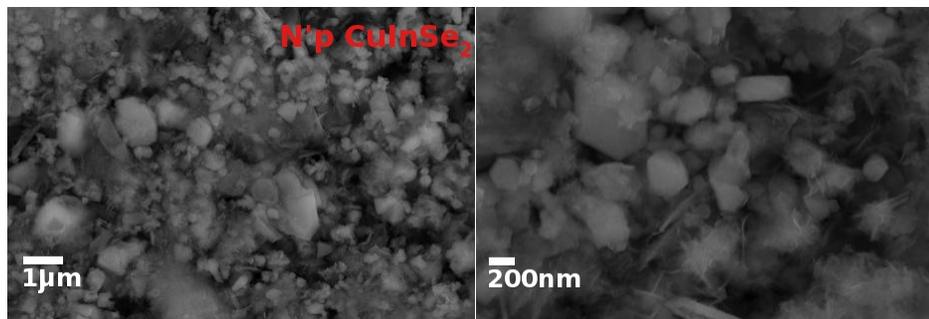


Figura 4.11: Imágenes FESEM para la fuente de nanopartículas de CuInSe_2 empleadas para preparar precursores impresos.

La ventaja de emplear este tipo de nanopartículas en la preparación de tintas es la inclusión del compuesto ternario CuInSe_2 en capas precursoras impresas desde el inicio de toda la metodología. Con esto se minimizan las operaciones requeridas para la formulación de la tinta, debiéndose garantizar en principio una adecuada reología de la misma. El mayor desafío es desarrollar procesos térmicos en este tipo de tecnología y encontrar las condiciones adecuadas para obtener capas policristalinas del compuesto CuInSe_2 con

tamaño de granos del orden de micras, partiendo de un precursor nanocrystalino. Esto implica conocer los fenómenos físico-químicos que ocurren en una transformación de *nano* a *micro* y asociarlos con la formulación de la tinta y con los compuestos orgánicos empleados para su preparación [70].

En la figura 4.12(a) y 4.12(b) se muestran las imágenes FESEM para la fuente de nanopartículas de CuO y In₂O₃ empleadas para preparar precursores impresos de CuO-In₂O₃. La finalidad de emplear esta fuente de nanopartículas es obtener precursores de Cu-In a través de una metodología fácil y con éstos conseguir capas absorbedoras de calcopirita de calidad fotovoltaica.

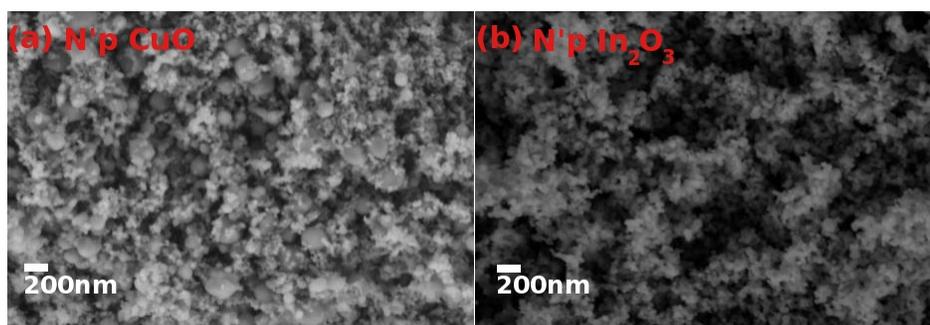


Figura 4.12: Imágenes FESEM para la fuente de nanopartículas de óxidos (a) nanopartículas de CuO y (b) nanopartículas de In₂O₃

Se puede observar cómo la morfología de ambas fuentes de nanopartículas de óxidos es más homogénea y los tamaños de nanopartículas mucho menores que en la fuente de nanopartículas de CISE sintetizadas por MW. Por esta razón la preparación de las tintas y las capas precursoras con este tipo de compuestos podría ser ventajoso en nuestro caso. La síntesis de estas nanopartículas cómo se discutió anteriormente suele ser más sencilla, siendo posible controlar el tamaño nanométrico de forma más eficiente que en otro tipo de nanomateriales [63]. El beneficio de un control adecuado de tamaños y las condiciones óptimas de tratamientos térmicos pueden repercutir en obtener capas precursoras de aleaciones Cu-In mucho más homogéneas y con una menor rugosidad [64].

El proceso de impresión de las tintas de nanopartículas se debe de optimizar con el objetivo de obtener capas precursoras con alta uniformidad y un espesor específico. Es claro que el espesor y la uniformidad de las capas precursoras repercute directamente en el absorbedor. En la Figura 4.13(a) se presenta una capa precursora de aproximadamente 4 μm de espesor junto con la capa absorbedora resultante luego de los tratamientos térmicos correspondientes, donde se observa claramente cómo el espesor aumenta levemente. Esto implica que para obtener una capa de calcopirita de 2 μm hay que partir de un espesor

similar de precursor. En las figura 4.13(b) se presenta la evolución en espesor en el proceso térmico para este caso, donde se confirma la importancia de este parámetro.

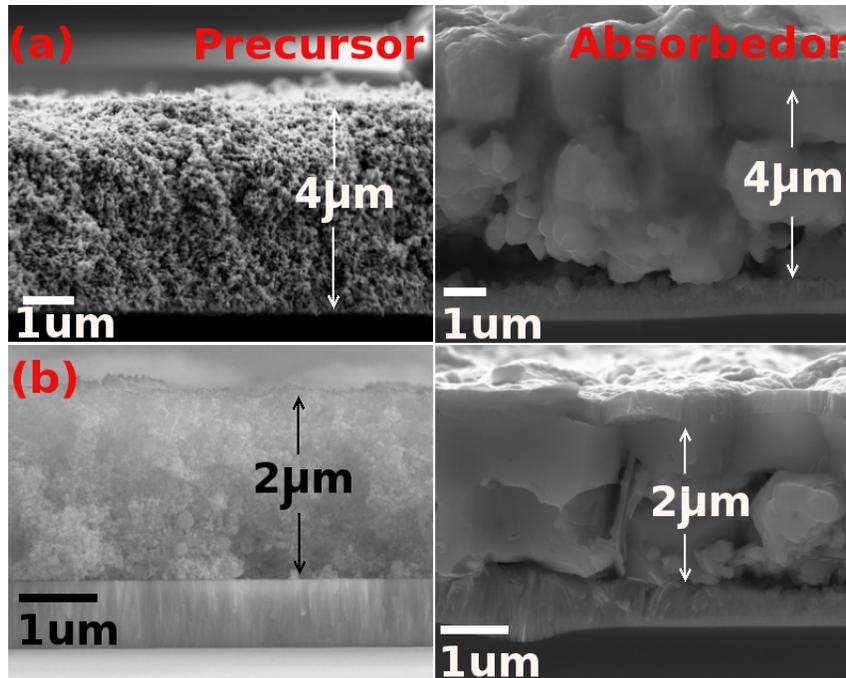


Figura 4.13: Imágenes FESEM para (a) Precursor de NP's de óxidos de Cu e In con espesor de 4 μm , y absorbedor resultante después de los tratamientos térmicos (b) precursor de 2 μm de espesor y absorbedor resultante.

Dada la importancia que tiene el espesor del absorbedor en las propiedades de la celda, en este trabajo de tesis se han obtenido resultados relevantes empleando precursores que conducen a un espesor de la capa CISe de aproximadamente 2 μm luego de todos los tratamientos térmicos.

4.2.1. Quemado de compuestos orgánicos en las capas precursoras

Una vez impresas las capas precursoras de nanopartículas se someten a un proceso térmico de secado a baja temperatura con lo cual se volatilizan algunos disolventes orgánicos y se garantiza la adherencia y la estabilidad de las capas impresas. De esta manera las capas quedan listas para los tratamientos térmicos restantes. En una primera experiencia se demostró la necesidad de eliminar completamente los compuestos derivados del carbono de las capas. Se realizó un tratamiento previo con el objetivo de preparar los precursores para la cristalización. Sin embargo no se tenía un conocimiento previo de las

condiciones adecuadas para la eliminación de los compuestos carbonados del precursor. En el siguiente cuadro se muestran las principales condiciones de dicho tratamiento:

Tabla 4.1: *Tratamiento previo de precursores de nanopartículas de óxidos.*

PRECURSOR	TEMPERATURA	TIEMPO	ATMÓSFERA	PRESIÓN
NP's óxidos	600 °C	30 min	Ar/H ₂	2 mbar

En la figura 4.14(a) se muestra la imagen SEM en sección transversal de un absorbedor de calcopirita obtenido a partir de los precursores de nanopartículas de óxidos de cobre e indio con el tratamiento de la tabla 4.1. En esta capa no se observa una adecuada cristalización del absorbedor como se muestra en la imagen SEM de la figura 4.14(a). Esto se debe probablemente a la contaminación con C proveniente de las tintas, pues a pesar de que la temperatura de este tratamiento fue alta (600 °C) lo suficiente para volatilizar los compuestos empleados en la preparación de éstas, la atmósfera de Ar/H₂ cuyo principal objetivo es reducir parcialmente los óxidos de los precursores favorecería la formación de compuestos estables de carbono.

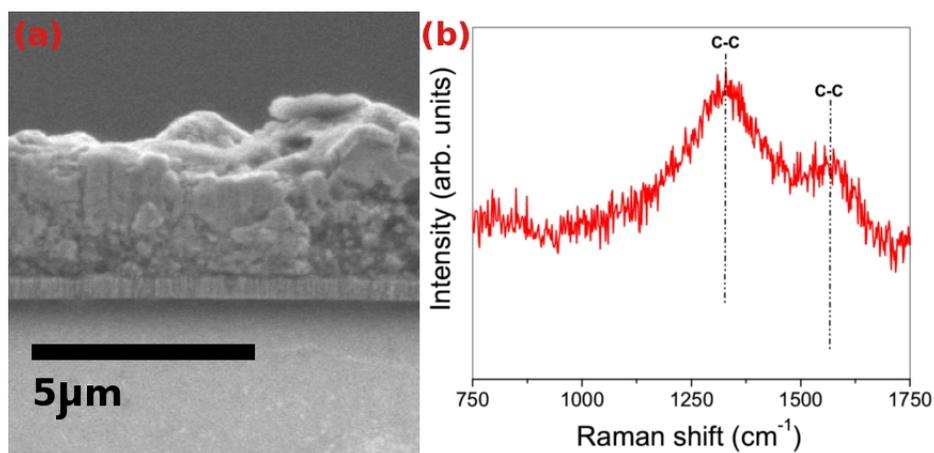


Figura 4.14: (a) *Imagen SEM en sección transversal de absorbedor obtenido de precursores de nanopartículas de óxidos,* (b) *Espectro Raman respectivo.*

La medición de espectroscopia Raman para este absorbedor obtenido de precursores de nanopartículas de óxido se presenta en la figura 4.14(b). Se observa en este espectro que aparecen modos vibracionales correspondientes a compuestos del carbono [138][139]. Los picos de este espectro presentan una moderada intensidad y sugieren tal como se menciona anteriormente que en estas condiciones de tratamiento de las capas precursoras

se favorecería la formación de estructuras más estables del carbono como el grafito [140][141]. En conclusión, queda claro observando la imagen SEM y el espectro Raman para estas muestras que el grado de contaminación por carbono es muy elevado, lo cual no permite una adecuada cristalización del absorbedor.

Dados los anteriores resultados se optó por encontrar un tratamiento que garantice la eliminación completa de los compuestos orgánicos de las capas precursoras. Para esto se realizó un estudio completo de “quemado” de orgánicos. Teniendo en cuenta que la etilcelulosa se “quema” a temperaturas entre 350-380 °C en presencia de aire, se estudió el quemado a diferentes temperaturas, intentando identificar la más adecuada para eliminar completamente los compuestos carbonados. En la figura 4.15 se presentan los espectros Raman en la región de frecuencias que va de los 800 cm^{-1} hasta los 2000 cm^{-1} , correspondientes al precursor impreso original, y quemado a 300 °C y 400 °C, en atmósfera de aire durante 30 minutos. En la región de frecuencias estudiada, aparecen varios modos asociados a vibraciones C-C y C-H [140], útiles para seguir la evolución de los compuestos carbonados durante el quemado. De los espectros de la figura 4.15 se deduce que con un tratamiento a 300 °C se produce una importante reducción en la intensidad de los modos Raman C-C y C-H, indicando un quemado parcial de los compuestos orgánicos. A temperaturas mayores (400 °C), se observa la desaparición de dichos modos en el espectro Raman, sugiriendo que los compuestos orgánicos han sido mayoritariamente eliminados del precursor.

Para confirmar la efectividad en la eliminación de compuestos carbonados a 400 °C, se han analizado las muestras mediante espectroscopia Auger, que es una técnica altamente sensible a la presencia de C, pudiendo detectar incluso *ppms* de este elemento. En las figuras 4.16(A) y 4.16(B) se presentan los espectros Auger con la evolución de la concentración de Mo, O y C para el precursor impreso (4.16(A)) y luego del quemado a 400 °C (4.16(B)).

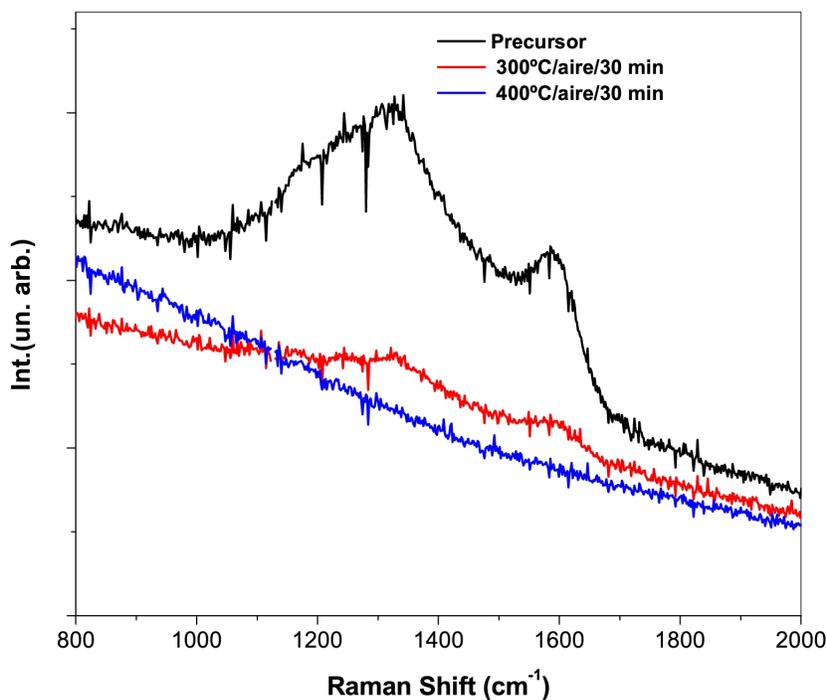


Figura 4.15: Espectros Raman del precursor impreso, y luego de quemado a 300 °C y 400 °C.

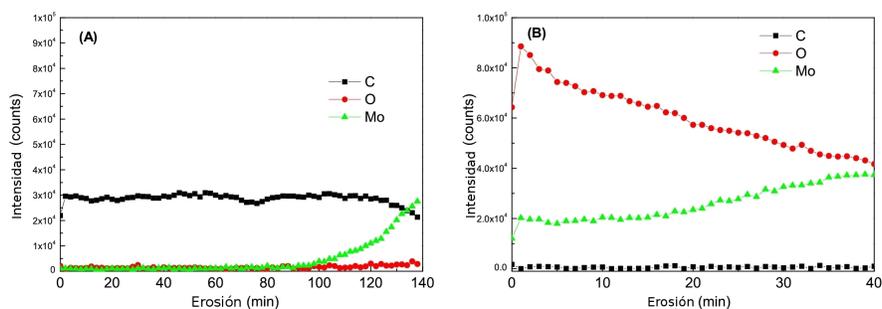


Figura 4.16: AES Espectros Auger del precursor (A) impreso y (B) luego de quemado a 400 °C , donde se muestra la evolución de la concentración de C, O y Mo.

En el precursor impreso, se observa una alta concentración de C desde la superficie hacia al contacto trasero, proveniente de la presencia de etilcelulosa. Además, se detecta un muy bajo nivel de oxígeno en la muestra. Luego del quemado la evolución de las concentraciones cambia drásticamente. En primera instancia la concentración de C disminuye, pudiendo considerarse prácticamente cero dentro de los límites de detección de la técnica.

Por otra parte, se observa señal del Mo desde la propia superficie. Siendo altamente improbable que el Mo haya difundido hasta la superficie, probablemente el incremento de la porosidad de la muestra, debido a la volatilización de la etilcelulosa, puede explicar su detección tan temprana. Es evidente también un drástico incremento de la concentración de oxígeno en la capa, estrechamente relacionado con las condiciones altamente oxidantes del proceso de quemado. Por lo tanto, los estudios de espectroscopia Auger corroboran lo observado mediante espectroscopia Raman, y confirman la efectividad del quemado a 400 °C en atmósfera de aire para eliminar compuestos orgánicos.

En la Figura 4.17(a) y 4.17(b) se presentan imágenes de microscopia electrónica FESEM superficiales del precursor antes y después del quemado, donde se corrobora que el tratamiento de quemado no parece afectar en gran medida la morfología de las muestras. Por lo tanto, el quemado de la etilcelulosa si bien crea porosidades, estas deben ser del tamaño de nanómetros e indistinguibles mediante microscopía electrónica clásica.

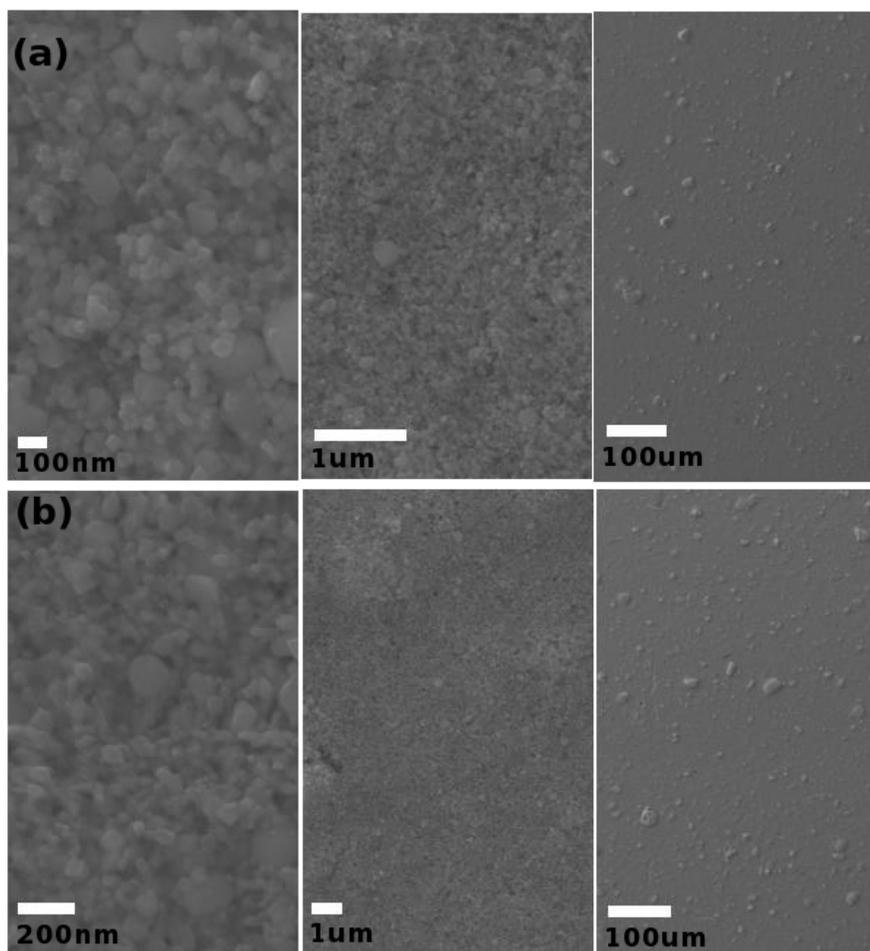


Figura 4.17: Imágenes FESEM mostrando la morfología de la superficie del precursor antes (a) y después (b) del proceso de quemado.

4.2.2. Reducción

Independientemente que la tinta esté formada por nanopartículas de óxidos, luego del proceso de quemado y como se presentó en la sección anterior, las capas precursoras sufren una fuerte oxidación, llegando incluso a afectar el Mo. Es por ello que es necesario realizar un proceso de reducción para activar el precursor altamente oxidado y facilitar la incorporación del selenio en la etapa del tratamiento térmico reactivo. En este caso se demuestra que es una etapa clave para la posterior formación de la calcopirita, y que presenta múltiples detalles técnicos a tener en cuenta, para activar correctamente el precursor, a saber: temperatura, presión de Ar/H₂, tipo de flujo (en condiciones estáticas, en flujo constante, en condiciones estáticas pero renovando la atmósfera en un paso

intermedio, etc.), la temperatura de reducción y la rampa de enfriamiento. Todos estos parámetros influyen en mayor o menor medida en las propiedades de la capa luego del proceso de reducción, y han sido objeto de un riguroso y completo análisis, para poder definir las condiciones más idóneas. Cabe acotar, que el proceso de reducción se encadena al de quemado (y de hecho esta es la mejor forma en la que funciona), siendo entonces un proceso continuo de dos etapas, como se ilustra en la figura 3.8.

Al contrario que el proceso de quemado, el de reducción afecta notablemente la morfología de las muestras. En las Figuras 4.18 se presentan imágenes de microscopía electrónica de la superficie de dos muestras sometidas a un proceso de reducción a 600 °C. Como puede apreciarse claramente aparecen inhomogeneidades en la superficie de ambas muestras, en forma de grandes partículas esféricas de tamaño de entre cientos de nanómetros a varias micras de diámetro. Éstas partículas se encuentran distribuidas a lo largo de la superficie, y su tamaño y distribución dependen fuertemente de las condiciones de reducido, la muestra de la figura 4.18(a) se redujo a una presión de 2 mbar (flujo continuo de Ar/H₂) y la 4.18(b) a 1 bar (atmósfera estanca).

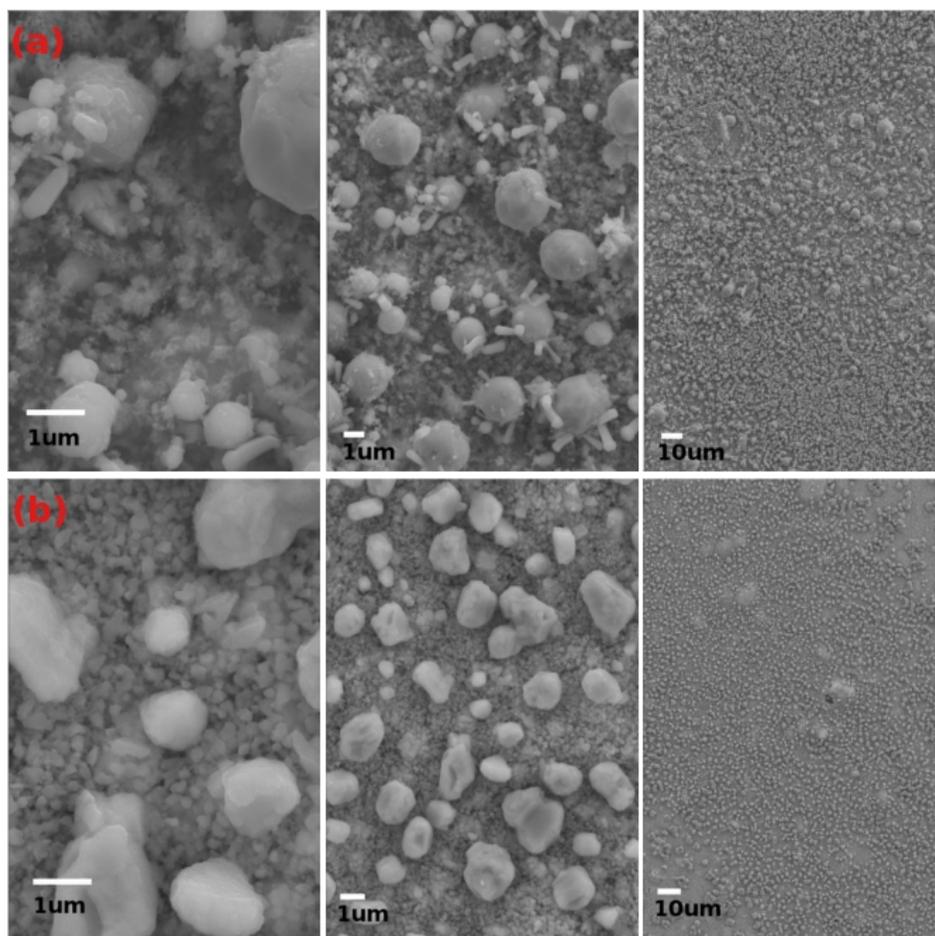


Figura 4.18: Precursor de NP's de óxidos reducido (a) 600 °C, 2 mbar (b) 600 °C 1 mbar.

Dada la importancia de la formación de estas partículas esféricas, se ha analizado su composición mediante EDX para comprender su segregación y formación en la superficie. En las Figuras 4.19(a) y 4.19(b) se presentan los espectro de EDX realizados sobre las esferas y en el *film* continuo que se observa debajo. El análisis indica que los cúmulos más grandes en la muestra reducida a baja presión y en flujo de Ar/H₂ están compuesto de Cu e In (ver figura 4.19(a)). Al contrario en la muestra reducida a alta presión éstos son ricos en Cu metálico como se ve en la figura 4.19(b) (zona 1), ya que se detectan cantidades extremadamente bajas de In y O. La capa inferior en ambas muestras es rica en In (ver zona 2 de las figuras 4.19(a) y (b)), pero en la muestra reducida a baja presión se detecta Mo en una proporción mucho más elevada que en la reducida a alta presión.

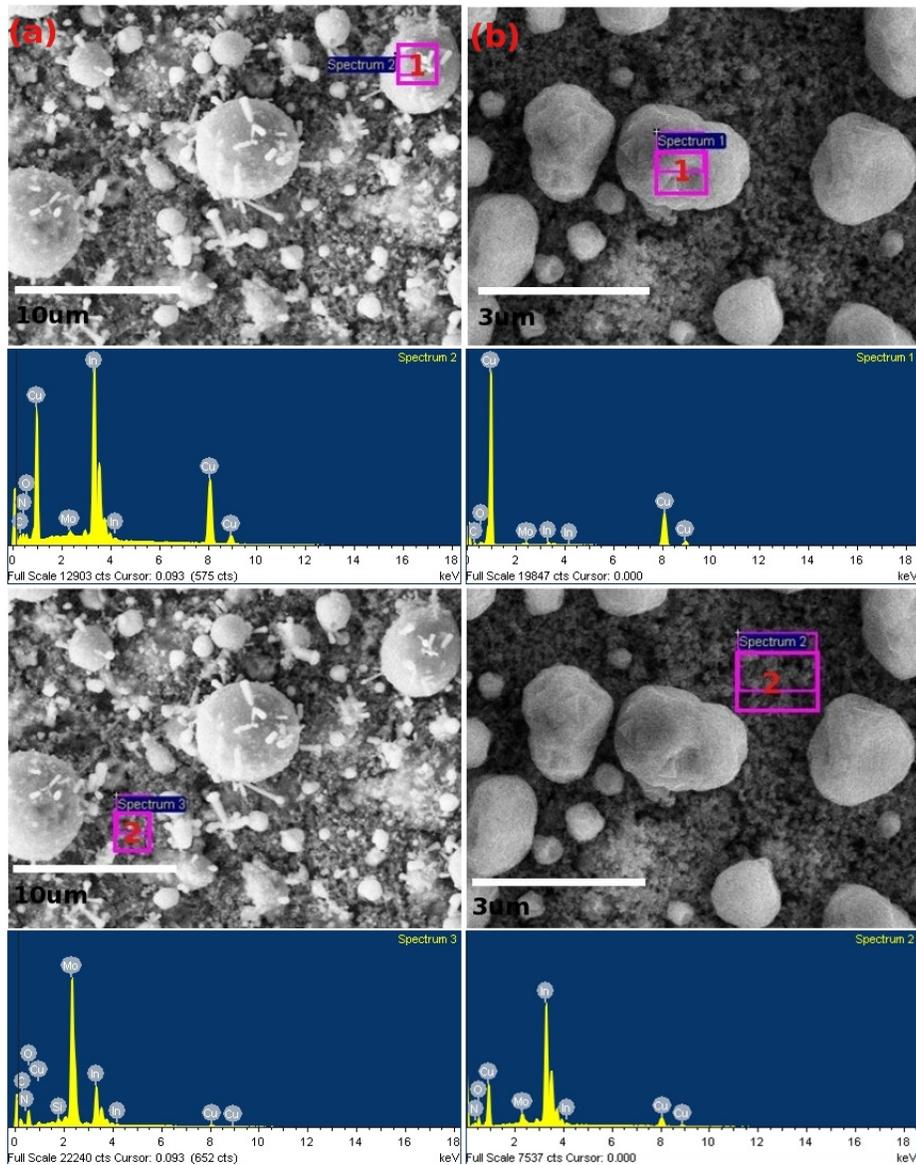


Figura 4.19: Análisis composicional EDX realizado a muestras de NP's reducidas (a) 600 °C, 2 mbar (b) 600 °C 1 mbar.

Considerando la relación elemental $[Mo]/([Cu]+[In]) = 2.25$ de la tabla 4.2, en la muestra reducida a 2 mbar se deduce que estas zonas son pobres en material activo por lo que se está detectando en mayor parte el sustrato de Mo, indicando la pérdida de la uniformidad del precursor. Se observa que esta misma relación en la muestra reducida a 1 bar es muy baja (Ver tabla 4.2), lo que indica que en gran parte de la capa se

está conservando la uniformidad, aunque no de manera global por la alta densidad de cúmulos de gran tamaño que se obtienen de este proceso de reducción.

Tabla 4.2: Relaciones en composición elemental EDX para las muestras reducidas a 2 mbar y 1 bar. Las zonas evaluadas se presentan en la figura 4.19.

Relación Elemental	600°C-2mbar	600°C 1bar
$[Cu]/[In](1)$	1.35	64.61
$[Mo]/[Cu + In](1)$	0.013	0.014
$[Cu]/[In](2)$	0.13	0.26
$[Mo]/[Cu + In](2)$	2.25	0.066

En la figura 4.20(a) se puede corroborar claramente con microscopía FESEM en la sección transversal la pérdida de la homogeneidad en el espesor de las muestras reducidas a 2 mbar, en particular estas capas cuentan con cúmulos de gran tamaño, con diámetros cercanos a los 10 μm . En la muestra reducida a 1 bar (ver figura 4.20(b)) se observa que estos cúmulos son mucho más pequeños y se ve claramente que la muestra conserva la uniformidad en el espesor a pesar la densidad de granos superficiales. La importancia en la conservación de la uniformidad del espesor de las capas reducidas radica en que ésta determina en gran medida la formación de la calcopirita en el tratamiento térmico reactivo en atmósfera de selenio; esto se puede observar en las imágenes de la figura 4.20, las cuales muestran el absorbedor resultante como contraste.

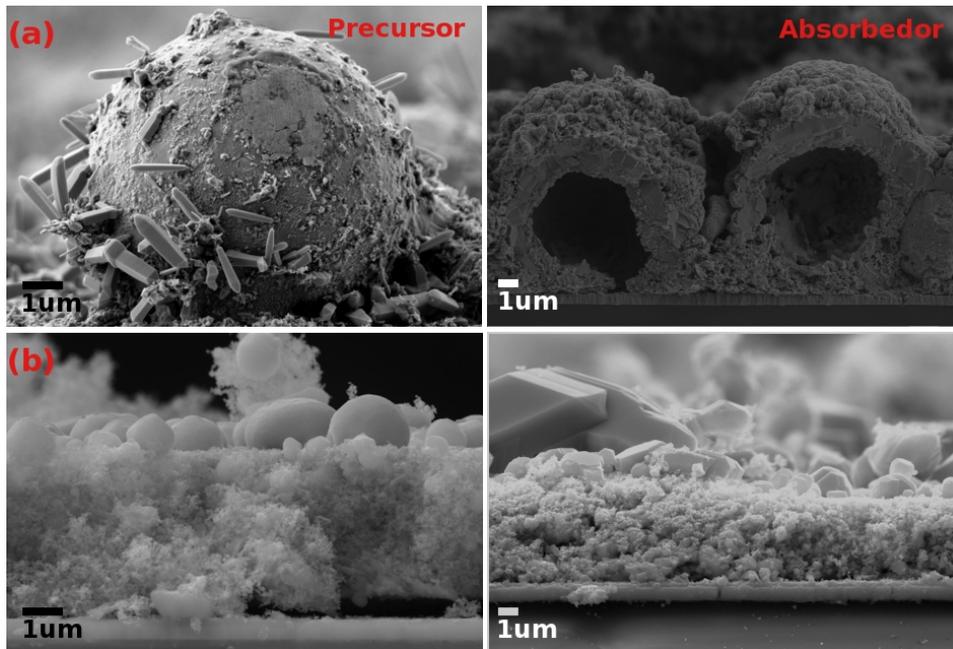


Figura 4.20: Imágenes FESEM en sección transversal de muestras de NP's de óxidos reducidos y el resultado en el absorbedor (a) 600 °C, 2 mbar (b) 600 °C 1 bar.

En conclusión el anterior estudio muestra la importancia del valor de la presión del Ar/H₂ en la morfología y composición final del precursor. Aunque se observa que un valor alto de presión de reducción mejora la morfología de las capas precursoras, éstas aún tienen y conservan zonas poco homogéneas y aglomeraciones de grandes cúmulos, lo cual evidentemente no favorece la formación de una capa absorbadora con una adecuada morfología.

Dado los anteriores resultados, el siguiente estudio que se realiza, tiene como objetivo optimizar la temperatura de reducción de las capas. Cuatro valores de temperatura fueron estudiados para observar el efecto de ésta en la morfología final del precursor, que es en grande medida lo que determina la morfología de la capa absorbadora. En las figuras 4.21 y 4.22 se muestran imágenes FESEM de los precursores resultantes para cuatro distintos valores de temperatura.

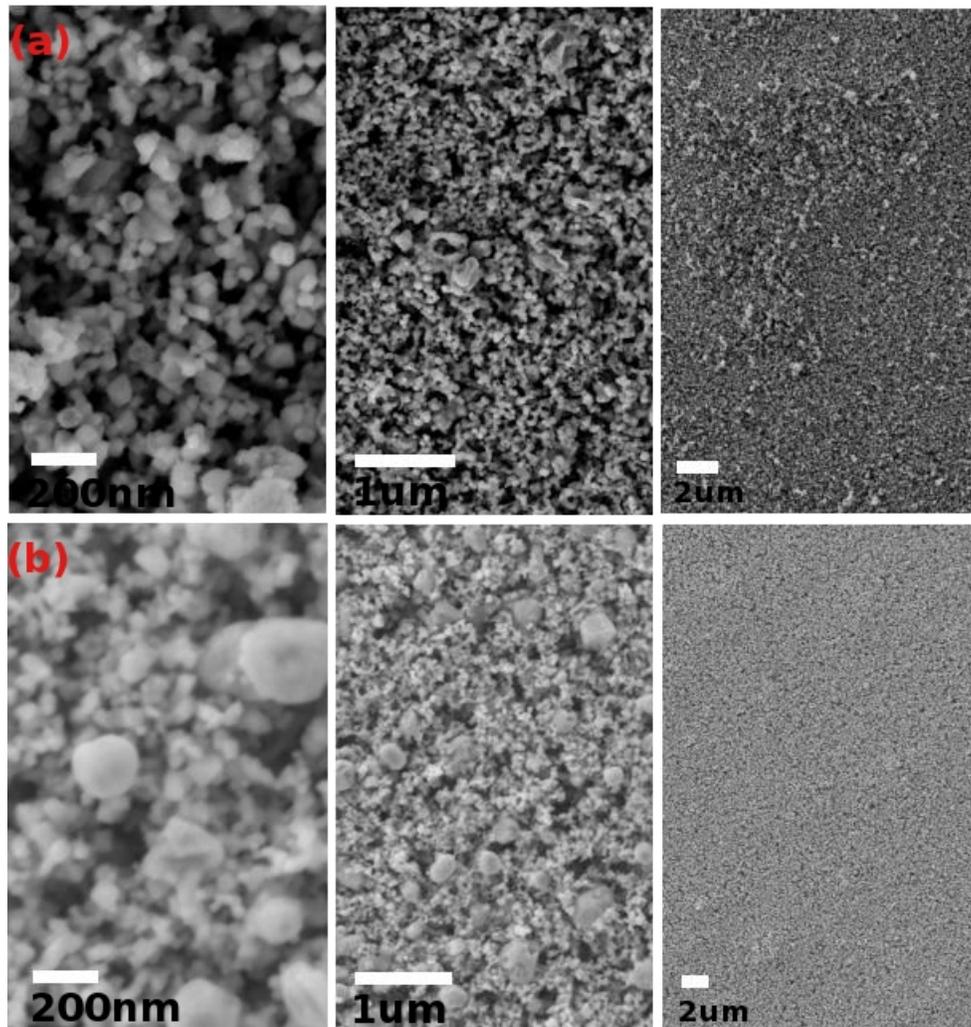


Figura 4.21: Imágenes FESEM para muestras de NP's de óxidos reducidas a baja temperatura (a) 300 °C (b) 400 °C.

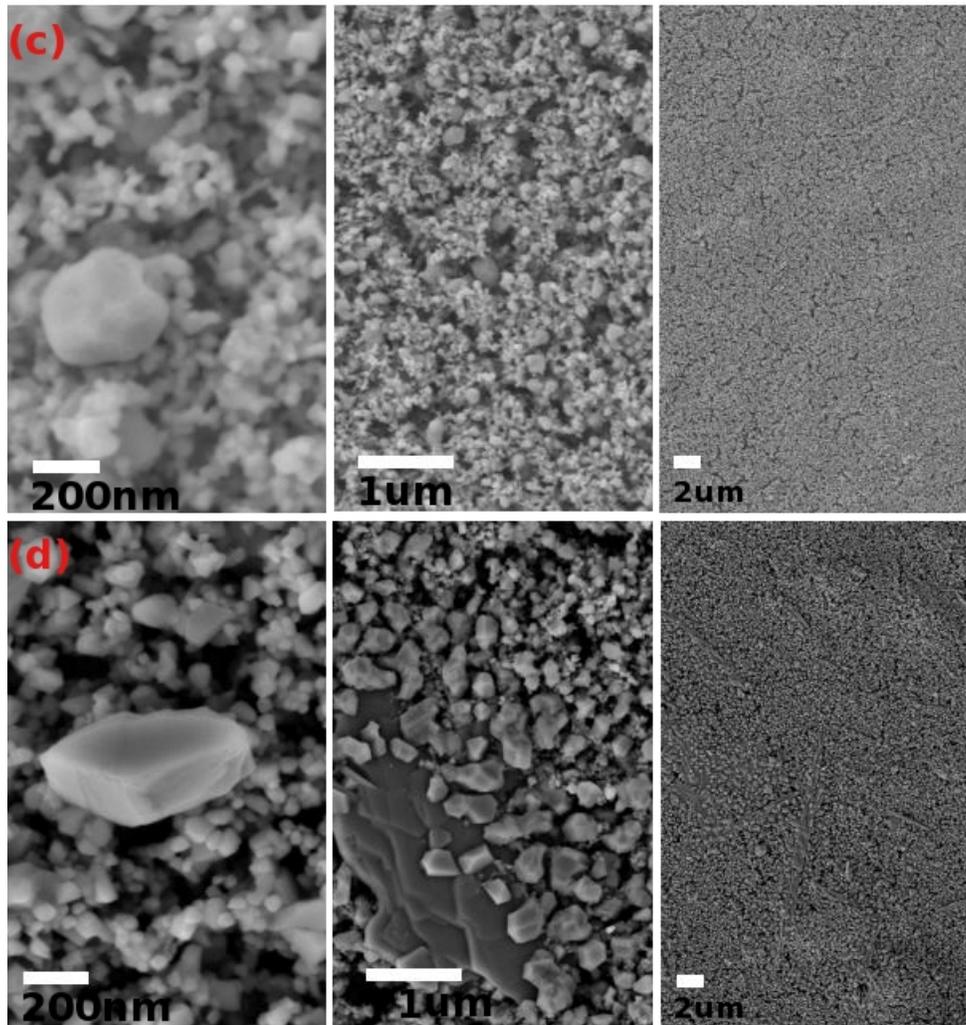


Figura 4.22: Imágenes FESEM para muestras de NP's de óxidos reducidas a alta temperatura (c) 500 °C (d) 600 °C.

La morfología superficial de las capas precursoras de NP's de óxidos reducidas a 300 °C y 400 °C se muestra en las figura 4.21(a) y (b) respectivamente. En la muestra reducida a 300 °C (ver figura 4.21(a)) no se observa una clara diferencia en la morfología en comparación con la capa únicamente sometida a un proceso de quemado (ver figura 4.17(b)). En cambio en la muestra reducida a 400 °C (ver figura 4.21(b)) se observan algunos cambios morfológicos tales como los pequeños granos de tamaños de cientos de nanómetros. Se observa que a nivel más micrométrico la muestra no sufre cambios significativos. La muestra reducida a 500 °C (ver figura 4.22(c)) mantiene una morfología

superficial muy similar a la reducida a 400 °C, algo que no pasa con la muestra reducida a 600 °C (ver figura 4.22(d)) la cual sufre cambios muy marcados en su morfología como la aglomeración de granos de tamaños de algunos micrómetros. A grandes rasgos, la temperatura crítica para garantizar una estabilidad morfológica de las capas parece estar comprendida entre 500 °C y 600 °C, cuando se trabaja a 1 bar de presión.

Se realizó un estudio composicional por EDX sobre las zonas morfológicas más destacables en la superficie de las muestras como se muestra en las figuras 4.23, con el objetivo de identificar las condiciones idóneas para el proceso de reducción de las capas.

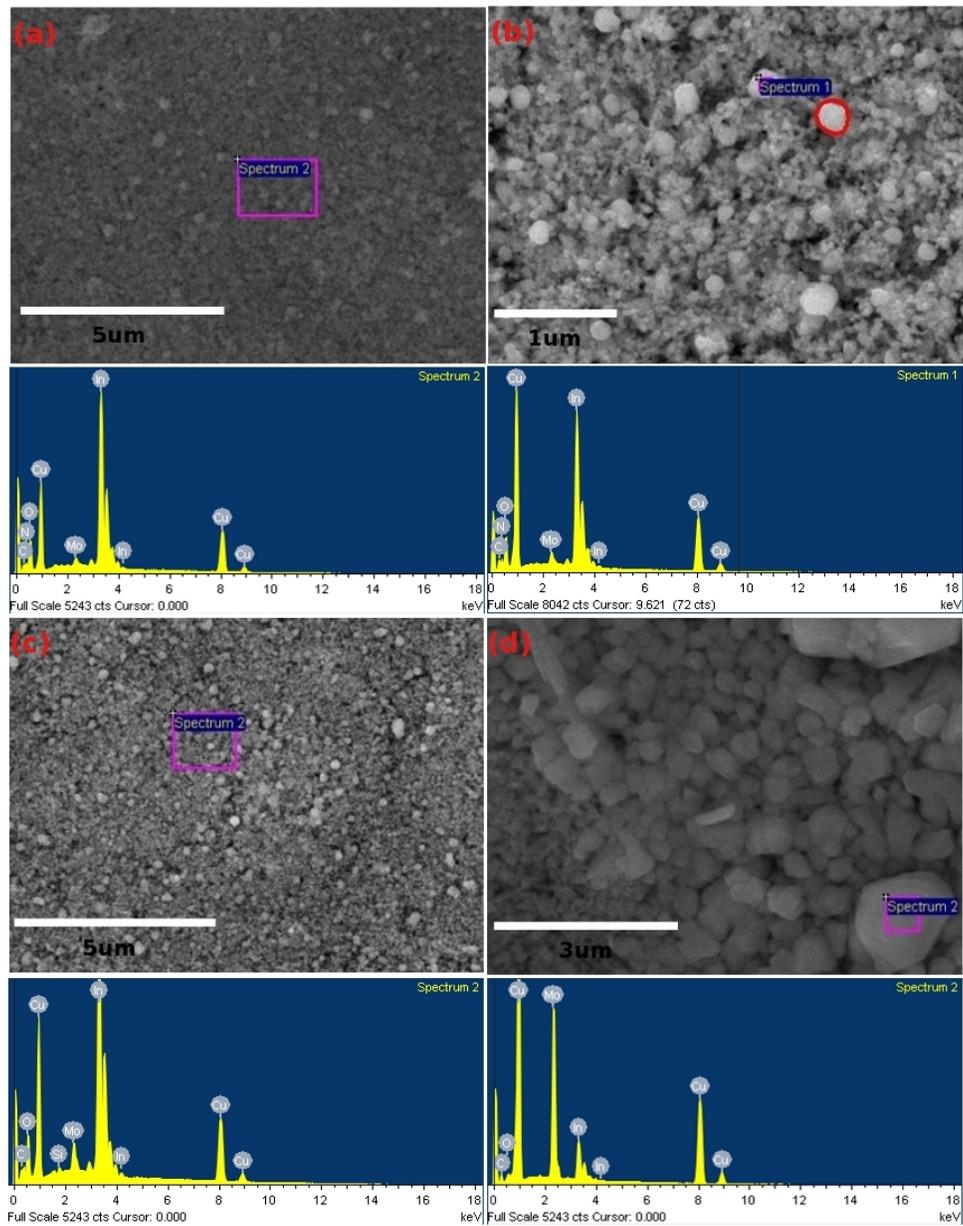


Figura 4.23: Análisis composicional por EDX para precursores de NP's de óxidos reducidos (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C y (d) 600 °C.

Tabla 4.3: Relaciones en composición elemental analizada por EDX para las muestras reducidas a 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C. Las zonas evaluadas se presentan en las figuras 4.23.

Relación Elemental	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
[Cu]/[In]	0.89	1.3	0.82	2.1
[Mo]/[Cu+In]	0.02	0.03	0.05	0.34

Se realizó un análisis en composición elemental por EDX sobre algunas zonas de interés de las muestras reducidas en este estudio sobre la temperatura de reducción. En la tabla 4.3 se presentan los valores de las relaciones elementales [Cu]/[In] y [Mo]/[Cu+In], con estos valores se pueden comparar las intensidades relativas de los elementos Cu, In, y Mo sobre cada una de las zonas analizadas. En las muestras reducidas de 300 °C a 500 °C los valores de la relación [Cu]/[In] son relativamente comparables, es decir las intensidades observables para el Cu e In son similares en estos tres primeros casos como se ve en las figuras 4.23(a) a 4.23(c). El valor de la relación [Mo]/[Cu+In] aumenta gradualmente en los tres primeros casos y como se observa en las respectivas imágenes la señal de Mo detectada aumenta monótonamente con el incremento de la temperatura de reducción. Lo anterior sugiere un incremento en la porosidad de las capas precursoras. En la muestra reducida a 600 °C se detectan agregados micrométricos ricos en Cu como se observa en la figura 4.23(d), además la señal detectada de Mo en este caso es mucho mayor que en los anteriores, lo que supondría la pérdida de la uniformidad de las capas. Con los resultados anteriores se pueden seleccionar algunas condiciones óptimas para el tratamiento de reducción de las capas de nanopartículas. Se concluye que la temperatura óptima para el tratamiento de reducción de las capas precursoras es alrededor de 500 °C; utilizando esta temperatura y el valor adecuado de presión deducido anteriormente se puede obtener un precursor y una capa absorbadora con una morfología aceptable. Pero no solo la temperatura y la presión determinan la morfología de un absorbedor de calcopirita adecuado para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Es imprescindible también controlar y optimizar otras variable en el proceso de reducción tales como la rampa de enfriamiento, el tipo de flujo (en condiciones estáticas, en flujo constante, en condiciones estáticas pero renovando la atmósfera en un paso intermedio, etc.). Comenzando por la rampa de enfriamiento, se ha encontrado que ésta influye notablemente en las características morfológicas del absorbedor de calcopirita, en especial en la compactación cristalina de la misma. Se ha realizado un estudio sistemático para encontrar la rampa de enfriamiento adecuada de estos precursores; en las figuras 4.24 y 4.25 se muestran las imágenes de microscopia FESEM para un grupo de muestras con diferentes perfiles de enfriamiento, todas han sido reducidas a una temperatura 500 °C, a una presión de 1 bar y en una atmósfera estanca del gas reductor Ar/H₂ durante 30 minutos. En las

Figuras se presenta la morfología obtenida en cada uno de los precursores y la resultante calcopirita. El control sobre el perfil de enfriamiento se realiza en la etapa inmediata al terminar el proceso de reducción en donde el horno se enfría con su propia inercia, en determinado momento del enfriamiento se induce un abrupto cambio de enfriamiento térmico mediante la apertura del horno. Sobre cada una de las imágenes de las figuras 4.24(a) a la 4.25(e) se representa el perfil de enfriamiento para cada precursor, en donde la temperatura que se indica es la temperatura en la cual se encontraba el precursor en el momento de realizar el abrupto enfriamiento; a este valor le llamaremos “temperatura de enfriamiento”.

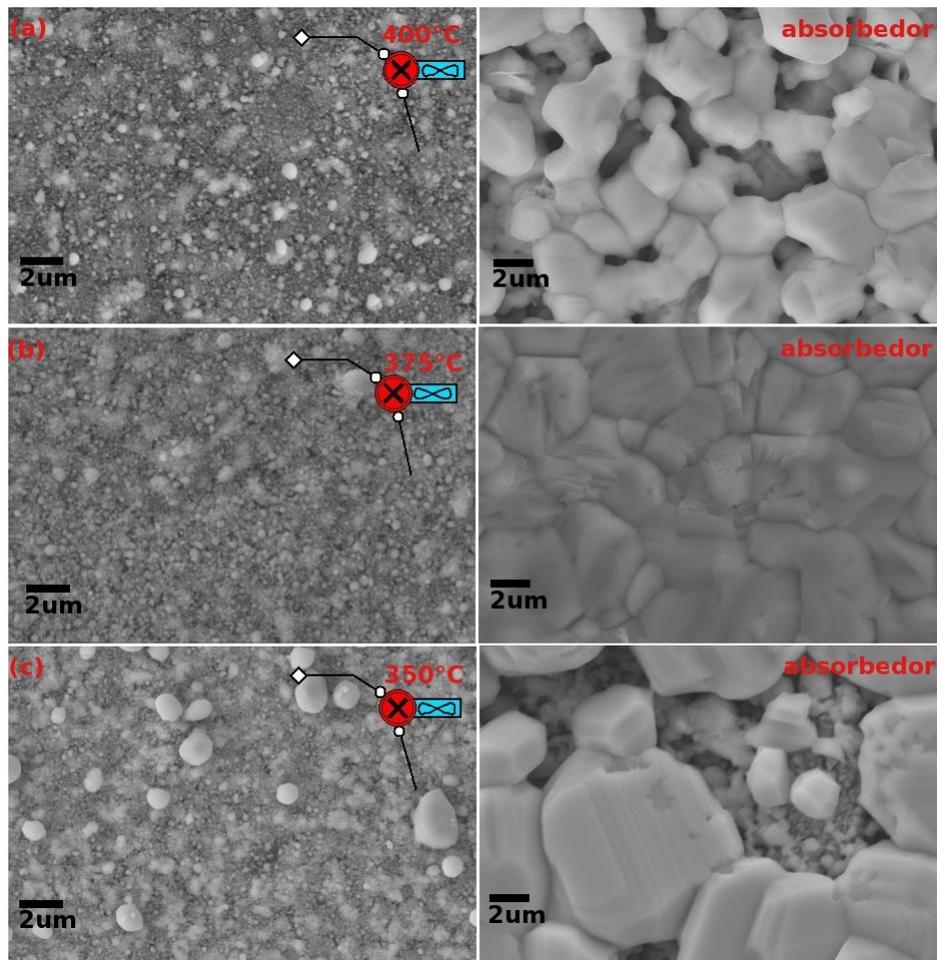


Figura 4.24: Imágenes de microscopía electrónica FESEM de precursores de NP's de óxidos y el resultado de los absorbedores correspondientes a cada uno. Se clasifican a través del perfil de enfriamiento correspondiente a una “temperatura de enfriamiento” de (a) 400 °C, (b) 375 °C, (c) 350 °C.

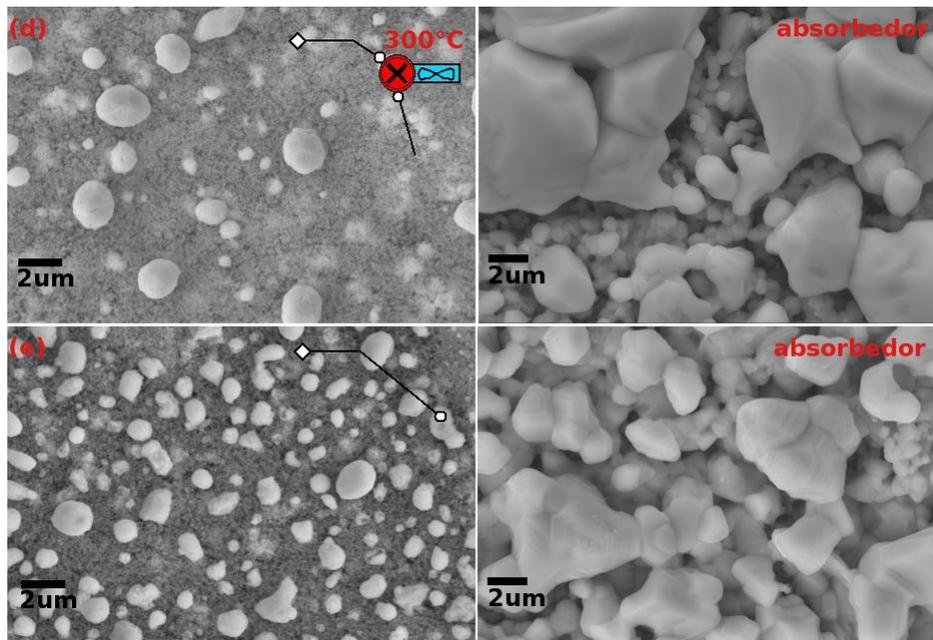


Figura 4.25: Imágenes de microscopía electrónica FESEM de precursores de NP's de óxidos y el resultado de los absorbedores correspondientes a cada uno. Se clasifican a través del perfil de enfriamiento correspondiente a una "temperatura de enfriamiento" de (d) 300 °C, (e) lento

El precursor de la figura 4.24(a) y 4.24(b) sobre los cuales se aplicó un tratamiento con "temperatura de enfriamiento" de 400 °C y 375 °C correspondientemente, no presentan diferencias morfológicas significativas. En cambio los respectivos absorbedores de cada uno de estos precursores difieren significativamente en sus morfologías, observándose que para un valor de 375 °C se puede obtener una capa de calcopirita con alta compactación cristalina. Cuando la "temperatura de enfriamiento" es menor, la morfología de las capas precursoras presenta una mayor densidad de pequeños granos superficiales (ver figuras 4.24(c), 4.25(d) y 4.25(e)). La morfología resultante de los absorbedores de éstas muestras no es tan buena como la obtenida en el valor de 375 °C como se observa en la figura 4.24(b).

Hasta el momento ya se conocen tres condiciones necesarias para garantizar una adecuada cristalización de las capas precursoras de nanopartículas: la presión de la atmósfera reductora Ar/H₂, la temperatura de reducción y la "temperatura de enfriamiento". Además de las condiciones anteriores se determinaron otras que juegan un rol importante en la morfología final de la capa de calcopirita tales como el tiempo y la dinámica del flujo del gas reductor. En las figuras 4.26 se presentan las imágenes FESEM para tres casos donde se observa el efecto del tiempo y la dinámica de la atmósfera reductora. La muestra de

la figura 4.26(a) es una muestra reducida en una atmósfera estanca durante una hora, la 4.26(b) en una atmósfera estanca por una hora pero con un recambio de gas en la mitad del proceso y la 4.26(c) en una atmósfera dinámica por 30 minutos. Las capas precursoras para estos tres casos no presentan diferencias significativas que se puedan apreciar claramente por las imágenes FESEM correspondientes. Solo cabe mencionar el resultado en la formación de granos de algunos cientos de nanómetros que en el caso de la muestra de la figura 4.26(c) la densidad de éstos es tan alta que le da una apariencia de homogeneidad micrométrica. En cambio en la muestras de las figuras 4.26(a) y 4.26(b) la densidad de estos granos es mucho menor, muy especialmente en la muestra reducida durante 1 hora en una atmósfera estanca.

Comparando la muestra de la figura 4.26(a) y la 4.24(b) las cuales se redujeron en una atmósfera estanca; la primera durante 1 hora y la segunda por 30 minutos respectivamente se aprecia que la capa absorbadora de la muestra reducida durante 1 hora no tiene una compactación cristalina como en el caso de 30 minutos de reducción. En el caso de una muestra reducida por 1 hora pero con un proceso intermedio de recambio del gas reductor a la mitad del proceso, la morfología de la capa absorbadora cambia completamente como se observa en la figura 4.26(b). Esta capa absorbadora es compacta y cristalina pero se aprecian muchos defectos mecánicos tales como micro fisuras. En el caso de una muestra reducida en una atmósfera dinámica (con un flujo de Ar/H₂ constante) durante 30 minutos, la compactación cristalina de la capa absorbadora es muy buena como se observa en la figura 4.26(c), aparentemente sin defectos mecánicos.

Las micrografías FESEM en sección transversal para las anteriores muestras se presentan en las figuras 4.27. En la figura 4.27(a) para la muestra reducida 1 hora en una atmósfera estanca, se observa que después de la cristalización en la capa absorbadora aun se conserva una región trasera de algunas micras de espesor que no cristalizó. La muestra de la figura 4.27(b) que fue reducida 1 hora pero con un recambio de gas en la mitad del proceso presenta un grado de cristalización mayor, y en la figura se pueden apreciar dos tipos de capas: una superficial compacta de aproximadamente unos micrómetros y la otra más gruesa que tiene poca uniformidad. La muestra de la figura 4.27(c) que se redujo en una atmósfera dinámica por 30 minutos presenta la formación de granos de algunos micrómetros en la región del contacto metálico. Se observa en la capa absorbadora de este precursor una delgada lamina que se encuentra levemente despegada del contacto trasero. Claramente ésta corresponde a la capa superficial de alta compactación que se vio en la figura 4.26(c) la cual tiene un poco más de un micrómetro de espesor. El desprendimiento de esta capa se puede explicar por la formación de los grandes granos en el contacto trasero en la capa precursora, que al ser cristalizados crecen y desplazan la lamina cristalizada más superficialmente.

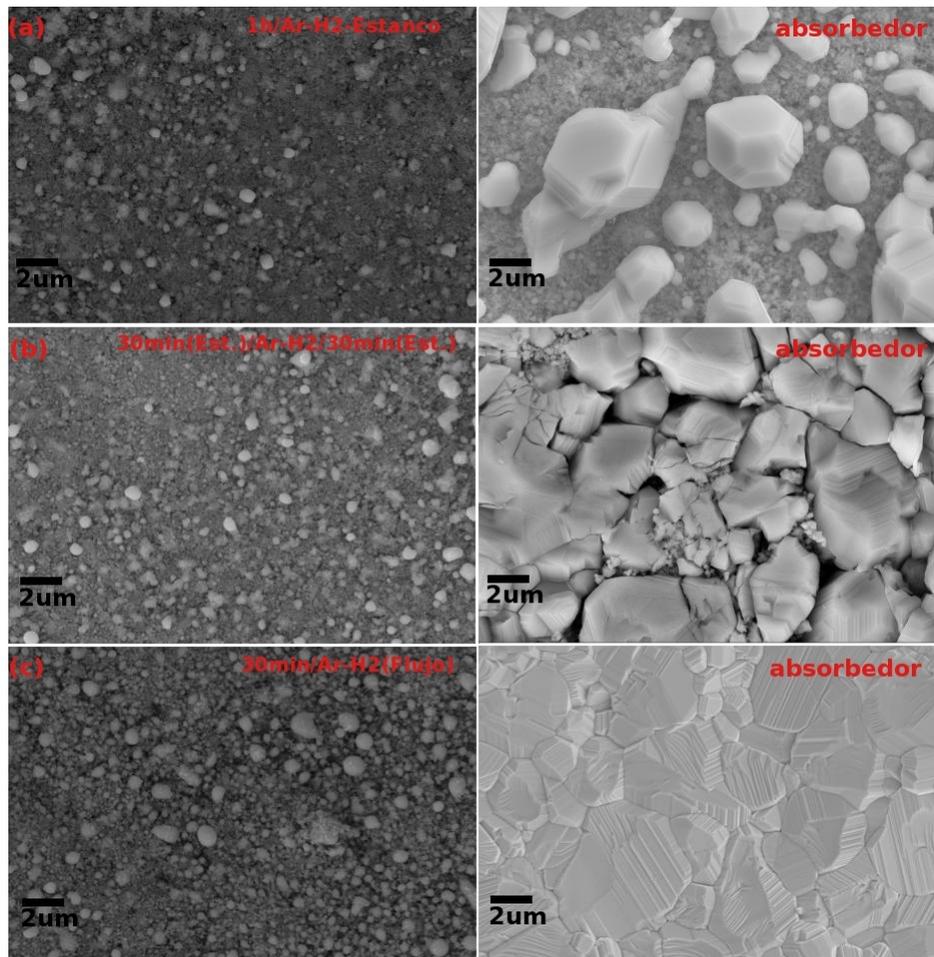


Figura 4.26: Imágenes de microscopía electrónica FESEM de precursores de NP's de óxidos con los tratamientos: (a) Atmósfera de Ar/H_2 estanca para 1 hora de tratamiento, (b) Atmósfera de Ar/H_2 para 1 hora de tratamiento pero con un recambio del gas en 30 minutos y (c) Atmósfera de Ar/H_2 en condición de flujo para 30 min de tratamiento.

En conclusión sobre la dinámica de la atmósfera, (es decir si ésta es estanca o en flujo) con ambas es posible obtener buenos resultados morfológicos si se determina el tiempo adecuado para cada proceso. Si el proceso se realiza en una atmósfera estanca, el tiempo de reducción no deberá de ser muy largo, con 30 minutos de tratamiento sería suficiente para tener una capa compacta. Si el proceso se lleva a cabo en una atmósfera con flujo de Ar/H_2 , los tiempos deberán de ser más cortos que los realizados en una atmósfera estanca, y de esta manera evitar la formación de granos micrométricos que finalmente alteran la compactación de la capa absorbadora.

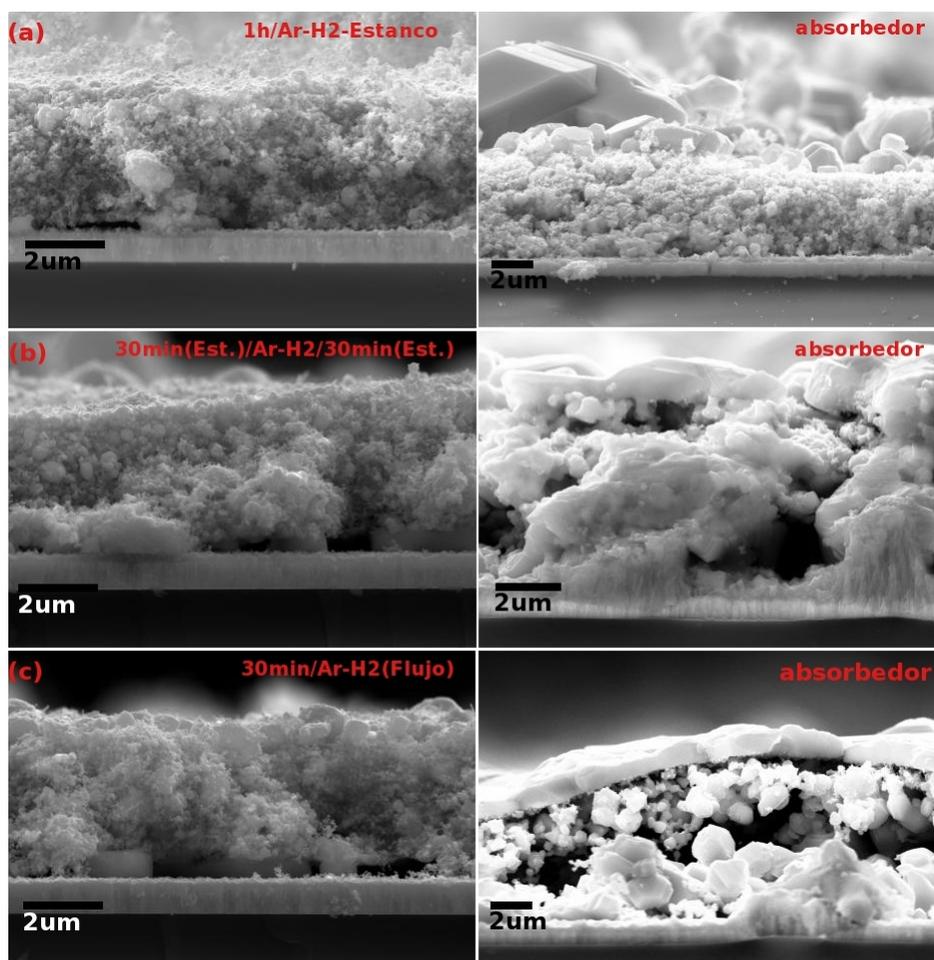


Figura 4.27: Imágenes de microscopía electrónica FESEM en sección transversal de precursores de NP's de óxidos con los tratamientos: (a) Atmósfera de Ar/H₂ estanca para 1 hora de tratamiento, (b) Atmósfera de Ar/H₂ para 1 hora de tratamiento pero con un recambio del gas en 30 minutos y (c) Atmósfera de Ar/H₂ en condición de flujo para 30 min de tratamiento.

Para evaluar la calidad de las capas precursoras se realizó espectroscopia Raman y difracción de rayos-X a las muestras antes y después de un proceso estándar de reducción. En las figuras 4.28(a) y 4.28(b) se presentan los espectros Raman correspondientes donde se han utilizado dos longitudes de onda diferentes para detectar selectivamente cada uno de los óxidos utilizados como precursores: 514 nm para detectar el CuO y 325 nm para detectar In₂O₃. En la figura 4.28(a) se presenta el espectro Raman obtenido con excitación de 514 nm, donde se observa un pico intenso a 288 cm⁻¹ correspondiente al modo principal A_g del CuO [142]. En la figura 4.28(b) se presenta el mismo estudio

pero utilizando excitación ultravioleta, donde se identifica claramente en el precursor el modo E_g a 448 cm^{-1} , dos modos de baja frecuencia a 307 y 366 cm^{-1} , además de uno de alta frecuencia a 630 cm^{-1} ; todos estos pertenecientes a los modos vibracionales del In_2O_3 [143]. Del estudio Raman, es evidente que en las condiciones de trabajo, se obtiene una reducción casi total del CuO y una reducción parcial del In_2O_3 , quedando cierta cantidad del mismo que es muy difícil de cuantificar. Se ha demostrado que el CuO se reduce en dos etapas: primero parcialmente a Cu_2O a temperaturas entre $200\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$, y luego totalmente a Cu metálico a temperaturas mayores a los $400 \text{ }^\circ\text{C}$, como se puede observar en el difractograma de rayos-X que se muestra en la figura 4.28(c).

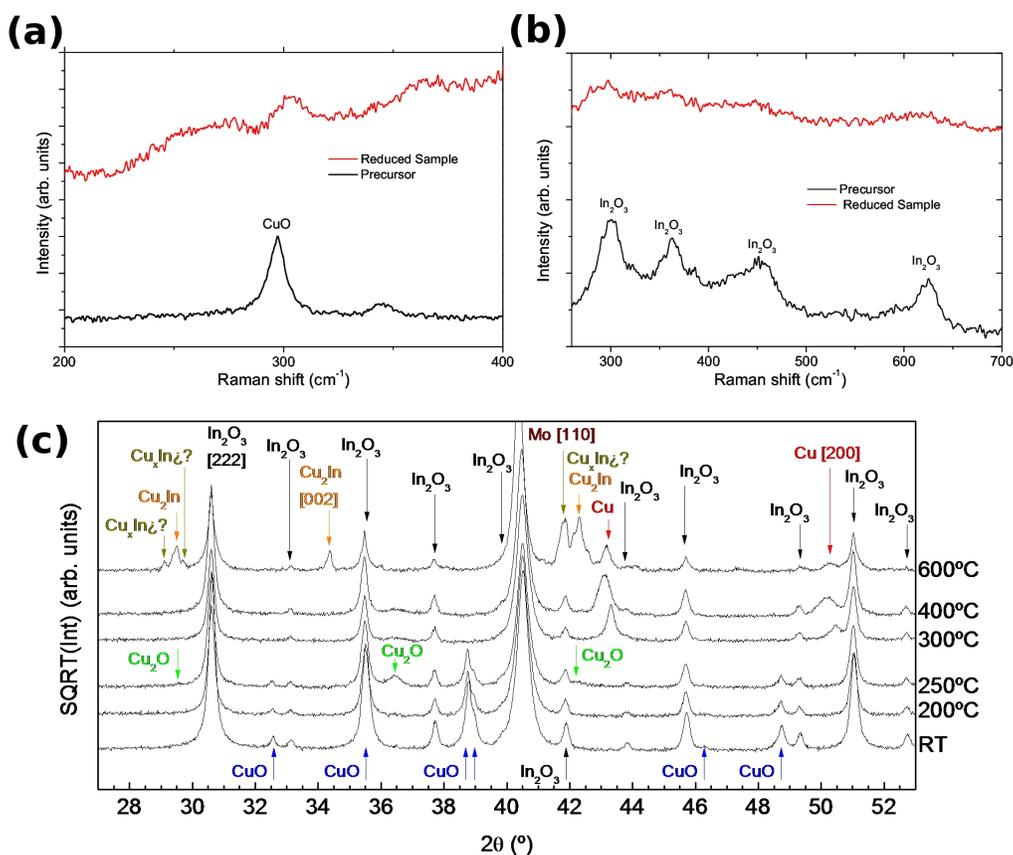


Figura 4.28: (a),(b) Espectros Raman de la muestra antes (negro) y luego (rojo) del proceso de reducción, utilizando como longitud de onda de excitación 514 nm (a) y 325 nm (b). (c) difracción de rayos X para capas precursoras de NP's de óxidos reducidas a diferentes temperaturas.

En la figura 4.29, se presentan los patrones de difracción de rayos-X correspondientes

a un precursor en el que se realizó el proceso de quemado y después el proceso estándar de reducción (500 °C). Estas mediciones se realizaron a un ángulo rasante de 1.5° para evitar la influencia del contacto trasero de Mo en los picos difractados. Se observan claramente los picos difractados para el CuO (Tenorita) y el In₂O₃. Después del proceso de reducción no se detecta el CuO lo que confirma la reducción total de éste. Por otra parte, coincidiendo con lo observado por espectroscopia Raman, el In₂O₃ solamente se reduce parcialmente. Los picos de difracción correspondientes a Cu₂In se observan en el difractograma luego del proceso de reducción. La aleación Cu-In que se forma es rica en cobre ya que las cantidades molares de In y Cu son iguales para la preparación de las capas precursoras, y debido a la reducción total del CuO y parcial de In₂O₃ es posible explicar la formación de esta aleación Cu₂In. Mediante un análisis composicional por EDX como se mostró en la figura 4.23(d) es posible confirmar esto. Se aprecia en éste que la composición de los diminutos granos formados en el proceso de reducción son ricos en Cu, como se vio en la tabla 4.3.

Cabe destacar que se observa también en el difractograma la presencia de MoO₂ (tugarinovita). Este compuesto muy probablemente se forma debido a las condiciones oxidantes del proceso de "quemado". El MoO₂ no se detecta en el precursor, confirmando que se forma debido a las condiciones altamente oxidantes del "quemado". Aparentemente, las condiciones empleadas en el proceso de reducción no son suficientes para transformar nuevamente el MoO₂ en Mo metálico.

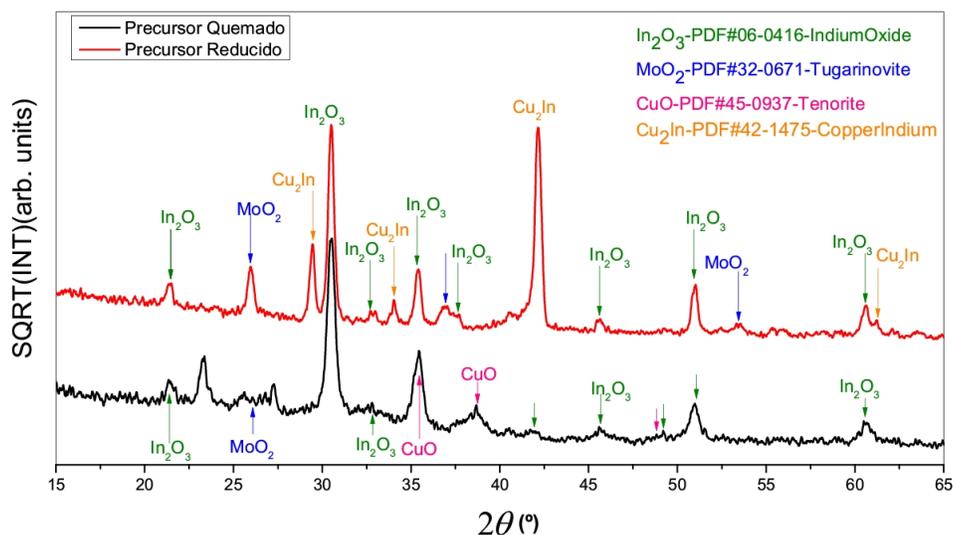


Figura 4.29: Difracción de rayos-X para precursores de NP's de óxidos quemado (negro) y reducido (rojo).

4.3. PROCESO DE ACTIVACIÓN: *soaking*

Una vez reducido el precursor, éste es considerablemente más reactivo que la capa únicamente "*quemada*". Sin embargo, dado el alto punto de fusión de los compuestos resultantes, y la probable contaminación con elementos remanentes luego de los procesos de "*quemada*" reducción, es necesario introducir una etapa de activación para ayudar a la cristalización posterior y ajustar las propiedades eléctricas del absorbedor resultante. Esta etapa generalmente consta de un *soaking* o inmersión, en un agente que facilitará la cristalización y posibilitará el dopado de la capa absorbedora. En este caso, se han utilizado sales de Na, dado el conocido efecto benéfico que tiene este elemento tanto en las propiedades eléctricas del CIGS como en los procesos de cristalización [70]. En la tabla 4.4 se muestran los diferentes precursores de sodio y las condiciones empleadas para encontrar los tratamientos de activación adecuados de las capas precursoras:

Tabla 4.4: Condiciones para tratamientos de activación de las capas con diferentes precursores de sodio.

PRECURSOR Na	CONCENTRACIÓN	TIEMPO	TEMPERATURA
Na ₂ S	1 M	10 Min	RT
Na ₂ SO ₄	1 M	10 Min	RT
NaF	1 M	10 Min	RT
NaCl	1 M	10 Min	RT

En las figuras 4.30 se presentan las imágenes de microscopía electrónica FESEM para capas absorbedoras obtenidas con precursores de NP's de óxidos. Los precursores fueron sometidos a tratamientos de activación empleándose los compuestos de sodio de la tabla 4.4. Como se puede apreciar las morfologías resultantes son diversas, en la figura 4.30(a) se presenta la capa absorbedora de calcopirita resultante luego de un tratamiento de activación con Na₂S, 4.30(b) con Na₂SO₄, 4.30(c) con NaF y 4.30(d) con NaCl. El tratamiento con Na₂S aparentemente tiene un menor efecto en la compactación cristalina, como resultado de una mezcla de diferentes tamaños de cristales que no han coalescido adecuadamente. Las muestras tratadas con Na₂SO₄ y NaF presentan un alto grado de coalescencia, en especial la de la figura 4.30(c) la cual tiene una mayor homogeneidad respecto a la distribución de los tamaños de grano. Es interesante observar que la muestra con el *soaking* de NaCl presenta también una excelente coalescencia pero a diferencia de las anteriores los cristales que se observan en la superficie son mucho más pequeños.

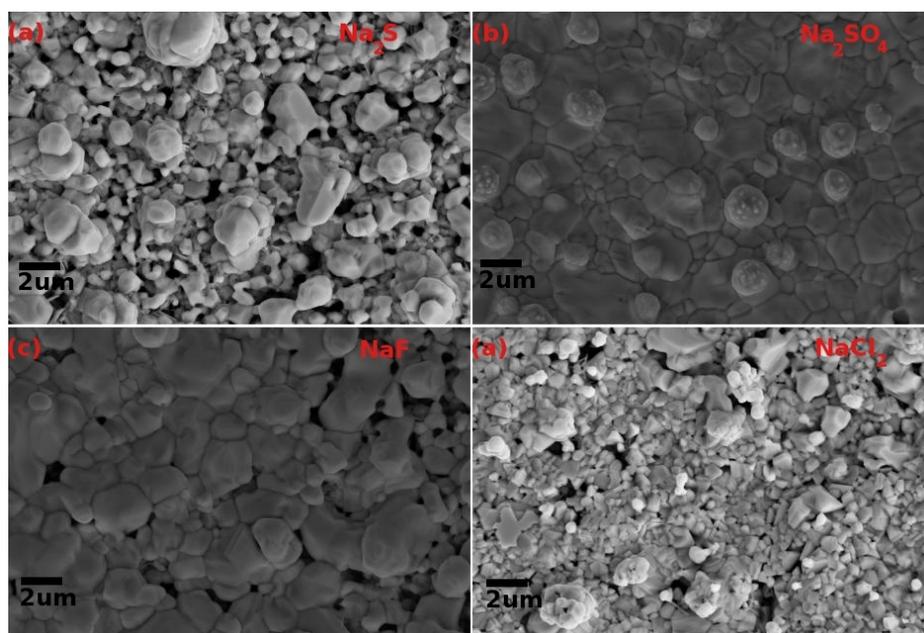


Figura 4.30: Imágenes de microscopía electrónica FESEM para calcopiritas obtenidas con precursores de NP's de óxidos activados con los compuestos (a) Na_2S , (b) Na_2SO_4 , (c) NaF y (d) NaCl .

Cabe acotar que en este apartado solo se discute sobre el impacto en la morfología de las capas absorbedoras de calcopirita respecto al tratamiento de activación de los precursores. Pero como se mencionó anteriormente las mejoras derivadas de éste se evalúan principalmente en las propiedades optoelectrónicas de las capas, lo que se discutirá en el capítulo V. En este aspecto las capas con un tratamiento de "soaking" en NaCl son las que mejores propiedades optoelectrónicas presentaron. Se realizó además microscopía electrónica FESEM en la sección transversal de las capas para una serie de muestras con dos espesores diferentes y para poder evaluar el impacto de este tratamiento a través del espesor. En las figuras 4.31 se presentan las imágenes en sección transversal y superficial para un precursor de aproximadamente $4 \mu\text{m}$, la muestra de la figura 4.31(a) no recibió ningún proceso de activación mientras que a la muestra de la figura 4.31(b) se le realizó un proceso de activación estándar con NaCl .

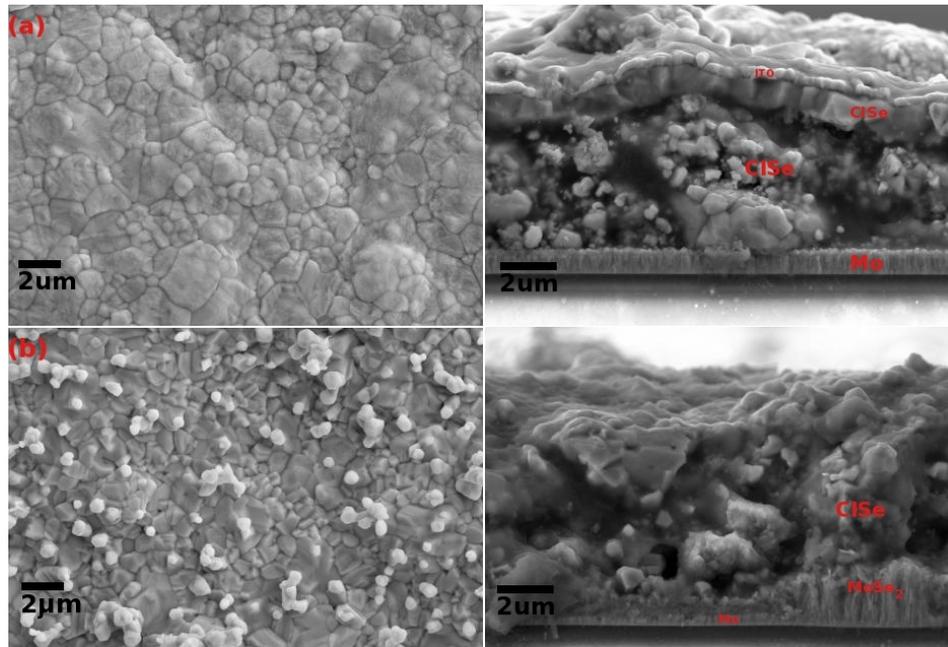


Figura 4.31: Imágenes de microscopía electrónica FESEM en sección transversal de calcopiritas obtenidas con precursores de NP's de óxidos de $4 \mu\text{m}$ de espesor (a) sin tratamiento de activación de NaCl (b) con un tratamiento de activación estándar de NaCl.

En la imagen FESEM superficial de la muestra de la figura 4.31(a) se observa una adecuada compactación cristalina (cabe señalar que a esta muestra no se le realizó el tratamiento de activación con NaCl en el precursor). Esta capa se puede distinguir claramente en la imagen en sección transversal, en donde se observa a través del espesor que la cristalización no es uniforme diferenciándose dos tipos de capas CISe; una superficial compacta con alto grado de coalescencia y con un espesor de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ y una capa más profunda con menor coalescencia de más o menos $4 \mu\text{m}$ de espesor y formada por granos mucho más pequeños. En la figura 4.31(b) tenemos el resultado del mismo precursor pero con el tratamiento de activación, la morfología superficial se diferencia muy claramente de su homóloga sin el tratamiento de *soaking*, pero la diferencia morfológica más relevante es que la cristalización es más homogénea en profundidad. En la figura 4.32(a) y 4.32(b) se presentan las imágenes FESEM para un precursor de $2 \mu\text{m}$ con y sin el tratamiento de *soaking* respectivamente.

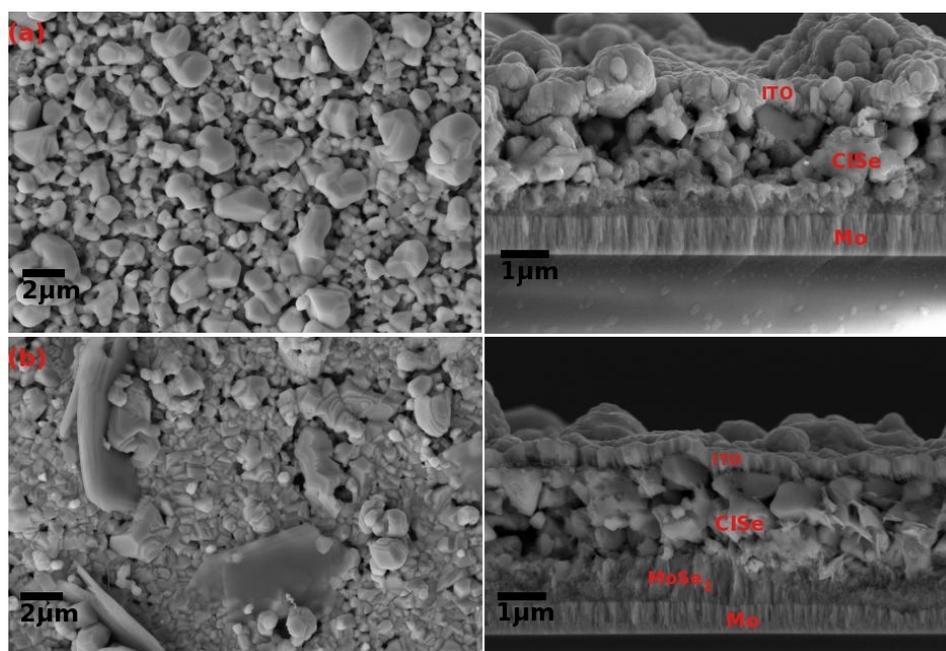


Figura 4.32: Imágenes de microscopía electrónica FESEM en sección transversal de calcopiritas obtenidas con precursores de NP's de óxidos de $2 \mu\text{m}$ de espesor (a) sin tratamiento de activación con NaCl (b) con un tratamiento de activación estándar de NaCl.

Se ha observado que la morfología en la cristalización de las películas de calcopirita depende fuertemente del espesor de la capa precursora. Un espesor adecuado del absorbedor en un dispositivo fotovoltaico de calcopirita no debe de superar $2 \mu\text{m}$. En la figura 4.32(a) se observa la morfología superficial y en sección transversal para una capa de calcopirita resultante para este espesor sin el tratamiento de activación del precursor. La compactación cristalina es aparentemente menor en este espesor en comparación con los absorbedores de mayor espesor presentados en la figura 4.31(a). Además se distinguen claramente una morfología de dos capas; una formada por grandes cristales con coalescencia parcial entre ellos debido a su baja densidad en la superficie y una capa más profunda con granos de menor tamaño pero que alcanzan una mayor coalescencia. En la respectiva imagen FESEM en sección transversal para esta muestra se observa que la cristalización ha sido casi uniforme a través del espesor, pero el grado de compactación es bajo. Al realizar el tratamiento de *soaking* con NaCl la morfología resultante en la capa absorbidora de calcopirita cambia drásticamente como se observa en la figura 4.32(b). Se observa una compactación de la capa con una distribución de tamaños más homogénea a nivel superficial, aunque se aprecia un tipo de morfología laminar o en forma de *platelets* (ver los agregados superficiales de forma hexagonal en la Figura 4.32(b)), ésta no interfiere

en la compactación y muy probablemente se puede atribuir a la formación superficial de compuestos relacionados con el sodio, cuya composición se analizará más adelante por EDX. La mejoría en la uniformidad a través del espesor se puede observar en la figura 4.32(b), donde se obtiene claramente un mayor grado de compactación constatándose una adecuada coalescencia entre los granos. Esto demuestra que el tratamiento de activación de la capa precursora ayuda a que el proceso de cristalización se realice homogéneamente a nivel superficial y a través del espesor, lo que sin duda repercute en las propiedades optoelectrónicas del absorbedor.

Para entender mejor el efecto del tratamiento de *soaking* con NaCl se realizó EDX para determinar la composición de los agregados presentes en las capas absorbedoras. En las figuras 4.33 se muestra una zona, en donde se puede apreciar dos tipos de agregados, se infiere la diferencia composicional entre ambas por el brillo en la imagen de las formas laminares que están sobre una capa policristalina continua, dando la sensación de transparencia en estas condiciones de medida (voltaje de aceleración 20 kV).

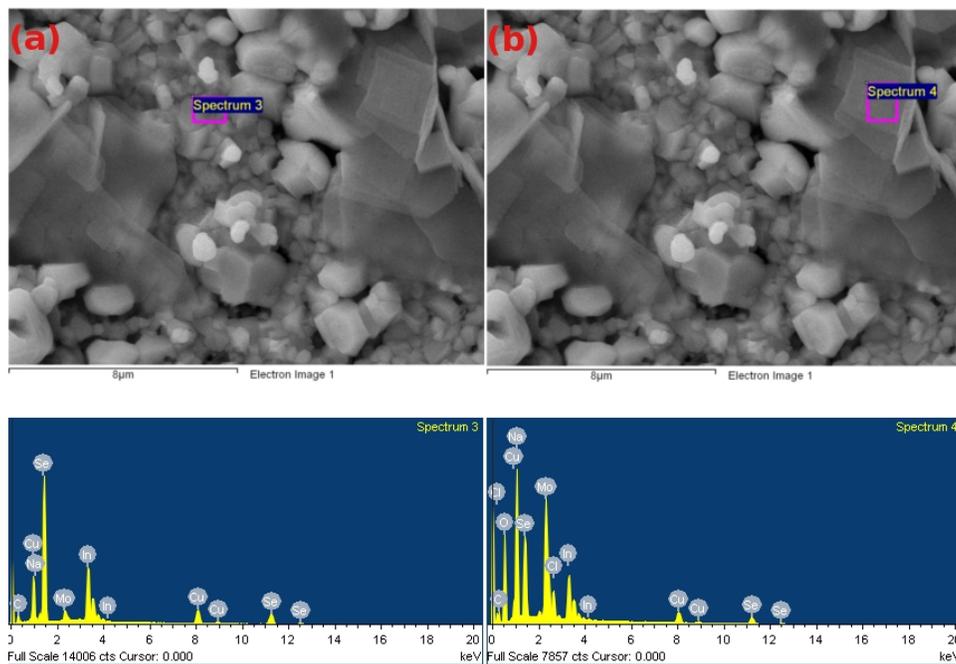


Figura 4.33: Análisis composicional por EDX para un absorbedor de calcopirita obtenido de precursores de NP's de óxidos con un tratamiento de activación estándar (a) zona 1, distinguible compacta y cristalina (b) zona 2, rica en Na.

En la tabla 4.5 se presentan las relaciones en composición elemental analizadas por

EDX de las zonas vistas en las figuras 4.33:

Tabla 4.5: Relaciones en composición elemental analizado por EDX para un absorbedor de calcopirita obtenido de precursores de NP's de óxidos con un tratamiento de activación estándar.

Relación Elemental	Figura 4.33(a)	Figura 4.33(b)
$[\text{Na}]/([\text{Se}]+[\text{Cl}])$	0.016	2.89
$[\text{Cl}]/[\text{Na}]$	Cl no detectado	0.112
$[\text{Cu}]/[\text{In}]$	0.827	0.864
$[\text{Se}]/([\text{Cu}]+[\text{In}])$	1.148	0.768
$[\text{Mo}]/([\text{Cu}]+[\text{In}])$	0.107	1,2

Los valores de relaciones elementales $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.827$ y $[\text{Se}]/([\text{Cu}]+[\text{In}]) = 1.148$ de la zona analizada en la figura 4.33(a) confirman que ésta es una capa de calcopirita, además se detectan cantidades muy bajas en Na en esta zona como lo indica la relación $[\text{Na}]/([\text{Se}]+[\text{Cl}]) = 0.016$. La zona analizada de la figura 4.33(b) es rica en Na, lo cual se puede observar en la relación $[\text{Na}]/([\text{Se}]+[\text{Cl}]) = 2.89$. Además se detecta pequeñas cantidades de Cl, la relación $[\text{Cl}]/[\text{Na}] = 0.112$ está muy por debajo del valor estequiométrica para el NaCl, por lo que muy probablemente el exceso de sodio se deba a la formación de un compuesto Na-Se. En conclusión sobre la mejora en la morfología con el tratamiento de activación con Na en las capas precursoras, probablemente la formación del compuesto NaSe_2 durante el tratamiento de selenización actúa como flujo de Se ayudando a la correcta cristalización del material. Se ha reportado que el Na además de pasivar las fronteras de grano, puede actuar como un agente de flujo calcógeno [70].

4.4. CRISTALIZACIÓN: SELENIZACIÓN

Un tratamiento térmico reactivo es la etapa final para la síntesis del absorbedor y se trata de un tratamiento térmico en una atmósfera que contiene el calcogenuro a introducir, que en este caso es selenio (selenización). En el proceso de selenización (y como se presentara para los anteriores tratamientos térmicos tanto para el quemado como para el reducido de las capas) son varios los parámetros que influyen en la obtención de una capa absorbadora de calcopirita con una buena calidad cristalina para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Estas variantes son la masa de selenio y la temperatura del tratamiento (entre ambas determinan en gran medida la presión parcial de este elemento durante el tratamiento térmico), la rampa de calentamiento, la presión total del sistema y el tiempo del proceso. Se presenta en esta sección los resultados obtenidos sobre los diferentes precursores de nanopartículas empleados para la obtención de absorbedores

de calcopiritas.

En los procesos de selenización estudiados en este trabajo se variaron principalmente la temperatura y la presión de selenización. El primer tipo de tratamiento térmico se caracterizó por la combinación de una temperatura relativamente baja (450 °C) y una presión también baja como se muestra en el tabla 4.6, para favorecer la evaporación del Se:

Tabla 4.6: Selenización a baja temperatura y baja presión.

Temperatura de Selenización[°C]	Tiempo[min]	Masa de Selenio[mg]	Presión[Bar]
450	45	20-50	0.02

Lo anterior se realizó con el objetivo de no comprometer la estructura de la celda solar (fundamentalmente la interficie Mo/CiSe) y promover la evaporación e incorporación del Se en las capas. Es decir, el empleo de bajas temperaturas resulta poco agresivo para el contacto trasero de las celdas solares.

El segundo proceso se realizó con la estrategia de incrementar la temperatura de selenización por debajo de los 600 °C con el consiguiente riesgo de afectar negativamente la interficie Mo/CiSe por una selenización incontrolada del Mo, al mismo tiempo se debe incrementar la presión para evitar una evaporación temprana del Se. Mayores temperaturas favorecen los procesos de cristalización, obteniéndose generalmente granos más grandes y de mayor calidad cristalina. En la tabla 4.7 se muestran las condiciones bajo las cuales se realizó este segundo tratamiento:

Tabla 4.7: Selenización a alta temperatura y alta presión.

Temperatura de Selenización[°C]	Tiempo[min]	Masa de Selenio[mg]	Presión[Bar]
525-600	45	20-50	1

4.4.1. Precursores de Nanopartículas de CiSe

Dada la naturaleza de la estabilidad química que tienen las nanopartículas (CuInSe_2 , CuO y In_2O_3) empleadas en este trabajo para la preparación de capas precursoras en las condiciones atmosféricas normales. Es decir la poca interactividad de éstas con el O_2 a baja temperatura (>400 °C), especialmente las nanopartículas de CiSe sintetizadas en este trabajo (ver sección 4.1), se pensaría que aplicando el proceso de "quemado" de compuestos orgánicos descrito en la sección 4.2 la interacción de éstas con el oxígeno es mínima, por lo que en esta ruta se podría evitar un tratamiento para reducir el O_2 como el descrito en la sección 4.3 (optimizado para precursores de nanopartículas CuO y In_2O_3). Además uno de los tratamientos encontrados para mejorar la calidad cristalina de las capas obtenidas con nanopartículas es el proceso de activación de las

capas realizado con NaCl, tal como se discutió en el apartado 4.3. La experiencia en este trabajo de tesis indica que para aplicar este proceso y optimizarlo en alguna ruta basada en capas precursoras de nanopartículas se debe de haber alcanzado un grado de mejora de la calidad cristalina en las capas absorbedoras de calcopiritas; esto ya que mejoras en las propiedades optoelectrónicas como consecuencia de éste solo pueden ser analizadas en el rendimiento de los dispositivos. En esta sección se desea identificar cuales son las principales limitaciones que se tienen para alcanzar un grado adecuado en la calidad cristalina de las capas de calcopiritas obtenidas mediante esta ruta basada en nanopartículas de CISE y proponer soluciones con el objetivo de mejorar en la calidad fotovoltaica de las capas.

Los precursores preparados con nanopartículas de CISE se sometieron a procesos de selenización con el fin de obtener capas absorbedoras de calcopirita de grado fotovoltaico, es decir con tamaño de granos del orden de las micras. Siguiendo este planteamiento, previamente al proceso de selenización de las capas precursoras de NP's de CISE se realizó únicamente el tratamiento de "quemado" de orgánicos estándar descrito en el apartado 4.2.

Selenización a baja temperatura y baja presión

La selenización se realizó bajo las condiciones que se muestran en la tabla 4.6. En la figura 4.34(a) y (b) se presenta una imagen de microscopia FESEM superficial y en sección transversal de la capa resultante en este proceso de cristalización de nanopartículas de CISE.

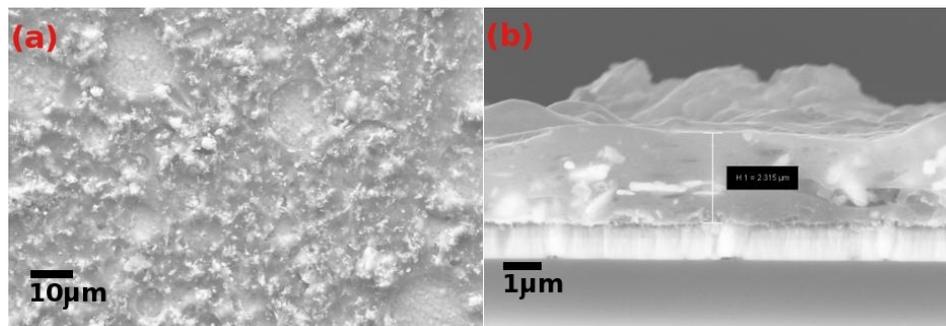


Figura 4.34: Imágenes de microscopia electrónica FESEM de un absorbedor obtenido de precursores de NP's de CISE selenizado a baja presión y baja temperatura; (a) imagen superficial y (b) imagen en sección transversal.

Morfológicamente no se aprecia una adecuada cristalización, se observa que existe una zona compacta con depresiones de aproximadamente 10 μm. Como se puede ver en la imagen en sección transversal, esta capa compacta tiene un espesor de un poco más de

2 μm y es uniforme a través del espesor. En las figuras 4.35(a) y (b) se presenta un análisis de composición elemental realizado por EDX en las zonas vistas en la imagen FESEM de la figura 4.34(a).

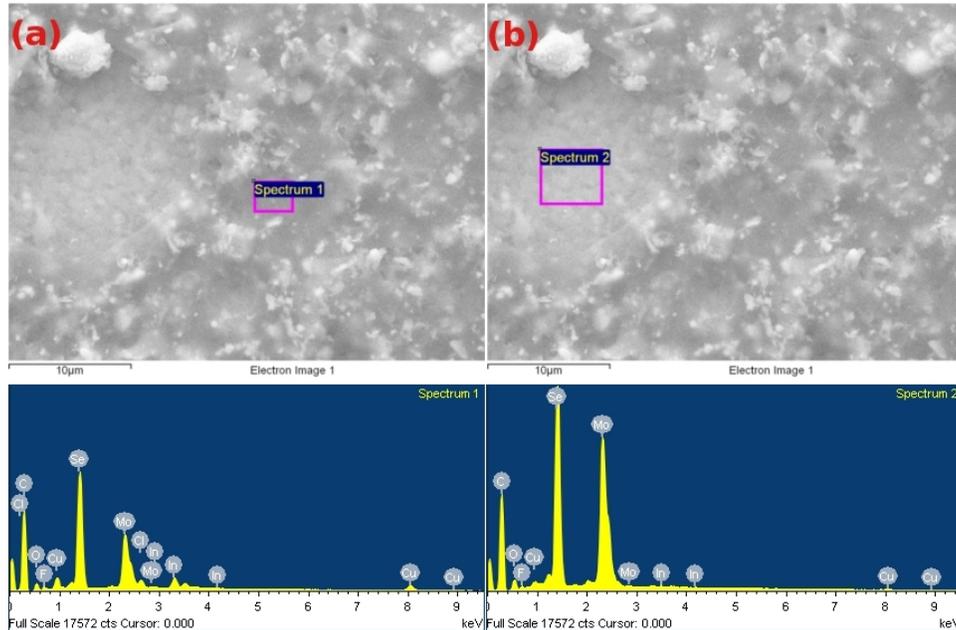


Figura 4.35: Análisis en composición EDX de un absorbente obtenido de precursores de NP's de CISE selenizado a baja presión y baja temperatura

En la tabla 4.8 se presentan los valores para las relaciones elementales calculadas del análisis composicional EDX.

Tabla 4.8: Relaciones en composición elemental analizada por EDX para una muestra selenizada a baja presión y baja temperatura.

Relación Elemental	Figura 4.35(a)	Figura 4.35(b)
$[Cu]/[In]$	1.75	1.33
$([Cu] + [In])/[Se]$	0.4	0.04
$[Mo]/([Cu] + [In])$	1.62	27.71

La primera zona analizada correspondiente a la figura 4.35(a), es una zona pobre en In como lo muestra la relación $[Cu]/[In] = 1.75$, también se nota un exceso de Se por la relación $([Cu]+[In])/[Se] = 0.4$. Las anteriores relaciones se encuentran desviadas de los valores ideales esperados para una calcopirita de CISE, lo cual dificulta la interpretación de

la composición real de este tipo de muestra. Las nanopartículas de CISE empleadas para preparar estas capas precursoras fueron sintetizadas a 230 °C con una relación $[Cu]/[In] = 0.5$ en la mezcla de reacción. La composición de éstas se discute en el apartado 4.1, donde se determinaron valores para la relación elemental $([Cu] + [In])/[Se] \simeq 0.85$ y para el $\%At.[In] \simeq 22\%$ (ver figura 4.4). Se nota una diferencia significativa en la composición entre las nanopartículas de partida y la capa absorbadora obtenida de éstas, lo cual probablemente se debe a la incorporación del selenio por la formación de $MoSe_2$ en el contacto trasero. Acerca de lo discutido en la sección de síntesis de estas nanopartículas sobre una pequeña contaminación por fases secundarias Cu-Se, las condiciones del tratamiento de selenización de estas capas precursoras favorecerían la formación de más fases secundarias Cu-Se en vez de eliminarlas. Esto debido a las condiciones pobres de In de los precursores, por lo que no se descarta que el exceso de cobre se deba a la contaminación por fases secundarias Cu-Se.

La segunda zona analizada por EDX es la correspondiente a la figura 4.35(b). En ésta la relación $[Mo]/([Cu]+[In]) = 27.71$ es muy grande comparada con el valor de 1.62 de la zona de la figura 4.35(a), esto sugiere que las depresiones observadas en la figura corresponden a zonas donde no hay absorbador. Además la relación $([Cu]+[In])/[Se] = 0.04$ es muy pequeña en relación con el valor de 0.4 obtenido en la zona correspondiente al absorbador, esto se debe a la formación de $MoSe_2$ por selenización de la capa de Mo. La selenización excesiva del sustrato sugiere que los agujeros se formaron en alguno de los procesos previos a la selenización.

Selenización a alta temperatura y alta presión

Con el objetivo de mejorar los resultados anteriores, es decir de mejorar la cristalización del precursor basado en nanopartículas de CISE tratado a baja temperatura, se realizaron tratamientos de selenización a alta temperatura, en las condiciones que se muestran en la tabla 4.7. En la figura 4.36(a) y 4.36(b) se presentan las imágenes de microscopía electrónica FESEM superficial y en sección transversal para una muestra selenizada en estas condiciones.

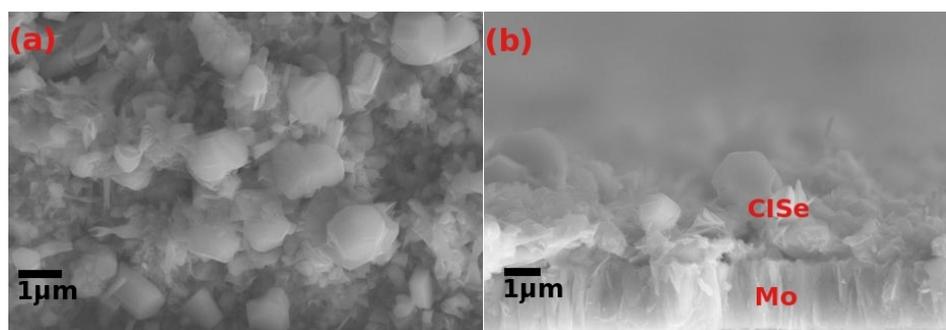


Figura 4.36: Imágenes de microscopía electrónica FESEM (a) superficial y (b) en la sección transversal; para un absorbedor obtenido de precursores de NP's de CISe selenizado a alta presión y alta temperatura.

En la figura 4.36(a) se puede observar que la cristalización ha sido mucho más eficiente que en el caso de baja presión y baja temperatura, pues se observan granos de mayor tamaño aunque la capa resultante presenta una baja uniformidad y asociada a una pobre coalescencia entre éstos. En la imagen en sección transversal de la figura 4.36(b) se confirma la poca uniformidad de esta capa en el espesor.

En las figuras 4.37(a) y (b) se presenta un análisis de composición realizado por EDX para este tipo de muestra. Se presentan dos tipos de zonas analizadas, la primera en la figura 4.37(a) es una zona en donde se han formado cristales y la segunda en la figura 4.37(b) es el *background* que se observa en la mayoría de la muestra.

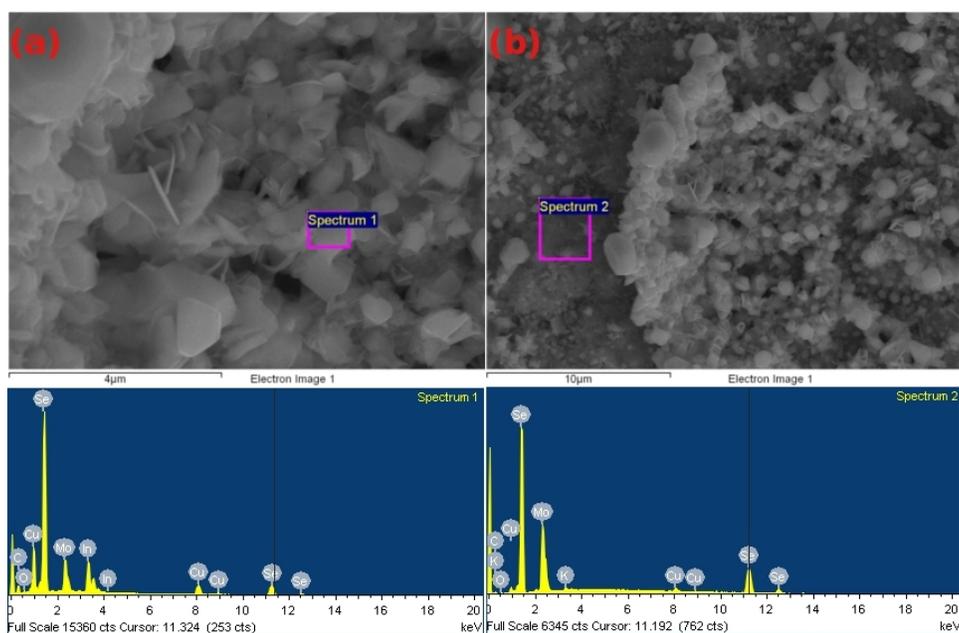


Figura 4.37: Resultado de absorbedor de nanopartículas de CISE selenizado a alta presión y alta temperatura

En la tabla 4.9 se presentan las principales relaciones elementales para las dos zonas analizadas:

Tabla 4.9: Relaciones en composición elemental analizada por EDX para una muestra selenizada a alta presión y alta temperatura.

Relación Elemental	Figura 4.37(a)	Figura 4.37(b)
$[Cu]/[In]$	1.01	—
$([Cu] + [In])/[Se]$	0.52	0.10
$[Mo]/([Cu] + [In])$	0.51	6.4

La relación elemental $[Cu]/[In] = 1.01$ es cercana al valor estequiométrico de la calcopirita, pero el valor para $([Cu]+[In])/[Se] = 0.52$ está desviado del valor ideal del CISE lo cual muestra un exceso de selenio en la muestra. El exceso de selenio detectado en la medida seguramente es proveniente de la selenización del contacto de Mo. Su formación se confirma con el análisis realizado en la zona de la figura 4.37(b), en donde la relación $[Mo]/([Cu]+[In]) = 6.4$ y la $([Cu]+[In])/[Se] = 0.10$.

En la figura 4.38 se muestra un análisis realizado por espectroscopia Raman para un absorbedor de NP's de CISE selenizado a alta temperatura y alta presión. Se observa en dicho espectro una gran contribución del modo $MoSe_2$ a 240 cm^{-1} [144]. Además,

la contribución de los modos A1 para el CInSe a 173 cm^{-1} [133][134] y de otro modo correspondiente al MoSe₂ a 169 cm^{-1} que se superponen parcialmente, como se observa detalladamente en la figura 4.38, debido a la baja calidad cristalina de la muestra.

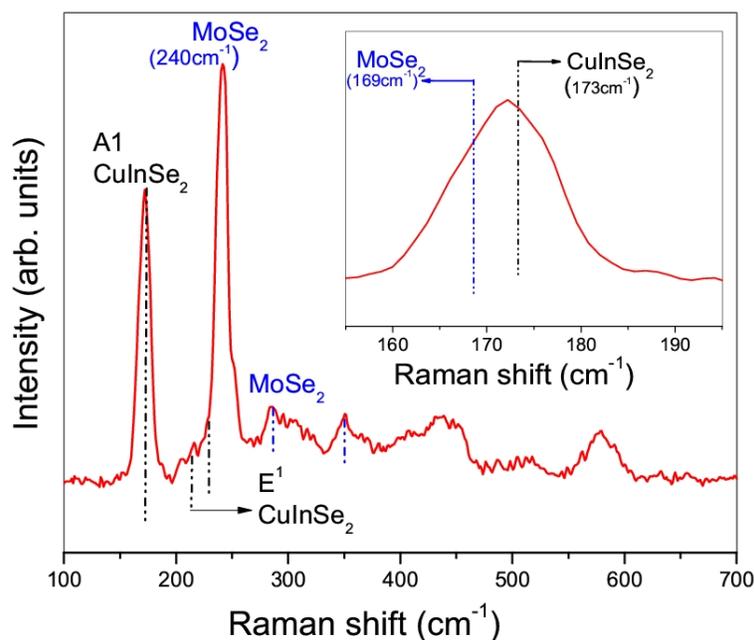


Figura 4.38: Espectro Raman de absorbedor obtenido de precursores de NP's de CInSe selenizado a alta presión y alta temperatura.

En conclusión es claro que los granos que se observan en la figura 4.37(a) son de un compuesto ternario CInSe, por lo cual las condiciones de alta temperatura y alta presión en la selenización favorecen la cristalización de las nanopartículas de CInSe. Sin embargo las capas presentan serios problemas de inhomogeneidad que compromete la correcta cristalización. Esto se debe probablemente a la no adecuada formulación e impresión de la tinta para esta clase de nanopartículas, en particular debido a la baja densidad de nanopartículas de CInSe presente en las tintas [70]. Si bien aparentemente esta ruta, basada en el empleo de nanopartículas de CInSe, tiene la ventaja de que se parte directamente del compuesto ternario, lo que en principio asegura una correcta composición, la dificultad de generar los volúmenes de nanopartículas necesarias para tener una carga aceptable de las mismas en las tintas, complica su aplicación por el momento. Para poder desarrollar correctamente esta tecnología, hace falta profundizar en la síntesis de nanopartículas de CInSe para poder producirlas en cantidades y calidad aceptables para su aplicación en tecnologías fotovoltaicas. Los resultados presentados en el sección 4.1 en cuanto a

la síntesis asistida por microondas son prometedores, sin embargo de cara al futuro se requiere profundizar en dicha síntesis para poder solventar este desafío tecnológico detectado en la presente Tesis.

Por último, la optimización de una ruta basada en la impresión de nanopartículas para la obtención de capas absorbedoras con calidad fotovoltaica en principio demanda contar con una provisión considerable de nanopartículas. En primer lugar esto está relacionado con el fin de encontrar todo el conocimiento básico acerca de la preparación e impresión de la tinta aunado a la tecnología de impresión de ésta. Una de las dificultades encontradas fue contar con una provisión suficiente de nanopartículas que garantizará optimizar el proceso de impresión, esto debido a la cantidad de síntesis, procesos de separación y limpieza de las nanopartículas necesarios para reunir un volumen adecuado como lo demanda la tecnología de impresión usada. Como lo indica lo observado en los resultados presentados en esta sección, primero se deberá de garantizar que las capas impresas soporten los procesos previos de preparación de los precursores (quemado de "orgánicos" y en caso tal reducción de O_2). Además, como se estudió en la síntesis de nanopulvos de CISe es posible obtenerlos con una margen abierto en la composición, teniendo una provisión suficiente de estos nanopulvos se deberá de encontrar el que garantice una mejor formación en los absorbedores de calcopirita. Tal como se observó en estos resultados la composición final de la capa de calcopirita no está garantizada por la de las nanopartículas sintetizadas de CISe, ésta depende también de las condiciones de selenización (temperatura y presión) debido a esto se deberá mejorar el conocimiento y asociar los procesos desde la síntesis (composición inicial de los nanopulvos de CISe) hasta la etapa final de obtención del absorbedor. Además, se tendría que estudiar que otras condiciones tales como la masa de selenio y la rampa de calentamiento influyen en el resultado final del absorbedor.

4.4.2. Precursores de Nanopartículas de Óxidos

Como otra posible estrategia para sintetizar capas CISe, se usaron capas precursoras preparadas con nanopartículas de óxidos metálicos de cobre (CuO) e indio (In_2O_3) para obtener absorbedores de calcopirita. La relación elemental con la cual fueron impresos los precursores fue de $[Cu]/[In] = 1$.

Selenización a Baja Temperatura y Baja Presión

SEM, XRD Y RAMAN

En la figura 4.39(a) se presenta una imagen de microscopia electrónica FESEM de la superficie y en la 4.39(b) de la sección transversal de una muestra obtenida en las condiciones de baja temperatura y baja presión descritas en la tabla 4.6. Se observa un

background nanocrystalino en la capa y la formación de pequeños granos de algunos micrometros que indica una insuficiente cristalización del sistema debido a una ineficiente coalescencia de éstos.

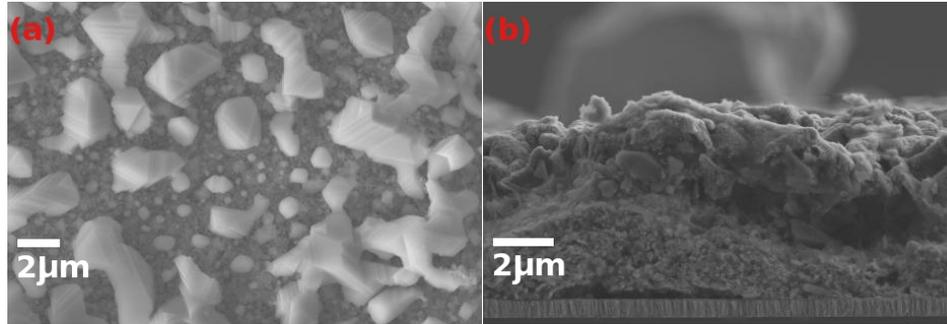


Figura 4.39: Imágenes de microscopía electrónica FESEM de una muestra de nanopartículas de óxidos selenizada a 2 mbar de presión y 450 °C (a) vista superficial y (b) en sección transversal.

Cabe mencionar como se presentará en la sección de preparación y caracterización de dispositivos, que utilizando este tipo de proceso se obtienen eficiencias de conversión de las celdas solares menores o iguales a 0.5 % en todos los casos (inclusive cuando se realiza un proceso de activación con NaCl).

En la figura 4.40 se presenta un análisis composicional micrométrico realizado en una determinada zona de esta muestra. En la tabla 4.10 se presentan las relaciones elementales de este análisis; la relación [Cu]/[In] es casi estequiométrica con la calcopirita, lo mismo que la relación [Se]/([Cu]+[In]) que se encuentra un poco más desviada del rango estequiométrico. Esto puede deberse a la presencia de fases secundarias deficientes en Se respecto a la calcopirita, como puede ser el Cu_2Se o a una reacción incompleta de los precursores con el Se.

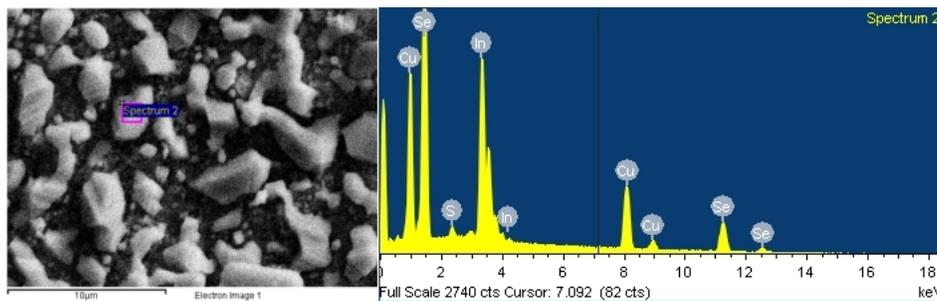


Figura 4.40: Análisis composicional EDX de una muestra de nanopartículas de óxidos selenizada a 2mbar presión y 450°C.

Tabla 4.10: Relaciones en composición elemental analizada por EDX para una muestra de nanopartículas de óxidos de cobre y indio selenizada a 450 °C y 2 mbar, la zona analizada se muestra en la figura 4.40.

Relación Elemental	Figura 4.40
[Cu]/[In]	1.04
[Se]/([Cu]+[In])	0.89

En la figura 4.41(a) se presenta el espectro Raman para una muestra selenizada en condiciones de baja temperatura y baja presión. Este espectro Raman, está caracterizado por la presencia de un pico dominante en torno a 176 cm^{-1} identificado como el modo principal con simetría A₁ del CuInSe₂ con estructura calcopirita. Comparando su posición con la reportada en la bibliografía para muestras estequiométricas y monocristalinas, 173 cm^{-1} [132], se observa un significativo desplazamiento hacia altas frecuencias, el cual se puede atribuir efectos cuánticos característicos de materiales nanocristalinos [145]. Además, no se puede descartar la presencia de tensiones en la capa que contribuyan al desplazamiento Raman observado. En la figura 4.41(b) se presenta las medidas realizadas de difracción de rayos-X para una muestra selenizada en estas condiciones, se confirma la presencia de la fase calcopirita para el CuInSe₂, junto a la presencia de fases binarias como la aleación CuIn y Cu₂O. La presencia de ambas fases estaría relacionado con las medidas de EDX que indicaban que la capa resultante es deficiente en Se, confirmándose una reacción parcial del precursor con el calcógeno en estas condiciones.

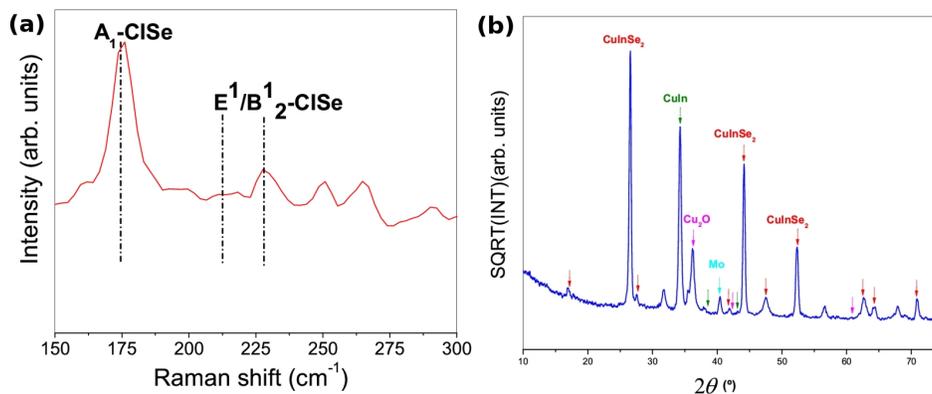


Figura 4.41: Muestra de nanopartículas de óxidos selenizada a 2mbar presión y 450°C (a) espectro Raman (b) difracción de rayos-X

Por lo tanto, en este apartado se ha demostrado que partiendo de precursores con

nanopartículas de óxidos es posible obtener la fase calcopirita del CISE trabajando a baja temperatura. Sin embargo, debido a la baja reactividad de los óxidos, la reacción de selenización no es completa, quedando remanentes de fases asociadas al precursor (óxidos y aleaciones intermetálicas Cu-In). Esto indica la necesidad de utilizar mayores temperaturas para fomentar que la reacción se complete.

Selenización a Alta Temperatura y Alta Presión

SEM, XRD Y RAMAN

Como se mencionara anteriormente sobre la posibilidad de deteriorar la interficie Mo/CISE por el incremento de la temperatura y la presión de selenización, se deben encontrar condiciones en este tratamiento que garanticen una estabilidad de las capas cristalizadas debido a la reactivad del contacto de Mo con el selenio. Una variable que se puede controlar es la masa de selenio introducida en el tratamiento. En las figuras 4.42 se presentan las imágenes de microscopía electrónica FESEM para dos muestras selenizadas a 600 °C y 1 bar de presión total, durante 45 minutos, en donde la muestra de la figura 4.42(a) fue selenizada con 50 mg de Se y la muestra de la figura 4.42(b) con 100 mg.

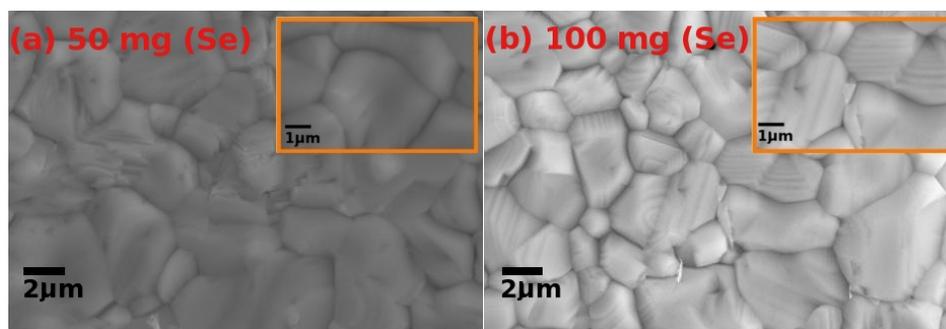


Figura 4.42: Imágenes de microscopía electrónica FESEM para una muestra de NP's de óxidos selenizada a alta temperatura y alta presión; (a) con 50 mg de selenio y (b) con 100 mg de selenio.

A nivel morfológico no se aprecia un cambio significativo en la cristalización y en el tamaño de granos, aunque físicamente a nivel macro la mayor parte de la capa selenizada con 100 mg de selenio se desprendió del substrato, lo que significa que el contacto de Mo se selenizó de forma muy agresiva. Se ha observado una mayor estabilidad en la muestra selenizada con 50 mg de Se, indicando que en las condiciones utilizadas en este trabajo una cantidad igual o menor a esta es la óptima para cristalizar adecuadamente el precursor sin comprometer la integridad del contacto eléctrico trasero. Como se mencionó en el capítulo III, los precursores impresos de nanopartículas estudiados en éste trabajo tienen un área activa de 2 cm², la cantidad necesaria de selenio para sintetizar una capa

de calcopirita de un espesor aproximado de $2 \mu\text{m}$ es de alrededor 0.54 mg/cm^2 , esta cantidad de Se es mucho menor que la cantidad usada en el tratamiento de cristalización. Lo anterior se sustenta en que se debe de garantizar una sobre presión de Se en el medio de reacción para lograr una capa compacta y cristalina de calcopirita, y compensar las pérdidas por evaporación del Se.

Cabe recordar que el sustrato empleado para la impresión de los precursores es vidrio sódico cálcico, éste tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de 520 a 600 °C, por lo que con una temperatura de selenización de 600 °C se generarían tensiones mecánicas, lo cual afecta la estabilidad de las interfases del dispositivo (además del problema mencionado sobre la selenización de la interfase Mo/CISE) y/o deforma el sustrato. Se realizó un estudio con el objetivo de reducir la temperatura de selenización, en las figuras 4.43 se muestran las imágenes FESEM de dicho estudio. Se estudiaron cuatro valores de temperatura de cristalización de los precursores. Las figuras 4.43(a) y 4.43(b) corresponden a las muestras cristalizadas a 525 °C y 550 °C respectivamente, donde se destaca que con éstos valores de temperatura es posible obtener capas de calcopirita de buena calidad cristalina; compactas y con tamaños de granos adecuados. La comparación de la morfología entre ambas muestras no presenta una clara diferencia, los tamaños de granos son similares.

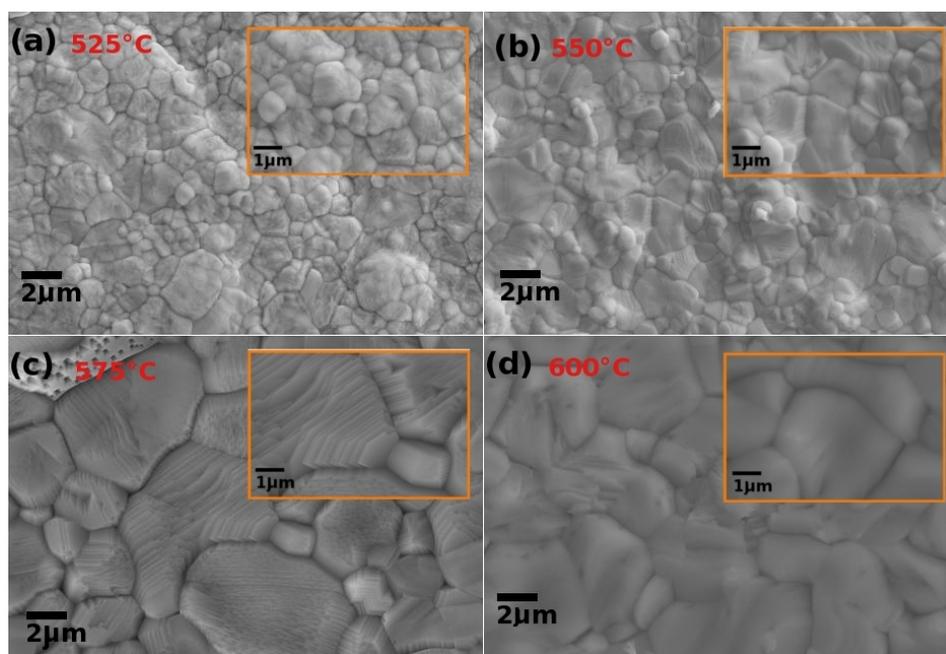


Figura 4.43: Imágenes de microscopía electrónica FESEM para absorbedores de calcopiritas obtenidos de precursores de NP's de óxidos. Las imágenes corresponden a un estudio en función de la temperatura de selenización; (a) 525 °C (b) 550 °C (c) 575 °C y (d) 600 °C

La figura 4.43(c) y 4.43(d) corresponden a las muestras cristalizadas a 575 °C y 600 °C respectivamente; es clara la diferencia entre éstas con las selenizadas a 525 °C y 550 °C, dónde lo más destacable es el mayor tamaño de grano. La morfología respectiva entre éstas dos muestras no presenta una diferencia significativa, los tamaños de grano son muy similares.

Para evaluar la calidad cristalina de las muestras y observar diferencias más claras se realizaron mediciones Raman a cada una de las anteriores muestras. En la figura 4.44 se presentan los espectros Raman para esta serie de muestras selenizadas a diferentes temperaturas.

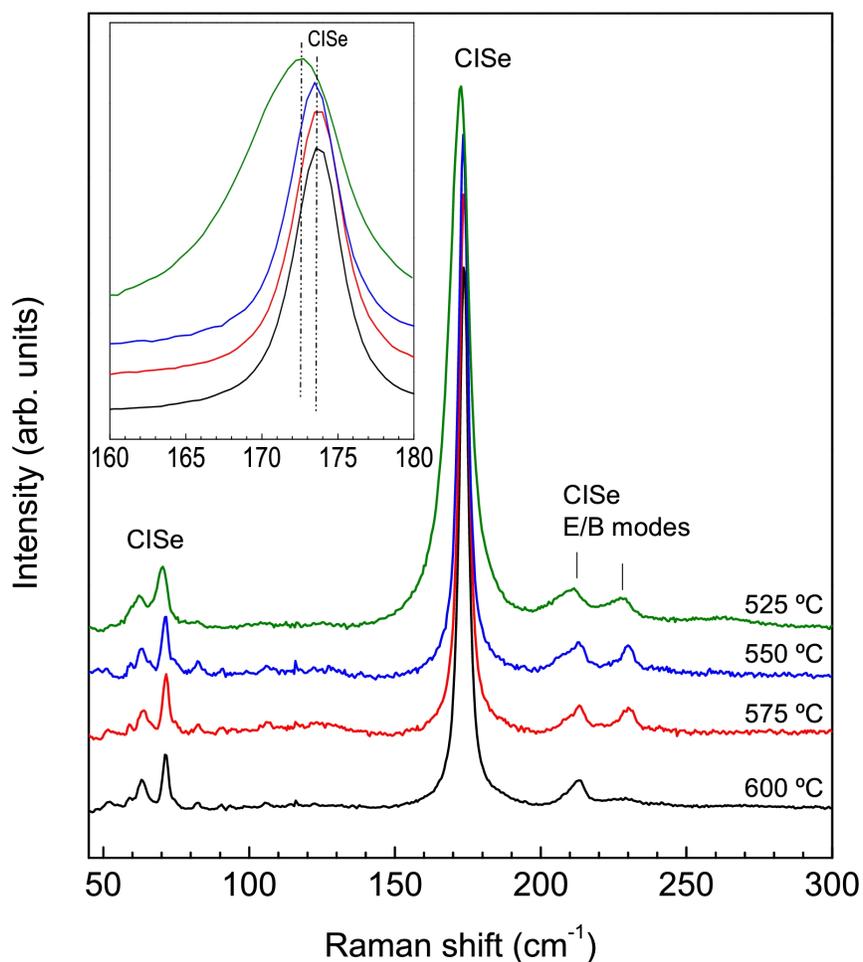


Figura 4.44: Espectros Raman para capas de calcopirita obtenidas de precursores de NP's de óxidos. Los espectros se encuentran clasificados en función de la temperatura de selenización; negro 600 °C, rojo 575 °C, azul 550 °C y verde 525 °C.

Las medidas Raman fueron realizadas para un área efectiva de $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ con una $\lambda = 532 \text{ nm}$. En todas las muestras se ha formado CISe de buena calidad cristalina, aparentemente sin presencia de fases secundarias. Existe una diferencia significativa en la calidad cristalina entre la muestra de 525 °C y las demás, siendo evidente tanto por el desplazamiento del pico a frecuencias más bajas, como por el ensanchamiento del mismo (FWHM) como se observa en las figuras 4.45(a) y (b).

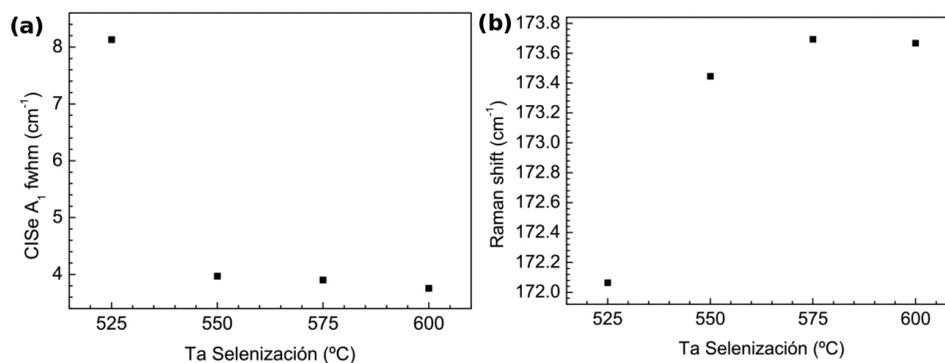


Figura 4.45: (a) valores del FWHM para las muestras selenizadas de 525 a 600 °C (b) desplazamiento Raman del pico correspondiente al modo A1 para esta serie de muestras.

Adicionalmente se realizaron mediciones de difracción de rayos-X para determinar la fase CISE y la posible contaminación por fases secundarias, que no se pueden detectar mediante espectroscopia Raman en las condiciones utilizadas en el estudio anterior. En la figura 4.46 se muestran los patrones de difracción correspondientes a las muestras selenizadas desde 525 °C a 600 °C. En todas se detecta la fase calcopirita y los picos se corresponden con los de la base de datos PDF 40-1487, los cuales se presentan en valores de 2θ de 26.58°, 44.12°, 52,38° y 70,84°. Además se identifican las fases InSe (PDF 42-1475) y In₂Se₃ (PDF 45-1041) las cuales se observan en las muestras selenizadas de 525 °C a 575 °C. La fase In₂O₃ (PDF 06-0416) se observa en todas las muestras, en particular en la muestra cristalizada a 600 °C, sugiriendo que aún a altas temperaturas el In₂O₃ no reacciona completamente con el Se. El incremento de la intensidad de los picos de difracción de esta fase con la temperatura puede deberse a un efecto de cristalización de la misma.

Además, incrementando la temperaturas de selenización, se espera una mayor reactividad del substrato de Mo con el Se. Esto se observa claramente en el aumento de la intensidad de los picos de difracción correspondientes al MoSe₂ a temperatura de 600 °C. Además, se observa una cantidad significativa de MoO₂ como se observó en secciones anteriores, el cual se forma en el proceso de quemado de orgánicos, y permanece aún después del proceso de reducción. La intensidad de los picos de difracción asociados a este óxido es mayor para las muestras selenizadas por debajo de los 575 °C, lo que indica que muy probablemente se convierte en MoSe₂ en temperaturas mayores. Además se observa que en las muestras selenizadas de 525 °C a 575 °C la intensidad de los picos de difracción correspondientes al Mo es mayor que para la muestra procesada a 600 °C. Esto confirma que en éstas condiciones se favorece la drástica selenización del substrato.

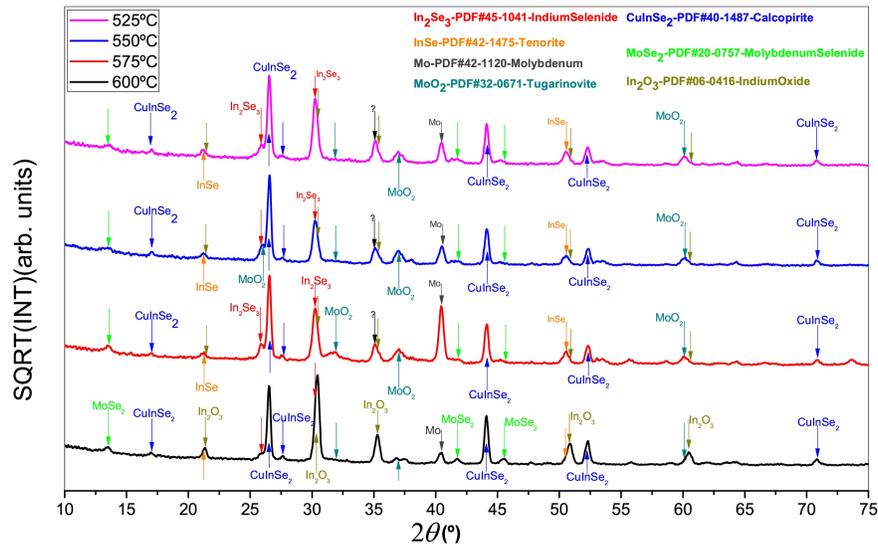


Figura 4.46: Difracción de rayos-X para capas de calcopirita obtenidas de precursores de NP's de óxidos. Los difractogramas se encuentran clasificados en función de la temperatura de selenización; negro 600 °C, rojo 575 °C, azul 550 °C y púrpura 525 °C.

Por último, a partir de la información del principal pico de difracción para el CuInSe₂ se calculó el FWHM y el tamaño de formación de grano según la ecuación de Scherrer [146]. Suponiendo que el ensanchamiento de los picos de difracción es debido al tamaño de grano (X_S), el FWHM = β_τ en la ecuación 4.1.

$$X_S = \frac{K\lambda}{\beta_\tau \cos\theta} \tag{4.1}$$

Donde K es el factor de deformación, el cual usualmente toma un valor de 0.9 y λ es la longitud de onda de los rayos-X ($\lambda = 0.1542 \times 10^{-9}$ m para el Cu). En la tabla 4.11 se muestran los valores para estos cálculos.

Tabla 4.11: Tamaño de formación de grano calculado a partir de la información de XRD de la figura 4.46 según la ecuación de Scherrer.

Temperatura de Selenización[°C]	Pico PP. de difracción	Plano de Difracción	d[Å]	FWHM[°]	X _S [Å]
525	26.540	(1 1 2)	3.3557	0.360	246
550	26.580	(1 1 2)	3.3508	0.362	244
575	26.579	(1 1 2)	3.3509	0.359	247
600	26.521	(1 1 2)	3.3582	0.323	280

Los valores en la tabla 4.11 para el tamaño de grano correspondientes al ensanchamiento de los picos de XRD presentan valores poco coherentes con los observados

por microscopía FESEM de $\sim 2 \mu\text{m}$ (ver figura 4.43). Debido a esto el valor del tamaño de grano en las capas absorbedoras de calcopirita CISe, no puede ser calculado por esta metodología ya que se supone; que el efecto del ensanchamiento de los picos de difracción es debido a algún efecto adicional, tales como tensiones residuales y el efecto de fases secundarias presentes en la película.

En conclusión, a mayores temperaturas se obtiene un grado de cristalinidad y tamaño de granos mayor, sacrificando la integridad del contacto trasero. Por otra parte, a temperaturas por debajo de $550 \text{ }^\circ\text{C}$, el absorbedor presenta un menor grado de cristalización pero no se compromete las propiedades del Mo por una selenización agresiva. Debe llegarse a un compromiso de temperatura para optimizar el grado de cristalinidad sin afectar la capa de Mo.

■ Influencia de la rampa de calentamiento en el tratamiento de selenización

En la figura 4.47 se presentan las imágenes de microscopía electrónica FESEM para dos muestras selenizadas a una temperatura de $525 \text{ }^\circ\text{C}$: en la muestra de la figura 4.47(a) la rampa de calentamiento fue de $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y en la muestra de la figura 4.47(b) de $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Se observa claramente la diferencia a nivel morfológico, en donde se resalta una notable mejoría en la muestra selenizada con una rampa de calentamiento de $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

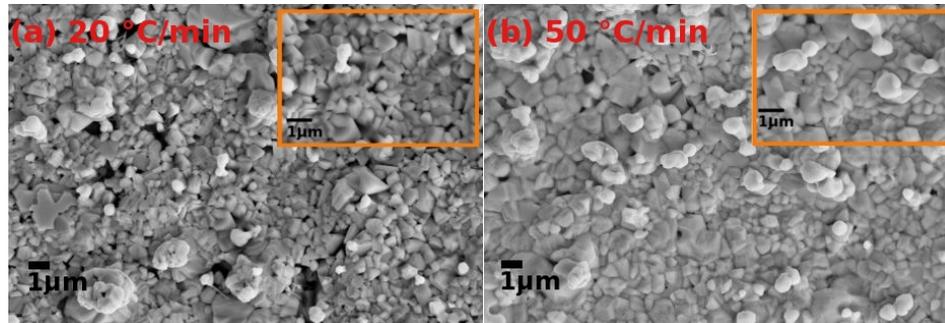


Figura 4.47: Imágenes de microscopía electrónica FESEM para absorbedores de calcopiritas obtenidos de precursores de NP's de óxidos. Las muestras fueron selenizadas a $525 \text{ }^\circ\text{C}$ con diferentes rampas de calentamientos (a) $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y (b) $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Se realizaron mediciones de espectroscopia Raman (microRaman) para una serie de muestras en donde se estudió el efecto de la rampa de calentamiento en el tratamiento de selenización. En la figura 4.48 se presentan los espectros Raman para este estudio. Tres diferentes valores de rampa de selenización se estudiaron; $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. En todas las muestras se forma CISe de buena calidad cristalina sin presencia de

fases secundarias al menos detectables en estas condiciones. Si bien las diferencias son leves, se puede determinar a partir del FWHM como se observa en la figura 4.49(a) que la muestra con mayor calidad cristalina es la crecida con una rampa de 50 °C/min. El eje de ordenadas ha sido re-escalado en ambas gráficas para que sea similar al del otro juego de muestras y poder hacer así una comparativa visual de los diferentes procesos.

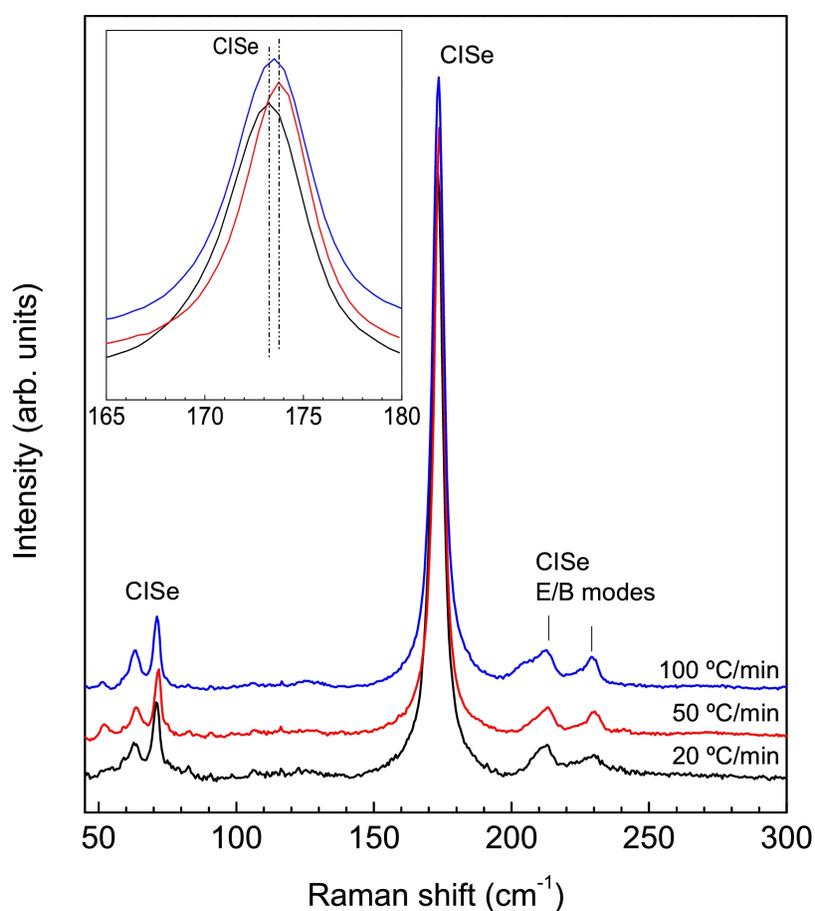


Figura 4.48: Espectros Raman para capas de calcopirita obtenidas de precursores de NP's de óxidos. Los espectros se presentan en función de la rampa de calentamiento en el proceso de selenización; negro 20 °C/min, rojo 50 °C/min y azul 100 °C/min.

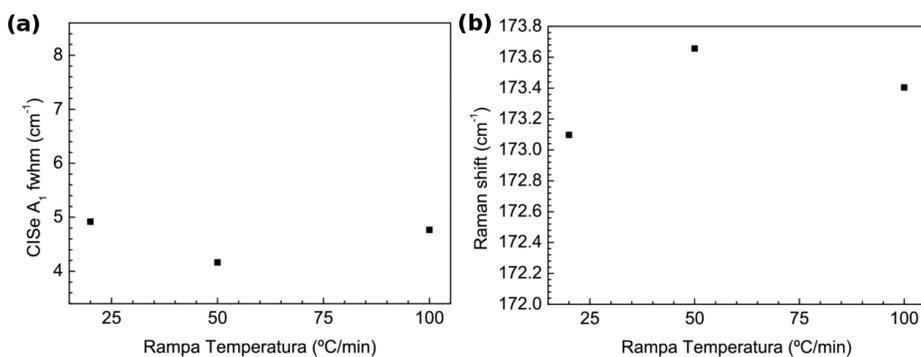


Figura 4.49: (a) valores del FWHM para las muestras selenizadas de 25 a 100 °C/min (b) Posicionamiento principal del pico correspondiente al modo A1 para esta serie de muestras.

En la figura 4.50 se presenta los patrones de difracción de rayos-X de muestras estudiadas para diferentes valores de rampa de calentamiento. En todos se detectan los picos de difracción correspondientes a la fase calcopirita acorde a PDF 40-1487. De lo observado en el estudio anterior sobre la contaminación por fases In-Se, se observa nuevamente la presencia de este binario InSe (PDF 42-1475) y In₂Se₃ (PDF 45-1041), sobre todo en la muestra con una rampa de 50 °C/min.

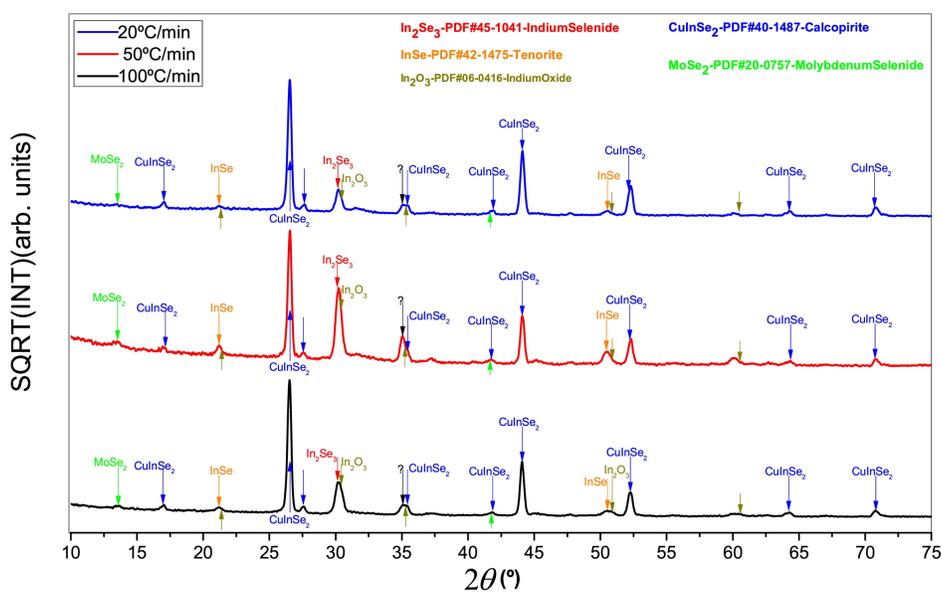


Figura 4.50: Difracción de rayos-X para capas de calcopirita obtenidas de precursores de NP's de óxidos. Los difractogramas se presentan en función de la rampa de calentamiento en el proceso de selenización; negro 100 °C/min, rojo 50 °C/min y azul 20 °C/min.

En conclusión se evidencia una mejora en la morfología incrementando la rampa de calentamiento a 50 °C/min como se observó por FESEM y se confirma por espectroscopia Raman, acompañado por una mejora en la calidad cristalina de la muestras selenizadas en estas condiciones. Aunque, como se observa en la difracción de rayos-X la contaminación por fases secundarias In-Se es evidente, y puede ser una de las limitantes a la hora de obtener dispositivos con alta eficiencia.

Análisis Composicional por EDX y ICP-OES

En la figura 4.51(a) y 4.51(b) se presenta un análisis composicional realizado por EDX para un absorbedor de CISE obtenido en las condiciones de selenización con mejores resultados de eficiencia en dispositivo fotovoltaico.

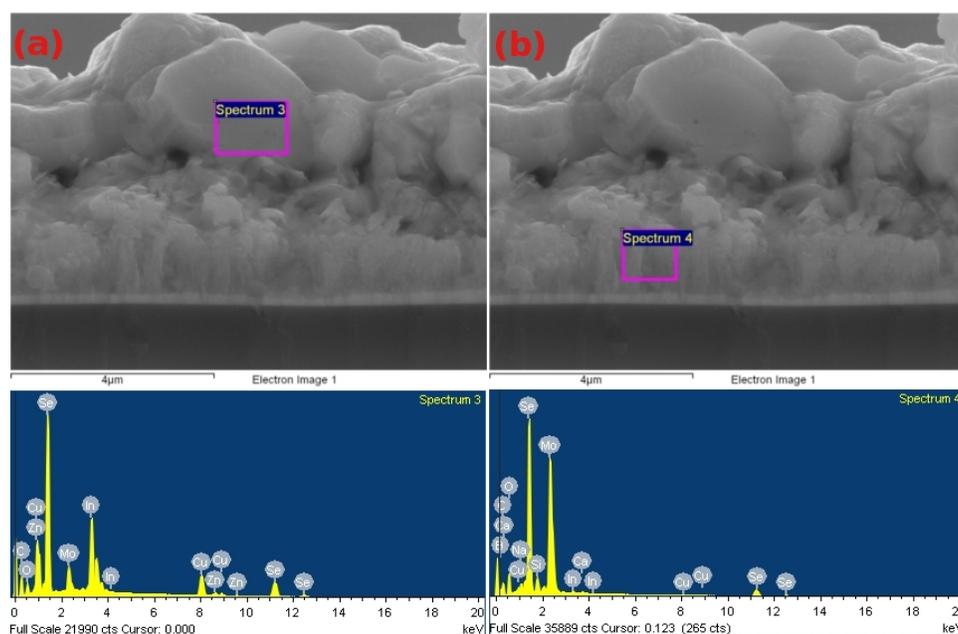


Figura 4.51: Análisis composicional por EDX para un absorbedor de calcopirita en sección transversal.

Las zonas analizadas son dos, en las cuales se ve claramente la diferencia morfológica. En la imagen SEM de la figura 4.51(a) se analiza la composición de la zona marcada correspondiente a un grano de la capa cristalina compacta. En la imagen de la figura 4.51(b) se analiza la otra zona correspondiente a la morfología formada sobre el contacto de Mo. En la tabla 4.12 se presentan las relaciones elementales calculadas para estas dos zonas.

Tabla 4.12: Relaciones en composición elemental analizada por EDX en se sección transversal de una capa de calcopirita.

Relación Elemental	Figura 4.51(a)	Figura 4.51(b)
[Cu]/[In]	0.96	0.92
[Se]/([Cu]+[In])	1.03	32.14
[Mo]/([Cu]+[In])	0.18	36.74

En la primera zona analizada la relación $[Cu]/[In] = 0.96$ y $[Se]/([Cu]+[In]) = 1.03$ muestra que es muy cercana a la relación estequiométrica de la calcopirita 1:1:2 (Cu:In:Se), lo cual conjuntamente con las mediciones de espectroscopia Raman y de difracción de rayos-X validan que el resultado de esta capa es una calcopirita de $CuInSe_2$.

El elevado valor de la relación $[Se]/([Cu]+[In]) = 32.14$ y $[Mo]/([Cu]+[In]) = 36.74$ en la zona de la figura 4.51(b) se debe a la pequeña cantidad de Cu e In detectado, mostrando que la composición está mayormente formada por Mo y Se, se deduce por lo tanto que esta capa corresponde a la fase $MoSe_2$ como resultado de la selenización del Mo.

Un análisis de la composición química global de estas capas fue realizado empleándose la técnica analítica ICP-OES. Con ésta se analizó la composición aproximada de una muestra de $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 2\ \mu\text{m}$. En la tabla 4.13 se presentan los resultados en % atómico elemental arrojados de esta medida.

Tabla 4.13: Composición elemental en % atómico de una capa absorbadora de calcopirita medida por ICP-OES

% [Cu]	% [In]	% [Se]	[Cu]/[In]	[Se]/([Cu]+[In])
9.65	10.83	79.51	0.89	3.88

Se observa que la relación $[Cu]/[In] = 0.89$ es levemente menor que relación estequiométrica de la calcopirita, indicando que la composición global es rica en indio, lo que concuerda con la detección de In_2O_3 e In-Se como fases secundarias mayoritarias, observadas en las medidas de XRD. Además el elevado valor de la relación $[Se]/([Cu]+[In]) = 3.88$ confirma la formación de la capa $MoSe_2$ vista en el análisis EDX de la figura 4.51(b). En resumen sobre los resultados de la selenización de los precursores de NP's de óxidos metálicos de cobre e indio, las condiciones de temperatura y presión de ésta determinan fuertemente la morfología y composición de la capa absorbadora resultante. A baja temperatura ($450\text{ }^\circ\text{C}$) y baja presión (2 mbar) no se promueve una adecuada cristalización del absorbedor; esto se observó morfológicamente por microscopia electrónica FESEM. Además, se determinó a nivel estructural por espectroscopia Raman la baja calidad cristalina de este absorbedor que composicionalmente refleja una selenización parcial

de los precursores y no se descarta que en estas condiciones se favorezca la formación de fases secundarias ricas en Cu. Para obtener una capa absorbadora de calcopirita con calidad fotovoltaica mediante esta ruta es necesario selenizar a alta presión (1 bar) y alta temperatura (entre 520 y 600 °C), la calidad cristalina de los absorbadores mejora con el incremento de la temperatura pero se deteriora el contacto eléctrico de Mo por la selenización de éste. Se determinaron condiciones de selenización en donde se trato de no comprometer en la medida posible el contacto eléctrico de Mo como la disminución de la masa de selenio empleada en la reacción y el descenso de la temperatura, esto último sacrificando un poco la calidad cristalina del absorbador. Aunque si se disminuye la temperatura de selenización es posible mejorar la calidad cristalina de los absorbadores selenizando a una rampa de calentamiento de 50 °C/min.

En conclusión usando dos condiciones diferentes en el tratamientos de selenización (baja temperatura-presión y alta temperatura-presión) sobre dos rutas basadas en precursores impresos de nanopartículas, se determinaron las mejores condiciones que favorecieron la formación de una capa absorbadora de calcopirita con calidad fotovoltaica. Los indicios en un tratamientos de selenización a baja temperatura-presión muestran que no son las condiciones adecuadas de tratamiento para la ruta basada en nanopartículas de CISE, ni para la ruta basada en nanopartículas de óxidos de cobre e indio. Pero cuando la selenización se realiza a alta temperatura-presión se observa que la calidad cristalina mejora en ambas rutas, especialmente en la ruta basada en nanopartículas de óxidos es posible obtener absorbadores de calcopiritas con calidad fotovoltaica. A pesar de que los resultados obtenidos en la ruta basada en precursores de NP's de CISE no fueron muy alentadores, se observó que es posible formar agregados cristalinos de calcopirita pero se deberá trabajar más en la optimización de los procesos previos a la selenización para garantizar una calidad cristalina igual o mejor que la obtenida en la ruta de NP's de óxidos y así poder evaluar las propiedades fotovoltaicas de los absorbadores obtenidos.

Capítulo 5

RESULTADOS: DEL ABSORBEDOR A LA CELDA SOLAR

Se discutió en la sección 2.5 sobre la estructura de las celdas solares de calcopiritas, en donde se describieron las cinco capas principales necesarias para preparar un dispositivo. El óptimo funcionamiento de una celda solar está relacionado con cada capa, y todas ellas deben optimizarse e integrarse a la estructura final garantizando un funcionamiento correcto del dispositivo. Para el desarrollo de celdas solares de calcopiritas preparadas a través de las rutas de *printing* de nanopartículas se ha empleado la estructura convencional usada en CISE, y en este capítulo se discute sobre la optimización de las principales partes que conforman los dispositivos realizados en este trabajo y la caracterización optoelectrónica de éstos.

5.1. OPTIMIZACIÓN DEL CONTACTO INFERIOR DE MO

Los contactos traseros de Mo sobre los cuales se sintetizaron las capas absorbedoras de calcopiritas se depositaron sobre placas de vidrio sódico-cálcico con dimensiones de 10 cm x 10 cm x 3.0 mm empleando el método *Sputtering D.C* como se describe en la sección 3.4.1. Se optimizaron substratos con espesores de alrededor de 800 nm, sobre los cuales se estudiaron las diferentes propiedades obtenidas en función de las condiciones de la pulverización catódica. Las propiedades de las capas de Mo principalmente dependen de la potencia del sputtering dado que de ésta depende a su vez la energía cinética con que llegan los átomos de molibdeno a la superficie del sustrato. Se emplearon bajas potencias para optimizar los contactos de Mo, por lo general 100 a 200 W (el diámetro del cátodo es de 4").

La presión óptima del proceso depende del sistema de *Sputtering* con que se trabaja,

existiendo un compromiso entre el recorrido libre de las partículas de la pulverización y la presión necesaria para que se produzca la descarga. Cuanto menor es esa presión, mayor es el recorrido libre medio, por tanto mayor es la energía con la que los átomos alcancen el sustrato; es decir los átomos de molibdeno pueden llegar con mayor energía cinética al sustrato si se emplean bajas presiones de deposición. Sin embargo si la presión es demasiado baja no existen suficientes átomos ionizados y la descarga se extingue rápidamente. Esto sin duda repercute en las propiedades morfológicas de las capas tanto que se ha observado que a bajas energías cinéticas se obtienen capas más porosas debido a que no existe movimiento de los átomos que llegan al sustrato creándose cúmulos [147]. También se ha visto que en estas condiciones no se cumple con el requisito de adherencia de las capas de Mo sobre los sustratos [148]. Debido a todo esto y con el objetivo de obtener contactos eléctricos de Mo que cumplan los requerimientos para ser empleados como contacto trasero en dispositivos fotovoltaicos (buena conductividad eléctrica, morfología adecuada, adherencia etc.) se hace necesario definir los parámetros óptimos para obtener capas de Mo con estas características. El equipo de *sputtering* en el que se crecieron los contactos eléctricos de Mo empleados en este trabajo de tesis se encuentra en el Laboratorio de Materiales y Sistemas para la Energía Solar del Instituto de Investigación en Energía de Cataluña. En la figura 5.1 se presentan las curvas que caracterizan la presión en el proceso de pulverización catódica como función del porcentaje de apertura de la válvula en el sistema de *sputtering* usado para obtener las capas de Mo.

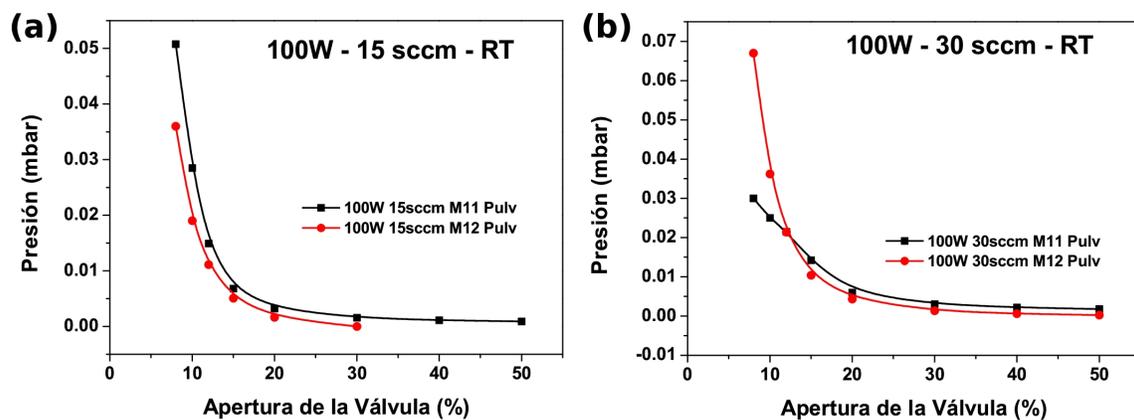


Figura 5.1: Presión en función de la apertura de válvula para los flujos de Ar de (a) 15 sccm y (b) 30 sccm.

En la obtención de las curvas de la figura 5.1 se usó una potencia fija de 100 W y dos flujos de Argón; 15 sccm (figura 5.1(a)) y 30 sccm (5.1(b)) a temperatura ambiente (RT). M11 y M12 se refiere a la presión medida en dos puntos distintos de la cámara. En particular M11 se encuentra sobre la propia cámara, mientras que M12 se encuentra

próxima a la boca de la bomba turbomolecular. Los mejores valores de conductividad eléctrica para los substratos de Mo se han conseguido a bajas presiones de pulverización. En la figura 5.2(a) y 5.2(b) se presentan los valores de la resistencia de lámina (R_{\square}) y de resistividad, obtenidos a diferentes presiones de depósito para dos valores de potencia. Tal como se observa en la figura 5.2(b) a una potencia de 150 W es posible obtener un valor mínimo de resistividad en los contactos eléctricos de Mo de $\sim 2.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, este valor es aproximadamente cinco veces mayor que el valor de resistividad del Molibdeno en bulto que es $5.3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ [149]. La R_{\square} es uno de los principales factores de evaluación de un substrato óptimo para ser empleado como contacto eléctrico en celdas solares. En la tecnología basada en printing para el desarrollo de absorbedores de calcopiritas un valor para la R_{\square} entre los 10-20 Ω , es considerado adecuado, por lo tanto se han determinado condiciones que garantizan la obtención de contactos eléctricos de Mo con valores de R_{\square} por debajo de los 10 Ω .

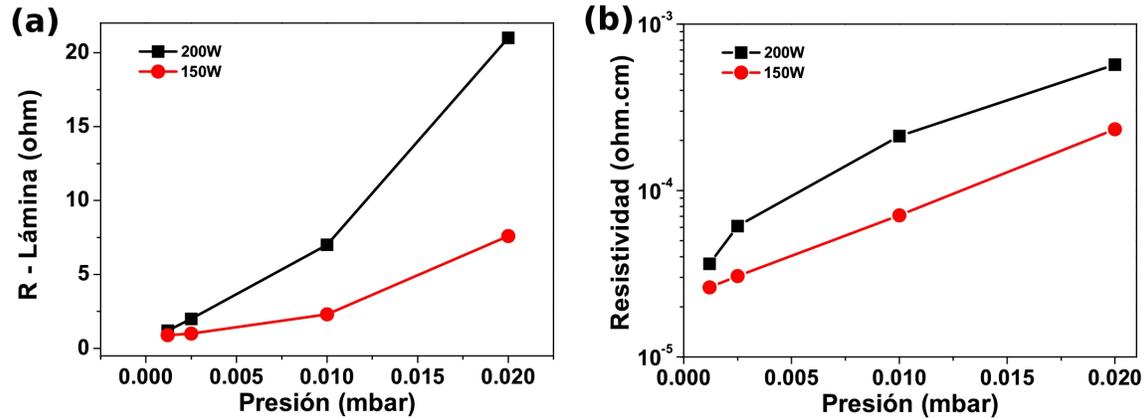


Figura 5.2: (a) R_{\square} y (b) la resistividad en función de la presión de depósito.

El voltaje de polarización del substrato (*Bias*) tiene como objetivo promover procesos termodinámicos que permitan mejorar la adherencia entre la capa de Mo y el substrato de vidrio. Además, su utilización favorece la estructura cristalográfica de las capas, en particular incrementando la textura de las mismas. Los procesos que se dan sobre el substrato al ser polarizado determinan un aumento de la energía cinética de las especies depositadas, mediante un proceso conocido como re-sputtering (propio de los sistemas en que se emplea magnetron sputtering), que induce un aumento en la temperatura del substrato, que en definitiva, es la que incide sobre la orientación de crecimiento de la capa [150]. En la figura 5.3 se muestra la dependencia del *Bias* en función del porcentaje de apertura de la válvula. Se observa cómo se pueden tener mayores valores del *Bias* para mayores aperturas de la válvula, lo que se traduce que a más bajas presiones de

pulverización catódica se obtienen mayores valores del *Bias*. Además, con menores flujos de Ar es posible obtener mayores voltajes de polarización en el sustrato.

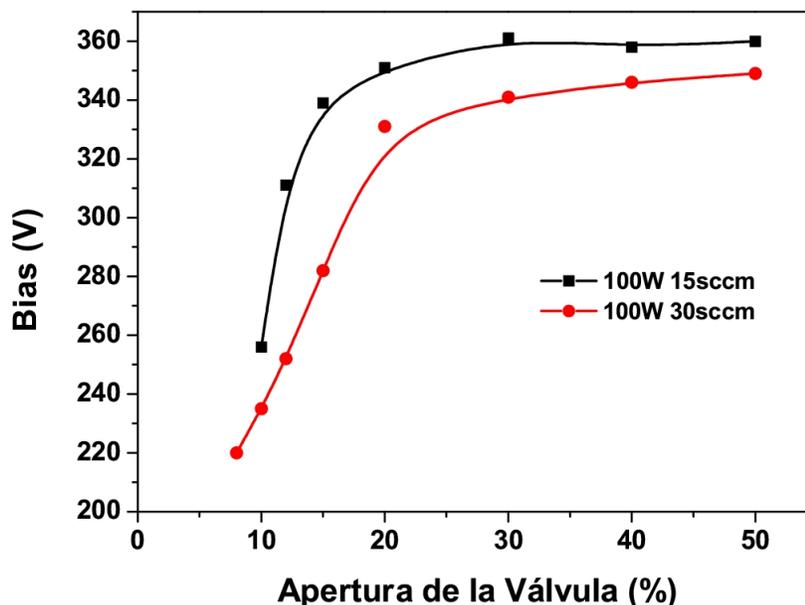


Figura 5.3: *Bias* en función de la apertura de la válvula.

Se realizó microscopia electrónica FESEM a los contactos eléctricos obtenidos con el fin de observar la morfología y la interfase. En las figuras 5.4 se muestran las imágenes FESEM en sección transversal para uno de los contactos eléctricos de Mo obtenido en las condiciones optimizadas en el sistema de *sputtering*. Se observa en la figura 5.4(a) la imagen respectiva de una capa de Mo con un precursor impreso de NP's de óxidos. Como se indica las capas crecidas en las condiciones óptimas de *sputtering* tienen una alta homogeneidad, con una interfase Vidrio/Mo suave. Además se puede apreciar el crecimiento columnar de la capa, lo cual es una característica de este tipo de materiales obtenidos por *sputtering*. En la figura 5.4(b) se presenta una imagen FESEM del mismo tipo de lámina pero después de un proceso de selenización de la capa precursora de NP's de óxidos; se observa que a pesar de haberse usado condiciones de alta reactividad con selenio, el contacto eléctrico de Mo no sufre una selenización excesiva que pudiera afectar la estabilidad de las distintas interfases. Por lo tanto, bajo la suposición de que la morfología del contacto eléctrico de Mo define que tanto puede éste reaccionar con el calcogenuro, se concluiría que en las condiciones de *sputtering* optimizadas se obtienen en medida capas de Mo resistentes a la calcogenización.

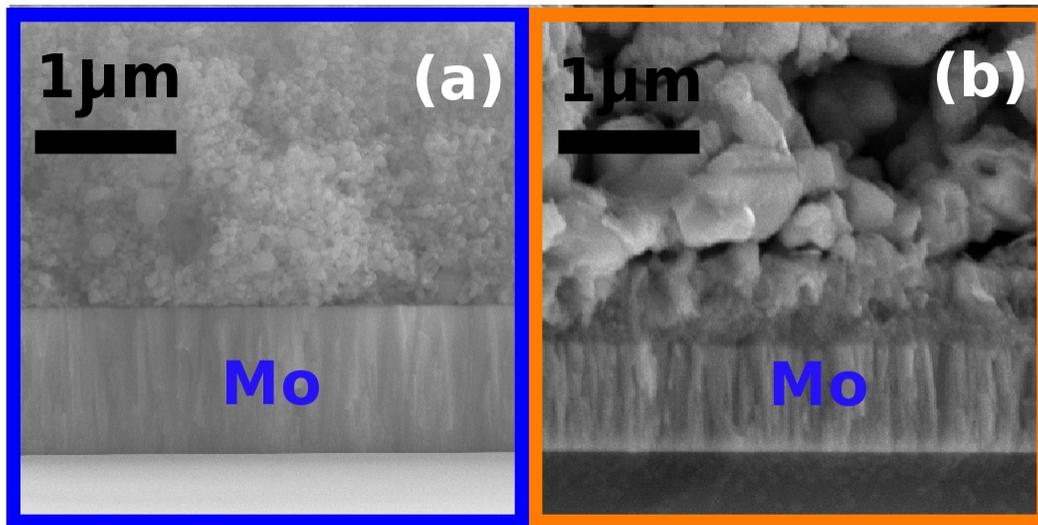


Figura 5.4: FESEM en sección transversal para una lámina de Mo (a) antes del proceso de selenización y (b) después del proceso.

Además, para determinar la calidad cristalina de los contactos eléctricos de Mo se realizó difracción de rayos-X. En la figura 5.5 se presentan los patrones de difracción realizados a una serie de capas de Mo desarrolladas en el proceso de optimización del contacto eléctrico. Los difractogramas corresponden a tres contactos con diferente valor de R_{\square} ; 17 Ω , 75 Ω y 145 Ω , de espesores muy similares. Lo anterior se consiguió a una potencia de pulverización catódica fija de 200 W para tres valores distintos de presión: 0.015, 0.03 y 0.050 mbar respectivamente. Se observa en la figura 5.5 que el principal pico de difracción está situado alrededor de un ángulo de 2θ de 40.5 ° correspondiente con la orientación principal del plano (1 1 0) de la estructura cristalina *bcc*. Además, se nota una clara diferencia en el ancho del pico de difracción principal (FWHM), éste se hace más ancho en laminas con valores de resistencia de lamina mayores, es decir en capas obtenidas a mayores presiones de sputtering (Ver figura 5.5). Para 0.015 mbar tenemos un valor de FWHM de 0.29 y para 0.050mbar de 0.47, estos valores están relacionados con la calidad cristalina de tal manera que a mayores valores de FWHM se tiene una disminución en el tamaño de grano de las capas de Mo [148].

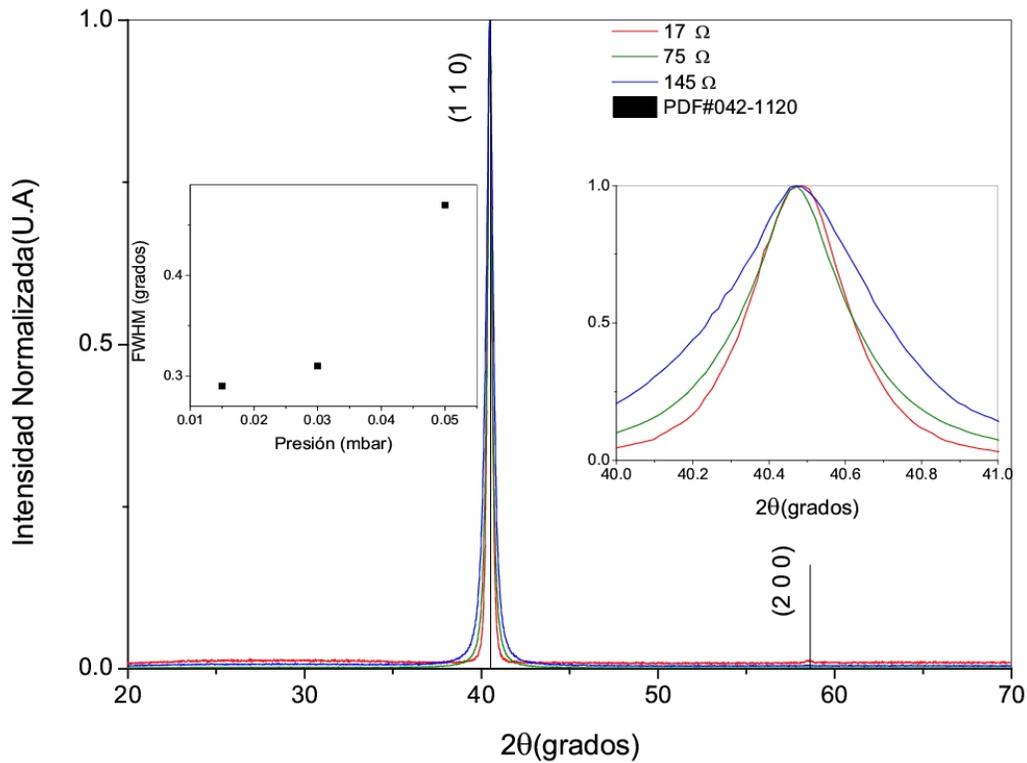


Figura 5.5: Patrones de difracción de rayos-X para capas de Mo con diferente valor de resistencia de hoja.

En la tabla 5.1 se presentan las condiciones óptimas para el depósito de los contactos eléctricos de Mo:

Tabla 5.1: Condiciones óptimas de depósito de capas de Mo usadas como contacto eléctrico.

Presión [mbar]	Flujo de Ar [sccm]	Potencia [W]	Duración [min]	Espesor [nm]
0.015	30	200	20	800

En conclusión se optimizaron contactos eléctricos de Mo, determinando la influencia de las condiciones de pulverización catódica en las propiedades eléctricas y estructurales de películas de molibdeno. En éste aspecto, se encontraron las condiciones óptimas de pulverización catódica en el sistema de *Sputtering D.C* que garantizaron las propiedades estructurales y eléctricas necesarias para ser aplicados en los contactos traseros de las celdas solares estudiadas en esta tesis. Los resultados presentados permiten establecer que la potencia, presión y voltaje de polarización del sustrato tienen una fuerte influencia en la conductividad eléctrica y la cristalinidad de las capas.

5.2. OPTIMIZACIÓN DE LA CAPA *buffer* DE Cds

En esta sección se discute acerca de la optimización de las películas *buffers* de Cds usadas para fabricar los dispositivos fotovoltaicos sobre capas absorbedoras de calcopiritas obtenidas con fuentes de nanopartículas. En la sección 5.4 se presentan los resultados de los dispositivos de calcopiritas de CISE obtenidos empleándose la capa *buffer* optimizada en esta sección. Para optimizar la capa *buffer* de Cds en este trabajo de tesis, se emplearon estructuras CIGS/Mo sobre sustratos flexibles de acero inoxidable. Estas capas se adquirieron comercialmente y contaban con una eficiencia nominal mínima del 10% certificada. Se fabricaron dispositivos en donde se evaluaron los principales parámetros de crecimiento partiendo de tres diferentes baños químicos mencionados en la sección 3.4.2. En particular en este caso se varió la fuente de azufre utilizando tres precursores distintos: acetil-tiourea, etil-tiourea y tiourea. En la gráfica de la figura 5.6 se presenta los resultados de las celdas en donde se emplearon cada uno de los baños con los precursores de azufre correspondientes. Cada uno de los valores de eficiencia presentados en la figura 5.6 fueron calculados estadísticamente mediante el promedio de los valores de eficiencia obtenidos en diez celdas solares, y su correspondiente desviación estándar. En la tabla 5.2 se presentan los mejores valores de la eficiencia promedio correspondiente a cada baño.

Tabla 5.2: Mejores valores de la eficiencia promedio de las celdas solares correspondientes a cada uno de los precursores de azufre en el CBD.

CBD	Eficiencia[%]	Error[%]	tiempo [min]	Espesor [nm]
Acetiltiourea	10.48	0.46	10	43.2±1.1
Etiltiourea	10.35	0.26	15	54.8±4.5
Tiourea	10.18	0.17	7.5	53.3±5.8

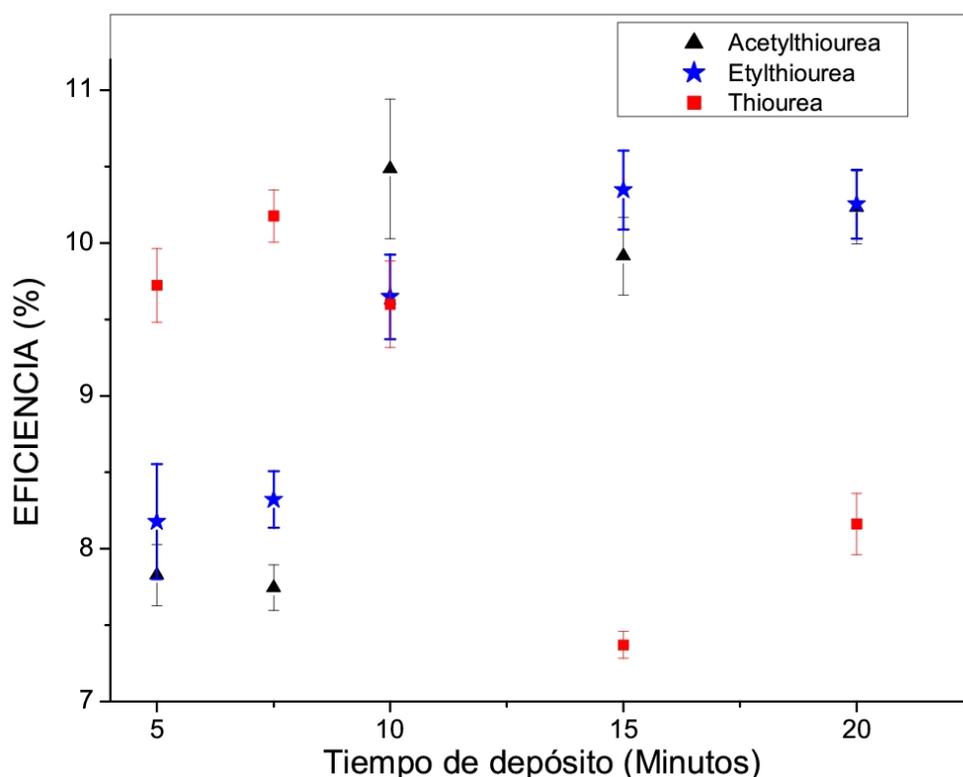


Figura 5.6: Eficiencias promedio en conversión de energía dada en función del tiempo de depósito por CBD para celdas solares estándares preparadas con diferentes capas de CdS obtenidas de tres diferentes baños.

Se observan diferencias notables en los tres casos; en el baño donde se empleó tiourea es posible obtener dispositivos con eficiencias promedio superiores al 10 % sobre los 7 minutos de depósito. Para el baño con acetiltiourea el valor máximo de eficiencia promedio se obtiene alrededor de los 10 minutos de depósito y para el de etiltiourea alrededor de los 15 minutos. Evidentemente este tiempo está relacionado con la cinética de reacción entre el precursor de azufre y los iones Cd en solución para formar la capa de CdS. La tiourea, que presenta la cadena carbonada más corta (1 solo carbono), reacciona más rápidamente que sus contrapartes con más átomos de carbono (Ver figura 5.7).

Los tiempos cortos en los procesos de depósito son más interesantes desde el punto de vista tecnológico por lo que con las capas de CdS preparadas con el CBD partiendo como precursor de azufre de la tiourea se satisface este requerimiento; además los valores de eficiencia promedio evaluados por este método presentan un menor error estadístico (ver tabla 5.2) lo cual se traduce en una mejor reproducibilidad de la capa de CdS. Dentro del

error experimental se puede considerar que los tres precursores conducen a prácticamente la misma eficiencia, aunque en valor estadístico puntual ha sido la acetil-tiourea la que ha dado la mayor eficiencia promedio en esta serie de experimentos, ésta presenta el mayor error experimental (ver tabla 5.2).

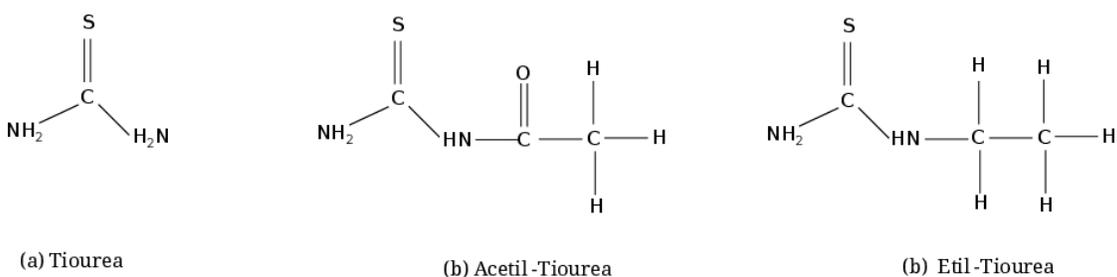


Figura 5.7: Formulas químicas desplegadas para las moléculas de los precursores de azufre usados; (a) Tiourea (b) Acetil-Tiourea y (c) Etil-Tiourea.

En la figura 5.8 se presentan las curvas características $J-V$ de los dispositivos obtenidos de la optimización de cada uno de los tres diferentes CBD y en la tabla 5.3 los parámetros optoelectrónicos de éstos, correspondientes a la máxima eficiencia alcanzada con cada precursor. Cabe resaltar que los valores de eficiencia que se presentan en la tabla 5.3 son para un único dispositivo y no están relacionados con los valores de máxima eficiencia promedio que se presentan en la tabla 5.2.

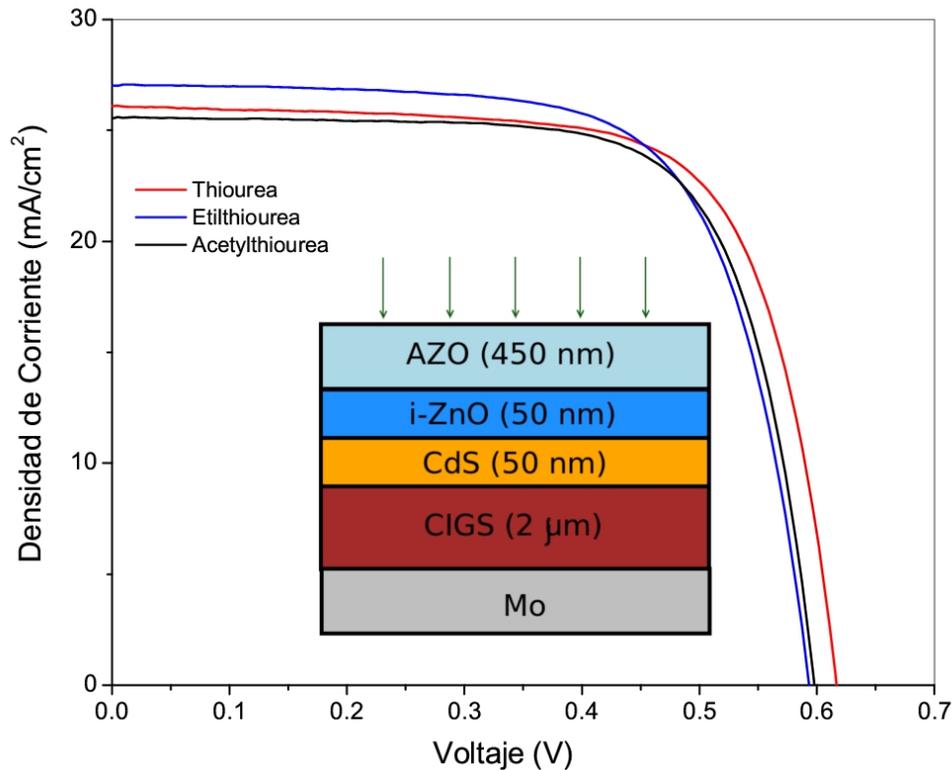


Figura 5.8: Característica J-V en iluminación (1 kW/m^2 , AM 1.5 a RT) para celdas solares obtenidos de la optimización de cada uno de los tres diferentes CBD: (rojo) tiourea, (azul) etiltiourea y (negro) acetiltiourea.

Tabla 5.3: Parámetros optoelectrónicos correspondientes a las curvas J-V presentadas en la figura 5.8.

CBD (75 °C)	tiempo[min]	Eficiencia[%]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF[%]
Tiourea	7.5	11.4	616	26.1	70.7
Acetiltiourea	10	11.0	597	25.6	71.7
Etiltiourea	15	11.1	593	27.1	69.0

En las condiciones optimizadas para cada precursor, y una vez repetidos los experimentos, se obtuvo una mayor eficiencia con el dispositivo de la capa depositada en el baño usando tiourea. Aunque los otros dispositivos preparados con los dos restantes baños presentan parámetros muy similares al de la tiourea como se puede observar en la tabla 5.3, la ventaja adicional que presenta la utilización de tiourea es el tiempo más corto de depósito de la capa de CdS para formar la unión *p-n* en el dispositivo.

En la figura 5.9 se presentan los resultados obtenidos para el espesor de las capas de CdS

en función del tiempo de depósito utilizando los tres precursores. Los valores del espesor fueron calculados mediante la técnica de fluorescencia de rayos-X previa calibración de la misma utilizando un perfilómetro en capas de CdS con distinto espesor, las muestra sobre las cuales se midió el espesor fueron crecidas en substratos de vidrio en el mismo baño e instante que se crecieron las capas para conformar los dispositivos analizados en este estudio de optimización. Por último se analizaron 16 puntos para cada muestra con el objetivo de calcular el espesor promedio y la desviación estándar.

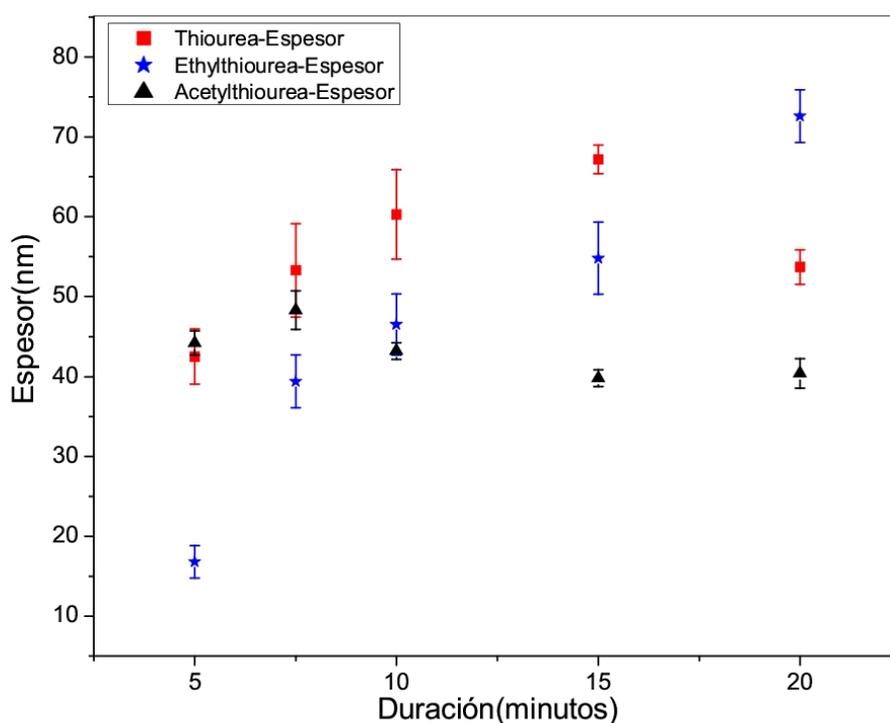


Figura 5.9: Espesores promedio para capas de CdS con diferentes precursores de S.

Para la serie de capas crecidas en el baño con el precursor de tiourea, el espesor crece monótonamente con el tiempo hasta los 15 min y se obtiene un valor de espesor promedio alrededor de los 50 nm en un tiempo óptimo de 7.5 min, coincidiendo con el máximo en eficiencia promedio de la Figura 5.6. Para tiempos menores a 7.5 min la capa es demasiado fina y no cubre completamente el absorbedor perdiéndose área de unión. A tiempos mayores la capa es demasiado gruesa y comienzan a pesar las pérdidas por absorción de la luz en el CdS. Nótese que para 20 min el espesor promedio es menor

que para 15 min; esto probablemente se debe a que la reacción de formación del CdS se ha detenido y las condiciones del baño (*pH* básico y alta temperatura) inducen a la disolución de parte de la capa ya formada.

Este mismo valor de espesor promedio se obtiene en el baño con precursor de etiltiourea pero en un tiempo de 15 min, lo cual coincide con el tiempo optimizado para los mejores resultados de eficiencia de esta serie, y correlaciona con la menor velocidad de reacción para este precursor. Nótese como el comportamiento del crecimiento es muy similar al de la tiourea pero obteniéndose siempre espesores menores en este caso. Eso sugiere que los mecanismos de reacción en ambos casos son muy similares, pero con una cinética más lenta para el precursor de etiltiourea. Obsérvese cómo para el caso de este último precursor, el espesor promedio aumenta monótonamente incluso hasta los 20 min, alcanzando valores máximos similares a los que se alcanzan en 15 min para la tiourea.

Por el contrario, en las capas crecidas en el baño con acetiltiourea se obtiene un espesor promedio por debajo de los 50 nm para el tiempo de crecimiento con mejor eficiencia de la serie. Además, el espesor no supera en ningún caso este valor, y el comportamiento es completamente diferente a los otros dos precursores. En particular se alcanza un máximo de espesor a los 7.5 min, que disminuye levemente para tiempos mayores. Esto implica que la reacción de producción del CdS se detiene a los 7.5 min aproximadamente y/o que existe una reacción paralela de disolución del CdS que impide un crecimiento de la capa a mayores espesores, probablemente debido al carácter levemente ácido del grupo acetilo (ver diferencias estructurales en la Figura 5.7).

Finalmente, desde el punto de vista óptico, la exigencia impuesta al CdS como capa ventana es que sea altamente transparente en el mayor rango de longitudes de onda posible. Para estimar la absorción de las capas de CdS, se realizaron medidas de transmisión óptica y en la figura 5.10 se muestran los espectros de transmisión para las tres muestras depositadas en cada baño en el tiempo óptimo de crecimiento de cada caso estudiado.

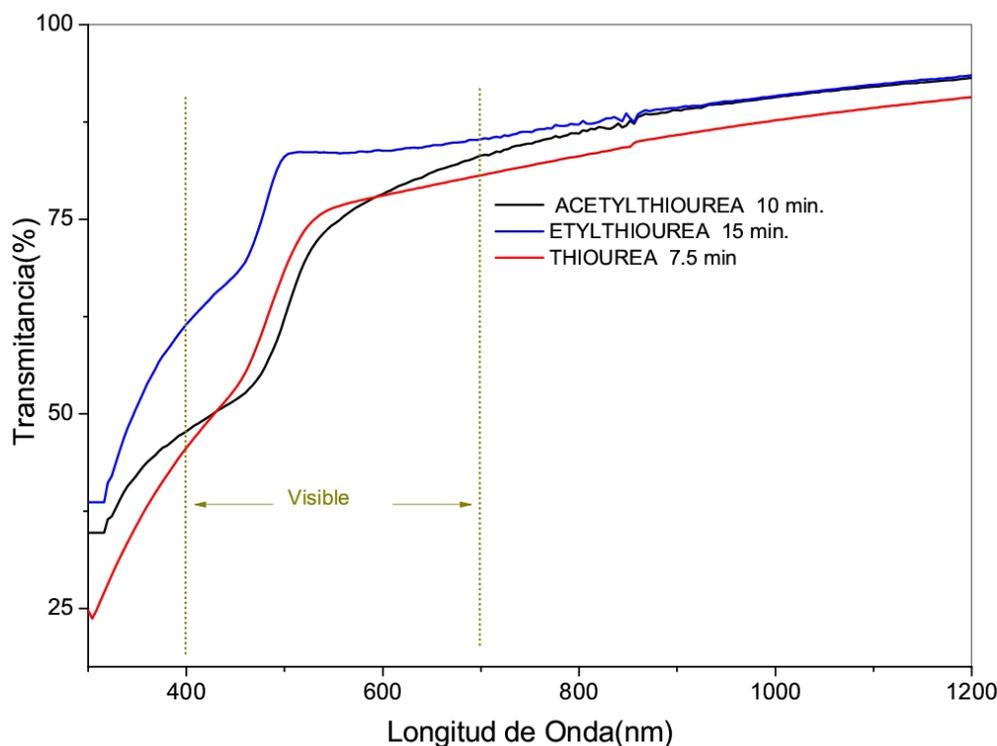


Figura 5.10: Transmittancia para capas de CdS depositadas sobre substratos de vidrio usando las condiciones con mejores resultados de eficiencia promedio para cada CBD.

Para las tres muestras, la transmittancia media se encuentra por encima del 75 % en la región entre 500 y 1200 nm, por lo que casi toda la radiación que llega a las muestras en el visible e infrarrojo cercano atraviesa esta capa y puede ser absorbida por el CISE. En el equipo utilizado para medir, se usó como referencia un substrato de vidrio idéntico al usado en los depósitos de CdS. Esta referencia es restada al espectro obtenido de tal manera que la señal final obtenida es sólo la de la lámina. En la Figura se aprecia que la etiltiurea presenta la mayor transmisión de las tres capas para un espesor equivalente en el caso de la tiourea, y menor en el caso de la acetiltiurea. Esto concuerda con los valores optoelectrónicos de las capas de referencia presentados en la Tabla 5.3, donde la mayor corriente se obtuvo para la etiltiurea. Este comportamiento no puede explicarse a partir de los espesores como se dijera anteriormente. El motivo no es claro, aunque podría deberse a que la cinética de crecimiento de la etiltiurea es la más lenta de todas al principio, lo que podría contribuir a una nucleación más ordenada, y a una mayor calidad estructural de las muestras, que impactaría favorablemente en la transparencia de

las capas obtenidas.

En conclusión, las condiciones que se seleccionaron para el depósito de la capa *buffer* de CdS que conformó la unión semiconductor *p-n* en los dispositivos fotovoltaicos de calcopirita de CISE obtenidas mediante la ruta de NP's de óxidos (ver sección 5.4) se presenta en la tabla 5.4. El criterio de selección de estas condiciones fue el corto tiempo de depósito que se necesita para obtener una capa de CdS de un espesor de ~ 50 nm, comparado con los demás precursores de S. Además, los valores de eficiencia promedio evaluados por este método presentaron un menor error estadístico lo cual se traduce en una mejor reproducibilidad de la capa de CdS.

Tabla 5.4: Condiciones seleccionadas para el depósito por CBD de la capa *buffer* de CdS empleada en los dispositivos fotovoltaicos de calcopirita de CISE obtenidas mediante la ruta de NP's de óxidos (ver sección 5.4).

Precursor de S	Tiempo[min]	Temperatura[°C]
Tiourea	7.5	75

5.3. OPTIMIZACIÓN DE LA CAPA DE *i-ZnO/ZnO:Al*

Para finalizar el ensamble de la celda solar se deposita una bi-capa *i-ZnO/ZnO:Al* como capa ventana, mediante la técnica de pulverización catódica con una fuente de D.C pulsado como se describió en la sección 3.4.3. Este sistema de *sputtering* se encuentra en el Laboratorio de Materiales y Sistemas para la Energía Solar del Instituto de Investigación en Energía de Cataluña, en donde se realizó gran parte del trabajo de esta tesis. La bi-capa optimizada en esta sección se usó para terminar el ensamble de las celdas solares de calcopirita de CISE obtenidas mediante la ruta de NP's de óxidos (ver sección 5.4). Además, se empleó para finalizar y validar el funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos de Mo/CIGS/CdS construidos con las capas de CdS optimizadas en la sección anterior. Para crear esta bi-capa primero se deposita una capa de *i-ZnO* de aproximadamente 50 nm de espesor; la optimización de esta primera capa es sencilla pues es altamente resistiva, fina y transparente. Se empleó un blanco de ZnO bajo las siguientes condiciones de depósito: 2×10^{-3} mbar de presión total, 100 W, temperatura ambiente, 19 sccm de Ar y 1 sccm de O₂, 7 min de depósito. En estas condiciones es posible obtener una capa altamente homogénea, resistiva y transparente. La necesidad de la primera película delgada de *i-ZnO* en la capa ventana de una celda solar no está completamente comprendida, pero entre otros tiene el objetivo de proteger y reforzar la delgada capa *buffer* de CdS, en donde pueden existir huecos que potenciarían corrientes de fugas en el dispositivo [151]. Además sirve de barrera de difusión para que el aluminio de la capa de AZO no difunda hacia el absorbedor.

La segunda capa a optimizar fue la de ZnO dopado con Al (AZO) para lo cual se empleó un blanco de sputtering de ZnO con 2% en peso de Al₂O₃. Las capas de AZO deben satisfacer dos importantes requisitos: *i.* debe ser altamente conductora para evitar las pérdidas por resistencia en el dispositivo, y *ii.* debe de ser altamente transparente y poco reflectiva para permitir el paso de los fotones a la capa activa de la celda solar. Se comenzó por depositar diferentes capas sobre sustratos de vidrio, en las cuales se varió el nivel de dopaje mediante la introducción de diferentes relaciones para el flujo del gas Ar/O₂ durante el *sputtering*. En la tabla 5.5 se presentan los resultados de espesor, resistencia de lámina y resistividad para cuatro capas obtenidas en distintos valores de la relación flujo Ar/O₂.

Tabla 5.5: Espesor, resistencia de lámina (R_{\square}) y resistividad a diferentes relaciones del gas de pulverización catódica Ar/O₂.

Flujo Ar[sccm]	Flujo O ₂ [sccm]	Duración[min]	Espesor[nm]	R_{\square} [Ω]	Resistividad[Ω ·cm]
20	0	45	412.8±6.5	43	1.8x10 ⁻³
17.5	2.5	45	354.7±3.5	1700	6x10 ⁻²
15	5	45	258.2±3.9	16000	4x10 ⁻¹
12.5	7.5	45	213.4±5.3	>1E6	>20

Estas láminas se depositaron a una presión total de depósito de 8x10⁻⁴ mbar bajo un flujo total Ar+O₂ de 20 sccm, con una potencia de *sputtering* de 120 W y a una temperatura de sustrato de 120 °C durante 60 min. Como se observa en la tabla 5.5, los valores de espesor, R_{\square} y resistividad obtenidos para estas cuatro capas fueron muy diferentes. El valor más alto de R_{\square} y de menor espesor resultó para el depósito en donde la relación Ar/O₂ fue menor. Es decir, en el que se usó un mayor flujo del gas O₂. Se empleó el límite máximo de oxígeno tolerado en el flujo Ar+O₂, ya que las condiciones de presión usadas son bajas (8x10⁻⁴ mbar) y deben de existir suficientes átomos de Ar ionizados que garanticen una adecuada descarga. Por el contrario, el valor más bajo de R_{\square} y de mayor espesor se obtuvo para muestras en donde no se usó O₂ para el gas de pulverización catódica. Se ha visto que la transparencia y la conductividad eléctrica dependen de la estequiometría de la capa: una deficiencia de oxígeno conduce a capas oscuras, probablemente debido a los átomos intersticiales de zinc [152]. La adición de O₂ en el gas de pulverización catódica aumenta la transparencia, pero disminuye la conductividad eléctrica. Además, se resalta como en estas condiciones de pulverización catódica la velocidad de crecimiento aumenta a medida que se disminuye la concentración de O₂ en el gas de pulverización. Obviamente, el espesor de la capa de AZO desempeña un papel importante en la optimización de la transmitancia óptica y la conductividad eléctrica.

En la figura 5.11 se presentan las imágenes superficiales realizadas por microscopía de

fuerza atómica (AFM) a las cuatro capas de AZO discutidas anteriormente. La figura 5.11(A) corresponde al AZO de mejor conductividad eléctrica y mayor espesor. La imagen 5.11(D) a la capa con mayor R_{\square} y más fina.

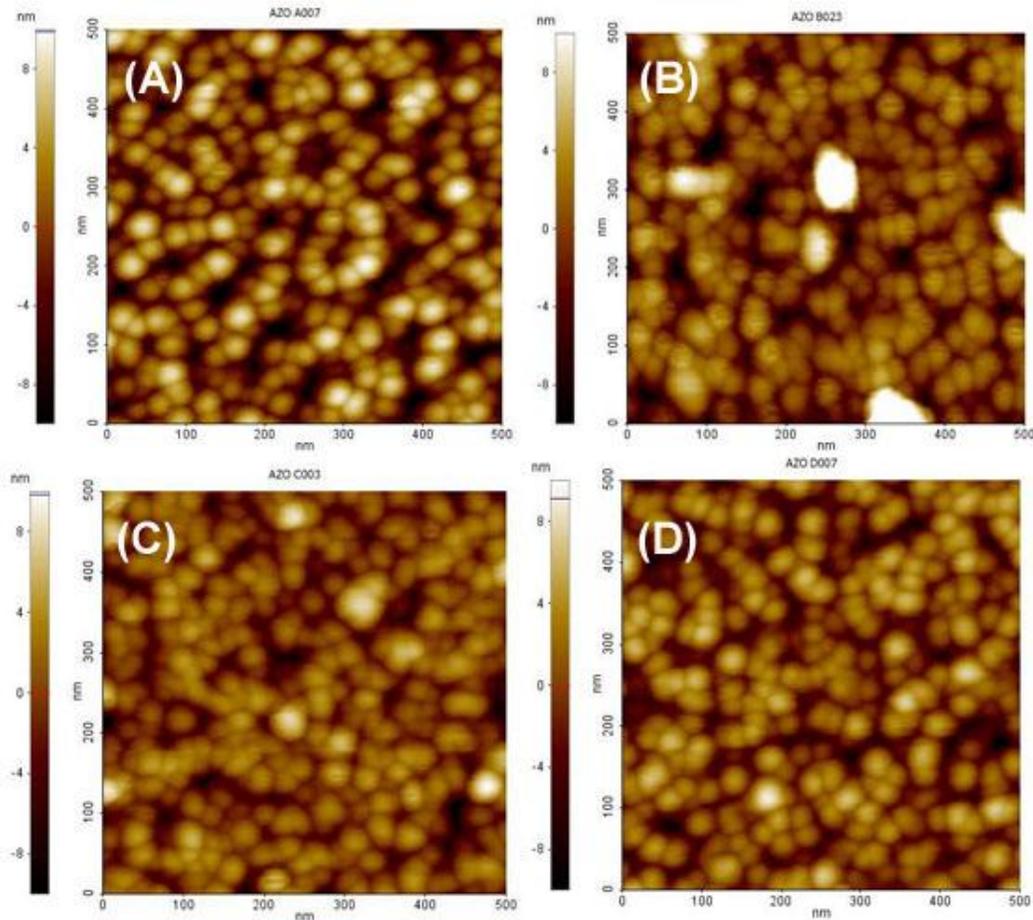


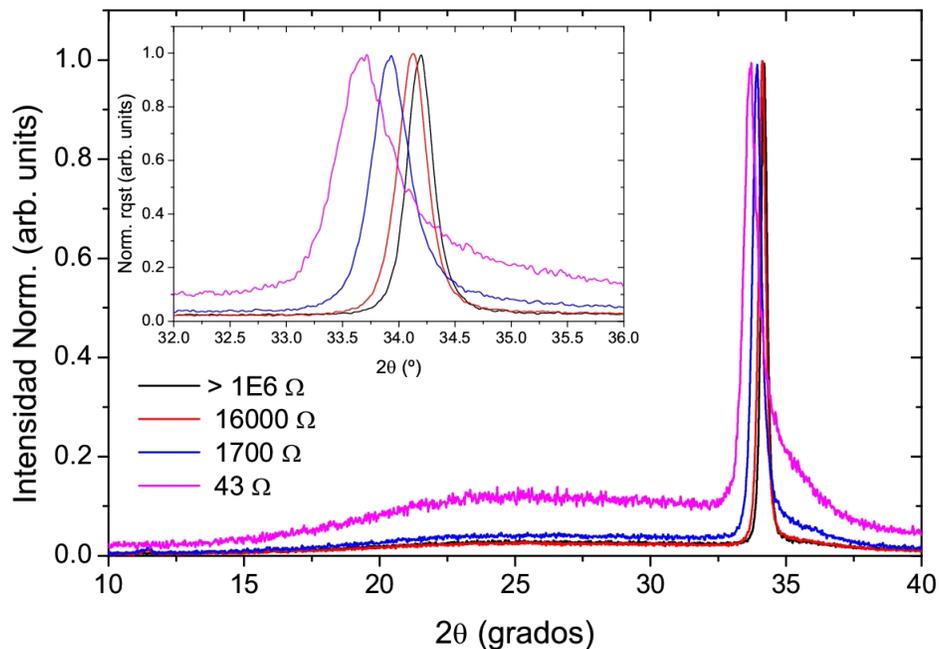
Figura 5.11: Imágenes AFM para muestras AZO sobre substratos de vidrio con diferente resistencia de lámina: (A) $>1E6 \Omega$ (B) 16000Ω (C) 1700Ω y (D) 43Ω

Las capas de AZO de la figura 5.11 presentan morfologías típicas de recubrimientos de óxidos conductores transparentes, en los que se puede observar la formación de granos de dimensiones nanométricas. La tabla 5.6 presenta los valores de rugosidad (rms) calculados de las imágenes de microscopía AFM de la figura 5.11.

Tabla 5.6: Resultados de la rugosidad para las muestras analizadas por AFM de la figura 5.11.

Figura	Espesor[nm]	R_{\square} [Ω]	Resistividad[Ω ·cm]	Rugosidad[nm]
5.11(A)	412.8±6.5	43	1.8×10^{-3}	3.2
5.11(B)	354.7±3.5	1700	6×10^{-2}	2.6
5.11(C)	258.2±3.9	16000	4×10^{-1}	2.2
5.11(D)	213.4±5.3	>1E6	>20	2.6

En las imágenes de AFM superficiales que se muestran en la figura 5.11 se observa que la rugosidad y los tamaños de granos son muy similares en las cuatro muestras. Sin duda, esto muestra que la variación en la resistencia de lámina de las capas no está influenciada por la morfología de las mismas. Por lo tanto, estas diferencias en la conductividad eléctrica de las láminas probablemente se deban a un dopado más eficiente del ZnO a medida que se disminuye la concentración de oxígeno en el gas de la pulverización catódica. Para observar más detalladamente las diferencias estructurales que pudieran existir en estas diferentes capas debido al dopaje con aluminio, se realizó difracción de rayos-X y espectroscopia Raman UV (325 nm). En la figura 5.12 se muestran los difractogramas para la serie de muestras que se ha estado discutiendo.

**Figura 5.12:** Difracción de rayos-X para muestras de AZO sobre sustratos de vidrio con diferente resistencia de lámina.

Se observa que para la muestra en la que se usó una concentración más alta de O_2 en el gas de pulverización catódica, el pico principal de difracción se encuentra alrededor de 34.2° y corresponde con la estructura cristalina del ZnO que presenta una difracción alrededor de este valor con la orientación (0 0 2) [152]. A medida que se disminuye la concentración de O_2 ocurre un corrimiento a 34.1° , 33.9° hasta 33.7° (esta última para capas preparadas solo con Ar). Además, se observa como el FWHM se hace más ancho y se distorsiona el pico principal de difracción, lo que es lógico porque a medida que se incrementa el dopaje con aluminio se pierde el grado de cristalinidad del ZnO debido a los átomos intersticiales de Al. En la figura 5.13 se presenta un análisis por espectroscopia Raman realizada a las muestras con menor y mayor relación Ar/ O_2 .

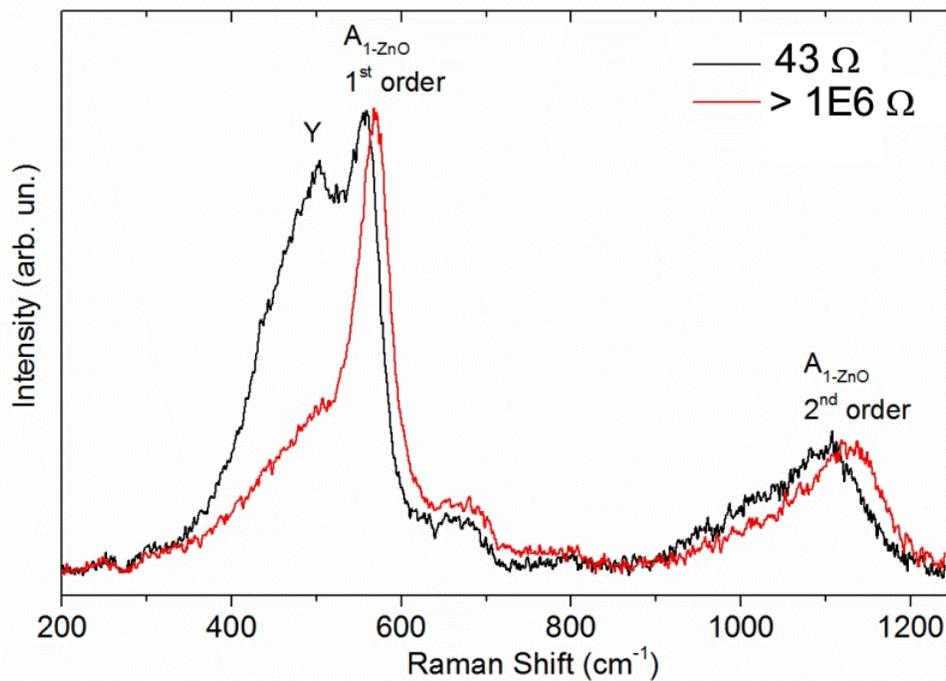


Figura 5.13: Raman para muestras de AZO sobre substratos de vidrio con diferente R_{\square} .

Se observa en los espectros Raman de la figura 5.13 un modo óptico longitudinal (LO) alrededor 584 cm^{-1} con simetría A_{1-ZnO} y segundo orden a $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, aparece además una banda Y alrededor de 480 cm^{-1} asociada a la presencia de un dopante en la estructura del ZnO [153]. El modo Y es más intenso y definido en la muestra con una R_{\square} de $43\ \Omega$ ($O_2 = 0\text{scmm}$) como se observa en el espectro Raman correspondiente. Esto muestra que en las condiciones empleadas para el depósito de la capa ventana de AZO, se realiza

un dopaje más efectivo cuando no se usa O_2 en el gas de pulverización catódica. Mediante este nivel de dopaje con aluminio es posible conseguir capas con una conductividad eléctrica aceptable para ser empleadas como contactos conductores transparentes en los dispositivos fotovoltaicos estudiados en este trabajo de tesis. En conclusión, las condiciones que se seleccionaron para el depósito de la bi-capa *i*-ZnO/AZO que conformó el contacto conductor superior transparente en los dispositivos fotovoltaicos de calcopiritas de CISE obtenidas mediante la ruta de NP's de óxidos (ver sección 5.4) se presentan en la tabla 5.7.

Tabla 5.7: Condiciones seleccionadas para el depósito de la bi-capa *i*-ZnO/AZO que conformó los dispositivos fotovoltaicos de calcopiritas de CISE obtenidas mediante la ruta de NP's de óxidos (ver sección 5.4).

Capa	Flujo Ar[sccm]	Flujo O ₂ [sccm]	Presión[mbar]	Temperatura[°C]	Potencia[W]	Duración[min]	Espesor[nm]
<i>i</i> -ZnO	19	1	2×10^{-3}	RT	100	7	50
AZO	20	0	8×10^{-4}	120	120	45	450

5.4. ENSAMBLADO Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES BASADAS EN NANOPARTÍCULAS

Una vez ensamblado el dispositivo fotovoltaico, se graban celdas de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ con una punta de tungsteno y se realiza la caracterización optoelectrónica mediante la obtención de las curvas *J-V* en iluminación utilizando un simulador solar AAA (ver sección 3.5.1) con filtro AM1.5, 1 kW/m^2 temperatura ambiente. Éste se calibró previamente a las mediciones con una celda de referencia de silicio. Además se realizaron medidas de respuesta espectral como se describe y con el sistema de la sección 3.5.2, para determinar la eficiencia cuántica externa (*EQE*) de los dispositivos ensamblados siguiendo la metodología anterior.

5.4.1. Característica IV bajo iluminación

Con la mayoría de los absorbedores optimizados, como se discutió en el capítulo 4 se desarrollaron dispositivos fotovoltaicos para determinar sus propiedades optoelectrónicas. Se presentan en esta sección los resultados más relevantes obtenidos sobre absorbedores mostrando la evolución e impacto de los tratamientos de preparación de los precursores de nanopartículas y la selenización de éstos. La Figura 5.14 muestra la mejor curva *J-V* en iluminación, para un dispositivo obtenido de precursores de nanopartículas de CuO e In_2O_3 procesados como se describió en la sección 4.2.1 y 4.2.2. La selenización de éstos se realizó a baja temperatura como se describe en la sección 4.4. De la característica *J-V* en iluminación se determinan directamente los parámetros optoelectrónicos V_{oc} , J_{sc} y *FF*. Los valores de resistencia en serie de los dispositivo (R_s) y de resistencia en paralelo

(R_{sh}) son extraídos indirectamente de la característica J - V en iluminación empleándose el método de extrapolación descrito en la sección 2.6.6 [154]. Sobre la figura 5.14 se resumen los parámetros optoelectrónicos obtenidos en este dispositivo, se obtiene una eficiencia máxima de 0.5 %, con una densidad de corriente aunque baja aceptable, pero sobre todo con un V_{oc} muy bajo, indicando que la cristalinidad de la muestra puede ser el factor limitante en estos dispositivos, en correspondencia con la morfología de las mismas observadas por FESEM. El V_{oc} es mayoritariamente controlado por la recombinación en el absorbedor, y una morfología nanocrystalina como se observa sobre la Figura 5.14, es potencialmente negativa para el voltaje de la celda. La resistencia en serie de la celda es correcta, sin embargo la resistencia en paralelo es muy baja, indicando además que los granos no están adecuadamente pasivados.

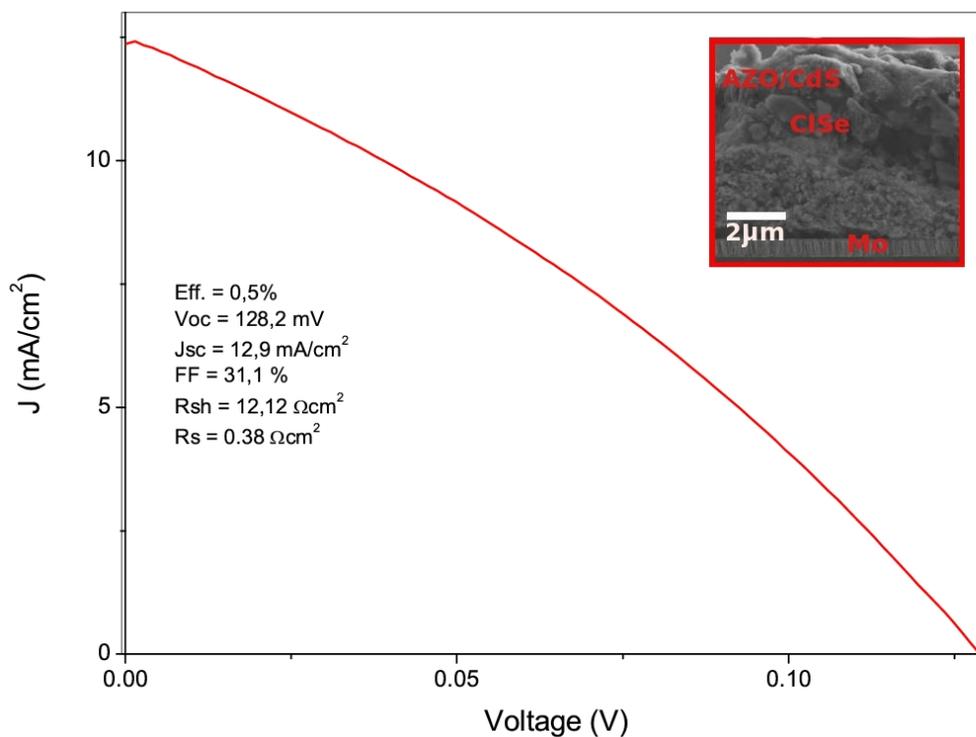


Figura 5.14: Característica J - V en iluminación (1 kW/m^2 , AM 1.5 a RT) para un dispositivo de calcopirita desarrollado partiendo de precursores impresos de NP's CuO e In_2O_3 selenizados a baja temperatura y baja presión (450°C , 1mBar de presión total).

En la figura 5.15 se presentan las curvas J - V en iluminación correspondiente a un absorbedor selenizado a alta temperatura y presión (525°C , 1 Bar de presión total) como

se describe en la sección 4.4.3.

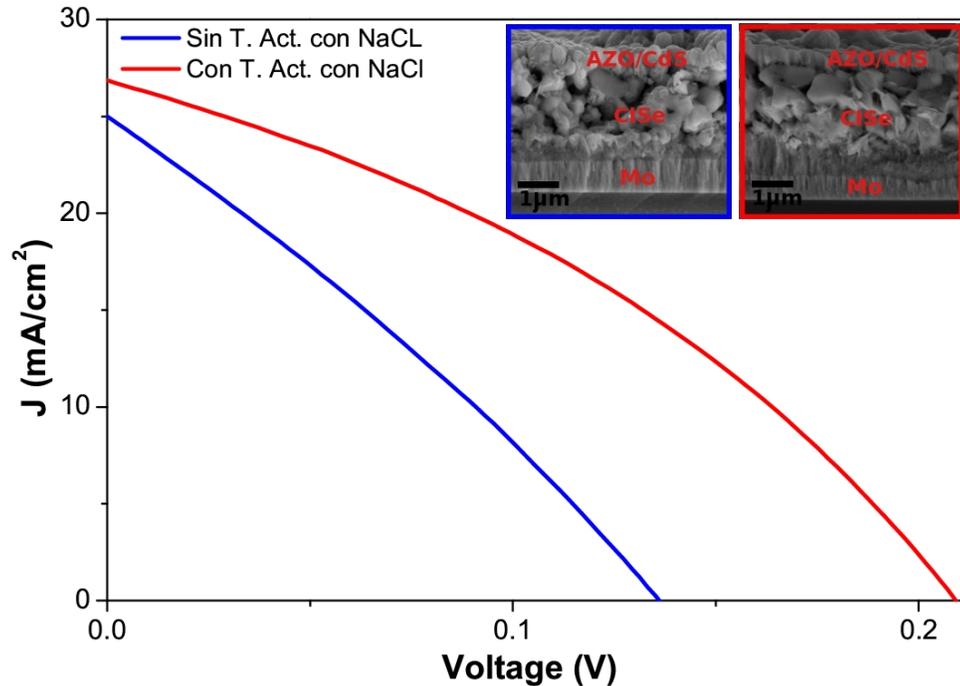


Figura 5.15: Característica J-V en iluminación (1 kW/m^2 , AM 1.5 a RT) para un celda solar con y sin tratamiento de activación con NaCl.

Tabla 5.8: Parámetros optoelectrónicos de los dispositivos presentados en la figura 5.15 con y sin tratamiento de activación con NaCl.

	Eficiencia[%]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF[%]	R_{sh} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
Sin NaCl	0.97	135	25.0	29.4	6.8	0.9
Con NaCl	1.98	208	26.3	36.1	15.6	2

La curva señalada en azul de la figura 5.15 corresponde a un absorbedor obtenido de precursores de nanopartículas de óxidos sin el proceso de activación con NaCl, la curva roja es la capa absorbedora resultado de la misma muestra pero aplicando el mencionado proceso. Comparando los parámetros optoelectrónicos de las celdas presentadas en la figura 5.14 y 5.15 es claro que con la selenización a alta temperatura y alta presión se mejora considerablemente el J_{sc} de las muestras, casi duplicando el valor obtenido a bajas temperaturas. Esto se debe a la mayor cristalinidad y compacticidad de las capas, que presentan granos del tamaño de micras como se presentó en los estudios de FESEM previamente. Además, muy probablemente, la mejora en la morfología de la superficie

implica una mejora sustancial en la calidad de la unión con el CdS.

Pero el resultado a destacar en las curvas J - V de la figura 5.15 sin duda es que tras la aplicación del tratamiento de activación con NaCl en los precursores, se observa una mejora considerable del V_{oc} de las celdas. Se obtienen dispositivos con eficiencias de hasta 2%, y comparando los parámetros optoelectrónicos con los de la muestra sin activación con NaCl, se deduce que este incremento se debe a una mejora sustancial en el V_{oc} . La densidad de corriente es similar en ambos casos (con y sin tratamiento de activación) y es comparable a los mejores resultados obtenidos en la literatura [70]. La resistencia en serie de los dispositivos sigue siendo baja y por lo tanto aceptables con los valores encontrados en la literatura para dispositivos desarrollados partiendo de NP's CISE [114] y CIGS [70]. La resistencia en paralelo mejora considerablemente con el tratamiento de activación de NaCl multiplicando su valor por un factor mayor a dos, pero su valor aun sigue siendo bajo. Este efecto puede deberse a un dopado más efectivo con Na, que mejora las propiedades eléctricas del absorbedor, además de ayudar en la pasivación de las fronteras de grano.

Siguiendo la metodología de preparación de precursores de nanopartículas y encontrando las condiciones óptimas de selenización de éstos, fue posible obtener una mejora destacable de la eficiencia, obteniendo un valor de 2.4%. En la figura 5.16 se presenta la característica J - V en iluminación para uno de los mejores dispositivos preparados con una capa absorbedora obtenida de precursores de NP's de óxidos de In y Cu en donde se realizaron todos los procesos de preparación y activación del precursor.

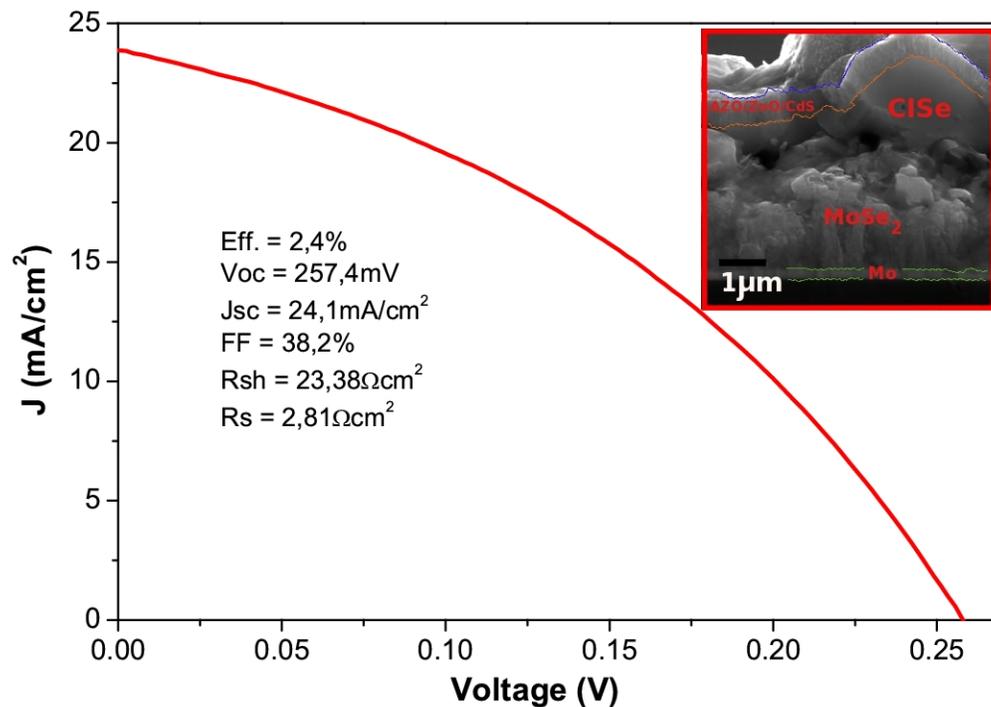


Figura 5.16: Característica J-V en iluminación (1 kW/m^2 , AM 1.5 a RT) para un celda solar de 2.4 % de eficiencia obtenida de un precursor de NP's de óxidos (selenizado a $525 \text{ }^\circ\text{C}$ y a 1 bar de presión total), con tratamiento de NaCl y a una rampa de calentamiento en la selenización de $50 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

A diferencia del dispositivo con resultado en eficiencia de 2 % (figura 5.15) la selenización en éste se realizó con una rampa de calentamiento de $50 \text{ }^\circ\text{C/min}$ y no $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ como se había realizado en los anteriores. Se nota un incremento en el V_{oc} , que aunque ha mejorado con la rampa de calentamiento en el proceso de selenización a $50 \text{ }^\circ\text{C/min}$ aún es bajo para el CIGSe. El valor para la J_{sc} es muy similar con respecto a los obtenidos con rampa de calentamiento de $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ en el tratamiento de selenización, éste está relacionado con la resistencia en serie R_s la cual sigue siendo relativamente baja. El valor de la resistencia en paralelo R_{sh} mejoró 1.5 veces respecto al caso de $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$, pero es aproximadamente 10 veces menor que el mejor valor reportado en la literatura para dispositivos obtenidos de NP's de CIGS [70]. Como se observó en las imágenes de microscopia electrónica FESEM de la figura 4.47, existe una mejora en la morfología de las muestras selenizadas a $50 \text{ }^\circ\text{C/min}$ con respecto a $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Esta mejora sin duda es la que repercute en un aumento de la resistencia en paralelo y por consiguiente mejora el V_{oc} .

Los valores de eficiencia obtenidos en el presente trabajo, si bien pueden considerarse relativamente bajos son altamente alentadores ya que vislumbran la posibilidad de obtener dispositivos con eficiencias razonables a partir de esta tecnología de bajo coste. Es evidente que el mayor problema se encuentra en los bajos voltajes de las celdas, quedada la brecha de energía del material debería ser entre dos y tres veces mayor que los valores obtenidos. Esto condiciona también el bajo valor del FF . Para mejorar estas celdas, los trabajos futuros deben centrarse en una optimización final del absorbedor enfocada en obtener el dopaje adecuado con Na, un tamaño de grano aún mayor que abarque al completo el espesor del absorbedor, una superficie lo menos rugosa posible para mejorar las propiedades de la unión y una mejora considerable en el contacto trasero de los dispositivos.

En las imágenes de FESEM presentadas en la curva $J-V$ de la figura 5.16, se observa claramente la formación de una capa gruesa de MoSe_2 , y un deterioro de la morfología de las celdas en esta región. Esto principalmente se debe a las condiciones agresivas de selenización (alta temperatura y alta presión parcial de Se), necesarias para la correcta cristalización de los precursores nanocristalinos. El deterioro del contacto trasero debido a estas condiciones drásticas puede afectar notablemente el voltaje de la celda, y explicar las limitaciones actuales de estos dispositivos. Trabajos futuros deben focalizarse en la mejora de este problema, y debido a que utilizar condiciones menos drásticas de selenización no es una solución viable ya que lleva a una inadecuada cristalización del material, una propuesta lógica y que podría ser altamente efectiva, es desarrollar una capa barrera entre el absorbedor y el Molibdeno que impida una selenización drástica del contacto metálico, y la consecuente formación de una capa gruesa de MoSe_2 . Esto sin embargo está fuera del objetivo de la presente tesis y se propone entonces como un trabajo de futuro para mejorar las propiedades de estas celdas.

5.4.2. Respuesta Espectral: Eficiencia cuántica (QE)

Las medidas de eficiencia cuántica son comúnmente usadas para analizar las causas de pérdidas en un dispositivo fotovoltaico [155]. La eficiencia cuántica está relacionada con el número de electrones generados por el dispositivo como respuesta a la incidencia de fotones de distinta longitud de onda. La medida directa de la QE es llamada eficiencia cuántica externa (EQE) la cual puede ser cuantitativamente corregida a eficiencia cuántica interna (IQE) mediante la determinación de la reflectancia de la celda solar, y definida como $\text{EQE}/(1-\text{Reflectancia})$. En la figura 5.17 se muestran los resultados para la EQE medidos sobre dos dispositivos con eficiencias de 1 % y 2 %. Los dos dispositivos aquí discutidos fueron fabricados con capas absorbedoras obtenidas de precursores de nanopartículas de In_2O_3 y CuO aplicando las metodologías estándares de preparación y

selenización de precursores descritas en este trabajo.

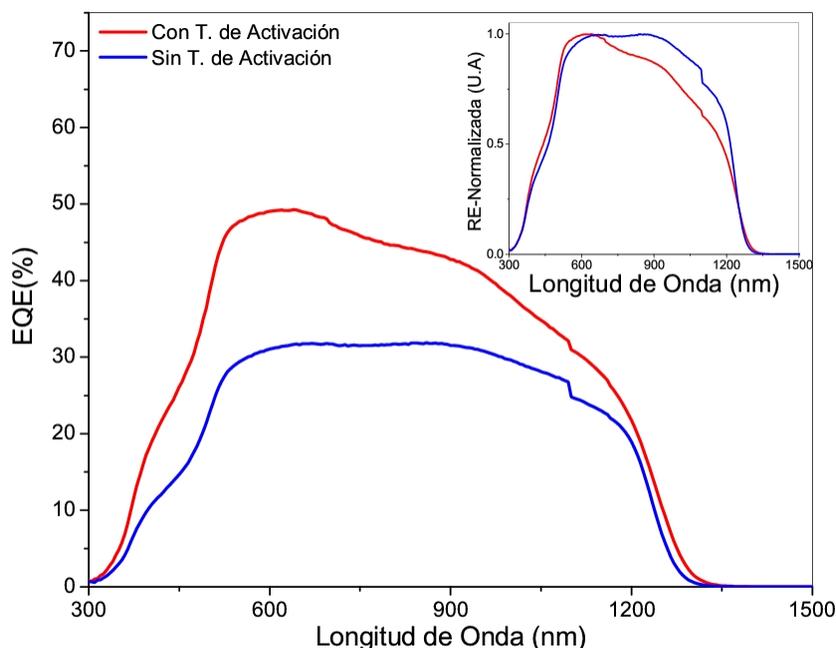


Figura 5.17: Respuesta espectral para una celda solar con y sin tratamiento de activación con NaCl.

De las EQE observadas en la figura 5.17, la curva azul corresponde a un precursor sobre el que no se realizó el tratamiento de activación con NaCl, la curva roja es el mismo precursor pero con el tratamiento de activación. La EQE (en azul) correspondiente al absorbedor donde no se realizó el tratamiento de activación presenta un valor máximo levemente superior al 30% en el intervalo de 550 nm-1000 nm. El valor máximo de EQE correspondiente al absorbedor con el tratamiento de activación es del 50%, alcanzando dicho valor en el intervalo de 550 nm-650 nm. En ambos casos se observa una colección de carga pobre (fundamentalmente en la curva roja) sugiriendo problemas a nivel de formación de la unión y/o del contacto eléctrico trasero, es decir las dos interfases más importantes de la celda podrían tener problemas de recombinación [22]. En el primer caso, es decir en la unión, fundamentalmente podría deberse a una inadecuada morfología y/o composición de la superficie del absorbedor, que impacta negativamente en la formación de la unión y en sus propiedades. En particular el alineamiento de bandas con el CdS, la presencia de fases secundarias en la superficie, la formación de huecos debido a la porosidad del material, o la inadecuada pasivación de la superficie pueden ser factores clave a la hora de entender las propiedades de la unión. Si bien no es el objetivo fundamental de esta tesis discriminar los problemas electrónicos de estas celdas, de los

estudios morfológicos y composicionales presentados en el capítulo anterior, queda claro que la alta rugosidad de la superficie, y la posibilidad de contaminación con elementos provenientes del proceso global de impresión/quemado/reducción/selenización podría ser una de las claves para mejorar las propiedades de la unión.

Adicionalmente, el contacto trasero podría estar generando problemas a nivel de colección de cargas. Como se presentara anteriormente, debido a las drásticas condiciones de selenización que se requieren para cristalizar el precursor nanocristalino, el deterioro en el contacto de Mo y la formación de una gruesa capa de MoSe_2 contribuyen también a la relativamente baja eficiencia de colección de cargas. En las imágenes de microscopía electrónica FESEM en sección transversal correspondientes a estos dispositivos (ver figura 4.51), se observa claramente la diferencia en la formación de MoSe_2 . Como ya se comentara anteriormente, este deterioro se debe a las altas temperaturas de selenización utilizadas, necesarias para una correcta cristalización del material y es más evidente en las capas con el tratamiento de activación de NaCl. En la figura 5.18 se enseña la EQE de un dispositivo con eficiencia de 2.4% realizado en este trabajo, donde además se enseña la imagen de microscopía electrónica FESEM en sección transversal de éste. El dispositivo se desarrolló bajo la metodología estándar de preparación para precursores de nanopartículas encontradas en este trabajo de tesis. A diferencia del dispositivo con eficiencia de 2% de la figura 5.17, éste fue selenizado con una rampa de calentamiento de 50 °C/min.

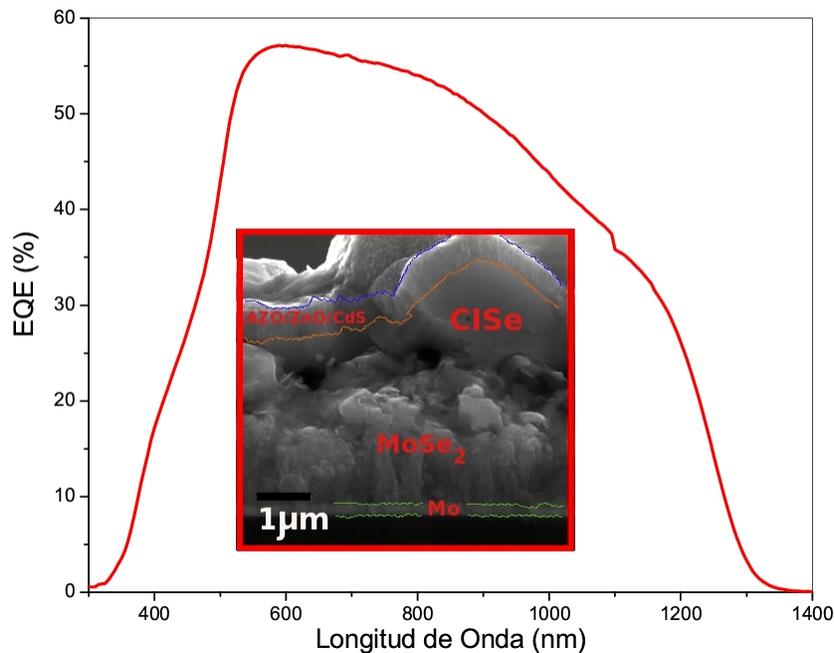


Figura 5.18: Respuesta espectral para un celda solar de 2.4 % de eficiencia obtenida de un precursor de NP's de óxidos (selenizado a 525 °C y a 1 bar de presión total), con tratamiento de NaCl y a una rampa de calentamiento en la selenización de 50 °C/min.

Esta celda solar presenta un máximo de EQE de aproximadamente 57% en el intervalo de longitudes de onda entre 550 nm y 650 nm aproximadamente observándose una pérdida de colección de cargas entre 650 y 1300 nm. Además, aquí es más claro el deterioro de la interfase CISE/Mo a causa de la formación de una capa muy gruesa de MoSe_2 que podría influir en el resultado óptimo del espesor en la capa activa de CISE [156].

A partir de las curvas de eficiencia cuántica externa es posible calcular el valor de la brecha de energía para el absorbedor de calcopirita. Uno de los métodos posibles para estimar esta brecha de energía es utilizando los puntos cercanos a la caída debida al borde de absorción del material. La disminución de la intensidad es casi lineal en esta parte del espectro, y extrapolando una línea recta en esta región hasta un valor de EQE de cero, se obtiene una estimación razonablemente buena de este parámetro fundamental. En la figura 5.19 se muestra el cálculo de la brecha de energía empleando la información de la EQE del la figura 5.18.

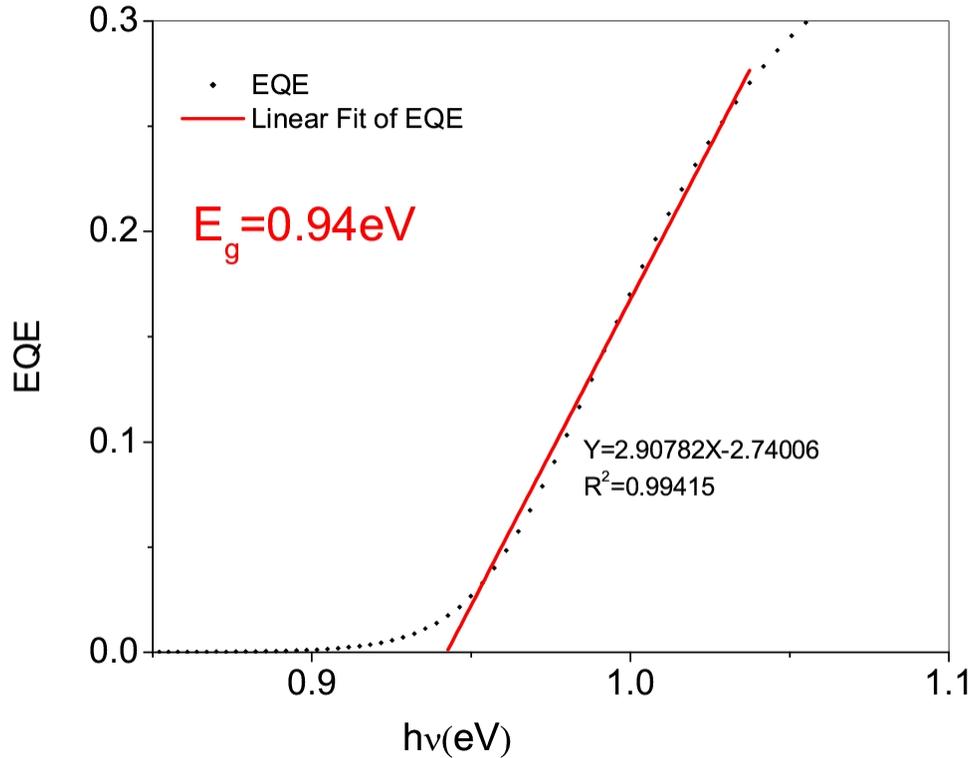


Figura 5.19: Cálculo del GAP a partir de los datos de EQE para un celda solar de 2.4% de eficiencia obtenida de un precursor de NP's de óxidos (selenizado a 525 °C y a 1 bar de presión total), con tratamiento de NaCl y a una rampa de calentamiento en la selenización de 50 °C/min.

A partir de esta curva se estima que el valor de banda prohibida para el absorbedor de CISE presentado en la Figura 5.18 y que corresponde al dispositivo con mayor eficiencia obtenido, tiene un valor de $E_g = 0.94 \text{ eV}$. Se han reportado valores muy similares para láminas de CISE preparadas por otros métodos [34, 35]. Cabe acotar que el valor de la brecha de energía para los distintos dispositivos estudiados en el presente trabajo, es prácticamente constante con valores entre 0.94-0.96 eV, como era de esperar pues no se ha cambiando ningún parámetro que pudiera afectar considerablemente este valor.

En resumen, los dispositivos desarrollados en la presente tesis, que han sido objeto de una primera optimización de todos los complejos procesos necesarios para llegar desde el precursor al absorbedor, presentan eficiencias mayores al 2% por lo que tienen un alto interés de futuro. Utilizando la caracterización optoelectrónica ha sido posible establecer que existen problemas en los dispositivos en las dos interfases determinantes de una celda: el contacto delantero correspondiente a la unión con el semiconductor tipo n (CdS)

y el contacto trasero correspondiente a la interfase con el metal (Mo). El deterioro del contacto delantero aparentemente está mayoritariamente relacionado con la morfología de la superficie y la posible presencia de contaminantes/fases secundarias asociadas a los procesos térmicos. El deterioro del contacto trasero podría deberse mayoritariamente a la formación incontrolada de MoSe_2 por las drásticas condiciones de selenización. Las futuras mejoras de estos dispositivos deben focalizarse en este sentido, estudiando más profundamente la posible modificación de las tintas y los procesos de impresión con el objetivo de minimizar el impacto de las mismas en el absorbedor resultante, así como también en modificar los procesos térmicos o buscar rutas alternativas para no comprometer la integridad del contacto trasero. Sin embargo, el presente trabajo demuestra que es posible obtener dispositivos fotovoltaicos con la ruta propuesta en esta tesis, que por implicar procesos de impresión de bajo coste y compatibles con tecnologías *roll-to-roll* podría tener un gran impacto en la reducción de costes de las tecnologías fotovoltaicas de película delgada en el futuro.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

▪ Sobre la Síntesis de Nanopartículas de CISE

Se estudió la síntesis de nanopulvos de CuInSe_2 empleando la metodología de síntesis asistida por microondas, mostrando la posibilidad de obtener este material a través de una ruta simple, rápida y fácilmente escalable a nivel industrial. Los resultados muestran que hay dos parámetros muy importantes en la síntesis: la relación $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ en la mezcla de reacción y la temperatura de síntesis. A $200\text{ }^\circ\text{C}$ la formación de CISE es marginal, obteniendo una mezcla de fases secundarias (Cu_xSe , In_2Se_3 y Se elemental) independientemente de la composición de partida. Incrementando la temperatura de síntesis solo $15\text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene principalmente la fase CISE pero con una estructura Cu-Au. Independientemente de la composición, el Cu_xSe y Se elemental son las fases secundarias más significativas. A una temperatura de síntesis de $230\text{ }^\circ\text{C}$ y con una concentración de In tres veces la de Cu en la mezcla de reacción, se obtienen nanopulvos de CISE con una composición casi estequiométrica y con una estructura preferente de calcopirita, aunque contaminada por fases secundarias como la estructura Cu-Au del compuesto CISE, Cu_xSe y Se elemental. Esto abre la posibilidad de utilizar estos nanopulvos para la producción de capas CISE con grado fotovoltaico, mediante el desarrollo de un adecuado proceso de *printing* de nanopartículas y de procesos térmicos necesarios. De hecho la presencia de este nivel de contaminación de fases secundarias puede promover una cristalización más adecuada de las capas preparadas con estos nanopulvos.

▪ Sobre los precursores impresos de NP's y los tratamientos térmicos

Se imprimieron capas precursoras a partir de tintas basadas en NP's del compuesto ternario CuInSe_2 y de la mezcla de NP's de CuO e In_2O_3 . Con estas tintas se logró

optimizar un espesor de impresión de aproximadamente $2 \mu\text{m}$, que garantizó capas absorbedoras de calcopiritas con espesores muy similares y adecuados para usar en dispositivos fotovoltaicos. Además, se desarrolló un proceso complejo de tratamientos térmicos necesarios para activar las capas precursoras que contienen NP's, las principales conclusiones acerca de éstos son:

(1) Quemado de compuestos orgánicos: debe de realizarse un proceso térmico que garantice la eliminación de los compuestos carbonados usados en la preparación de las tintas y así poder tener una adecuada cristalización de la capa. El quemado de los compuestos orgánicos debe realizarse a temperaturas cercanas a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión normal en aire para eliminar eficazmente la contaminación con carbono. La efectividad del proceso de eliminación de carbono fue comprobada por espectroscopia Raman y AES. Además, se garantizó que en este proceso se conservara la integridad morfológica de la capa impresa haciendo un seguimiento mediante microscopia electrónica de barrido (FESEM) antes y después del tratamiento.

(2) Reducción de los compuestos oxidados: la reducción de las capas previamente quemadas, se identificó como la etapa más crítica para obtener un absorbedor con una morfología adecuada para ser usada en celdas solares como lo es el tamaño de grano del orden de la micra y la compacidad de las capas. Se encontraron las condiciones más idóneas para el tratamiento de las capas precursoras de NP's, tanto en temperatura, presión, gas reductor ($\text{Ar} + \text{H}_2$), tiempo de los tratamientos y rampa de enfriamiento. La temperatura y presión adecuada para este tratamiento se determinó a través de un estudio donde se observaron los cambios morfológicos de las capas, la composición y la formación de fases por medio de caracterizaciones FESEM, EDX, XRD y Raman. Se determinó que a una temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ usando una presión de 1 bar del gas reductor Ar (95%) + H_2 (5%) es posible promover la formación de fases intermetálicas Cu-In en la capas de precursores de NP's de óxidos. Además, se encontró que este valor de temperatura está alrededor del limitante en donde se garantiza la integridad morfológica de la capa. Otro factor clave encontrado para la adecuada cristalización de la capa de NP's fue la rampa de enfriamiento del precursor, se encontró que una vez terminado este proceso los precursores se deben de enfriar con un perfil específico. El perfil adecuado fue determinado mediante estudios FESEM realizados a las capas antes y después del proceso de selenización.

(3) Soaking con NaCl: se determinó que un proceso de activación de las capas precursoras con NaCl antes del tratamiento de selenización mejora las propiedades opto-electrónicas de la capa absorbidora. Se encontró el precursor adecuado de Na, la cantidad

y el tiempo necesario del tratamiento. A nivel morfológico se corroboró con microscopia FESEM que este tratamiento mejora la cristalización de la capa tanto a nivel superficial como a través del espesor. Se propone que el Na ayuda a la cristalización de las capas actuando como un agente de flujo de selenio (Na_2Se) en el proceso de selenización. Un análisis composicional realizado por EDX evidencia la formación de compuestos Na-Se en las superficies de las capas después del proceso de selenización, sugiriendo que el Na_2Se podría ser el agente de flujo. La mejoría en las propiedades optoelectrónicas de las capas de calcopirita usando este tratamiento de activación se demostró en los dispositivos fotovoltaicos, en donde se obtuvo un gran aumento en el V_{oc} de las celdas.

■ Sobre la selenización de los precursores de NP's

Se determinaron las condiciones de selenización de las capas precursoras de NP's que permitieron obtener capas absorbedoras de calcopirita CISE para ser empleadas en dispositivos fotovoltaicos. Se encontró que la presión y la temperatura juegan un rol muy importante en la morfología y propiedades estructurales de las capas obtenidas. Este proceso debe realizarse a alta temperatura ($<600\text{ }^\circ\text{C}$) y presión (1 bar) para asegurar la correcta cristalización del absorbedor; con estas condiciones y usando la cantidad adecuada de masa de selenio elemental se determina la presión parcial del calcogeno en este tratamiento térmico.

Aunque siguiendo la ruta basada en el printing de las nanopartículas CuInSe_2 sintetizadas en este trabajo, no fue posible obtener absorbedores con una morfología adecuada para ser usados en dispositivos, se observó una influencia de las condiciones de selenización sobre la cristalización de la capa. El resultado final por esta ruta al aplicar una correcta selenización, es la obtención de formaciones cristalinas que, aunque presentan tamaños de cristal adecuados, no se consigue una coalescencia para hacer de esta una capa uniforme. En esta ruta se deberá trabajar en una adecuada formulación de tinta que permita obtener resultados tan buenos como los obtenidos con los precursores de NP's de óxidos.

A pesar de lograr obtener una capa con calidad fotovoltaica mediante la ruta de impresión de NP's de óxidos, se observó que las condiciones de selenización comprometen la integridad del contacto eléctrico de Mo, en especial la alta temperatura de selenización de alrededor de $600\text{ }^\circ\text{C}$. Para minimizar este impacto se determinó que es posible disminuir la temperatura de selenización alrededor de los $550\text{ }^\circ\text{C}$ sin afectar en mayor medida la calidad cristalina de los absorbedores de calcopirita. Además, que el grado de calidad cristalina que se pierde al selenizar a más baja temperatura se puede compensar con selenizar a una rampa de calentamiento de $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

■ Sobre los dispositivos de CISE

Se obtuvieron dispositivos fotovoltaicos de calcopirita CuInSe_2 , a partir de un proceso basado en la impresión de nanopartículas de óxidos, con eficiencia de conversión mayores al 2%, que aunque aún modesta, demuestra que es posible obtener dispositivos fotovoltaicos con la ruta propuesta en esta tesis, que por implicar procesos de impresión de bajo coste y compatibles con tecnologías *roll-to-roll* podría tener un gran impacto en la reducción de costes de las tecnologías fotovoltaicas de película delgada en el futuro. Se demostró, para el ensamble de los dispositivos que es posible adaptar procesos ya establecidos en la tecnología CIGS, entre ellos la unión semiconductor *p-n* con una capa de CdS depositada por baño químico y completar el dispositivo con la bicapa *i-ZnO/ZnO:Al* depositada por *sputtering*. Mediante la caracterización optoelectrónica de dispositivos fue posible determinar que existen problemas en las principales interfases del dispositivo. Uno de los principales problemas se detectó en la interfase Mo/CISE y se debe a la formación incontrolada de MoSe_2 en las condiciones de selenización usadas, esta limitante provoca que la colección de carga sea ineficiente. Además no se descartan problemas en la interfase de la unión semiconductor CISE/CdS que estarían relacionados con la morfología de la superficie de la capa de calcopirita y la posible presencia de contaminantes/fases secundarias asociadas a los procesos térmicos.

En resumen, los dispositivos obtenidos mediante la tecnología desarrollada en esta Tesis, que implican el uso de metodologías compatibles con el desarrollo industrial sostenible y competitivo de las celdas solares, presentan una eficiencia de conversión altamente prometedora. La mayor innovación radica en el estudio por primera vez de procesos térmicos basados en gases seguros (mezclas Ar/H_2) y de baja toxicidad (selenio elemental), en sustitución de las tecnologías clásicas que usan gases explosivos (H_2) y/o altamente tóxicos (H_2Se). Esto podría redundar en claras ventajas para la futura implementación industrial de las tecnologías basadas en el uso de nanopartículas. Finalmente, las futuras mejoras de estos dispositivos deben focalizarse en el sentido de optimizar las interfases del dispositivo.

6.1. TRABAJO FUTURO

En la ruta basada en la síntesis y impresión de nanopartículas de CISE que es una ruta que tiene la ventaja de que se parte directamente del compuesto ternario, lo que en principio asegura una correcta composición en las capas, se presenta la dificultad de generar los volúmenes de nanopartículas necesarias para tener una carga aceptable de las mismas en las tintas. Lo anterior complicó la obtención de capas de calidad foto-

voltaica. Siendo prometedores los resultados obtenidos en esta tesis en cuanto a la síntesis asistida por microondas, queda como trabajo a futuro mejorar en el desarrollo de esta tecnología, profundizando en la síntesis de nanopartículas de CISE para poder producir las en cantidades y calidad aceptables, mejorando el conocimiento para asociar los procesos desde la síntesis (composición inicial de las nanopartículas de CISE) hasta la etapa final de obtención del absorbedor y de esta manera lograr obtener capas con calidad para la aplicación en tecnologías fotovoltaicas.

Respecto a la ruta basada en nanopartículas de óxidos metálicos se propone como trabajo a futuro para mejorar la calidad del absorbedor de calcopirita, adicionar selenio a las tintas precursoras de nanopartículas, esto puede reducir la contaminación por fases secundarias y ayudar a disminuir la carga de orgánicos en la preparación de la tinta. Además, se propone el desarrollo de una barrera química para proteger al Mo durante el proceso de selenización, lo que se sospecha podría ayudar a incrementar significativamente las eficiencias obtenidas hasta la fecha.

Bibliografía

- [1] National Oceanic and Atmospheric Administration. Carbon Dioxide at NOAA's Mauna Loa Observatory reaches new milestone: Tops 400 ppm. May 2013.
- [2] International Energy Agency. World Energy Balances. Technical report, February 2013.
- [3] BP Global. Statistical Review of World Energy 2012. June 2012.
- [4] European Photovoltaic Industry Association. Solar generation 6 : Solar photovoltaic electricity empowering the world. February 2011.
- [5] <http://www.solarbuzz.com/facts-and-figures/retail-price-environment/module-prices>. Consultado en marzo de 2013.
- [6] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, and Ewan D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 39). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(1):12–20, 2012.
- [7] William Shockley and Hans J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510–519, mar 1961.
- [8] National Renewable Energy Laboratory (NREL). www.nrel.gov, 2013.
- [9] Wiley Online Library. News: Optik & Photonik 1/2013. *Optik & Photonik*, 8(1):4–11, 2013.
- [10] Adrian Chirilă, Stephan Buecheler, Fabian Pianezzi, Patrick Bloesch, Christina Gretener, Alexander R Uhl, Carolin Fella, Lukas Kranz, Julian Perrenoud, Sieghard Seyrling, et al. Highly efficient Cu(In, Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films. *Nature materials*, 10(11):857–861, 2011.
- [11] Vijay Kapur, Richard Kemmerle, Ashish Bansal, Joel Haber, Jurg Schmitzberger, Phucan Le, Dan Guevarra, Vincent Kapur, and Tim Stempien. Manufacturing of ink

- based CIGS solar cells/modules, Photovoltaic Specialists Conference, 2008. PVSC '08. 33rd IEEE. pages 1–5, may 2008.
- [12] DJ Williams and P Capper. Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds. *INSPEC, London*, page 399, 1994.
- [13] M. A. Berding. Native defects in CdTe. *Phys. Rev. B*, 60:8943–8950, Sep 1999.
- [14] Roland Scheer and Hans-Werner Schock. Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices. Wiley-VCH, 2011.
- [15] U. Rau and H. W. Schock. Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation. pages 305–349. Elsevier edition, 2005.
- [16] J. Parkes, R.D. Tomlinson, and M.J. Hampshire. The fabrication of p and n type single crystals of CuInSe₂. *Journal of Crystal Growth*, 20(4):315–318, 1973.
- [17] R. A. Mickelsen and Wen S. Chen. High photocurrent polycrystalline thin-film CdS/CuInSe₂ solar cell^a. *Applied Physics Letters*, 36(5):371–373, mar 1980.
- [18] Teodor K. Todorov, Kathleen B. Reuter, and David B. Mitzi. High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber. *Advanced Materials*, 22(20):E156–E159, 2010.
- [19] Ingrid Repins, Miguel A. Contreras, Brian Egaas, Clay DeHart, John Scharf, Craig L. Perkins, Bobby To, and Rommel Noufi. 19.9% efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 16(3):235–239, 2008.
- [20] Susan Schorr. The crystalstructure of kesteritetype compounds: A neutron and X-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6):1482–1488, June 2011.
- [21] David B. Mitzi, Oki Gunawan, Teodor K. Todorov, Kejia Wang, and Supratik Guha. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell . *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6):1421–1436, June 2011.
- [22] D. Aaron R. Barkhouse, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, Teodor K. Todorov, and David B. Mitzi. Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed Cu₂ZnSn(Se,S)₄ solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(1):6–11, 2012.

- [23] A. Weber, R. Mainz, and H. W. Schock. On the Sn loss from thin films of the material system CuZnSnS in high vacuum. *Journal of Applied Physics*, 107(1):013516–013516–6, jan 2010.
- [24] X. Fontane, L. Calvo-Barrio, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, D. M. Berg, P. J. Dale, and S. Siebentritt. In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: Characterization of Cu₂ZnSnS₄ layers for solar cell applications. *Applied Physics Letters*, 98(18):181905–181905–3, may 2011.
- [25] Billy J. Stanbery. Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 27(2):73–117, 2002.
- [26] Eveline Rudigier, Beatriz Barcones, Ilka Luck, T. Jawhari-Colin, Pérez-Rodríguez Alejandro, and Roland Scheer. Quasi real-time Raman studies on the growth of Cu-In-S thin films. *Journal of Applied Physics*, 95(9):5153–5158, may 2004.
- [27] L Calvo-Barrio, A Pérez-Rodríguez, J Alvarez-Garcia, A Romano-Rodríguez, B Barcones, J.R Morante, K Siemer, I Luck, R Klenk, and R Scheer. Combined in-depth scanning Auger microscopy and Raman scattering characterisation of CuInS₂ polycrystalline films. *Vacuum*, 63(1–2):315–321, 2001. Proceedings of the 20th International Seminar on Surface Physics.
- [28] J Álvarez-García, J Marcos-Ruzafa, A Pérez-Rodríguez, A Romano-Rodríguez, J.R Morante, and R Scheer. MicroRaman scattering from polycrystalline CuInS₂ films: structural analysis. *Thin Solid Films*, 361–362(0):208–212, 2000.
- [29] B. J. Stanbery, S. Kincal, S. Kim, C. H. Chang, S. P. Ahrenkiel, G. Lippold, H. Neumann, T. J. Anderson, and O. D. Crisalle. Epitaxial growth and characterization of CuInSe₂ crystallographic polytypes. *Journal of Applied Physics*, 91(6):3598–3604, 2002.
- [30] Jean-François Guillemoles, Leeor Kronik, David Cahen, Uwe Rau, Axel Jasenek, and Hans-Werner Schock. Stability Issues of Cu(In, Ga)Se₂-Based Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(20):4849–4862, 2000.
- [31] William N. Shafarman, Susanne Siebentritt, and Lars Stolt. In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering-Cu(InGa)Se₂ Solar Cells*, pages 546–599. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [32] J. Parkes, R.D. Tomlinson, and M.J. Hampshire. Electrical properties of CuInSe₂ single crystals. *Solid-State Electronics*, 16(7):773–777, 1973.

- [33] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, and L. M. Schiavone. Electronic Structure of AgInSe_2 and CuInSe_2 . *Phys. Rev. B*, 7:4485–4490, May 1973.
- [34] W. Hörig, H. Neumann, H. Sobotta, B. Schumann, and G. Kühn. The optical properties of CuInSe_2 thin films. *Thin Solid Films*, 48(1):67–72, 1978.
- [35] C. Rincon, J. Gonzalez, and G. Sanchez Perez. Luminescence and impurity states in CuInSe_2 . *Journal of Applied Physics*, 54(11):6634–6636, 1983.
- [36] L. L. Kazmerski, F. R. White, and G. K. Morgan. Thin-film $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 29(4):268–270, 1976.
- [37] H Nakanishi, S Endo, T Irie, BH Chang, SK Deb, and A Zunger. Ternary and Multinary Compounds, Proceedings of the 7th International Conference. 99, 1986.
- [38] S. Niki, H. Shibata, P. J. Fons, A. Yamada, A. Obara, Y. Makita, T. Kurafuji, S. Chichibu, and H. Nakanishi. Excitonic emissions from CuInSe_2 on GaAs (001) grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 67(9):1289–1291, 1995.
- [39] Y.P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, 34(1):149–154, 1967.
- [40] Phil Won Yu. Radiative recombination in melt-grown and Cd-implanted CuInSe_2 . *Journal of Applied Physics*, 47(2):677–684, 1976.
- [41] A. Manoogian and J. C. Woolley. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Canadian Journal of Physics*, 62(3):285–287, 1984.
- [42] C. Larez, C. Bellabarba, and C. Rincon. Alloy composition and temperature dependence of the fundamental absorption edge in $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$. *Applied Physics Letters*, 65(13):1650–1652, sep 1994.
- [43] Andrew M. Gabor, John R. Tuttle, David S. Albin, Miguel A. Contreras, Rommel Noufi, and Allen M. Hermann. High efficiency $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ solar cells made from $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$ precursor films. *Applied Physics Letters*, 65(2):198–200, jul 1994.
- [44] Philip Jackson, Dimitrios Hariskos, Erwin Lotter, Stefan Paetel, Roland Wuerz, Richard Menner, Wiltraud Wischmann, and Michael Powalla. New world record efficiency for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells beyond 20%. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19(7):894–897, 2011.
- [45] J.A. Frantz, R.Y. Bekele, V.Q. Nguyen, J.S. Sanghera, A. Bruce, S.V. Frolov, M. Cyrus, and I.D. Aggarwal. $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films and devices sputtered from a single target without additional selenization. *Thin Solid Films*, 519(22):7763–7765, 2011.

- [46] M. Marudachalam, H. Hichri, R. Klenk, R. W. Birkmire, W. N. Shafarman, and J. M. Schultz. Preparation of homogeneous Cu(InGa)Se₂ films by selenization of metal precursors in H₂Se atmosphere. *Applied Physics Letters*, 67(26):3978–3980, dec 1995.
- [47] Neelkanth G. Dhere and Kevin W. Lynn. CuInGaSe₂ thin film solarcells by two-selenizations process using Se vapor. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41–42:271–279, June 1996.
- [48] Hung-Ru Hsu, Shu-Chun Hsu, and Y.S. Liu. Improvement of Ga distribution and enhancement of grain growth of CuInGaSe₂ by incorporating a thin CuGa layer on the single CuInGa precursor. *Solar Energy*, 86(1):48–52, 2012.
- [49] Ankush Halbe, Paul Johnson, Shen Jackson, Robert Weiss, Upendra Avachat, Alex Welsh, and Arutiun P. Ehiasarian. High Efficiency Copper Indium Gallium DiSelenide (CIGS) by High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS): A Promising and Scalable Application in Thin-film Photovoltaics. *MRS Proceedings*, page 1210, 2009.
- [50] J. H. Shi, Z. Q. Li, D. W. Zhang, Q. Q. Liu, Z Sun, and S. M. Huang. Fabrication of Cu(In, Ga)Se₂ thin films by sputtering from a single quaternary chalcogenide target. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19(2):160–164, 2011.
- [51] A.N.Y. Samaan, R. Vaidhyanathan, R. Noufi, and R.D. Tomlinson. Growth and characterization of polycrystalline CuInSe₂ thin films. *Solar Cells*, 16(0):181–198, 1986.
- [52] Louay Eldada, Matthew Taylor, Baosheng Sang, Scott McWilliams, Robert Oswald, and Billy J. Stanbery. Nanoengineered CIGS thin films for low cost photovoltaics. *Proc. SPIE*, 7039:70390M–70390M–8, 2008.
- [53] Nanosolar Inc. 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference. 2007.
- [54] Qijie Guo, G.M. Ford, H.W. Hillhouse, and R. Agrawal. A generalized and robust method for efficient thin film photovoltaic devices from multinary sulfide nanocrystal inks, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE. pages 003522–003526, june 2011.
- [55] R. N. Bhattacharya, W. Batchelor, J. F. Hiltner, and J. R. Sites. Thin-film CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ photovoltaic cells from solution-based precursor layers. *Applied Physics Letters*, 75(10):1431–1433, 1999.

- [56] J.F. Guillemoles, J.P. Connolly, O. Ramdani, O. Roussel, D. Guimard, V. Bermudez, N* Naghavit, P.P. Grand, L. Parissi, J. Kurdi, J. Kessler, O. Kerrec, and D. Linco. Solution Processing Route to High Efficiency $CuIn(S,Se)_2$ Solar Cells. *Journal of Nano Research*, 4:79–89, January 2009.
- [57] Teodor K. Todorov, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, and David B. Mitzi. Solution-processed $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ absorber yielding a 15.2 % efficient solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, pages n/a–n/a, 2012.
- [58] Benjamin D. Weil, Stephen T. Connor, and Yi Cui. $CuInS_2$ Solar Cells by Air-Stable Ink Rolling. *Journal of the American Chemical Society*, 132(19):6642–6643, 2010.
- [59] D.-H. Lee, Y.-J. Chang, G. S. Herman, and C.-H. Chang. A General Route to Printable High-Mobility Transparent Amorphous Oxide Semiconductors. *Advanced Materials*, 19(6):843–847, 2007.
- [60] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, T. Meyer, H. Zogg, and A.N. Tiwari. CIS and CIGS layers from selenized nanoparticle precursors. *Thin Solid Films*, 431–432(0):58–62, 2003. Proceedings of Symposium B, Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, E-MRS Spring Meeting.
- [61] BM Sager, MR Robinson D Yu, and Nanosolar Inc. Coated nanoparticles and quantum dots for solution-based fabrication of photovoltaic cells. 2007. US Patent, 7306823. dec, 2007.
- [62] Seokhyun Yoon, Taehun Yoon, Kyoung-Soo Lee, Seokhee Yoon, Jeong Min Ha, and Seungbum Choe. Nanoparticle-based approach for the formation of CIS solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6–7):783–788, 2009. 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference.
- [63] Vijay K. Kapur, Matthew Fisher, and Robin Roe. Nanoparticle Oxides Precursor Inks for Thin film Copper Indium Gallium Selenide (CIGS) Solar Cells. *MRS Online Proceedings Library*, 668:null–null, 2001.
- [64] Vijay K. Kapur, Ashish Bansal, Phucan Le, and Omar I. Asensio. Non-vacuum processing of $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks. *Thin Solid Films*, 431–432(0):53–57, 2003. Proceedings of Symposium B, Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, E-MRS Spring.
- [65] C. Eberspacher, K. Pauls, and J. Serra. Nonvacuum techniques for fabricating thin-film CIGS, Photovoltaic Specialists Conference, 2000. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE. pages 517–520, 2000.

- [66] Qijie Guo, Suk Jun Kim, Mahaprasad Kar, William N. Shafarman, Robert W. Birkmire, Eric A. Stach, Rakesh Agrawal, and Hugh W. Hillhouse. Development of CuInSe₂ Nanocrystal and Nanoring Inks for Low-Cost Solar Cells. *Nano Letters*, 8(9):2982–2987, 2008. PMID: 18672940.
- [67] Matthew G. Panthani, Vahid Akhavan, Brian Goodfellow, Johanna P. Schmidtke, Lawrence Dunn, Ananth Dodabalapur, Paul F. Barbara, and Brian A. Korgel. Synthesis of CuInS₂, CuInSe₂, and Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ (CIGS) Nanocrystal “Inks” for Printable Photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 130(49):16770–16777, 2008.
- [68] Qijie Guo, G.M. Ford, H.W. Hillhouse, and R. Agrawal. Selenization of copper indium gallium disulfide nanocrystal films for thin film solar cells, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE. pages 002126–002129, june 2009.
- [69] Qijie Guo, Grayson M. Ford, Hugh W. Hillhouse, and Rakesh Agrawal. Sulfide Nanocrystal Inks for Dense Cu(In_{1-x}Ga_x)(S_{1-y}Se_y)₂ Absorber Films and Their Photovoltaic Performance. *Nano Letters*, 9(8):3060–3065, 2009. PMID: 19518118.
- [70] Qijie Guo, Grayson M. Ford, Rakesh Agrawal, and Hugh W. Hillhouse. Ink formulation and low-temperature incorporation of sodium to yield 12% efficient Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells from sulfide nanocrystal inks. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21(1):64–71, January 2013.
- [71] Vahid A. Akhavan, Matthew G. Panthani, Brian W. Goodfellow, Dariya K. Reid, and Brian A. Korgel. Thickness-limited performance of CuInSe₂ nanocrystal photovoltaic devices. *Opt. Express*, 18(S3):A411–A420, Sep 2010.
- [72] D. Lincot, J.F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Six-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J.P. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P.P. Grand, M. Benfarah, P. Mogenssen, and O. Kerrec. Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition. *Solar Energy*, 77(6):725–737, 2004.
- [73] Gary Hodes, Tina Engelhard, David Cahen, Lawrence L. Kazmerski, and Charles R. Herrington. Electroplated CuInS₂ and CuInSe₂ layers: Preparation and physical and photovoltaic characterization. *Thin Solid Films*, 128(1–2):93–106, 1985.
- [74] J. Herrero and J. Ortega. Electrodeposition of Cu In alloys for preparing CuInS₂ thin films. *Solar Energy Materials*, 20(1–2):53–65, 1990.

- [75] R. N. Bhattacharya. Solution growth and electrodeposited $CuInSe_2$ thin films. *Electrochemical Society*, 130:2040–2042, October 1983.
- [76] In *Solution Processing of Inorganic Materials*, pages i–xviii. John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [77] David B. Mitzi, Min Yuan, Wei Liu, Andrew J. Kellock, S. Jay Chey, Vaughn Deline, and Alex G. Schrott. A High-Efficiency Solution-Deposited Thin-Film Photovoltaic Device. *Advanced Materials*, 20(19):3657–3662, 2008.
- [78] David B. Mitzi, Min Yuan, Wei Liu, Andrew J. Kellock, S. Jay Chey, Lynne Gignac, and Alex G. Schrott. Hydrazine-based deposition route for device-quality CIGS films. *Thin Solid Films*, 517(7):2158–2162, 2009. Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials (EMRS, Symposium L).
- [79] L. Oliveira, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda, and P. Escribano. CIGSS films prepared by sol–gel route. *Thin Solid Films*, 517(7):2272–2276, 2009. Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials (EMRS, Symposium L).
- [80] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer, and A.N. Tiwari. Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization. *Thin Solid Films*, 480–481(0):486–490, 2005. EMRS 2004 Proceedings of Symposium on Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, EMRS 2004 Conference, Strasbourg, France, May 24–28, 2004.
- [81] Camelia Gabriel, Sami Gabriel, Edward H. Grant, Edward H. Grant, Ben S. J. Halstead, and D. Michael P. Mingos. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chem. Soc. Rev.*, 27:213–224, 1998.
- [82] C. Oliver Kappe. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(46):6250–6284, 2004.
- [83] C. Oliver Kappe, Doris Dallinger, and S. Shaun Murphree. pages 1–9. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [84] M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, and A. Gum. Microwave assisted synthesis - a critical technology overview. *Green Chem.*, 6:128–141, 2004.
- [85] M. Nüchter, B. Ondruschka, D. Weiß, R. Beckert, W. Bonrath, and A. Gum. Contribution to the Qualification of Technical Microwave Systems and to the Validation of Microwave-Assisted Reactions and Processes. *Chemical Engineering & Technology*, 28(8):871–881, 2005.

- [86] D. Michael P. Mingos and David R. Baghurst. Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 20:1–47, 1991.
- [87] B. L. Hayes. Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light. *CEM Publishing*, 2002.
- [88] C. Oliver Kappe. The Use of Microwave Irradiation in Organic Synthesis. From Laboratory Curiosity to Standard Practice in Twenty Years. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 60(6):308–312, 2006.
- [89] Bernd Ondruschka and Werner Bonrath. Microwave-Assisted Chemistry A Stock Taking. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 60(6):326–329, 2006.
- [90] G. A. Tompsett, B. Panzarella, W. C. Conner, K. S. Yngvesson, F. Lu, S. L. Suib, K. W. Jones, and S. Bennett. In situ small angle x-ray scattering, wide angle x-ray scattering, and Raman spectroscopy of microwave synthesis. *Review of Scientific Instruments*, 77(12):124101–124101–10, dec 2006.
- [91] G. R. Robb, A. Harrison, and A. G. Whittaker. Temperature-resolved, in-situ powder X-ray diffraction of silver iodide under microwave irradiation. *PhysChemComm*, 5:135–137, 2002.
- [92] A. G. Whittaker, A. Harrison, G. S. Oakley, I. D. Youngson, R. K. Heenan, and S. M. King. Preliminary experiments on apparatus for in situ studies of microwave-driven reactions by small angle neutron scattering. *Review of Scientific Instruments*, 72(1):173–176, jan 2001.
- [93] Andrew Harrison, Richard Ibberson, Graeme Robb, Gavin Whittaker, Chick Wilson, and Douglas Youngson. In situ neutron diffraction studies of single crystals and powders during microwave irradiation. *Faraday Discuss.*, 122:363–379, 2003.
- [94] Jason R. Schmink, Jennifer L. Holcomb, and Nicholas E. Leadbeater. Use of Raman spectroscopy as an In Situ Tool to Obtain Kinetic Data for Organic Transformations. *Chemistry – A European Journal*, 14(32):9943–9950, 2008.
- [95] Didier Jézéquel, Jean Guenot, Nouredine Jouini, and Fernand Fiévet. Submicrometer zinc oxide particles: Elaboration in polyol medium and morphological characteristics. *Journal of Materials Research*, 10:77–83, 1995.
- [96] Claus Feldmann and Hans-Otto Jungk. Polyol-Mediated Preparation of Nanoscale Oxide Particles. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(2):359–362, 2001.

- [97] C. Feldmann. Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials. *Advanced Functional Materials*, 13(2):101–107, 2003.
- [98] Wei-Wei Wang, Ying-Jie Zhu, Guo-Feng Cheng, and Yue-Hong Huang. Microwave-assisted synthesis of cupric oxide nanosheets and nanowhiskers. *Materials Letters*, 60(5):609–612, 2006.
- [99] Chitta Ranjan Patra and Aharon Gedanken. Rapid synthesis of nanoparticles of hexagonal type In_2O_3 and spherical type Tl_2O_3 by microwave irradiation. *New J. Chem.*, 28(8):1060–1065, 2004.
- [100] Linfeng Gou, Mircea Chipara, and Jeffrey M. Zaleski. Convenient, Rapid Synthesis of Ag Nanowires. *Chemistry of Materials*, 19(7):1755–1760, 2007.
- [101] Chitta Patra, Ayelet Odani, Vilas Pol, Doron Aurbach, and Aharon Gedanken. Microwave-assisted synthesis of tin sulfide nanoflakes and their electrochemical performance as Li-inserting materials. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11:186–194, 2007. 10.1007/s10008-005-0086-7.
- [102] Chitta Ranjan Patra, Sujata Patra, Alexandra Gabashvili, Yitzhak Mastai, Yuri Koltypin, Aharon Gedanken, Valery Palchik, and Michael A. Slifkin. A Microwave Route for the Synthesis of Nanoflakes and Dendrites-Type $-In_2S_3$ and their Characterization. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(3):845–851, 2006.
- [103] Haviv Grisar, Oleg Palchik, Aharon Gedanken, Valery Palchik, Michael A. Slifkin, and Arie M. Weiss. Microwave-Assisted Polyol Synthesis of $CuInTe_2$ and $CuInSe_2$ Nanoparticles. *Inorganic Chemistry*, 42(22):7148–7155, 2003.
- [104] Jiann Der Wu, Ling Ting Wang, and Chie Gau. Synthesis of $CuInGaSe_2$ nanoparticles by modified polyol route. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98(0):404–408, 2012.
- [105] Brendan Flynn, Wei Wang, Chih-hung Chang, and Gregory S. Herman. Microwave assisted synthesis of Cu_2ZnSnS_4 colloidal nanoparticle inks. *physica status solidi (a)*, 209(11):2186–2194, 2012.
- [106] R. Kerner, O. Palchik, and A. Gedanken. Sonochemical and Microwave-Assisted Preparations of $PbTe$ and $PbSe$. A Comparative Study. *Chemistry of Materials*, 13(4):1413–1419, 2001.
- [107] O. Palchik, R. Kerner, A. Gedanken, A. M. Weiss, M. A. Slifkin, and V. Palchik. Microwave-assisted polyol method for the preparation of $CdSe$ nanoballs. *J. Mater. Chem.*, 11:874–878, 2001.

- [108] Riki Harpeness, Aharon Gedanken, A. M. Weiss, and M. A. Slifkin. Microwave-assisted synthesis of nanosized MoSe₂. *J. Mater. Chem.*, 13:2603–2606, 2003.
- [109] Junjie Zhu, O. Palchik, Siguang Chen, and A. Gedanken. Microwave Assisted Preparation of CdSe, PbSe, and Cu_{2-x}Se Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(31):7344–7347, 2000.
- [110] R. Harpeness and A. Gedanken. Microwave-assisted synthesis of nanosized Bi₂Se₃. *New J. Chem.*, 27:1191–1193, 2003.
- [111] D. Kim, A. Gedanken, Y.S. Tver'yanovich, D.W. Lee, and B.K. Kim. Synthesis and characterization of nanocrystalline CuCr₂Se₄ particles. *Materials Letters*, 60(23):2807–2809, 2006.
- [112] H. Grisar, O. Palchik, A. Gedanken, V. Palchik, M. A. Slifkin, A. M. Weiss, and Y. Rosenfeld Hacoen. Preparation of Cd_{1-x}Zn_xSe Using Microwave-Assisted Polyol Synthesis. *Inorganic Chemistry*, 40(19):4814–4815, 2001.
- [113] Haviv Grisar, V. G. Pol, Aharon Gedanken, and Israel Nowik. Preparation and Characterization of Cu₂SnSe₄ Nanoparticles Using a Microwave-Assisted Polyol Method. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004(9):1859–1864, 2004.
- [114] Sunho Jeong, Byung-Seok Lee, SeJin Ahn, KyungHoon Yoon, Yeong-Hui Seo, Youngmin Choi, and Beyong-Hwan Ryu. An 8.2% efficient solution-processed CuInSe₂ solar cell based on multiphase CuInSe₂ nanoparticles. *Energy Environ. Sci.*, 5:7539–7542, 2012.
- [115] National Renewable Energy Laboratory. Polycrystalline Thin-Film Materials and Devices R&D. October 2011.
- [116] Jae Ho Yun, Ki Hwan Kim, Min Sik Kim, Byung Tae Ahn, Se Jin Ahn, Jeong Chul Lee, and Kyung Hoon Yoon. Fabrication of CIGS solar cells with a Na-doped Mo layer on a Na-free substrate. *Thin Solid Films*, 515(15):5876–5879, 2007. Proceedings of Symposium O on Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, EMRS 2006 Conference EMRS 2006 Symposium.
- [117] Friedrich Kessler and Dominik Rudmann. Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules. *Solar Energy*, 77(6):685–695, 2004.
- [118] Boyan Li, Yi Zhang, Biao Wang, Jingjing He, Li Wu, and Yun Sun. The role of growth temperature and Se flux on Cu(In,Ga)Se₂ thin film deposited on a stainless steel substrate and solar cell. *Semiconductor Science and Technology*, 27(6):065007, 2012.

- [119] Naoki Kohara, Shiro Nishiwaki, Yasuhiro Hashimoto, Takayuki Negami, and Takahiro Wada. Electrical properties of the $Cu(In, Ga)Se_2/MoSe_2/Mo$ structure. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67(1–4):209–215, 2001. PVSEC 11 - PART III.
- [120] D. Hariskos, S. Spiering, and M. Powalla. Buffer layers in $Cu(In, Ga)Se_2$ solar cells and modules. *Thin Solid Films*, 480–481(0):99–109, 2005. EMRS 2004, Proceedings of Symposium O on Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, EMRS 2004 Conference, Strasbourg, France, May 24-28, 2004.
- [121] Susanne Siebentritt. Alternative buffers for chalcopyrite solar cells. *Solar Energy*, 77(6):767–775, 2004.
- [122] S. Calnan and A.N. Tiwari. High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 518(7):1839–1849, 2010. Photovoltaics, solar energy materials and thin films - IMRC 2008, Cancun, Mexico.
- [123] Keh-moh Lin and Paijay Tsai. Parametric study on preparation and characterization of ZnO:Al films by sol-gel method for solar cells. *Materials Science and Engineering: B*, 139(1):81–87, 2007.
- [124] Dae-Hyung Cho, Yong-Duck Chung, Kyu-Seok Lee, Nae-Man Park, Kyung-Hyun Kim, Hae-Won Choi, and Jeha Kim. Influence of growth temperature of transparent conducting oxide layer on $Cu(In, Ga)Se_2$ thin-film solar cells. *Thin Solid Films*, 520(6):2115–2118, 2012.
- [125] Reiner Klenk. Characterisation and modelling of chalcopyrite solar cells. *Thin Solid Films*, 387(1–2):135–140, 2001. Proceedings of Symposium N on Thin Film Photovoltaic materials of the E-MRS Spring Conference.
- [126] Víctor Izquierdo Roca. *Análisis por espectroscopia Raman de nuevas tecnologías de células solares de $CuIn(S, Se)_2$ de bajo coste basadas en procesos electroquímicos*. PhD thesis, Universidad de Barcelona, 2011.
- [127] S. Merdes, R. Mainz, J. Klaer, A. Meeder, H. Rodriguez-Alvarez, H.W. Schock, M.Ch. Lux-Steiner, and R. Klenk. 12.6 % efficient CdS/ $Cu(In, Ga)S_2$ -based solar cell with an open circuit voltage of 879 mV prepared by a rapid thermal process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(3):864–869, 2011.
- [128] [http : // chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/](http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/). Consultado en marzo de 2012.
- [129] K.S. Raman and C.V. Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121:501–502, March 1928.

- [130] Yongjie Zhan, Zheng Liu, Sina Najmaei, Pulickel M. Ajayan, and Jun Lou. Large-Area Vapor-Phase Growth and Characterization of MoS₂ Atomic Layers on a SiO₂ Substrate. *Small*, 8(7):966–971, 2012.
- [131] Motohiko Ishii, Kenji Shibata, and Hiroshi Nozaki. Anion Distributions and Phase Transitions in CuS_{1-x}Se_x (x = 0-1) Studied by Raman Spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*, 105(2):504–511, 1993.
- [132] J. Álvarez-García, B. Barcones, A. Pérez-Rodríguez, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, A. Janotti, Su-Huai Wei, and R. Scheer. Vibrational and crystalline properties of polymorphic CuInC₂ (C=Se,S) chalcogenides. *Phys. Rev. B*, 71:054303, Feb 2005.
- [133] V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, J. Alvares-Garcia, L. Calvo-Barrio, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, J.S. Jaime-Ferrer, E. Saucedo, P.P Grand, and V. Bermudez. Electrodeposition based synthesis of S-rich CuIn(S,Se)₂ layers for photovoltaic applications: Raman scattering analysis of electrodeposited CuInSe₂ precursors. *Thin Solid Films*, 517(7):2163–2166, 2009. Thin Film Chalogenide Photovoltaic Materials (EMRS, Symposium L).
- [134] E. Saucedo, V. Izquierdo-Roca, C.M. Ruiz, L. Parissi, C. Broussillou, P.-P. Grand, J.S. Jaime-Ferrer, A Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, and V. Bermúdez. Key role of Cu-Se binary phases in electrodeposited CuInSe₂ precursors on final distribution of Cu-S phases in CuIn(S, Se)₂ absorbers. *Thin Solid Films*, 517(7):2268–2271, 2009. Thin Film Chalogenide Photovoltaic Materials (EMRS, Symposium L).
- [135] R. Lewandowska, R. Bacewicz, J. Filipowicz, and W. Paszkowicz. Raman scattering in α -In₂Se₃ crystals. *Materials Research Bulletin*, 36(15):2577–2583, 2001.
- [136] Wei-Lun Lu, Yaw-Shyan Fu, and Bae-Heng Tseng. Preparation and characterization of CuInSe₂ nano-particles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(2-3):637–640, 2008. Proceedings of the 2nd International Symposium on Point Defect and Non-Stoichiometry (ISPN-2).
- [137] E. Saucedo, C.M. Ruiz, E. Chassaing, J.S. Jaime-Ferrer, P.P. Grand, G. Savidand, and V. Bermudez. Phase evolution during CuInSe₂ electrodeposition on polycrystalline Mo. *Thin Solid Films*, 518(14):3674–3679, 2010.
- [138] R. O. Dillon, John A. Woollam, and V. Katkanant. Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films. *Phys. Rev. B*, 29:3482–3489, Mar 1984.

- [139] M. A. Tamor and W. C. Vassell. Raman “fingerprinting” of amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*, 76(6):3823–3830, 1994.
- [140] R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, and R. E. Shroder. Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 6(3):1783–1787, 1988.
- [141] A. C. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 61:14095–14107, May 2000.
- [142] J. F. Xu, W. Ji, Z. X. Shen, W. S. Li, S. H. Tang, X. R. Ye, D. Z. Jia, and X. Q. Xin. Raman spectra of CuO nanocrystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, 30(5):413–415, 1999.
- [143] Ch. Y. Wang, Y. Dai, J. Pezoldt, B. Lu, Th. Kups, V. Cimalla, and O. Ambacher. Phase Stabilization and Phonon Properties of Single Crystalline Rhombohedral Indium Oxide. *Crystal Growth & Design*, 8(4):1257–1260, 2008.
- [144] Alex Redinger, Katja Hones, Xavier Fontane, Victor Izquierdo-Roca, Edgardo Saucedo, Nathalie Valle, Alejandro Perez-Rodriguez, and Susanne Siebentritt. Detection of a ZnSe secondary phase in coevaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films. *Applied Physics Letters*, 98(10):101907, 2011.
- [145] C. Camus, E. Rudigier, D. Abou-Ras, N. A. Allsop, T. Unold, Y. Tomm, S. Schorr, S. E. Gledhill, T. Kohler, J. Klaer, M. C. Lux-Steiner, and Ch.-H. Fischer. Phonon confinement and strain in CuInS_2 . *Applied Physics Letters*, 92(10):101922, 2008.
- [146] A. L. Patterson. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.*, 56:978–982, Nov 1939.
- [147] Arthur G. Blachman. Stress and resistivity control in sputtered molybdenum films and comparison with sputtered gold. *Metallurgical Transactions*, 2(3):699–709, March 1971.
- [148] J.H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B.L. Ballard, and P.K. Predecki. Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells. *Thin Solid Films*, 260(1):26–31, 1995.
- [149] Charles Kittel and By Charles Kittel. Introduction to solid state physics, 8th Edition. 1986. Wiley New York, Pag. 160.

- [150] J. M. Gregoire, M. B. Lobovsky, M. F. Heinz, F. J. DiSalvo, and R. B. van Dover. Resputtering phenomena and determination of composition in codeposited films. *Phys. Rev. B*, 76:195437, Nov 2007.
- [151] R. Scheer, L. Messmann-Vera, R. Klenk, and H.-W. Schock. On the role of non-doped ZnO in CIGSe solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(6):619–624, 2012.
- [152] Dengyuan Song, Armin G. Aberle, and James Xia. Optimisation of ZnO:Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application. *Applied Surface Science*, 195(1–4):291–296, 2002.
- [153] M Tzolov, N Tzenov, D Dimova-Malinovska, M Kalitzova, C Pizzuto, G Vitali, G Zollo, and I Ivanov. Vibrational properties and structure of undoped and Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 379(1–2):28–36, 2000.
- [154] J.R. Sites and P.H. Mauk. Diode quality factor determination for thin-film solar cells. *Solar Cells*, 27(1–4):411–417, 1989.
- [155] Steven S. Hegedus and William N. Shafarman. Thin-film solar cells: device measurements and analysis. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12(2-3):155–176, 2004.
- [156] Qing Cao, Oki Gunawan, Matthew Copel, Kathleen B. Reuter, S. Jay Chey, Vaughn R. Deline, and David B. Mitzi. Defects in Cu(In,Ga)Se₂ Chalcopyrite Semiconductors: A Comparative Study of Material Properties, Defect States, and Photovoltaic Performance. *Advanced Energy Materials*, 1(5):845–853, 2011.

ANEXOS



Manuscript #	RE-131217
Current Revision #	0
Other Version	RE-131217R
Submission Date	05-Sep-2013 06:17:33 Days in System: 27
Current Stage	Revision Recieved
Title	A thermal route to synthesise photovoltaic grade CuInSe ₂ films from printed CuO/In ₂ O ₃ nanoparticle-based inks under Se atmosphere
Manuscript Type	31 - Regular Articles
Special Issue	N/A
Category	Photovoltaics: wafer Si and other bulk materials, thin films (inorganic, organic, dye-sensitized), other
Corresponding Author	Dr. Edgardo Saucedo (Catalonia Institute for Energy Research IREC)
Contributing Authors	Mr. Fabián A. Pulgarín-Agudelo , Mr. Simón López-Marino , Mr. Andrew Fairbrother , Dr. Marcel Placidi , Dr. Victor Izquierdo-Roca , Prof. Pathiyamattom Joseph Sebastian , Mr. Francisco Ramos , Ms. Beatriz Pina , Alejandro Pérez-Rodríguez
Abstract	In this work we present an alternative thermal route for the synthesis of CuInSe ₂ light absorber films for photovoltaic applications from printed CuO/In ₂ O ₃ nanoparticle-based inks. We demonstrate the possibility of substituting highly toxic (H ₂ Se) and explosive (H ₂) gases for the processing of this type of precursors, using more environmental friendly gases (elemental Se and Ar/H ₂ mixtures). We show that by using Ar/H ₂ mixtures with low H ₂ concentration, it is possible to reduce the oxide nanoparticles to their metallic form, thus priming the film for subsequent selenization. This reactive thermal process seems to be the critical step to obtain large CuInSe ₂ grains with photovoltaic activity. Optimizing the proposed thermal route, based on less toxic, safer, and more eco-friendly gases, we obtain a very promising 2.4% efficiency solar cell based on CuInSe ₂ films as the absorber layer.
Author Suggested Reviewers to Include	Carmen Ruiz-Herrero (Université Aix-Marseille - IM2NP), Guillermo Santana (IIM-UNAM), Rokas Kondrotas (State research institute Center for Physical Sciences and Technology)
Author Suggested Reviewers to Exclude	N/A

KeywordsCu(In,Ga)Se₂, nanoparticles, ink-printing, thermal treatment, solar cells**Decision**[Revise Only \(Minor revision required.\)](#) / 19-Sep-2013

The Corresponding Author of a manuscript is required to advise the Editor when a revision of the manuscript carries a change in authorship (addition, deletion, or a change in order), and to explicitly cite the changes. In addition, a letter of concurrence, signed by all the authors (including any that have been removed), must be uploaded into the system or emailed to the Editorial Office before an accepted manuscript can be sent to the Production group for publication. (Mail information for the Editorial Office can be found via the contact editorial office link in the top navigation bar of any page in the submission/peer-review website.)

Authorship Change Statement

Authorship HAS NOT changed from the previous version of the manuscript, OR this is a new, original manuscript submission.

Figure/Table Permissions

Has a figure or table been reused from another source? No

Electronic Forms

1 of 1 forms complete - Edgardo Saucedo (Corr): completed on 05-Sep-2013 (ECopyright Form)

Manuscript Items

1. Author Cover Letter (last updated: 09/05/2013 05:44:24) [PDF \(15KB\)](#) ↓ [Source File \(DOCX\) 15KB](#)
2. Merged File containing manuscript text and 7 Figure files. (last updated: 09/05/2013 06:14:03) [PDF \(6442KB\)](#) ↓
 - a. Article File (last updated: 09/05/2013 05:33:58) [PDF \(119KB\)](#) ↓ [Source File \(DOC\) 121KB](#)
 - b. Figure - 1 (last updated: 09/05/2013 05:43:58) [PDF \(538KB\)](#) ↓ [Source File \(TIF\) 4933KB](#)
 - c. Figure - 2 (last updated: 09/05/2013 05:43:59) [PDF \(330KB\)](#) ↓ [Source File \(TIF\) 223KB](#)
 - d. Figure - 3 (last updated: 09/05/2013 05:43:59) [PDF \(3335KB\)](#) ↓ [Source File \(TIF\) 16770KB](#)
 - e. Figure - 4 (last updated: 09/05/2013 05:43:59) [PDF \(1494KB\)](#) ↓ [Source File \(TIF\) 8371KB](#)
 - f. Figure - 5 (last updated: 09/05/2013 05:44:00) [PDF \(597KB\)](#) ↓ [Source File \(TIF\) 5621KB](#)
 - g. Figure - 6 (last updated: 09/05/2013 05:44:00) [PDF \(20KB\)](#) ↓ [Source File \(TIF\) 536KB](#)
 - h. Figure - 7 (last updated: 09/05/2013 05:44:00) [PDF \(149KB\)](#) ↓ [Source File \(TIF\) 3482KB](#)

More Manuscript Info and Tools

[Send Manuscript Correspondence](#)

[Decision Summary](#)

[Check Status](#)

visit [JRSE](#) [Copyright transfer agreement](#) [publication charge information](#) [check production status of accepted manuscripts](#)



© AIP Publishing LLC
Suite 1NO1, 2 Huntington Quadrangle, Melville, NY 11747-4502 USA



A thermal route to synthesize photovoltaic grade CuInSe₂ layers from printed CuO/In₂O₃ nanoparticles based inks under Se atmosphere

F.A. Pulgarín-Agudelo¹, S. López-Marino², A. Fairbrother², M. Placidi², V. Izquierdo-Roca², P.J. Sebastián¹, F. Ramos³, B. Pina³, A. Pérez-Rodríguez^{2,4} and E. Saucedo^{2,*}

¹Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, 62580 Temixco, Morelos, México.

²IREC, Catalonia Institute for Energy Research, C. Jardins de les Dones de Negre 1, 08930 Sant Adrià del Besòs (Barcelona), Spain.

³FAE, Francisco Albero S.A.U., Rafael Barradas 19, 08908 Hospitalet de Llobregat (Barcelona), Spain.

⁴IN²UB, Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, C. Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain.

*Corresponding autor: esaucedo@irec.cat

Abstract-

In this work, we present an alternative thermal route for the synthesis of CuInSe₂ absorbers for photovoltaic applications from printed CuO/In₂O₃ nanoparticles based inks. We demonstrate the possibility to substitute high toxic (H₂Se) and high explosive (H₂) gases for the processing of this type of precursors, using more environmental friendly gases (elemental Se and Ar/H₂ mixtures). We show that using Ar/H₂ mixtures with low H₂ concentration mixtures, it is possible to reduce the oxide nanoparticles to their metal form, activating it for the further selenization. This reactive thermal process seems to be the critical step to obtain large CuInSe₂ grains with photovoltaic activity. Optimizing the proposed thermal route, based on less toxic, safer and more eco-friendly gases, we obtain a very promising 2.4% efficiency solar cells based on CuInSe₂ as absorber.

1. Introduction

The inks printing based method for the development of solar cells has a high potential for cost reduction in processing thin films technology based on second-generation of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGS) solar cells. This vacuum free technology relies on the use of different types of precursors, including the use of inks prepared with different kinds of nanoparticles (NP's), or soluble metal salts or hybrid slurry solutions including

both previous concepts [1-4]. The use of nanoparticles in the formulations has several advantages, including: better control of the rheology of the inks with less quantity of organic compounds, no solubility limits as in the case of the use of salts, usually higher stability with the time, etc. [3] There are several types of nanoparticles that have been studied for the formulation of the inks. The most commonly sources of NP's used in this type of technologies are chalcogenides (binary, ternary or quaternary) [4]. For example, the binary NP's such as CuSe and In₂Se₃ were used to synthesize CuInSe₂ absorbers [5]. Besides, ternary and quaternary nanoparticles were processed to obtain different types of absorbers such as CuInSe₂ (CISe), CuInS₂ (CIS) [3,4,6], CIGS [3,4,7], Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) [4,8]. Devices based in CuInGaSe₂ NP's with efficiency of 12 % [7] using this route have been obtained. In contrast, efficiencies as high as 15% using dissolved salts on hydrazine [2] have been reported. These efficiencies are still low when compared to record reported efficiency of 20.3% [9] using conventional technologies based on high-vacuum methods onto soda lime glass substrates.

The major limitations of the routes based on chalcogenides NP's are related to the synthesis process; problems such as scaling-up and the difficulty for a narrow compositional control during the synthesis limit this technology. These limitations could be solved using most abundant sources of NP's as metal oxides, being these the most abundant form in the earth's crust of metals and with a relatively easy route to synthesize it. Using this type of NP's, it is possible to get CISe chalcopyrites absorbers enhancing the development of photovoltaic modules by reducing raw material costs. The use of oxides metal NP's as a basis to develop the technology of photovoltaic thin films has been relatively few explored [3]. Metal oxides NP's like Cu, In and Ga can be obtained and printed on typical Mo coated soda lime glass. Following this route, CIGS layers were developed and solar cells with efficiency of 13 % were achieved [10]. Although this value is very promising, this technology relies in the use of highly toxic H₂Se gas as source of Se for the crystallization of precursor layers, complicating this technology. It is necessary to find and introduce less toxic alternatives when compared with the use of H₂Se that enable the synthesis of chalcogenides absorbers with high photovoltaic quality. In the present work, we have explored the use of a low toxic alternative for the introduction of the chalcogen, studying the crystallization of the oxides NP's based precursors with elemental selenium. This has clear advantages from the industrialization point of view of this technology, simplifying in large extent the safety requirements for the crystallization process.

Due to the intrinsic properties of the printing method based on oxides NP's it was necessary to introduce additional steps to activate the oxidized precursor. Generally hydrogen has been used for the reduction of the metal oxides to their metallic form [11] But this gas has a drawback because is highly explosive being very dangerous the use of this process in an industrial production step. Therefore, in this work we have studied a series of innovative thermal treatments for the reduction of oxides NP's wherein the

precursor layers were finally activated by a simple and safety gas mixture of Ar(95%)/H₂(5%). Combining these processes, i.e. the use of non-explosive Ar/H₂ mixtures and the crystallization under less toxic elemental Se atmosphere, it was possible to synthesize photovoltaic grade CuInSe₂ chalcopyrite absorbers. These absorbers were used to achieve devices with efficiencies of 2.4% and external quantum efficiency of about 60%, confirming the high viability of this low environmental impact processes for the preparation of cost effective solar cells modules.

2. Experimental

For the preparation of the inks, we have used commercially available CuO and In₂O₃ nanoparticles (American Elements, 99.99 % purity, 20 nm in diameter). The elementals ratio was fixed in [Cu]/[In] = 1.00, and the NP's were dispersed with 2-mercaptoethanol 99.99% purity (Fluka) and were mixed in a planetary ball milling to homogenize the mixture of nanoparticles. Subsequently ethyl cellulose 99.9 % purity (Fluka) was added as binder and a second milling step was carried out in order to homogenize the ink.

Once the ink was prepared with the correct reology, it was printed onto Mo coated soda lime glass (2.5x2.5 cm² in area). The Mo layers were deposited by DC-sputtering (AC450 Alliance Concepts), with 800 nm in thickness and a resistivity of $R_{\square} = 0.35 \Omega/\square$. The automated printing process was carried out with a Sony SI-P850 printer, and its operation is based on the technique of ink jet printing (ink-jet). We have used a grid with an active area of 2x2 cm². The samples were dried in an oven at 80 °C for 30 min. The final thicknesses of the precursors were approximately 2 μm; the precursor's thickness was optimized in order to obtain a 2 μm in thickness absorber after all the corresponding thermal treatments.

All the further thermal treatments were performed in a three independent zones tubular furnace connected to a vacuum system (base vacuum: 1×10^{-4} mBar), and with the possibility to introduce different gases (Ar, Ar(95%)/H₂(5%) and air). The furnace is fully automated and controlled by software. The complete thermal treatment of the precursors consist in a three steps process: i. organic burn-off (under air atmosphere), ii. oxides reduction (under Ar(95%)/H₂(5%) atmosphere) and iii. crystallization (under Ar and Se atmosphere). The first step was intended to remove carbon compounds employed in the preparation of inks (mainly ethyl cellulose) and was studied as a function of temperature under air atmosphere at 1 bar pressure with 1 hour duration. The following step process aims to reduce the oxygen of the precursor layers by reducing the oxidizing species (namely CuO and In₂O₃). This process was also studied as a function of temperature (200-500 °C) at a pressure of 1 bar atmosphere (Ar(95%)/H₂(5%)) for 30 minutes. These two processes were concatenated. Later, we will show that beside the

above processes, it is necessary the specific control of the cooling down profile, which must be done slowly in a first stage till arise a given temperature (T_s) and then completed by opening the kiln shell of the furnace to quickly cold down the samples from T_s to room temperature. Three different values of T_s were investigated for the cooling down process: 300 °C, 350 °C and 375 °C; and then compared with normal cooling down.

After these two stage thermal process, the samples were immediately submitted to a deep NaCl coating (1 M) for 10 minutes, in order to enhance the optoelectronic properties of the absorber [7]. Subsequently, the layers were annealed under Se atmosphere. Selenization process takes place in the same furnace described above, wherein the sample is introduced into a semi-sealed graphite box (free space = 23.5 cm³) with the corresponding chalcogen mass. We employed 20 mg of selenium and the process was carried out at a total pressure of 1 bar under argon atmosphere. Four temperatures for the selenization process were studied: 600 °C, 575 °C, 550 °C and 525 °C; with a constant heating rate of 20 °C/min in all cases, and natural cooling-down that usually takes 2 hours.

The morphological characterization of all the layers (precursors and absorbers) was made with a scanning electron microscopy FESEM (ZEISS Serie Auriga) coupled to an energy dispersive X-ray (EDX) system (Oxford Instruments X-Max detector with EsB R-technology). An EHT accelerating voltage of 20kV was used to measure the composition of the 3 main elements (Cu, In and Se) with a working distance of 7 mm. A Phi670 scanning Auger nanoprobe was used to quantify the Carbon content on the precursors for studying the removal of organic compounds. In addition, complementary Raman spectroscopy were used in backscattering configuration (LabRam HR800-UV Horiba–Jobin Yvon spectrometer coupled to an Olympus metallo-graphic microscope) with several excitation wavelength to selectively detect different compounds: 785 nm emission laser for detecting carbon, 325 nm excitation for detecting In₂O₃ and 532 nm for CuO. A 50x (numerical aperture of 0.75) microscope objective was used for the 532 nm and 785 nm lasers and 40x for the 325 nm excitation (numerical aperture of 0.50), which yields a focused spot diameter of about 1 μm in all cases, and used in conjunction with the DuoScanTM accessory allowing measurements to be taken over an area of approximately 30x30 μm². The penetration depths of these wavelengths are approximately: 20 nm ($\lambda = 325$ nm), 100 nm ($\lambda = 532$ nm) and 500 nm ($\lambda = 785$ nm) in CISE.

X-ray diffraction (XRD) was done to determined the intermetallic formation (Cu-In), to see the evolution of different process and to detect contamination for secondary phases using a Bruker D8 diffractometer. The different phases were indexed using the following diffraction data: ICDD PDF 00-022-0336 (In₂O₃), ICDD PDF 00-045-0937 (CuO), ICDD PDF 00-005-0667 (Cu₂O), ICDD PDF 00-004-0836 (Cu), ICDD PDF 00-042-1475 (Cu₂In), ICDD PDF 00-026-0522 (Cu₁₆In₉), ICDD PDF 00-041-0883 (Cu₁₁In₉), ICDD

PDF 00-035-1150 (CuIn), ICCD PDF 00-042-1476 (Cu₉In₄), ICCD PDF 00-042-1120 (Mo), ICCD PDF 00-023-0208 (CuInSe₂) and ICCD PDF 00-040-1407 (In₂Se₃). Finally the elemental composition was determined by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, Perkin Elmer Optima 3200RL).

The photovoltaic devices were prepared using the CISE absorbers following the classic methodology used in CIGS, first depositing a CdS buffer layer of 60 nm by chemical bath deposition and immediately after depositing by pulsed DC sputtering manetron (CT100 Alliance Concepts) a layer of ZnO (50 nm) and ZnO:Al (450 nm), with resistivity of 25Ω/□ to complete the solar cell. The solar cells were scribed in 3x3 mm² area using a micro-diamond scribe (MR200 OEG). The optoelectronic device characterization was performed using a AAA class solar simulator (SUN 3000 Abet Technologies) with uniform illumination of 15x15 cm² using a AM1.5 filter. Additionally, spectral response measurements were carried out to determine the external quantum efficiency (EQE) using a PVE300 Bentham system (wavelength range: 300-1600 nm).

3.1 Results and discussion

3.1.1 Precursors treatment

In the first part of this paper, we will show the optimization of the precursor's thermal treatment required for the activation of the oxides nanoparticles. This consists in two thermal steps: i- burn-off of the organic compounds and ii- reduction of the oxidized species. The presence of C (already present in the formulation of the inks) is highly detrimental for the correct crystallization of the precursor, because inhibit the grain growth during the selenization process [10]. Different temperatures were studied in order to identify the most suitable for removing carbon from the precursor. Nevertheless, taking into account the inks composition, ethyl-cellulose is the C containing compound with higher burn-off temperature (380 °C), then it is expected that the optimal temperature will be close to this value. Figures 1 show the in-depth Auger spectra of C, O and Mo for the as printed (Fig. 1a) and as burned-off samples (400°C, Fig. 1b). It is important to notice that this analysis was carried-out onto printed samples which only contain the organic compounds of the ink (no NP's were added to the formulation). This technique is highly sensitive to detect the presence of C, and it can be detected even few ppms of this element. In the as printed precursor, a high and likely constant concentration of C from the surface to the back contact is observed. Presumably, almost all the C signal comes from the presence of ethyl cellulose. Furthermore, a very low oxygen level in the sample is observed. The Mo signal is also presented in order to have a reference with respect to the back contact. After the thermal treatment under air at

400°C, the evolution of concentrations changes drastically as is observed in Fig. 1b. The C concentration remarkably decreases and is barely discernible with respect to the signal noise. It could be considered that almost all the C present in the as printed precursor was eliminated. On the other hand, oxygen is clearly detected along the whole thickness of the sample, and this is closely related with the high oxidizing conditions of the burn-off process. As is expected, oxygen concentration decreases from the surface towards the back region. Then, the thermal annealing necessary to remove C contamination from the precursor, could induce the uncontrolled oxidation of the precursor. Whereas oxygen concentration decreases toward the back region, Mo concentration increases. This suggests a possible oxidation of the back contact and the introduction of porosity in the layers due to volatilization of ethyl cellulose.

The Raman spectra for the as printed precursor and after the burn-off at 300 °C and 400 °C under air, are presented in Fig. 1c. In the frequency region studied, there are several vibration modes associated to C-C and C-H [11], which are useful to follow the evolution of carbon compounds during the thermal treatment. In particular, the band centered at 1338 cm^{-1} is associated to C-H vibration modes, whereas the band centered at 1600 cm^{-1} to C-C ones [11]. The spectra in Fig. 1c shows that at 300 °C there is a significant reduction in the intensity of C-C and C-H Raman modes, indicating a partial removal of the organic compounds. At higher temperatures (400 °C), neither the 1338 cm^{-1} , nor the 1600 cm^{-1} are observed, supporting a complete elimination of C containing compounds at this temperature. Therefore, the combination of Raman and AES spectroscopy corroborates the effectiveness of the process at 400 °C in air to remove organic compounds from precursor layers. Nevertheless, the high oxidation degree induced for the drastic conditions of the burn-off process, could affect at least the properties of the back contact due to the oxidation of the Mo layer.

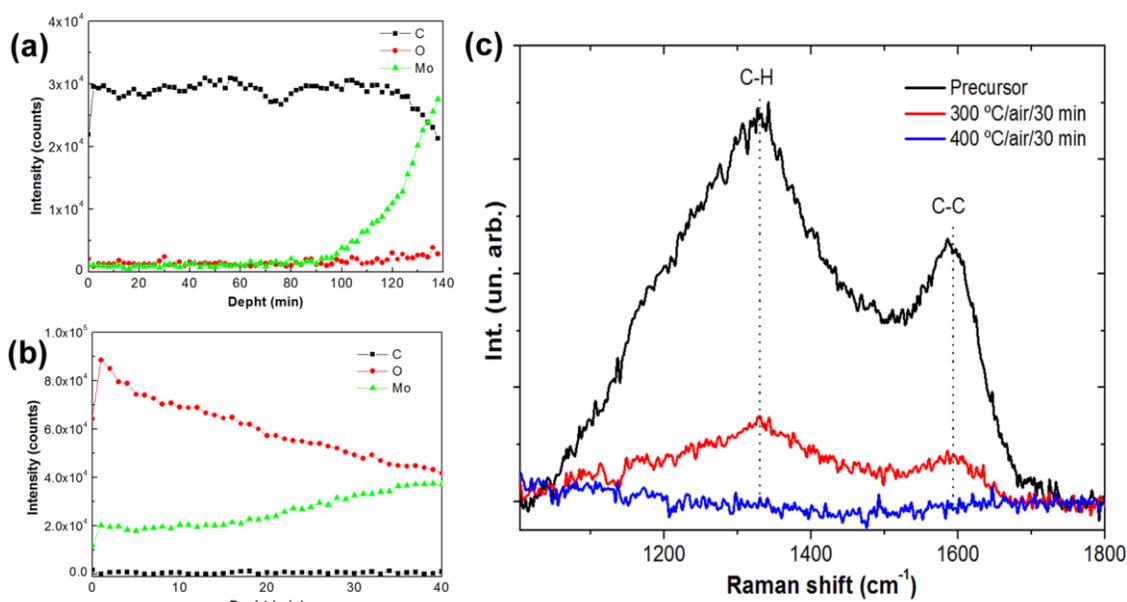


Figure 1: Auger spectra of the as printed precursor (a) and after burning at 400 °C (b), where evolution of the concentration of C, O and Mo are shown. Raman spectra of the as-printed, burned-off at 300°C and 400°C precursor (c). The Raman spectra were obtained using a 785 nm laser as excitation source.

A second thermal treatment is necessary to activate the precursor layers of NP's and to correct (at least partially), the oxidation produced during the previous annealing. This step enhances the incorporation of selenium in the reactive thermal treatment step. This is necessary because, although Se is considerably less toxic than H₂Se, it is also remarkably less reactive. In particular, in the thermal route proposed in this work, it was observed to be a key step for the correct formation of the absorber. Additionally, there are several technical details to consider to properly activate the precursor layer, including: temperature, gas pressure, flow and cooling-down rate. All these parameters have different influence degrees on the absorber properties after the reduction process, and have undergone a rigorous and comprehensive analysis in order to define the most ideal conditions. It should be noted, that the reduction process is linked to the burn-off ones (and in fact this is the best way in which it works), being then a continuous process of two stages.

To optimize the reduction annealing, the process was carried out at various temperatures between 200 °C and 500 °C at a 1 bar pressure of Ar(95%)/H₂(5%) mixture. In Fig. 2a the XRD patterns obtained on samples processed according to the different reduction temperatures are shown. In the as printed sample and as is expected, CuO and In₂O₃ are clearly observed together with the peak corresponding to the Mo [110]

direction from the substrate. The annealing at 200 °C virtually do not changes the XRD pattern with respect to the as printed sample suggesting that this temperature is very low to observe reduction of the oxidized species. Conforming the temperature increase, and for temperatures higher than 200 °C, there was a significant decrease of the CuO diffraction peak intensity, with a concomitant appearance of the more reduced Cu₂O and elemental Cu phases. The Cu peaks intensity has a maximum at 300 °C and then decrease for higher reduction temperatures. This is due to the reaction between Cu and In to form an inter-metallic alloys. The Cu₂O intensity peaks has a maximum at 250 °C decreasing further at higher temperatures. Apparently, at 500 °C there is no evidence of the presence of Cu₂O indicating that at this temperature, the Cu-O phases where completely reduced to Cu-metallic ones. The behavior of In₂O₃ is completely different. It is observed that this oxide is considerably more difficult to reduce in these conditions. The intensity of the peaks associated to this phase decrease very slightly with temperature till 400 °C. At 500 °C a more marked decrease in the In₂O₃ diffraction peaks intensity is observed, suggesting at least a partial reduction. But, even at 500 °C the oxide remains on the precursor, indicating that the conditions used in this work are not enabling to completely remove this phase. Neither free elemental In, nor inter-metallic oxides (Cu-In-O) have been detected, suggesting that In₂O₃ is directly reduced to metallic In, which immediately reacts with Cu to form Cu-In alloys. In fact, the Cu-In alloys are clearly detected at 500 °C, coinciding with the markedly reduction of the indium oxide peak. This support the hypothesis that elemental In reacts immediately with Cu. Concerning the alloys phases, Cu₂In and Cu_xIn_y (which could be Cu₁₁In₉ or Cu₁₆In₉), are identified by XRD, suggesting that Cu-rich phases are always formed, in agreement with the partial reduction of In₂O₃ NP's.

In Fig. 2b and c Raman spectra are shown using two different excitation wavelengths: 514 nm to detect CuO and 325 nm to detect In₂O₃. The Raman spectrum obtained with 514 nm excitation on the precursor layer is dominated for a peak at 290 cm⁻¹ corresponding to the *A_g* vibration mode of CuO [12]. Using ultraviolet excitation (Fig. 2c), it is possible to identify the *E_g* mode of In₂O₃ at 448 cm⁻¹, but also two low frequency modes at 307 and 366 cm⁻¹ and one at high frequency (630 cm⁻¹). All these peaks belong from the vibration modes of In₂O₃ [14]. The Raman study agrees with the XRD previous one. At 500 °C, a total reduction of CuO and a partial reduction of In₂O₃ is observed. It is important to remark that Raman spectroscopy is a surface sensitive technique. This imply that CuO is absent at the first hundreds nanometers of the surface, but combined with the XRD measurement it is clear that this oxide was completely converted to more reduced species in the whole bulk. Conversely, whereas by Raman spectroscopy a noticeable reduction of In₂O₃ is observed at the surface, the decrease is less pronounced in the bulk. This means that the conditions used in this work are quite effective to reduce the In₂O₃ phase on the surface, being only partially reduced at the bulk.

By considering the Gibbs free energy, the reduction of In_2O_3 is thermodynamically not favorable ($\Delta G=65.6$ kJ/mol) even under elevated temperatures [14]. It has been found that it is possible to completely reduce In_2O_3 out of balance conditions, but it is necessary to use extra amounts of hydrogen or H_2Se [8]. Another method for the effective reduction of the oxide, is by adding some amount of chalcogen in the ink and performing the heat treatment at temperatures higher than 550 °C on H_2 atmosphere. Although effective to remove oxides, this process seems to be very aggressive for the Mo back contact [9]. Thus, the methodology developed in this work is highly effective to reduce Cu oxides, whereas can only partially reduce In oxides. We will show later, that using certain selenization conditions we can drastically reduce the contamination with In_2O_3 . It is also important to remark that reduction temperatures higher than 500 °C, lead to a general deterioration of the precursor with the appearance of cracks and voids. Also apparently, Mo back contact is affected at such high temperatures under H_2 atmosphere.

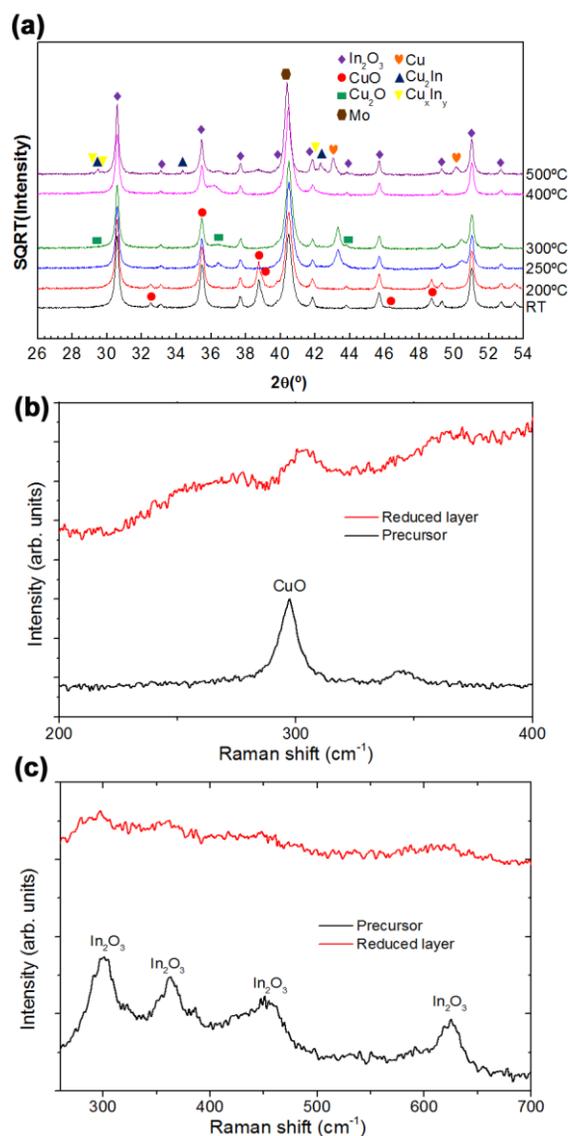


Figure 2. X-ray diffraction patterns for the as printed precursor and treated at different reduction temperatures (a). Raman spectra on as printed precursors (black) and reduced at 500 °C (red) using 514 nm laser (b) and 325 nm (c) as excitation wavelength.

Once the best reduction temperature was defined, it was found that cooling-down profile of the reduction process significantly affects the morphological characteristics of the as reduced layers, affecting also the further formation of the chalcopyrite absorber one during the selenization, specially it crystal compactness. A systematic study to find adequate cooling profile of these precursors was made, including slow cooling-down and

a combination of a slow step at high temperature followed by a fast step at a given temperature. In Fig. 3a to 3d the FESEM microscopy images for a group of samples with different cooling profiles are shown. All the as printed layers have been reduced at 500 °C, at a pressure of 1 bar (Ar(95%)/H₂(5%)), during 30 minutes. On the left hand of the Figs, a schematic representation of the cooling-down process is included as inset. In Fig. 3a the schema shows the slow cooling down-process, whereas in Fig. 3b to 3d the schema shows a first slow and after fast cooling-down.

As is observed in Fig. 3a, using a natural cooling-down (we estimate an average cooling rate of 5 K/min), a sub-layer with fine grains is obtained covered with larges spherical-like crystallites. EDX analysis confirms that the bottom layer is In rich (Cu/In ~ 0.5), whereas the spherical-like crystallites are clearly Cu-rich (Cu/In ~ 1.4). At the right hand, the absorber layers obtained after the NaCl deep coating and selenization is presented. A rough and non-uniform layer is obtained, with a broad grain sizes distribution, from several micrometers to hundreds nanometers. Conversely, when an intermediate step is included in the cooling down process, the morphology of the as-reduced layers drastically changes. Increasing the transition temperature from 300 °C to 375 °C, the size and mainly the density of spherical-like grains is strongly reduced. In fact, with the process introducing the slow-to-fast cooling transition at 375 °C a fine grain and fairly uniform as-reduced layer is obtained. EDX analysis supports the improvement on the uniformity of the layer, where analyzing several points on the surface we obtain an average composition of Cu/In ~ 0.95-0.98, not far from the composition of the as-prepared ink (Cu/In ~ 1.00). As is evident from the FESEM images presented in the right hand of the Fig. 3 and corresponding to the selenized absorbers, the morphology of the as-reduced layers has a high impact degree on the morphology of the absorbers. Whereas the reduction transition temperature is increased, the density of small grains on the absorbers is reduced. Clearly, at a transition temperature of 375 °C, a uniform absorber layer is obtained with grains exceeding 1 micron in size, which morphology is comparable with those obtained using PVD based techniques [see for example 17-19]. Thus, this demonstrate that a strict control of the reduction cooling-down process is required in order to achieve the better morphology of the CISE absorber for application as photovoltaic material. Whilst the reduction temperature controls the metallic phases formed from the oxides nanoparticles precursor, the cooling down process controls the final morphology of the as-selenized layer.

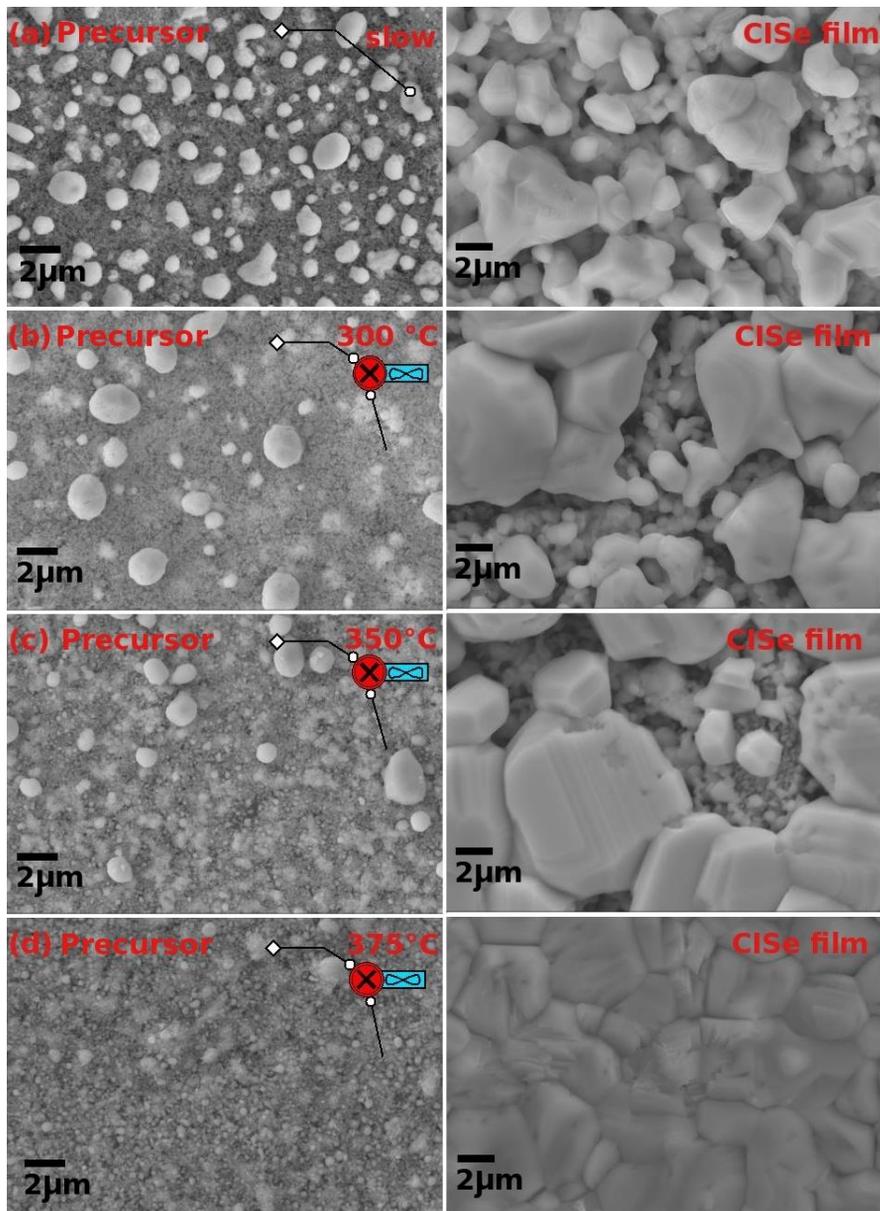


Figure 3. FESEM images of reduced oxide nanoparticles printed precursor (left hand) and the corresponding absorbers (right hand) obtained after selenization. The group of images are classified through the cooling-down profile corresponding to slow natural cooling down (a); and slow-fast cooling process with transition temperatures at 300 °C (b), 350 °C (c) and 375 °C (d).

3.2 Thermal annealing under Se atmosphere

Key aspects of the reduction process were described in the previous section, showing its impact on the final absorber. In this section we demonstrate the possibility to obtain high quality absorbers using these “activated” precursors by a simple selenization process, using less toxic elemental selenium instead of the highly toxic H_2Se used up to now for the nanoparticles based technology [8]. Among the parameters to be taken account for the selenization process, pressure and temperature play a fundamental role. In this study, we impose a constant total pressure (1 bar, Ar gas) varying temperature between 525-600 °C. Pressure was kept constant at 1 bar because working at low pressure it is necessary also to work at lower temperatures to avoid the fast evaporation of Se. Unfortunately, decreasing the temperature, the crystallization is marginal obtaining small grain sizes (of the order of hundreds nanometers). On the other hand, the temperature range was selected in order to cover the minimum temperature to have big grain sizes (525 °C) and the maximum compatible with our substrate (600 °C).

Fig. 4a to 4d show the top-view FESEM image of absorbers prepared at different selenization temperatures. As is expected, increasing temperature the grain size consequently increases, from 1 micron approximately in average at 525 °C to 3-4 micron approximately at 600 °C. This implies that under the temperature range proposed here, a good crystallization is obtained (from the morphological point of view), confirming the high potentiality of the use of elemental Se for the crystallization of this type of precursors.

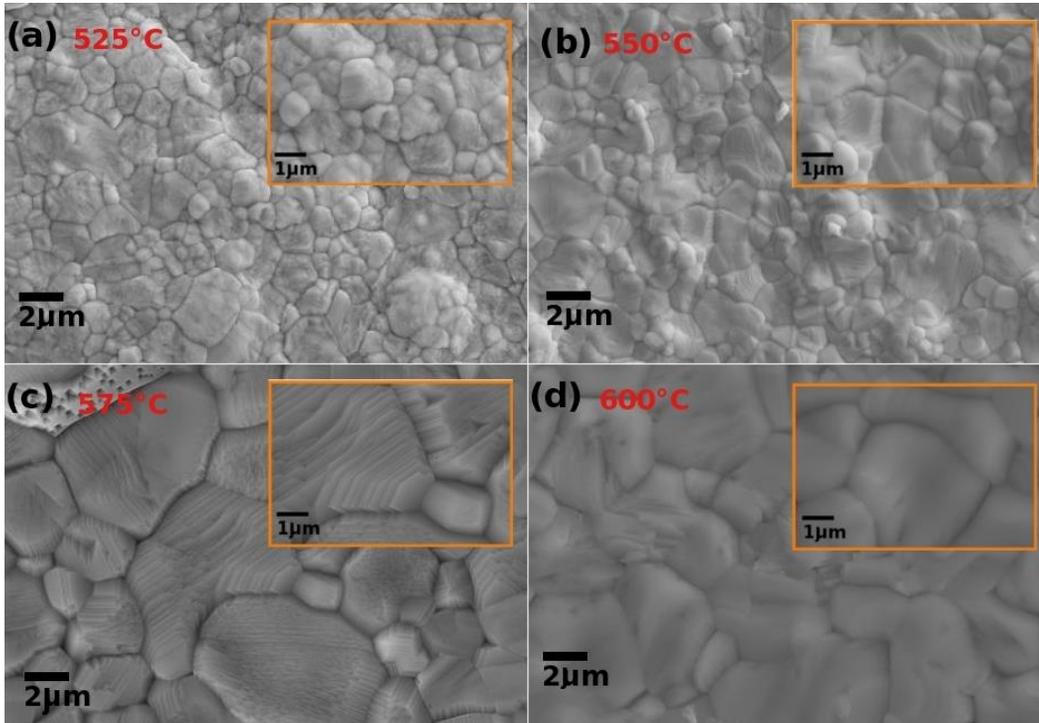


Figure 4. FESEM electron microscopy images for chalcopyrite absorbers obtained of Np's precursor oxides. The images correspond to a study based on the selenization temperature, (a) 525 °C (b) 550 °C (c) 575 °C and (d) 600 °C.

To further assess the crystalline quality of CISE layers and possible secondary phase formation, Raman spectra for this series of samples are presented in Fig. 5. The spectra are dominated for an intense peak approximately at 173 cm^{-1} assigned to the A_1 vibration mode of CISE [20,21]. The other features observed in the spectra, are assigned also to E/B modes of CISE [20,21]. As is clear, neither Cu-Se [22,23], nor In-Se [24] binary phases were detected at the surface (the penetration depth using 532 nm excitation wavelength is estimated in 150 nm). Nevertheless, the thermal treatment has a significant impact on the crystalline quality of the layers and also in the stresses formation. The layer selenized at 525 °C exhibit a relatively poor crystalline quality with a FWHM of the A_1 mode around 8 cm^{-1} suggesting a relatively poor quality of the layer. Also, the peak position is shifted towards low frequency (red shift), indicating that the lattice is expanded. This could be related to the possible partial reaction of the precursor with Se vapors, probably due to the presence of In_2O_3 nanoparticles contamination. From 550 °C and for higher temperatures, the FWHM remarkably decrease towards 4 cm^{-1} , that is comparable with the best results presented in the literature for layers grown with different methods, including vapor phase and chemical routes [20-23]. The Raman shift

moves towards high frequency indicating a relaxation of the expansion of the lattice, in agreement with the higher quality of these layers. In particular, the higher the temperature the higher the quality of the layer, but differences between the layers selenized at 550 °C and 600 °C are rather small. The layers prepared under these conditions have the necessary characteristics from the morphological and crystalline point of view, to be a good photovoltaic absorber.

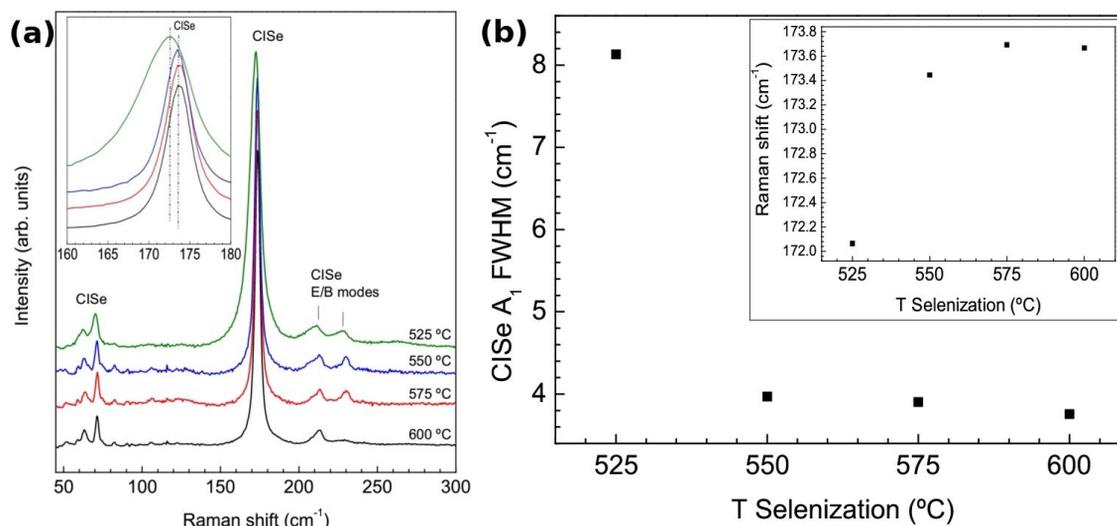


Figure 5- Raman spectra of the absorbers obtained at different temperatures (a). In the inset a detail of the A₁ mode is observed. Evolution of the FWHM and Raman shift values with the annealing temperature (b).

Because Raman technique is only surface sensitive, to detect the possible presence of unreacted phases or secondary phases, X-ray diffraction was carried out onto the same samples of Fig. 5. A detail of the XRD diffraction pattern obtained is presented in Fig. 6, focusing our attention in the angles region where CuInSe₂, Cu_xSe and In₂Se₃ peaks can be observed. The XRD study shows the presence of relative small quantities of In₂Se₃ as secondary phase, which quantity tends to decrease with the increasing annealing temperature. Because the starting composition was Cu/In = 1.00, this indicates that some In-precursor do not react, even at 600 °C. Also, and although in small quantities, In₂O₃ is observed in all samples (figure not shown), confirming that this oxide do not react completely with Se. It is important to notice also that, for temperatures higher than 550 °C (575 °C and 600 °C) the Mo back contacts is strongly affected by the selenization

process, forming a thick MoSe₂ layer that compromise the integrity of the devices. For this reason, considering morphology, crystallinity, secondary phases and back contact properties, 550 °C seems to be the most promising selenization temperature for the production of photovoltaic quality layers. Analyzing the layer prepared at 550 °C by EDX, we obtaine the following ratios: [Cu]/[In] = 0.96 and [Se]/([Cu]+[In]) = 1.03. This demonstrates that the composition is very close to the stoichiometric ratio of 1:1:2 for CuInSe₂, with a slight Cu deficiency. This lack of Cu, could be related to the presence of In-S and In-O secondary phases detected by XRD.

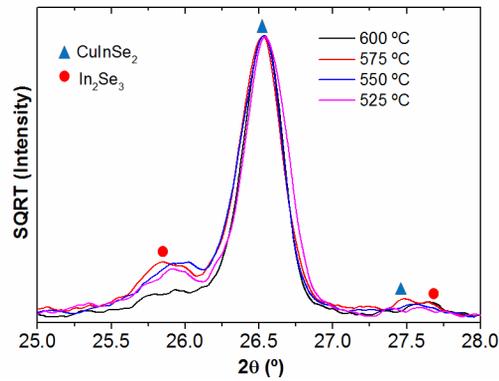


Figure 6. Detail of the XRD pattern of the layers selenized at different temperatures.

3.3 Devices preparation and characterization

With absorbers prepared using the optimal thermal treatments developed before (burn-off, reduction and selenization), solar cells were prepared and characterized. Fig. 7a shows the illuminated IV curve for the best cells obtained. A 2.4% efficiency solar cell was obtained, which are not far of efficiencies reported for devices prepared using CuInSe₂ nanoparticles and/or other kind of nanoparticles selenized under Se atmosphere [15]. The optoelectronic parameters obtained for this device are the following: $V_{oc} = 257.4$ mV, $J_{sc} = 24.1$ mA/cm², FF = 38.2 %, $R_{sh} = 23.38$ Ωcm² and $R_s = 2.81$ Ωcm². The presented results are encouraging, showing that the V_{oc} could be improved enhancing the morphology of the bulk and also the properties of the back contact that seems to be affected for the combined three thermal treatments required for the crystallization of the layers [15]. The current, could be increased optimizing the junction properties, in particular improving the surface topography, i.e. obtaining smother surfaces. Our future works will be focused on these issues, particularly adding Se to the inks and reducing the

total organic charge of the inks that can help to improve both: the bulk and surface morphology. Finally, in Fig. 7b the EQE plot of the solar cell is presented. A decrease at of the EQE value in the wavelengths corresponding to the absorption on the junction is observed confirming the necessity for the optimization of the heterjunction. Also, fitting the long wavelengths part of the spectra with a linear correlation, we estimate a band gap of the material equal to 0.94 eV which is in agreement with values reported for CuInSe₂ [25].

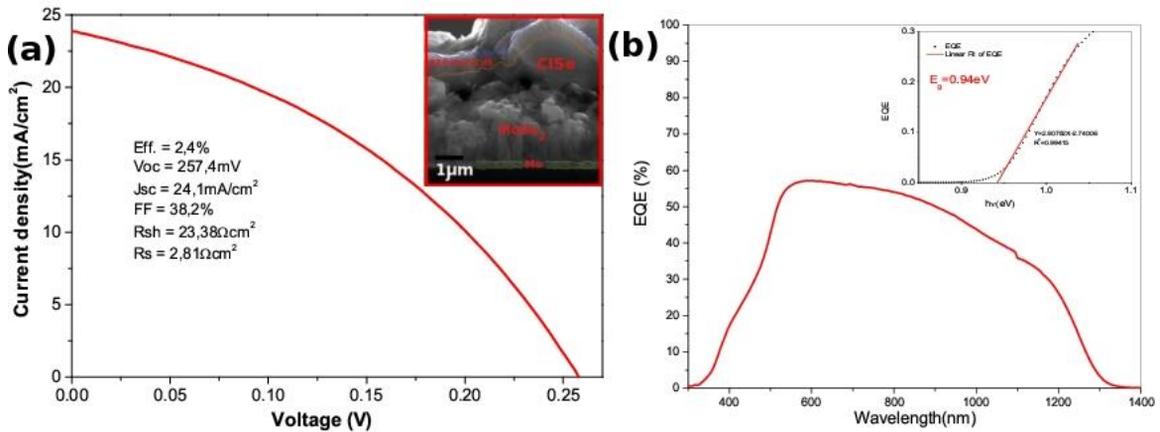


Figure 6. J-V characteristic of a 2.4% efficiency solar cell (a) and external quantum efficiency of the same cell (b).

4. Conclusions

In summary, we demonstrate the possibility to obtain CuInSe₂ photovoltaic grade absorbers using a thermal route which do not involve neither highly toxic, nor explosive gasses. The proposed processes involve low cost printing compatible with roll-to-roll concepts that could have a big impact on the cost reduction of thin film PV technologies in the future. We have studied and optimized the steps needed to activate the nanocrystalline precursor formed by CuO and In₂O₃ nanoparticles, including: removal of the organic compounds of the ink, reduction of the oxidized species and selenization under elemental Se atmosphere. The removal of the organic compounds is necessary for the correct absorber crystallization and to avoid C contamination, and must be performed at temperatures around 400 °C to ensure the efficiently removal of carbon compounds. The reduction step seems to be a critical step that determines in large extent the morphological properties of the further absorber. A two-step profile is necessary

including a slow cooling-down till 375 °C and a fast cooling-down from this temperature till room temperature. Furthermore, the possibility to crystallize this type of precursors under elemental Se atmosphere was demonstrated, obtaining crystallites sizes higher than 1 micron for temperatures higher than 525 °C. In a first optimization, we found that 550 °C and 1 bar pressure is the (T,p) optimal conditions for crystallization, ensuring a high quality absorber preventing in some extent a high selenization degree of the back contact. Finally, a photovoltaic device based on this absorber was obtained with a conversion efficiency of 2.4 % that opens many prospects for improving the technology.

Acknowledgements

The research was supported by Ministerio de Economía y Competitividad-CDTI project ATON, CONACYT project 123122 and DGAPA-UNAM project IT100413 and by European Regional Development Funds (ERDF, FEDER Programa Competitivitat de Catalunya 2007–2013). Authors from IREC and the University of Barcelona belong to the M-2E (Electronic Materials for Energy) Consolidated Research Group and the XaRMAE Network of Excellence on Materials for Energy of the “Generalitat de Catalunya”. E.S. thanks the MINECO, Subprogram Ramón y Cajal (ref. RYC 2011-09212), V.I. thanks Subprogram Juan de la Cierva (ref. JCI-2011-10782) and A.F. for the FPU fellowship (FPU-2013-XX)..

REFERENCES

- ¹M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer, and A.N. Tiwari, *Thin Solid Films* **480–481**, 486 (2005).
- ²T.K. Todorov, O. Gunawan, T. Gokmen, and D.B. Mitzi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **21**, 82 (2013).
- ³C. J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D. B. Mitzi, D. Lincot, and N. Tiwari, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **18**, 434 (2010).
- ⁴V.A.Akhavan, B.W. Goodfellow, M.G. Panthani, C. Steinhagen, T.B. Harvey, C.J. Stolle, and B.A. Korgel, *J. of Solid State Chem.* **189**, 2 (2012).
- ⁵S. Yoon, T. Yoon, K-S. Lee, S. Yoon, J.M. Ha, and S. Choe. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 783 (2009).
- ⁶M.G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, J.P. Schmidtke, L. Dunn, A. Dodabalapur, P.F. Barbara, and B.A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16770 (2008).
- ⁷Q. Guo, G.M. Ford, R. Agrawal, and H.W. Hillhouse. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **18**, 434 (2010).
- ⁸Q. Guo, G.M. Ford, W-C. Yang, B.C. Walker, E.A. Stach, H.W. Hillhouse, and R. Agrawal, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17384 (2010).
- ⁹P. Jackson , D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **19**, 894 (2011).
- ¹⁰V.K. Kapur, A. Bansal, P. Le, and O.I. Asensio, *Thin Solid Films* **431–432**, 53 (2003).
- ¹¹S. Jiang, G-S. Jiang, W-F. Liu, and C-F. Zhu, *Chinese J. Chem. Phys.* **23**, 587 (2010).
- ¹²R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, and R. E. Shroder, *J. Vac. Scie. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films* **6**, 1783 (1988).

- ¹³A.K. Arora, M. Rajalakshmi, T. R. Ravindran, and V. Sivasubramanian, *J. Raman Spectr.* **38**, 604 (2007).
- ¹⁴Ch. Y. Wang, Y. Dai, J. Pezoldt, B. Lu, Th. Kups, V. Cimalla, and O. Ambacher, *Cryst. Growth Design* **8**, 1257 (2008).
- ¹⁵X.C. Li, I. Soltesz, M. Wu, F. Ziobro, R. Amidon, and Z. Kiss, in *A nanoparticle ink printing process for all printed thin film copper-indium-selenide (CIS) solar cells: Proceedings of the SPIE + Photonics 2008*, San Diego, California, United States, 10-14 August 2008, 70470E.
- ¹⁶Q. Cao, O. Gunawan, M. Copel, K. B. Reuter, S.J. Chey, V.R. Deline, and D.B. Mitzi, *Adv. Energy Mater.* **1**, 845 (2011).
- ¹⁷R. Caballero, C. Guillén, M. T. Gutiérrez and C. A. Kaufmann, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **14**, 145 (2006).
- ¹⁸D. Rudmann, D. Brémaud, H. Zogg, and A. N. Tiwari, *J. Appl. Phys.* **97**, 084903 2005.
- ¹⁹S. Agilan, D. Mangalaraj, S.K. Narayandass, S. Velumani, and A. Ignatiev, *Vacuum* **81**, 813 (2007).
- ²⁰V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, E. Saucedo, J.S. Jaime-Ferrer, J. Alvarez-Garcia, A. Perez-Rodriguez, V. Bermudez, and J.R. Morante, *New J. Chem.* **35**, 453 (2011).
- ²¹J. Alvarez-Garcia, B. Barcones, A. Perez-Rodriguez, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, A. Janotti, S.-H. Wei and R. Scheer, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **71**, 54303 (2005).
- ²²E. Saucedo, C.M. Ruiz, E. Chassaing, J.S. Jaime-Ferrer, P.P. Grand, G. Savidand, and V. Bermudez, *Thin Solid Films* **518**, 3674 (2010).
- ²³E. Saucedo, V. Izquierdo-Roca, C.M. Ruiz, L. Parissi, C. Broussillou, P.-P. Grand, J.S. Jaime-Ferrer, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, and V. Bermúdez, *Thin Solid Films* **517**, 2268 (2009).

²⁴R. Lewandowska, R. Bacewicz, J. Filipowicz, and W. Paszkowicz, *Mater. Res. Bulletin* **36**, 2577 (2001).

²⁵F.C. Wana, F.L. Tanga, Z.X. Zhua, H.T. Xuea, W.J. Lua, Y.D. Feng, and Z.Y. Rui, *Mater. Scie. Semic. Process.* **16**, 1422 (2013).