



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"OPTIMIZACIÓN DE LA BANDA PROHIBIDA DE
Cu(In,Ga)Se₂ EN PELÍCULA DELGADA
MEDIANTE SELENIZACIÓN"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

PRESENTA

MIGUEL ANGEL CONTRERAS RUIZ

DIRECTORES DE TESIS

DRA. MA. ESTELA CALIXTO RODRÍGUEZ

No. de CVU: 629763

JUNIO DE 2021

©2021 - Miguel Angel Contreras Ruiz

Derechos Reservados

Agradecimientos

A Dios por su bendición, por la fortaleza otorgada día con día para seguir adelante y poder concluir esta etapa en mi vida profesional, porque *"Con el hombre esto es posible, con Dios todo es posible"*.

A mi asesora, Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez por brindarme la oportunidad de trabajar en su laboratorio, por la confianza, todas sus enseñanzas y el aprendizaje adquirido en este tiempo. Por las jornadas de trabajo, correcciones y llamadas de atención, sé que todo siempre fue con la idea de mejorar y entregar un trabajo de calidad.

Al comité revisor, integrado por el Dr. Gregorio, Dr. Justo Miguel, Dr. Elías y el Dr. Eduardo por el tiempo dedicado a la revisión y las correcciones realizadas para mejorar este trabajo de tesis.

A mi mamá Isabel, por su esfuerzo, amor, valor y entrega, la cual me permitió llegar hasta este punto en mi vida personal y profesional. A mi abuelo José Edmundo, por su ejemplo y sabiduría brindada en todo momento. A mi esposa Rocío, por ser mi ayuda idónea, porque eres y serás siempre el amor de mi vida. A Carlos Ortuño por ser mi hermano y mi maestro de vida. Y a toda mi familia por estar siempre presente.

A mis amigos y compañeros de aventura académica Mary, Andrea, Pablo y Carlos, por todas las experiencias en el instituto y fuera de el, consejos y el aprendizaje cotidiano, definitivamente su amistad es lo mejor de mi estancia en el instituto. A mis amigos que a pesar de la distancia siempre han estado pendientes (Haru, Mildred, Tecua, Eli, Abi, Elke, Yair, Zárate, Urim, Julio, Alfredo, Lili, Ara y Zury,) los quiero.

Finalmente mi agradecimiento al instituto de física "Ing. Luis Rivera Terrazas", a todos mis profesores y al Conacyt por la beca otorgada para el desarrollo de este trabajo de investigación.

*A mi mamá y a mi abuelo,
y a mi amada esposa Rocío.*

Resumen

La literatura reporta eficiencias de conversión en celdas solares mayores al 23% para el Cu(In,Ga)Se₂ en película delgada depositada por la técnica de evaporación térmica. En este trabajo se propuso como alternativa a la evaporación térmica el uso de electrodeposición (ED) para preparar películas delgadas de CIGS por ser una técnica de mayor accesibilidad y bajo costo. Se presenta la síntesis, formación y crecimiento de películas delgadas de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ obtenidas por ED, así como un estudio sistemático sobre la sintonización de la banda prohibida. La sintonización de la banda prohibida de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ en película delgada se logró realizando variaciones en las concentraciones de In³⁺ y Ga³⁺ en el baño electrolítico. El valor de banda prohibida de CIGS se logró por la sustitución parcial de In por Ga en la película en crecimiento en un rango de 1 a 1.4 eV, correspondiente a una razón de Ga de $0 \leq \text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga}) \leq 0.64$. Se realizaron estudios de voltametría cíclica para la disolución electrolítica del sistema Cu - In - Ga - Se con la finalidad de encontrar los potenciales de depósito para cada concentración molar. Las películas electrodepositadas de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ se caracterizaron mediante EDS/SEM, XRD y espectroscopia Raman para determinar la composición química, morfología y estructura cristalina. Los resultados muestran que las películas delgadas electrodepositadas de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ son de baja cristalinidad, con la presencia de Se elemental y fases secundarias asociadas a compuestos de Cu - Se. La selenización de las películas delgadas electrodepositadas de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ se realizó en un sistema de procesamiento térmico rápido a 550 °C en una atmósfera reactiva a sobrepresión de N₂/H₂ (96%:4%) y una fuente de Se elemental. La selenización promovió la recristalización y eliminación de fases secundarias, lo que resultó en un aumento del tamaño de grano manteniéndose la composición química. Las películas delgadas de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ electrodepositadas/selenizadas con una razón de Ga/(In + Ga) = 0.35 se utilizaron para ensamblar una celda solar, logrando una eficiencia del 2.6%.

Abstract

The literature reports conversion efficiency of solar cells greater than 23% for Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin-film based solar cells, deposited by thermal evaporation technique. In this work, the use of electrodeposition (ED) was proposed as an alternative technique to thermal evaporation to prepare CIGS thin films because it is more accessible and low-cost technique. So that, the synthesis, formation and growth of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films obtained by ED is presented, as well as a systematic study on the band gap tuning. Such band gap tuning of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films was achieved directly by performing variations of In³⁺ and Ga³⁺ concentrations into the electrolytic bath. CIGS band gap value was achieved by partial substitution of In by Ga into the grown film in a range from 1 to 1.4 eV, corresponding to a ratio of Ga from $0 \leq \text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga}) \leq 0.64$. Cyclic voltammetry studies were performed to each Cu-In-Ga-Se electrolytic solution bath system in order to find out the deposition potential values for each different molar concentration. Electrodeposited CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films were characterized by EDS/SEM, XRD and Raman spectroscopy to determine chemical composition, morphology, and crystal structure. Results show that as-electrodeposited CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films are of low crystallinity, with Se and Cu-Se compounds present as a secondary phases. Selenization of electrodeposited CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films was performed using a rapid thermal processing system at 550 °C in an overpressure reactive atmosphere of N₂/H₂ (96 %:4 %) and elemental Se vapor. Selenization treatment promoted recrystallization and elimination of secondary phases, resulting in an increase in grain size while maintaining film composition. Electrodeposited/selenized CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films with $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga}) = 0.35$ were processed into solar cell devices, achieving 2.6% efficiency.

Publicaciones

- M. A. Contreras-Ruiz, A. Mendez-Blas, Ma. Estela Calixto, “Band gap tuning of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by electrodeposition and their subsequent selenization using a rapid thermal annealing system”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 25, 591 - 601, 2021.

Participación en eventos

- Optical characterization of electrodeposited Cu(In,Ga)Se₂ thin films annealed in a RTP system, M.A. Contreras-Ruiz, M.E. Calixto, A. Méndez-Blas, XXVI International Materials Research Congress, Cancún, México 2017.
- Sintonización del valor de banda prohibida de películas delgadas semiconductoras de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ por electrodeposición para aplicaciones en celdas solares, M.A. Contreras-Ruiz, M.E. Calixto, A. Méndez-Blas, Reunión anual de la división de estado sólido de la Sociedad Mexican de Física, Zacatecas, México 2018.
- Tuning the band gap of Cu(In,Ga)Se₂ semiconductor thin films by electrodeposition for solar cells applications, M.A. Contreras-Ruiz, M.E. Calixto, A. Méndez-Blas, XXVII International Materials Research Congress, Cancún, México 2018.

Contenido

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introducción | 1 |
| 2 | Antecedentes y marco teórico | 7 |
| 2.1 | Antecedentes | 8 |
| 2.2 | Funcionamiento básico de una celda solar | 9 |
| 2.2.1 | Parámetros fotovoltaicos | 12 |
| 2.3 | Estado actual de la tecnología de materiales y dispositivos fotovoltaicos basados en CIGS | 16 |
| 2.3.1 | Sintonización de la banda prohibida CIGS | 19 |
| 2.4 | Depósito electroquímico | 21 |
| 2.4.1 | Celda electroquímica | 21 |
| 2.5 | Conceptos básicos de electroquímica | 23 |
| 2.5.1 | Mecanismo de transferencia de masa | 23 |
| 3 | Materiales y métodos | 26 |
| 3.1 | Limpieza de sustratos vidrio/SnO ₂ :F y vidrio/Mo | 27 |
| 3.2 | Equipo de laboratorio para electrodeposición | 29 |
| 3.2.1 | Potenciostato | 29 |
| 3.2.2 | Celda electroquímica | 30 |
| 3.3 | Electrodeposición de películas delgadas de CIGS | 31 |
| 3.3.1 | Elaboración de la disolución electrolítica para CIGS y condiciones de depósito. | 32 |
| 3.3.2 | Voltametría cíclica | 33 |
| 3.3.3 | Cronocoulometría | 36 |
| 3.3.4 | Parámetros de depósito | 37 |
| 3.4 | Selenización de películas delgadas de CIGS en un sistema RTP | 39 |
| 3.4.1 | Procedimiento de operación del equipo | 43 |
| 3.4.2 | Condiciones experimentales y control de proceso | 45 |
| 3.5 | Técnicas de caracterización | 45 |
| 3.5.1 | Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 45 |
| 3.5.2 | Microscopía de fuerza atómica (AFM) | 47 |
| 3.5.3 | Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) | 48 |
| 3.5.4 | Espectroscopia Raman | 48 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.5.5 | Difracción de rayos X (XRD) | 50 |
| 3.5.6 | Perfilometría | 52 |
| 4 | Resultados y discusión | 53 |
| 4.1 | Estudio de la disolución electrolítica mediante voltametría cíclica | 54 |
| 4.2 | Estudio sistemático de espesores en películas delgadas de CIGS | 59 |
| 4.2.1 | Caracterización morfológica (SEM) | 61 |
| 4.2.2 | Composición química (EDS) | 63 |
| 4.2.3 | Caracterización estructural (Raman) | 64 |
| 4.3 | Sintonización del valor de banda prohibida de CIGS por composición química. | 66 |
| 4.3.1 | Caracterización electroquímica | 68 |
| 4.3.2 | Caracterización morfológica (SEM) | 73 |
| 4.3.3 | Composición química (EDS) | 75 |
| 4.3.4 | Caracterización estructural | 77 |
| 4.4 | Electrodepósito y selenización de películas delgadas de CIGS | 80 |
| 4.4.1 | Caracterización morfológica (SEM) | 84 |
| 4.4.2 | Microscopia de fuerza atómica (AFM) | 87 |
| 4.4.3 | Composición química (EDS) | 88 |
| 4.4.4 | Caracterización estructural | 89 |
| 4.5 | Celda solar de CIGS | 93 |
| 5 | Conclusiones | 96 |
| | Bibliografía | 99 |

Capítulo 1

Introducción

La sociedad actual se encuentra en un constante cambio en donde los avances tecnológicos han permitido tener una vida más cómoda a costa de un medio ambiente cada día más deteriorado. La permanente demanda de energía debida al crecimiento acelerado del sector industrial y al aumento en la población mundial, nos obliga a la búsqueda de fuentes alternativas de energía, ya que los combustibles fósiles como el petróleo, gas natural, el carbón, entre otros, se agotan en forma acelerada. Se estima que en unos 200 - 300 años el petróleo se agotará a nivel global. Es por esto que el desarrollo de energías renovables es definitivamente una obligación.

La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) considera como energías renovables aquellas que se regeneran y son tan abundantes que perdurarán por cientos o miles de años [1]. Con esta definición, es posible reconocer las siguientes energías renovables: eólica, solar - fotovoltaica, minihidráulica, oceánica, geotérmica y la biomasa. Por otra parte, es una realidad que el panorama energético sigue dominado por las fuentes de energía convencionales (petróleo, gas y carbón).

De acuerdo al informe publicado anualmente por la British Petroleum (BP), en 2019 la producción de energía a nivel mundial se distribuyó de la siguiente manera: el 84.7% corresponde a los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas), el 11.3% consta de energía hidráulica y nuclear y las energías renovables aportan sólo el 4% de la producción mundial [2]. En México el panorama tiene una tendencia similar, de acuerdo con el reporte anual de energía del año 2018 de la Secretaria de Energía (SENER) [3], la electricidad en el país fue generada un 75.88% por combustibles fósiles y el 24.12% restante por fuentes limpias (17.29% fue aportación de energías renovables) quedando por debajo de la meta establecida en la Ley de Transición Energética que es del 25% [3].

En la tabla 1 se presentan algunos datos sobre el estatus de generación de energía renovable. El potencial de generación eléctrica fue de 13,167 GW/año, siendo la energía eólica la de mayor aportación con 74.3%. La estimación probable se refiere a aquella que se lograría con una inversión a corto plazo manteniendo las condiciones operativas actuales; en tanto que las estimaciones posibles son aquellas que requieren de una fuerte inversión en desarrollo a largo plazo [4].

Tabla 1.1 Potencial de generación eléctrica con energías renovables en México (GW/año)

| Recursos | Geotérmica | Minihidráulica | Eólica | Solar | Biomasa |
|----------|------------|----------------|--------|-----------|---------|
| Posible | 16,165 | - | 87,600 | 6,500,000 | 11,485 |
| Probable | 95,569 | 1,805 | 9,597 | - | 391 |
| Probado | 892 | 1,365 | 9,789 | 542 | 579 |

Como se observa, la energía eólica ha llegado al límite con la inversión inicial y requiere de mayor capital, sin embargo, si se invirtiera en el sector solar este se colocaría como la mejor opción con un potencial de generación de 6,500,000 GW/año de acuerdo al Inventario Nacional de Energías Renovables (INER), sobre todo teniéndose en cuenta que la irradiación solar media diaria es de $5.5 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^2$, alcanzándose valores superiores a los $8.5 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^2$ en la región noreste y norte del país donde se presenta la mayor insolación como se muestra en la figura 1.1 [5].

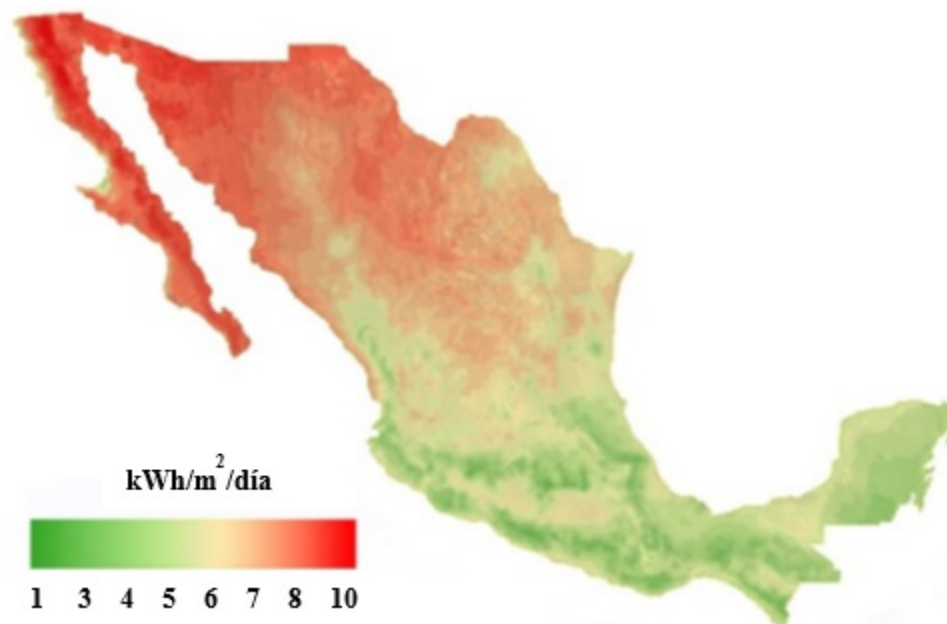


Figura 1.1: Mapa de irradiación directa normal sobre el territorio nacional [5].

Para tener una idea, la Administración de Información Energética de Estados Unidos (EIA, por sus siglas en inglés) de 2005 a 2010 el consumo anual de energía a nivel mundial fue de 500 exajoules (EJ) en promedio, se sabe que la energía de la radiación solar que llega a la superficie terrestre por año es de 5,460,000 EJ, esto significa que para cumplir con los requerimientos energéticos anuales se necesitaría el 0.01% de esa energía [6]. No toda la radiación llega a la superficie terrestre, gran parte es reflejada al espacio y absorbida por la atmosfera, considerando lo anterior, si sólo el 10% de esa energía es utilizable, bastaría con el 0.1% para cubrir con la demanda energética mundial.

Es por ello que es vital el impulso de la energía solar y el desarrollo de tecnologías que permitan la conversión directa de energía solar a energía eléctrica. Económicamente la generación de energía eléctrica por conversión de energía solar es una alternativa real, donde únicamente deben reducirse las limitantes operativas, ya que actualmente el precio del kW - h (US\$ 0.25 – 0.65/kW - h) es de 6 a 10 veces superior comparado con el kW - h generado por combustibles fósiles (US\$ 0.02 - 0.04/kW - h) [7]. Es por esta razón que resulta imperativo el estudio, investigación y desarrollo de nuevos materiales que permitan equilibrar los costos operativos y de generación de energía limpia, lo cual impactaría positivamente en el ambiente y podría hacer accesible la electricidad en lugares donde el día de hoy no lo es.

Esto puede realizarse mediante el uso de dispositivos fotovoltaicos o celdas solares, por medio del efecto fotoeléctrico, el cual consiste en la generación de un potencial eléctrico en una unión p - n de semiconductores por medio de la absorción de luz, de tal forma que al conectar una resistencia se obtiene corriente eléctrica. La gran mayoría de sistemas fotovoltaicos instalados son de celdas solares de silicio cristalino (Si-c), conocidos como sistemas fotovoltaicos de primera generación. Esta ofrece las eficiencias de conversión más altas disponibles en el mercado, $\sim 24\%$. Al desarrollar nuevos materiales con propiedades físicas más apropiadas para la conversión fotovoltaica, se tendrán mayores rendimientos y una mejor relación eficiencia/costo, esto representa una alternativa para las celdas solares de silicio. Las celdas solares basadas en la tecnología de películas delgadas o celdas de segunda generación comprenden las fabricadas con base en telurio de cadmio (CdTe), diseleniuro de cobre, indio y galio ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) y silicio amorfo [8]. Las ventajas de utilizar películas delgadas son su bajo costo, una alta razón de depósito sobre áreas grandes usando solamente capas de unos cuantos micrómetros de espesor ($\sim 2 - 4 \mu\text{m}$) a diferencia de las celdas solares

de silicio donde se emplean obleas con espesores entre 300 y 500 μm , esto hace que la cantidad de material empleado sea considerablemente menor. En lo que respecta a los sustratos empleados para el crecimiento de películas delgadas, se utilizan sustratos de menor costo, como el vidrio de soda - lima (sustrato rígido) o algunas variedades de polímeros los cuales poseen buena flexibilidad mecánica, estabilidad térmica, transparencia óptica y una buena adhesión sobre la superficie (sustrato flexible); aunado a lo anterior, se tiene la facilidad de fabricar módulos monolíticamente interconectados. Las celdas solares basadas en películas delgadas de CdTe y $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ obtenidas mediante la técnica de evaporación térmica han reportado eficiencias de conversión a nivel laboratorio superiores a 21% [9]. Con todo lo anterior, resulta atractivo investigar metodologías que permitan obtener estos materiales a menores costos, pero conservando su calidad, lo cual permita obtener eficiencias de conversión competitivas en el mercado.

En el marco de este trabajo, se realizó el estudio e investigación del $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) en forma de película delgada, enfocándonos en el mejoramiento de sus propiedades optoelectrónicas para que sean utilizados como capas absorbentes en celdas solares de película delgada. Se mostrarán los resultados correspondientes al depósito de películas delgadas de CIGS en los sustratos de vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ (FTO) y vidrio/Mo mediante la técnica de electrodeposición, dicha técnica permite reducir los costos obtención de las películas delgadas, además de que opera a condiciones normales de presión y temperatura, lo cual supone una ventaja grande frente a otras técnicas de depósito de materiales. También se presentarán los resultados asociados a la caracterización electroquímica, estructural, composición química y morfología de las muestras obtenidas por electrodeposición y selenizadas mediante un sistema de procesamiento térmico rápido (RTP por sus siglas en inglés). El contenido de este trabajo de tesis está presentado y ordenado en los siguientes capítulos que a continuación se describen:

En el capítulo 1 se da una breve introducción y justificación sobre la importancia del estudio, investigación y desarrollo de materiales con propiedades fotovoltaicas ideales, lo cual sirvió como motivación para el desarrollo del presente trabajo.

En el capítulo 2 se presentan los antecedentes sobre este trabajo de tesis, los fundamentos teóricos en los que se respalda esta investigación, descripción de los materiales

de interés así como la técnica utilizada para la obtención de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) y el proceso de selenización posterior al depósito.

En el capítulo 3 se muestran los detalles experimentales que incluyen la selección de los sustratos, los reactivos empleados para la elaboración de la disolución electrolítica, los parámetros utilizados para la obtención de películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS), los tiempos de selenización en el equipo de tratamiento térmico rápido y finalmente una breve descripción de las técnicas de caracterización empleadas.

En el capítulo 4 se presentan los resultados de este trabajo de tesis relacionados con el proceso de obtención, caracterización y discusión de resultados así como las soluciones que se dieron a los problemas surgidos a lo largo de esta investigación, además del ensamble y caracterización de una celda solar.

En el capítulo 5 se presentan las conclusiones sobre los objetivos planteados al inicio de este trabajo de tesis así como los pasos a seguir sobre futuros trabajos en donde se resalta el ensamble de una celda solar y la propuesta de trabajo para mejorar las eficiencias de las celdas solares basadas en CIGS obtenido por electrodeposición.

Capítulo 2

Antecedentes y marco teórico

2.1 Antecedentes

El desarrollo de las celdas solares basadas en CIS comenzó con el trabajo realizado en los laboratorios Bell a inicios de 1970. Las primeras celdas solares fueron obtenidas evaporando sulfuro de cadmio (CdS) sobre monocristales de CIS, este trabajo se dejó por la dificultad que representaba el crecimiento de monocristales de CIS de alta calidad [10], por lo que los esfuerzos se enfocaron en el desarrollo de celdas solares en película delgada. En el año 1976 se finaliza la primera celda de CIS/CdS usando películas delgadas de 5 - 6 μm de espesor en ambos materiales, obtenidas por la evaporación de polvos de CdS y CIS con exceso de selenio reportando eficiencias de 4.4 - 5.7% [11].

Entre las ventajas del CIS para su aplicación en celdas solares destaca su alto valor del coeficiente de absorción óptica ($\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$), además su banda prohibida puede variarse mediante la sustitución de indio (In) por galio (Ga) o selenio (Se) por azufre (S), por ejemplo: $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ (1.12 eV), CuInS_2 (1.53 eV), CuGaSe_2 (1.7 eV), CuGaS_2 (2.5 eV), etc. Actualmente las celdas solares basadas en CIGS son las que han reportado eficiencias de conversión más altas, y estas tienen un contenido relativamente bajo de Ga, $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \sim 25 - 30\%$ ($E_g = 1.1 - 1.2 \text{ eV}$) [12]. Sin embargo, se siguen realizando trabajos de investigación con el fin de mejorar la eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica sumado a la necesidad de reducir los costos de producción de las celdas solares en película delgada de CIS. Las ventajas de este tipo de celdas son: (i) excelente estabilidad a largo plazo en pruebas de campo, (ii) tienen un gran potencial para aplicaciones terrestres en grande áreas, (iii) una alta resistencia a la radiación, comparadas a las celdas solares de silicio, y (iv) que las películas delgadas de CIS pueden depositarse tanto en sustratos rígidos como flexibles.

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, con las celdas solares basadas en películas delgadas de CIGS se han aumentado las eficiencias de conversión reportándose un 19.9% en 2008 [13] [14]; en esta última década se ha dado un incremento en la eficiencia de conversión realizando tratamientos posteriores al depósito (PDT, por sus siglas en inglés) en el cual se incorporan fluoruros metálicos en la película delgada de CIGS, por ejemplo, de acuerdo a lo reportado por Friedlmeier et al. [15] se pasó de un 20.8% a 21.7% aplicando fluoruro de potasio (KF), un 22.6% de acuerdo a lo reportado por Jackson et al. [16], donde

se utilizó fluoruro de rubidio (RbF). Es importante señalar que estas eficiencias se han logrado utilizando la técnica de co-evaporación térmica en tres etapas para la preparación de películas delgadas de CIGS. Sin embargo, esta técnica requiere un control estricto para su operación, se necesitan materiales precursores de muy alta calidad y además la cámara en donde se realiza el depósito de la película opera en condiciones de alto vacío (10^{-4} Pa), lo cual hace que los costos de operación aumenten, haciendo poco viable el escalamiento del proceso a nivel industrial.

Como se mencionó en el capítulo anterior, uno de los retos es lograr equiparar los costos de generación de energías limpias respecto a la energía que se obtiene con combustibles fósiles, por esta razón se han desarrollado una gran cantidad de técnicas para el depósito de materiales en forma de película delgada, lo cual permitiría reducir esos costos pero conservando la calidad de las películas delgadas.

2.2 Funcionamiento básico de una celda solar

El efecto fotovoltaico es el fenómeno físico mediante el cual opera una celda solar, se produce cuando un haz luminoso (fotones) desprenden electrones de los átomos del material de una celda fotovoltaica. Estos electrones generan una diferencia de potencial y cuando se aplica una corriente, se pueden mover libremente. Las celdas solares fabricadas con materiales semiconductores abarcan el 90% del mercado, donde un semiconductor es un material con características intermedias entre un conductor y un aislante, una de sus propiedades intrínsecas es la presencia de una brecha energética; una propiedad importante es la conductividad la cual está en función de la concentración y tipo de impurezas. Cuando se tienen impurezas donadoras el nivel de Fermi se desplaza respecto a un semiconductor intrínseco, ubicándose debajo de la banda de conducción generándose así un exceso de electrones (semiconductor tipo - n); si se tienen impurezas aceptoras, el desplazamiento respecto a un semiconductor intrínseco del nivel de Fermi ocurre en dirección a la banda de valencia, con un exceso de huecos (semiconductor tipo p). Electrones y huecos se conocen como portadores de carga. Actualmente, el material de mayor uso para la elaboración de celdas solares es el silicio, estas celdas consisten básicamente en la unión de un semiconductor tipo - n y uno tipo - p. En la figura 2.1 se muestra un esquema de una unión p - n.

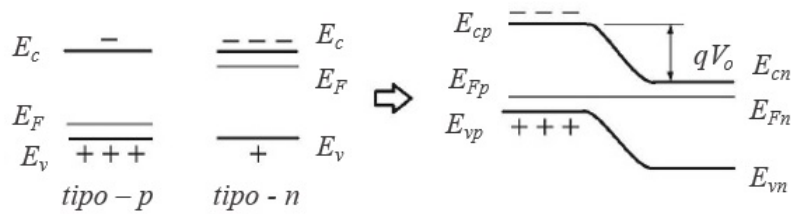


Figura 2.1: Formación de una unión p-n.

Con la formación de la unión p - n se establece una diferencia de potencial debida a la alineación de los respectivos niveles de energía de Fermi, esto permite el tránsito de los portadores de carga de una región a la otra hasta lograr el equilibrio. En este equilibrio dinámico se forma un campo eléctrico y una corriente de difusión impulsada por el gradiente de concentración asociado con los portadores.

La generación de energía eléctrica en este tipo de celdas solares se basa en la formación de un campo eléctrico entre las zonas de la celda como se muestra en la figura 2.2, una sección con exceso de huecos y la otra con exceso de electrones. Los fotones con energía suficiente provocarán la formación de un par electrón-hueco, que sumado a la configuración de la celda y conectando las terminales (positiva y negativa), se produce una corriente conocida como corriente de corto circuito (I_{sc}) la cual está determinada por el flujo de los pares electrón-hueco generados por la radiación incidente. Cuando las terminales no están conectadas, las cargas se acumulan en las diferentes regiones, teniéndose así un capacitor, por lo que el voltaje en cada una de las terminales externas se conoce como voltaje de circuito abierto (V_{oc}). En la figura 2.2 se muestra el esquema de una celda solar.

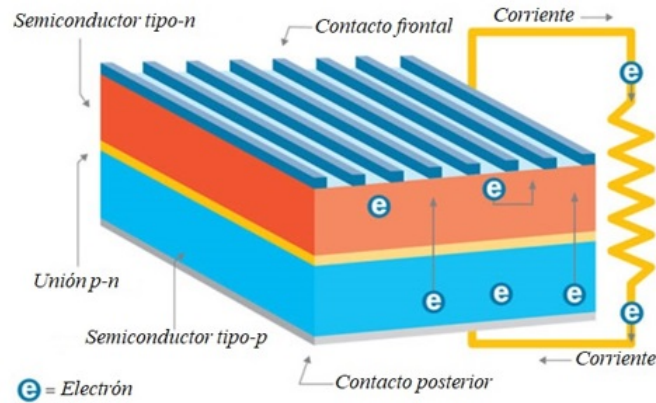


Figura 2.2: Diagrama de una celda solar basada en silicio.

En lo referente a las celdas solares elaboradas con una película delgada de CIGS como material absorbente, son consideradas una de las tecnologías a nivel comercial de mayor uso en el mercado después del silicio. A lo largo de los años se han implementado mejoras en esta tecnología dentro de ellas destacan el uso de un material versátil como el CIGS, el cual tiene la posibilidad de variar el valor de banda prohibida de 1.1 a 1.2 eV modificando su composición química; por otro lado el uso de un sustrato de vidrio de soda - lima redujo considerablemente los costos de las celdas solares, pero su empleo va más allá de este argumento, ya que se demostró que con su uso se aumentó el rendimiento del dispositivo debido a la difusión de los iones de sodio provenientes del sustrato. En la figura 2.3 se muestra el esquema en sección transversal de una celda solar de CIGS, la parte central consiste en la unión p - n formada por el CIGS/CdS con un espesor conjunto de $2.05 \mu\text{m}$; alrededor de esta unión se encuentra una capa de Mo de 500 nm y una capa de ZnO de alta resistencia (HR ZnO) dopada con Al y un espesor de 500 nm, el ZnO posee un valor de banda prohibida de 3.25 eV permitiendo que una mayor cantidad de luz se transmita hacia la parte activa de la celda, provocando así una ganancia en la corriente generada por el dispositivo [17].

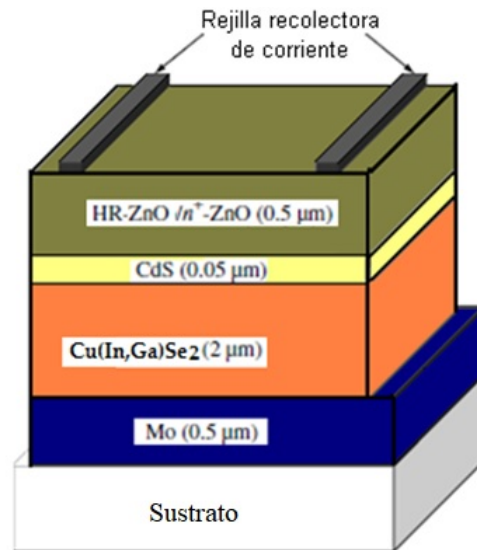


Figura 2.3: Sección transversal de una celda solar semiconductor de CIGS [17].

2.2.1 Parámetros fotovoltaicos

En 1961, W. Shockley y H. Queisser realizaron cálculos para predecir la máxima eficiencia de conversión posible de una celda solar de homounión (p - n) para un rango de valores de brecha prohibida en materiales semiconductores (figura 2.4) ahora conocido como límite Shockley - Queisser (S - Q) [18]. De acuerdo a sus cálculos, la eficiencia máxima de cualquier tipo de celdas de homounión es de 33.7% para una banda de energía prohibida de 1.34 eV. El límite teórico S - Q de celdas solares de silicio es de 29.7% que corresponde a un valor de energía prohibida de 1.1 eV, lo cual significa que las celdas solares convencionales comerciales de silicio están acercándose a su límite. Otras tecnologías para las cuales aplica el límite de S - Q incluyen a las celdas de película delgada de CdTe y CIGS.

Entre todas las tecnologías fotovoltaicas en película delgada, las celdas solares basadas en heterouniones de sulfuro de cadmio (CdS) y CIGS son las que han demostrado eficiencias de conversión de 23.4%. Sin embargo, de acuerdo al límite teórico S - Q estas eficiencias pueden mejorarse, alcanzando valores cercanos a 30%. Una forma de mejorar el rendimiento de celdas solares basadas en películas delgadas de CIGS es realizando una evaluación sistemática de los parámetros críticos (por ejemplo la variación del valor de la banda de energía prohibida, propiedades de la heterounión, etc.).

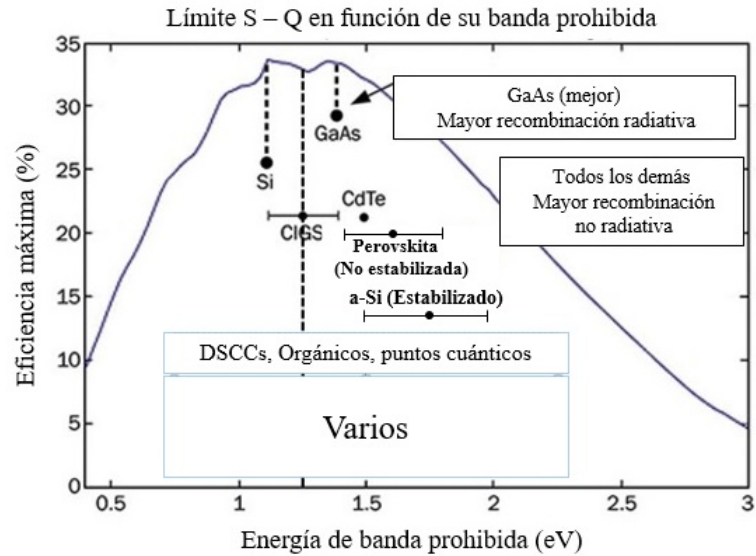


Figura 2.4: El límite de Shockley-Queisser define la eficiencia máxima teórica de una celda solar de homounión p-n, de acuerdo con el valor de energía de banda prohibida del material [19].

En general, para una celda solar, se tiene que la corriente del diodo ideal en la oscuridad está dada por la ecuación [20]:

$$I = I_0 \left(e^{q \left(\frac{V - IR_s}{AkT} \right)} - 1 \right) \tag{2.1}$$

Donde I_0 es la corriente de saturación inversa, A el factor de idealidad, R_s la resistencia en serie, V el voltaje, k la constante de Boltzmann y T la temperatura. Cuando el dispositivo se coloca bajo iluminación esta expresión cambia a [20]:

$$I = I_0 \left(e^{q \left(\frac{V - IR_s}{AkT} \right)} - 1 \right) - I_L \tag{2.2}$$

Donde I_L es la corriente fotogenerada determinada por los procesos de absorción en la región tipo-p. Cuando el ancho de banda (E_g) del absorbedor aumenta, el parámetro del diodo I_0 por lo general disminuye drásticamente, por lo que aumenta el voltaje producido de la celda. Sin embargo, al aumentar el valor de E_g , también disminuye la corriente fotogenerada aprovechable, ya que cada vez se absorbe menos del espectro solar. El compromiso entre estos dos efectos produce un máximo en la eficiencia solar a valores de E_g de 1.4 – 1.5 eV, como se observa en la figura 2.5 [20].

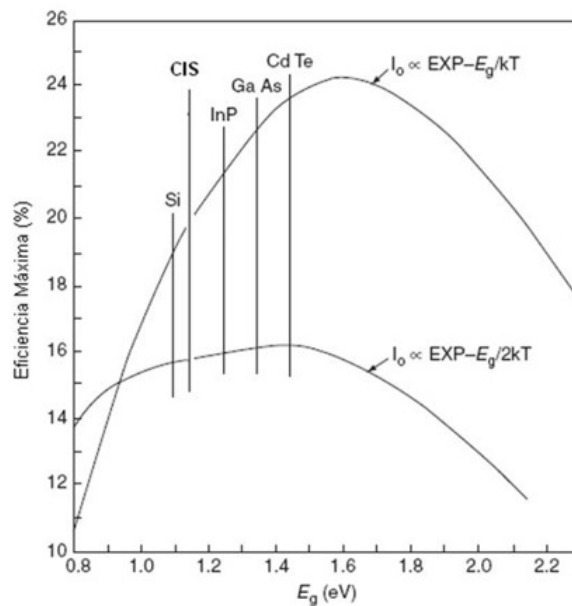


Figura 2.5: Eficiencia solar teórica en función de la brecha de energía prohibida de semiconductores para celdas ideales de homounión sin pérdidas de recombinación [20].

La figura 2.6 muestra las curvas de las ecuaciones 1 y 2 para una unión ideal con la finalidad de mostrar algunos de los parámetros fotovoltaicos característicos utilizados para describir a las celdas solares. Estos incluyen el voltaje a circuito abierto V_{oc} , la corriente a corto circuito I_{sc} , el voltaje para máxima potencia V_m , y la corriente para máxima potencia I_m . La eficiencia solar de la celda se define como la razón de máxima potencia P_m a la potencia solar P_s incidente sobre la celda. Una cantidad conocida como factor de llenado ff se introduce para relacionar P_m con el producto $V_{oc} I_{sc}$, como sigue:

$$ff = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{P_m}{I_{sc} V_{oc}} \quad (2.3)$$

Así la eficiencia de la celda solar puede escribirse como:

$$\eta = \frac{ff I_{sc} V_{oc}}{P_s} = \frac{P_m}{P_s} \quad (2.4)$$

Los valores típicos de estas cantidades para una celda son: $V_{oc} = 0.5 - 0.8 \text{ V}$, $I_{sc} = 10 - 40 \text{ mA/cm}^2$, $ff = 0.6 - 0.8$ y $\eta = 6 - 20 \%$ [20].

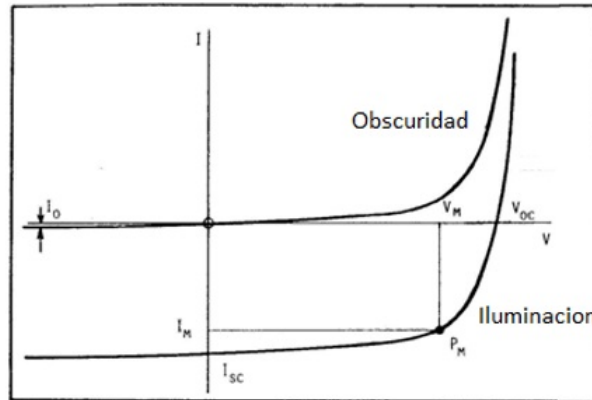


Figura 2.6: Variación de la corriente I en función del voltaje V para una celda solar en oscuridad y bajo iluminación [20].

Las características más importantes en la celda solar son la eficiencia de conversión y la potencia eléctrica generada. En algunos casos se han fabricado celdas con eficiencias de conversión récord, pero con muy poco entendimiento sobre los mecanismos reales que permiten tales eficiencias dentro de la unión. La ciencia básica de las celdas solares es un tema que aún avanza incipientemente, mientras que su ingeniería continúa con grandes resultados.

2.3 Estado actual de la tecnología de materiales y dispositivos fotovoltaicos basados en CIGS

Las tecnologías fotovoltaicas a nivel mundial a lo largo de los años han avanzado considerablemente, desde la investigación sobre las propiedades de materiales con el potencial para ser empleados en módulos fotovoltaicos, hasta el desarrollo tecnológico en estas áreas que ha permitido que la eficiencia de conversión haya aumentado hasta 5 veces en comparación con los primeros dispositivos fabricados. De acuerdo con el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL, por sus siglas en inglés), el panorama actual en la investigación de nuevos materiales nos muestra que las eficiencias de conversión más altas (47.7%) se obtienen con los concentradores solares a base de dispositivos multiunión, por el contrario la eficiencia más baja reportada pertenece a las celdas solares orgánicas sensibilizadas por tintes (DSSC, por sus siglas en inglés) con un 13%, las cuales tienen una desventaja adicional respecto a otro tipo de tecnologías, puesto que su estabilidad es baja en condiciones de operación y al exponerse al medio ambiente lo que hace inviable su uso en dispositivos comerciales en el corto plazo. Las celdas solares de primera generación a base de obleas de silicio, involucraban altos costos de producción y una eficiencia moderada, lo cual no permitía reducir los costos de producción de energía eléctrica. Las celdas solares basadas en tecnología de películas delgadas, permite una reducción considerable en costos de producción debido a que la cantidad de material utilizado para su fabricación es casi 100 veces menor al utilizado en las celdas solares de silicio y además se pueden lograr eficiencias competitivas. Actualmente el impulso que tienen las celdas solares de tercera generación, como es el caso de las perovskitas, ha revolucionado el campo de investigación en estos nuevos materiales, puesto que tienen el potencial de superar el límite Shockley - Queisser de eficiencia energética. Su defecto radica en que se degrada fácilmente con la luz incidente y con la humedad del medio ambiente, dando lugar a la formación de fases secundarias indeseables y a la destrucción de la fase de la perovskita, por lo que se dice que no son viables para usarse en condiciones fuera del laboratorio. Para preservarlas tienen que encapsularse y aislarse del medio ambiente. Aunque el efecto de degradación por la incidencia de luz es persistente.

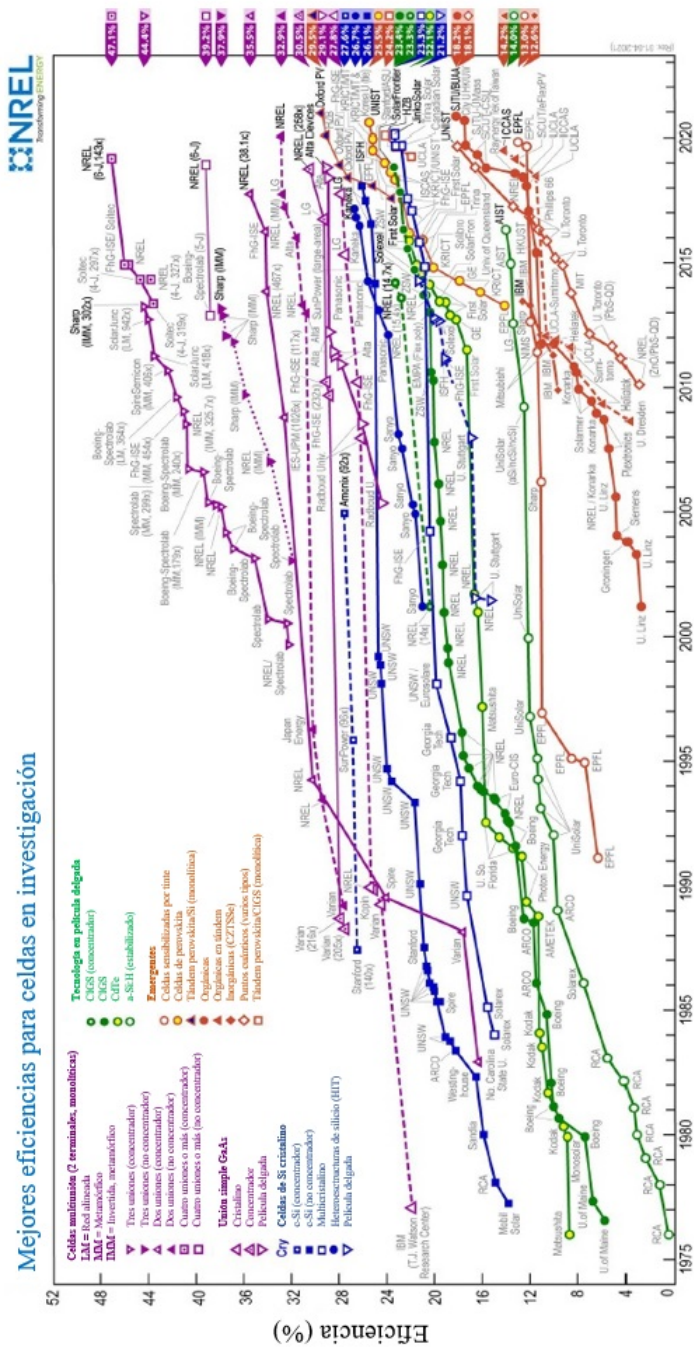


Figura 2.7: Eficiencias record para diferentes materiales [21].

En la figura 2.8 podemos apreciar la proyección para todas las generaciones de tecnologías fotovoltaicas, siendo evidente que las celdas solares de tercera generación, tienen una mayor proyección en ambos rubros (costo/eficiencia), sin embargo a pesar de estas ventajas aún se tienen muy bajas eficiencias en los dispositivos debido a que los materiales con las que se fabrican se degradan con la exposición al medio ambiente, provocando que esta tecnología en el futuro cercano sea difícil de emplear y comercializar [22].

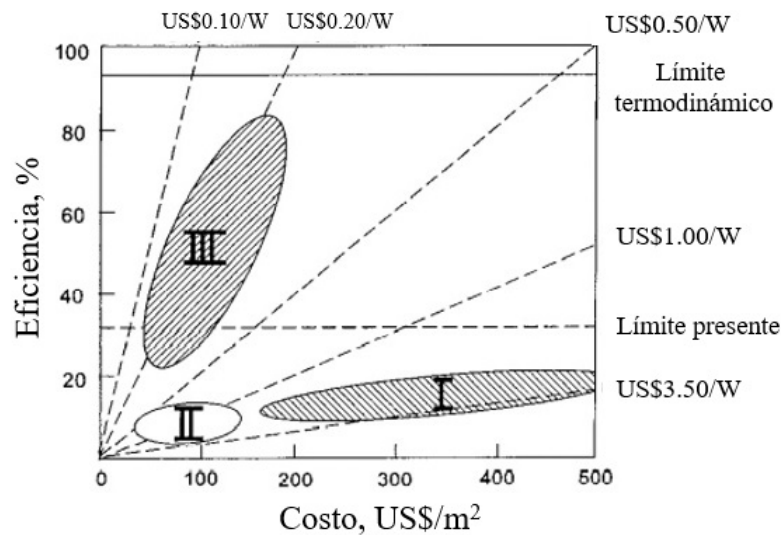


Figura 2.8: Proyecciones sobre eficiencia/costo para todas las generaciones de tecnología fotovoltaica [22].

Bajo condiciones de medición de AM 1.5 (1000 W/m^2) y una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, los módulos fotovoltaicos que dominan el mercado son los fabricados con silicio cristalino alcanzando una eficiencia de 24.4% [23] mientras que los módulos comerciales de CIGS ofrecen una eficiencia de 19.2% [24]; ambos materiales han logrado consolidarse y dominar el mercado al ofrecer una mayor estabilidad y durabilidad en exteriores lo que hace que las inversiones y esfuerzos se enfoquen en el aumento de su eficiencia a pesar de la limitante teórica a la cual están sujetos.

2.3.1 Sintonización de la banda prohibida CIGS

Una de las ventajas que tiene el CIS es el alto valor de su coeficiente de absorción en el orden de 10^5 cm^{-1} y un valor de banda de energía prohibida de 1.04 eV [25]. Respecto al CIGS observamos la presencia del ion galio el cual se incorpora a la red mediante la sustitución parcial de indio por galio en un rango completo de composición, lo que se puede aprovechar para modificar el valor de banda de energía prohibida como se aprecia en el diagrama de la figura 2.9.

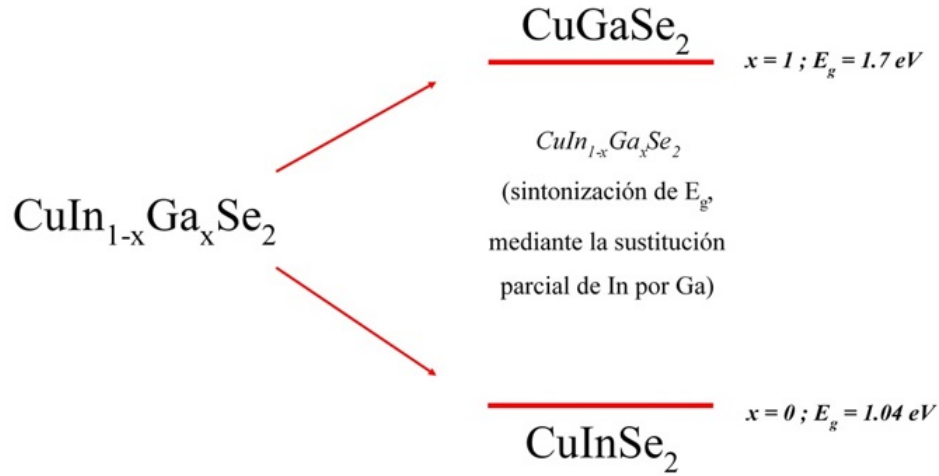


Figura 2.9: Esquema básico del proceso de sintonización del valor de banda de energía prohibida (E_g).

Como se observa en la figura anterior, la modificación del E_g depende de la cantidad de galio que se incorpore en la estructura, esto se realiza sustituyendo parcialmente indio por galio, provocando que la razón de galio $x = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In})$ en el material se puede variar desde $x = 0$ hasta $x = 1$ [26].

El valor de brecha prohibida para el $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ se puede calcular mediante la siguiente ecuación teórica:

$$E_g = 1.010 + 0.626x - 0.167x(1 - x) \quad (2.5)$$

Donde x corresponde a la razón de galio presente en el $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ [17]. Las celdas solares con mejores eficiencias, han reportado un contenido relativamente bajo de Ga, es decir, una razón de $\text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In}) \sim 0.25 - 0.30$ lo que nos da un valor de $E_g = 1.1 - 1.2$ eV y una razón de $\text{Cu}/(\text{Ga} + \text{In}) < 1$, esta última para evitar problemas de corto circuito en la celda solar [12].

Este cambio en la razón de galio para realizar la sintonización del valor de banda prohibida es posible con varias técnicas (co-evaporación, pulverización catódica, entre otras), por ejemplo, en la co-evaporación se emplea una cámara de trabajo en condiciones de vacío donde Cu, In, Ga y Se se depositan de manera simultánea evaporándolos directamente hacia un sustrato el cual se calienta de 400 °C a 600 °C para así obtener el CIGS. Un punto a considerar de esta técnica es que las fuentes de Cu, In, Ga y Se se evaporan a diferentes temperaturas, para Cu el rango de temperatura es de 1300 °C a 1400 °C, para In de 1000 °C a 1100 °C, para Ga de 1150 °C a 1250 °C y finalmente el Se se evapora de 300 °C a 350 °C. Por lo cual se requieren 4 diferentes controladores de temperatura para cada uno de los materiales precursores. Además se debe fijar con precisión la velocidad de cada elemento para garantizar el depósito de la película de CIGS con composición química adecuada. Esto sugiere un estricto control en la operación del equipo y el empleo de fuentes de alta pureza, lo cual no evita que en la película delgada se tenga la presencia de fases secundarias correspondientes a Cu_2Se [27]. Es por ello que la técnica de electrodeposición surge como alternativa, ya que sólo basta con modificar la concentración de los iones In^{3+} y Ga^{3+} en la disolución electrolítica, llevándose a cabo en condiciones normales de presión y temperatura, sin emplearse algún sistema de vacío, además pueden utilizarse materiales precursores de los elementos en forma de sales metálicas, las cuales pueden no ser de alta pureza. Todo lo anterior significa una gran disminución de costos comparado con la técnica de evaporación térmica.

2.4 Depósito electroquímico

El depósito electroquímico o electrodeposición (ED) es una técnica electroquímica que se utiliza para el tratamiento de superficies y mejoramiento de propiedades, evitando principalmente problemas asociados a la corrosión de los metales. El depósito se fundamenta en reacciones de óxido - reducción, las cuales se llevan a cabo en la superficie del electrodo, por lo cual es necesaria la aplicación de una diferencia de potencial que permita la transferencia de electrones y el depósito adecuado de los materiales en la superficie del electrodo. Para el depósito de CIS y CIGS se utiliza esta técnica como una alternativa a la evaporación térmica al ser una metodología de menor costo y no utilizar sistemas de alto vacío. Se puede realizar el depósito de materiales en áreas pequeñas y permite su escalamiento a áreas grandes en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica; además es posible el control del espesor de la película y los materiales precursores no necesitan ser de alta pureza debido a que el proceso es autopurificante.

2.4.1 Celda electroquímica

En la naturaleza hay sistemas donde pueden ocurrir reacciones electroquímicas que suceden de forma espontánea, es decir, que no necesitan un estímulo externo, sin embargo, hay reacciones que ocurren si y sólo si se aplica un voltaje o una corriente eléctrica al sistema.

En un sistema electroquímico, es importante conocer los factores que afectan el movimiento de cargas a través de una interface química, por ejemplo, la interacción entre un conductor electrónico (electrodo) y un conductor iónico (electrolito). Por lo que en una celda electrolítica se estudia la relación electrodo/electrolito cuando se aplica un potencial en el electrodo [28]. La configuración de esta celda consta de un arreglo de 3 electrodos: de trabajo (ET), de referencia (ER) y contraelectrodo (CE). Además de lo anterior, la celda cuenta con una camisa por la cual se hace circular agua, la cual mantiene la temperatura constante durante todo el proceso. Para que se lleve a cabo la interacción entre el conductor electrónico y el conductor iónico, es necesaria la presencia de la disolución electrolítica, en ella se encuentran contenidas las especies electroactivas. Las reacciones de interés suceden en la superficie del electrodo de trabajo (cátodo), además de que es aquí en donde se aplica el estímulo; el contraelectrodo (ánodo) facilita el flujo de la corriente eléctrica en la

celda y cierra el circuito eléctrico; el electrodo de referencia posee una composición química constante y un potencial fijo, es por esta razón que cualquier cambio ocurrido en la celda electroquímica será atribuido a cambios ocurridos en el electrodo de trabajo.

En la figura 2.10 se observa el arreglo que deben tener los electrodos dentro de la celda, teniendo que, el electrodo de trabajo y contraelectrodo deberán configurarse en un arreglo paralelo, mientras que el electrodo de referencia se colocará en medio, pero sin interferir con la superficie conductiva del electrodo de trabajo, es decir, su posición no intervendrá en la transferencia de masa [29].

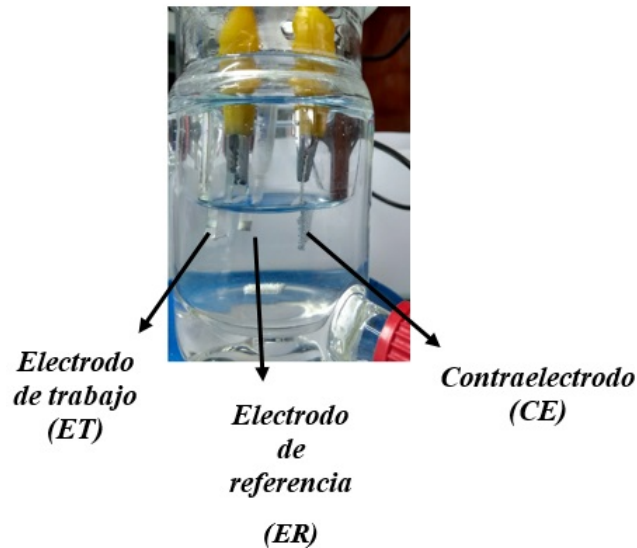


Figura 2.10: Celda electroquímica de tres electrodos con sistema de recirculación para control de temperatura.

2.5 Conceptos básicos de electroquímica

La electroquímica es una rama de la química que se dedica al estudio de la transformación entre energía eléctrica y energía química, es decir, se enfoca en las reacciones de óxido - reducción que se llevan a cabo en la superficie del electrodo el cual se encuentra inmerso en una disolución electrolítica. Para comprender el proceso de depósito de materia utilizando la técnica de electrodeposición, abordaremos algunos conceptos básicos como los mecanismos de transferencia de masa, potencial, corriente y carga que nos darán un panorama amplio y claro sobre los fenómenos que suceden en la celda electroquímica.

2.5.1 Mecanismo de transferencia de masa

La transferencia de masa es el movimiento neto desde un lugar determinado, es decir, debe existir un gradiente de concentración. El transporte de masa se lleva a cabo en tres modos diferentes que son: difusión (movimiento de materia originado por un gradiente de concentración), migración (movimiento de partículas cargadas a través de un campo eléctrico) y convección (movimiento de materia causado por agitación de la disolución) [30]. La ecuación de Nernst - Planck, describe la aportación de estos tres modos de transferencia de masa, se define como:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} - \frac{zF}{RT} DC(x, t) \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} + C(x, t)v_x(x, t) \quad (2.6)$$

Donde $J(x, t)$ es el flujo de las especies electroactivas ($\text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) a una distancia x de la superficie del electrodo, D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), $\frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$ es el gradiente de concentración, $\frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x}$ es el gradiente de potencial, $C(x, t)$ es la concentración de las especies (mol cm^{-3}) y $v_x(x, t)$ es la velocidad relacionada al movimiento del elemento de volumen en disolución a lo largo del eje x . Cada término de la ecuación representa un modo de transporte en donde el potencial electrostático asociado con la migración se cancela al agregar un electrolito de soporte a una concentración alta (cien veces mayor que las concentraciones de las especies electroactivas); la convección se evita trabajando con una disolución quiescente ($v_x = 0$). Con esto la ecuación anterior se reduce a:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} = \frac{i}{nFA} \quad (2.7)$$

Donde A es el área del electrodo (cm^2), n es el número de electrones involucrados en la reacción redox y F es la constante de Faraday. Esto nos lleva a considerar a la difusión como el único transporte de masa presente en la superficie del electrodo. En la figura 2.11, se muestra un esquema con los componentes principales de un sistema electroquímico [32]. La capa de difusión es la parte de la disolución que se encuentra más cercana al electrodo ($10^4 - 10^7 \text{ \AA}$) y es aquí donde la composición es modificada por las reacciones que suceden en la superficie del electrodo; en el seno de la disolución la concentración de los iones permanece constante. La interface electrodo/disolución se conoce como doble capa, en ella operan fuerzas interatómicas e intermoleculares que facilitan el intercambio electrónico.

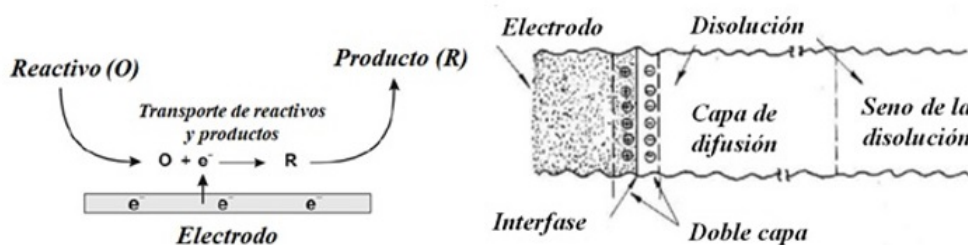


Figura 2.11: Distribución espacial de un sistema electroquímico [32].

En la figura 2.12, se observa paso a paso las diferentes etapas que se llevan a cabo en el electrodeposición de un metal (ion metálico), el cual consiste en el transporte iónico de las especies solvatadas desde el seno de la disolución hacia la doble capa eléctrica (1); transferencia de los iones a través de la doble capa eléctrica (2); desolvatación parcial o total de los iones y proceso de electrocristalización (reducción de iones cargados a átomos neutros)(3); difusión superficial (4); nucleación de los átomos adheridos a la superficie (5); incorporación irreversible de los átomos en la red donde se adquieren características morfológicas del material (6).

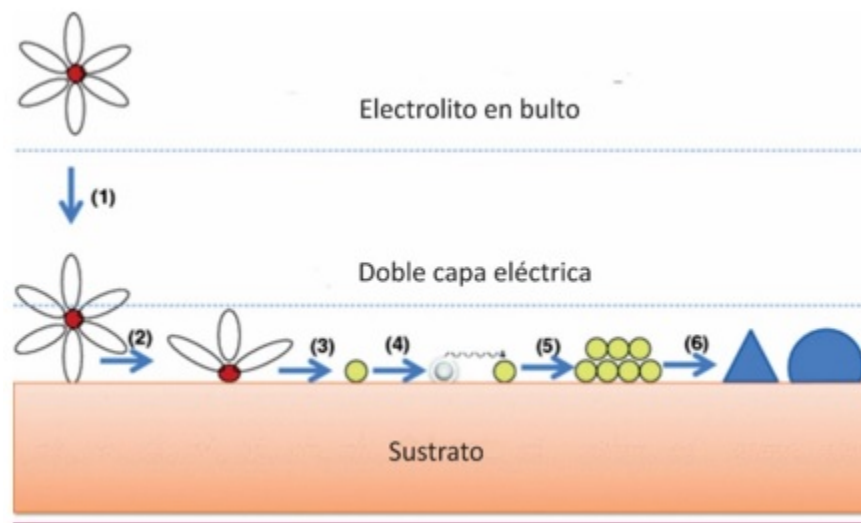


Figura 2.12: Esquema básico de la nucleación y crecimiento durante un proceso típico de electrodeposición [31].

Las etapas anteriormente mencionadas son parte fundamental para el entendimiento del electrodeposición como técnica para la obtención de una película delgada, los elementos constituyentes del CIGS provienen de sales metálicas y del ácido selenoso, estos compuestos se encuentran en disolución acuosa por lo que están disociados en el electrolito, es decir, en la disolución electrolítica se encuentran los iones solvatados; en las regiones cercanas a la doble capa eléctrica, se inician una serie de fenómenos antes de que se deposite una capa sobre la superficie conductiva del sustrato, el primero de ellos es la difusión de los iones a la doble capa eléctrica, seguido por la desolvatación de los iones, este paso es fundamental porque en este punto es donde se lleva a cabo la transferencia de electrones lo que da lugar a la reducción de los iones, lo que hace que se depositen en el sustrato las especies en su forma atómica.

Capítulo 3

Materiales y métodos

La obtención de películas delgadas de CIGS se dividió en varias etapas experimentales: la elaboración de la disolución electrolítica con la concentración adecuada para cada material (1); el depósito electroquímico de las películas con los parámetros de control correctos (2); el tratamiento térmico rápido de las muestras resultantes para favorecer el proceso de recristalización y la obtención de las fases correctas (3). Para el crecimiento de los materiales en forma de película delgada, se seleccionaron los sustratos de vidrio/SnO₂:F y vidrio/Mo, ambos con un procedimiento de lavado y dimensiones deseadas respectivamente. El electrodepósito de estos materiales se fundamentó en estudios electroquímicos como la voltametría cíclica y la cronocoulometría los cuales discutiremos en las secciones posteriores con mayor detalle.

3.1 Limpieza de sustratos vidrio/SnO₂:F y vidrio/Mo

Un paso esencial para la obtención de materiales mediante la técnica de depósito electroquímico es la elección de los sustratos sobre los cuales se realizará el crecimiento de las películas delgadas. Los sustratos deben ser conductivos, en este trabajo se utilizaron sustratos de vidrio de soda-lima de 3 mm de espesor con un recubrimiento de 500 nm de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), denotado como vidrio/SnO₂:F y sustratos de vidrio de soda-lima de 2 mm de espesor con un recubrimiento de Mo (0.7 μm), denotado como vidrio/Mo, ambos con una resistividad de 10 ohm/□, señalando que sólo una cara del sustrato posee la parte conductora. La limpieza de estos sustratos es vital, puesto que por el traslado, almacenamiento y manipulación previa a su uso acumula impurezas como polvo y grasa que afecta su desempeño y reduce su efectividad.

El proceso de lavado se optimizó para cada uno de los sustratos, a continuación se describe paso a paso la metodología empleada para el sustrato de vidrio/SnO₂:F:

- 1) Se inicia con un pre lavado de los sustratos poniéndolos bajo el chorro de agua para eliminar parte de las impurezas, posteriormente se colocan en un vaso de precipitado con agua desionizada y se dejan reposar por 24 horas.

- 2) Pasado el tiempo, los sustratos son tallados unidireccionalmente con una gasa remojada con jabón neutro y colocados en otro vaso con jabón para el primer baño ul-

trasónico por 25 minutos.

3) Se enjuagan los sustratos con agua desionizada y se realizan dos baños más con acetona y etanol respectivamente, ambos por 15 minutos.

4) Al finalizar los baños ultrasónicos con acetona y etanol, se retiran los sustratos con ayuda de unas pinzas de teflón y se realiza el secado con nitrógeno gaseoso para retirar el disolvente que pudiera encontrarse aún en la superficie del sustrato.

En el caso de los sustratos de vidrio/Mo, el lavado debe ser diferente, debido a que el recubrimiento tiene un acabado tipo espejo, esto hace que tallarlo para retirar impurezas sea inviable. Los pasos a seguir son:

1) Iniciamos con un pre lavado con agua de la llave y se dejan reposar en un vaso con agua desionizada por 24 horas.

2) Se realizan 2 baños ultrasónicos con acetona y etanol respectivamente, el tiempo para cada baño será de 25 minutos.

3) El proceso de secado es igual, se toman los sustratos con las pinzas y se secan con nitrógeno gaseoso.

Finalmente, el almacenamiento de los sustratos debe garantizar que no entre polvo o cualquier impureza, por ello los sustratos limpios se envuelven en un paño de papel especial usado para la limpieza de dispositivos electrónicos, el cual no suelta pelusa. Los sustratos protegidos con el papel son colocados en pomaderas y guardados hasta que se requiera utilizarlos.

3.2 Equipo de laboratorio para electrodepósito

3.2.1 Potenciostato

En el capítulo 2, se hizo una revisión sobre los procesos en donde se involucra una transferencia de electrones, ellos dan origen a reacciones de óxido - reducción vitales para el entendimiento de un sistema electroquímico. Es por eso que al trabajar con un sistema que involucra el flujo de electrones o corriente el instrumento comúnmente utilizado para esta labor es el potenciostato.

La importancia de este instrumento se basa en la necesidad de realizar un recubrimiento en piezas mediante la técnica de depósito electroquímico. Este procedimiento es ampliamente utilizado en la industria automotriz, consiste en colocar la pieza en un baño electrolítico donde los principales componentes son sales y otros compuestos solubles del metal de interés. La pieza a recubrir se conecta al polo negativo de una fuente de alimentación de corriente, esta parte del sistema se conoce como cátodo; la contraparte consiste en una placa metálica, cuya característica principal es el ser insoluble e inerte en la disolución electrolítica, esta pieza metálica se conoce como ánodo. El flujo de corriente provoca el depósito de las especies en la superficie deseada.

La interpretación química nos dice que en la superficie del cátodo suceden una serie de reacciones de reducción donde los iones del metal están contenidos en la disolución electrolítica y se reducen por el paso de corriente al metal, recubriendo la superficie sumergida en la disolución.

En el laboratorio el panorama es similar, el cátodo es el sustrato que posee un recubrimiento de óxido conductor transparente como los mencionados en la sección anterior. El electrodepósito de las especies de interés en la superficie del electrodo, necesita de un estímulo que permita que las reacciones de reducción se lleven a cabo, por lo que se aplica un potencial relacionado con los iones de interés presentes en la disolución. La cantidad de materia que se incorpora al cátodo está relacionada con la carga y con el tiempo de depósito.

Para el depósito de las películas delgadas de CIS y CIGS, se utilizó el potenciostato de la marca Gamry modelo Reference 600 como el que se muestra en la figura 3.1, empleando

una configuración de tres electrodos (trabajo, referencia y contraelectrodo). Con este arreglo se evita la polarización del electrodo de referencia provocada por densidades de corriente elevadas, además permite que el potencial aplicado al electrodo pueda distribuirse de manera uniforme en toda la superficie del sustrato.



Figura 3.1: Potenciostato marca Gamry modelo Reference 600.

El equipo cuenta con dos indicadores visibles, el primero muestra cuando el potenciostato se encuentra en encendido y el segundo permite reconocer si existe sobre corriente en el sistema; su modo de empleo es bastante sencillo lo que facilita su operación y el proceso de depósito.

3.2.2 Celda electroquímica

La celda electroquímica tiene como función contener la disolución electrolítica de interés, además de eso cuenta con una “camisa” mediante la cual se conecta un re-circulador de ciclo cerrado que cuenta con un controlador de temperatura, el intervalo de temperaturas es de -10 a 120 °C. La cubierta de la celda cuenta con cinco entradas, tres de ellas empleadas para los electrodos. Las entradas adicionales se usan para ingresar un gas inerte e inundar la disolución electrolítica con dicho gas evitando la reacción de evolución de hidrógeno y oxígeno.

Bajo la configuración de tres electrodos, se evita la polarización del electrodo de referencia, es decir, que exista variación del potencial respecto a la corriente. Es aquí donde el contraelectrodo cobra importancia, en esta metodología se utilizó una malla de platino, la cual proporciona la corriente necesaria para polarizar el electrodo de trabajo. El electrodo de referencia elegido es un electrodo de calomel saturado (SCE por sus siglas en inglés) el cual se basa en la reacción entre el mercurio y el cloruro de mercurio (I) (Hg_2Cl_2). En la figura 3.2 se muestra el electrodo el cual emplea una disolución de cloruro de potasio (KCl) con una pequeña pieza cerámica porosa en la parte inferior que sirve como puente salino.

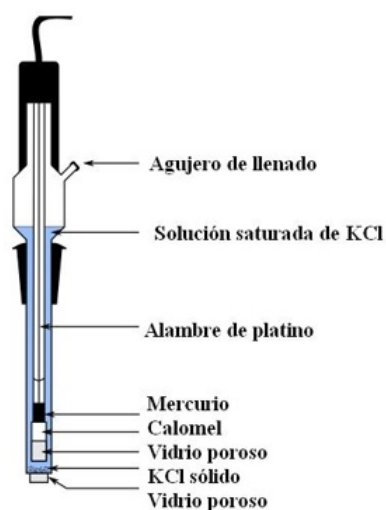


Figura 3.2: Esquema básico de un electrodo de referencia de calomel saturado.

3.3 Electrodeposición de películas delgadas de CIGS

Para la síntesis de las películas delgadas de CIGS mediante la técnica de electrodeposición, se tomó como base trabajos realizados previamente dentro del grupo, fundamentado en lo publicado por Calixto et al. [33] donde se utiliza dicha técnica para la obtención de capas absorbentes empleadas en aplicaciones fotovoltaicas. Con esto como base, se desarrolló una metodología variando los parámetros fundamentales de la técnica (concentración de las especies electroactivas y potencial de depósito). Una ventaja adi-

cional respecto a otras técnicas es que el electrodepósito es autopurificante, es decir, no se necesita utilizar compuestos de alta pureza, puesto que se puede evitar el depósito de especies diferentes a las de interés controlando el potencial aplicado en el electrodo de trabajo.

3.3.1 Elaboración de la disolución electrolítica para CIGS y condiciones de depósito.

Para depositar las películas delgadas de nuestro material sobre los sustratos seleccionados, es fundamental el diseño de la disolución electrolítica, para ello se emplearon los siguientes reactivos: cloruro de cobre (II) dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cloruro de indio (III) (InCl_3), cloruro de galio (III) (GaCl_3 / 99.99%) y ácido selenoso (H_2SeO_3) [33].

En la tabla 3.1 se muestran las condiciones iniciales de concentración para cada compuesto. Debido a los fenómenos de transferencia de masa (difusión, migración y convección) los cuales se detallaron en el capítulo 2, se debe añadir un electrolito de soporte para eliminar el proceso de migración de las especies electroactivas, en nuestro sistema se utilizó cloruro de litio (LiCl / ACS reagent, $\geq 99\%$) [32]. Además, para la disolución electrolítica que se empleará en el depósito de las películas delgadas de CIGS es necesario preparar una disolución buffer comercial con un $\text{pH} = 3.0$ la cual mantendrá el pH en un valor adecuado y cercano a 3.00 evitando así reacciones secundarias indeseables al añadir las disoluciones que contienen las especies electroactivas involucradas restantes. La disolución electrolítica se prepara en un matraz aforado de 50 mililitros en donde se agregarán las disoluciones que contienen las especies electroactivas a la concentración adecuada, acompañados del electrolito de soporte y buffer; la secuencia en la que se añaden las disoluciones es importante, primero se coloca una cantidad pequeña de buffer en el matraz, en segundo lugar se añade el electrolito de soporte a una concentración 0.236 M, las especies electroactivas se agregan en orden empezando por la sal de cobre, de indio, de galio y el ácido selenoso, finalmente se afora el matraz agregando buffer. Cabe señalar que aproximadamente el 80% del volumen de la disolución se compone de buffer y el 20% restante del electrolito de soporte y los iones de interés. Este proceso se realiza cada vez que se prepara un baño con la disolución electrolítica, además se debe tomar en cuenta los cambios en las $[\text{In}^{3+}]$ o $[\text{Ga}^{3+}]$, lo que permitirá la sintonización del valor de banda prohibida.

Tabla 3.1. Condiciones iniciales de concentración para el sistema Cu – In – Ga – Se.

| Concentración molar para Cu - In - Ga - Se (mM) | | | | |
|---|--------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|
| Disolución | CuCl ₂ ·2H ₂ O | InCl ₃ | GaCl ₃ | H ₂ SeO ₃ |
| 1 | 2.56 | 2.40 | 5.70 | 4.47 - 5.46 |

3.3.2 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (VC) es la técnica de mayor uso en sistemas electroquímicos debido a que proporciona información cualitativa sobre las reacciones electroquímicas que ocurren en el electrodo de trabajo, permite una identificación rápida de los potenciales de las especies electroactivas presentes en la disolución electrolítica. Además de esto, el voltamperograma resultante ayuda a entender la termodinámica del proceso redox, cinética de reacción y adsorción en la superficie del electrodo.

Para establecer el valor de potencial de depósito requerido en el sistema electrolítico de Cu - In - Ga - Se, que permita depositar las películas delgadas de CIGS en sus diferentes composiciones químicas, se realizaron experimentos de VC. La disolución utilizada para los experimentos de VC es idéntica a la utilizada para el depósito de las películas, el estudio se hace a 25 °C, y sin agitación de la disolución (para evitar el fenómeno de convección). En este barrido de potencial se mide la corriente generada, el resultado es la obtención de un voltamperograma.

Experimentalmente, se realiza un barrido de potencial aplicado al electrodo de trabajo, el cual consiste en una señal de excitación triangular. Como se observa en la figura 3.3, el barrido se hace desde E₁ hasta E₂ como primera parte del experimento y posteriormente de E₂ a E₁; al cumplir el barrido de potencial se considera un ciclo, esto se puede repetir las veces que sean necesarias siguiendo el mismo recorrido, respetando los valores de potencial.

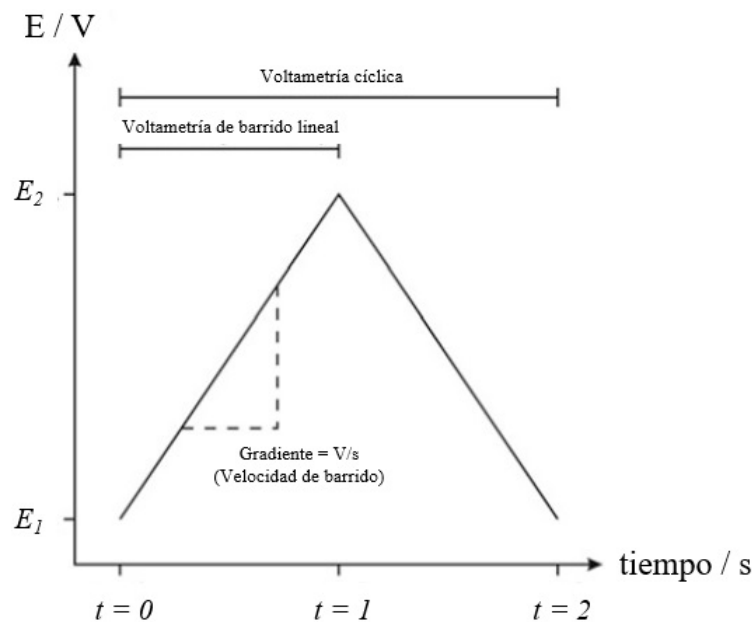


Figura 3.3: Señal de excitación y barrido de potencial para voltametría cíclica [34].

Dependiendo de la disolución electrolítica y las especies electroactivas involucradas, la forma de la curva obtenida indica si el proceso estudiado es reversible, quasi-reversible o irreversible. Al aplicar la señal de excitación en el electrodo de trabajo se obtiene un voltamperograma en el cual se muestra la corriente en función del potencial. La curva resultante muestra picos asociados a los procesos de oxidación y reducción. De acuerdo a la convención de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) para los procesos anódicos (oxidación) muestran valores positivos de corriente mientras que para los procesos catódicos (reducción) los valores de corriente son negativos. Como observamos en el voltamperograma de la figura 3.4, para un proceso reversible se observan dos picos claramente definidos ligeramente desplazados uno respecto del otro, donde los parámetros fundamentales que se deben monitorear son la altura de pico (I_p) y el potencial (E_p) al cual ocurre.

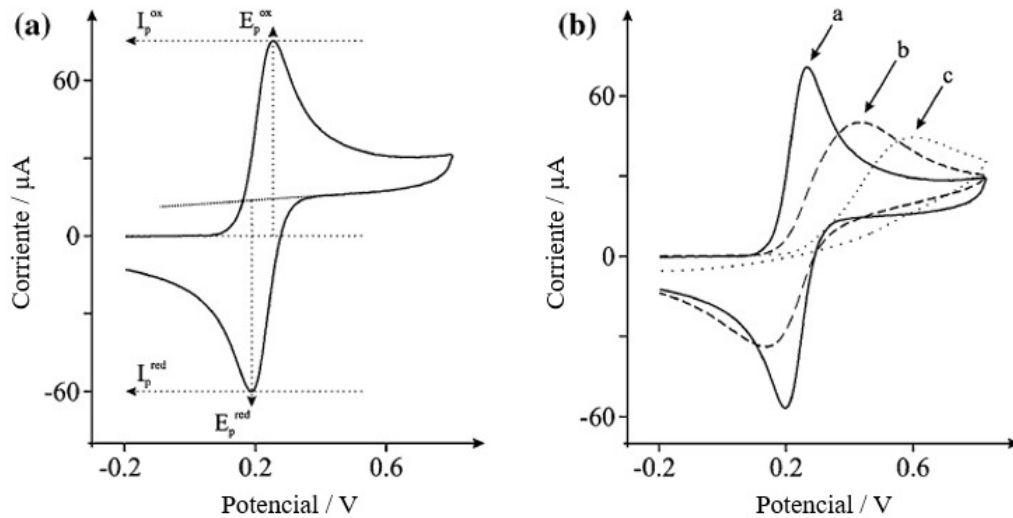


Figura 3.4: Voltamperograma resultante para un proceso reversible (a); comparación entre los diferentes procesos y la forma obtenida en cada uno de ellos (b) [34].

Es importante señalar que la técnica de VC permite caracterizar la disolución electroquímica, ya que de acuerdo a los resultados obtenidos se pueden establecer los valores del potencial de depósito para cada sistema electroquímico en estudio, además ayuda a establecer el límite máximo y mínimo del potencial durante el barrido debido a la aparición de la señal de la reacción de evolución de hidrógeno y oxígeno debida a la presencia de agua en la disolución.

La VC es fundamental en todos los resultados obtenidos en la caracterización de materiales, es el primer paso que se debe realizar para conocer el comportamiento electroquímico del sistema Cu – In – Ga – Se, ya que al modificar la concentración de la disolución electroquímica se tendrá un comportamiento electroquímico diferente por lo que al emplear esta técnica sabremos con precisión el potencial utilizado para la obtención de las películas delgadas de CIGS.

3.3.3 Cronocoulometría

En electroquímica, la mayor parte de la actividad de interés se lleva a cabo entre el electrodo y la disolución electrolítica. Es en esta zona donde la corriente iónica se transforma en corriente eléctrica debido a las reacciones que ocurren sobre la superficie del electrodo. Esto resulta en una variedad de fenómenos en la interfase electrodo/disolución electrolítica que dan como resultado la adsorción de las especies electroactivas. Por ello resulta importante el poder cuantificar y entender el proceso que se lleva a cabo, lo cual resulta complicado, ya que las cantidades que se desean cuantificar se encuentran en el orden de $10^{-12} - 10^{-10}$ mol por cada cm^2 de dicha interfase [35].

La cronocoulometría mide la cantidad de carga en función del tiempo debida al estímulo aplicado, es decir, el potencial. El experimento consiste en la aplicación de un potencial inicial (E_1) donde no se presenta ninguna reacción, el cual cambia a un potencial E_2 en donde ocurren las reacciones de reducción sobre el electrodo de trabajo, es decir, comienza la transferencia de masa debida a la difusión de las especies electroactivas a la superficie del electrodo. La ecuación que describe este proceso es la ecuación de Cottrell [35]:

$$i = FnAC^b \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

Donde F es la constante Faraday, n es el número de electrones transferidos, A el área del electrodo (cm^2), C^b es la concentración de las especies electroactivas en la disolución electrolítica, D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) y t es el tiempo de aplicación de potencial. El comportamiento de la cronocoulometría se describe en la figura 3.5.

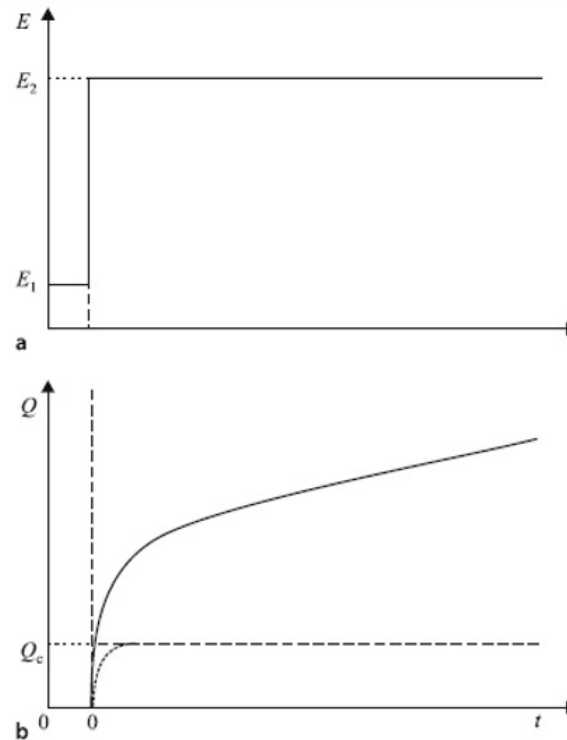


Figura 3.5: (a) Aplicación del potencial de depósito E_1 a E_2 , (b) respuesta cronocoulométrica [36].

3.3.4 Parámetros de depósito

Los parámetros de depósito en el sistema determinan la composición química, estructura, morfología y el espesor, esto es sumamente importante pensando en la utilidad de las películas como capa absorbadora en dispositivos fotovoltaicos. Los parámetros de control en la técnica de electrodeposición son: potencial aplicado, concentración molar de especies electroactivas, tiempo de depósito, temperatura, agitación y pH. En lo que respecta al pH, se controlan agregando un buffer que mantiene el pH de la disolución electrolítica en 2.0 – 3.0, a este valor las reacciones de reducción se favorecen, lo que es ideal para la metodología. A continuación se dará una descripción breve sobre los parámetros de control.

Potencial de depósito

Las reacciones de óxido - reducción (redox), se basan en la transferencia de electrones, resulta importante conocer estos procesos, puesto que se llevan a cabo en la superficie del electrodo de trabajo, para ello se aplica una diferencia de potencial que provoca que las especies electroactivas se adsorban sobre este. El potencial es seleccionado a través de voltametría cíclica que nos proporciona una ventana de potencial amplia a la cual ocurre las reacciones de reducción, la elección de un potencial está basada en las características y la calidad de las películas delgadas.

Concentración molar de especies electroactivas

La concentración molar es el parámetro más importante, puesto que permite controlar la estequiometría del material, es decir, la cantidad de especies electroactivas que se depositan en la película resultante, por esta razón, resulta vital el diseño de la disolución electrolítica. Por otro lado, se puede controlar la morfología y el tamaño resultante de partícula dependiendo del potencial que se aplique.

Tiempo de depósito

Este parámetro está relacionado con el espesor de la película delgada, variando los tiempos de depósito se obtienen diferentes grosores, recordando que necesitamos películas delgadas cercanas a los dos micrómetros.

Temperatura

Las especies electroactivas de interés provienen de reactivos en estado sólido, las cuales se encuentran en disolución empleando agua como disolvente. La temperatura es un parámetro de importancia, puesto que facilita la movilidad de las especies iónicas permitiendo que su traslado desde el seno de la disolución hacia la superficie del electrodo sea eficiente facilitando el depósito del material. El disolvente que se usa, determina el rango de temperatura en el que se va a trabajar, para el caso del agua podemos ir desde 25 °C hasta 50 °C, por encima de esta temperatura se observaría la generación de pequeñas burbujas y un cambio de fase lo cual no es deseable en nuestro sistema. La temperatura seleccionada para el electrodeposición de CIGS es 25 °C la cual deberá permanecer constante a lo largo del depósito. Para tal efecto se utiliza un recirculador de ciclo cerrado que cuenta con un

controlador de temperaturas. En este se fija la T de operación y es así como se mantiene constante durante todo el proceso de depósito

Agitación

Este parámetro de depósito es de suma importancia, ya que garantiza que las especies electroactivas se encuentren en constante movimiento en la disolución electrolítica, pero si no se controla de manera adecuada podría interferir en el electrodepósito generando problemas de sobrecorriente, lo cual no es deseable. La condición necesaria para llevar a cabo un depósito de calidad es trabajar con una disolución quiescente, por lo que la agitación no debe causar perturbación en el sistema, por ello la agitación mecánica no debe rebasar las 30 rpm.

3.4 Selenización de películas delgadas de CIGS en un sistema RTP

Una vez obtenidas las películas delgadas de CIGS con una composición química fijada por ED, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, se realizará un proceso de selenización a altas temperaturas (400 - 550 °C), en un sistema de Procesamiento Térmico Rápido (RTP, por sus siglas en inglés). La selenización es el proceso mediante el cual se le da tratamiento térmico a una muestra utilizando una fuente adicional de selenio para garantizar que la composición química no se modifique al realizarse. Para este trabajo se usará una mezcla de gases N_2/H_2 (96% N_2 /4% H_2) + Se elemental, haciendo variaciones en el tiempo de tratamiento y rampas de calentamiento específicas. Con este tratamiento térmico se pretende (1) reducir las fronteras de grano, (2) mejorar el crecimiento de los granos, (3) reducción del desajuste de la red [37]. La configuración del equipo se muestra en la figura 3.6.

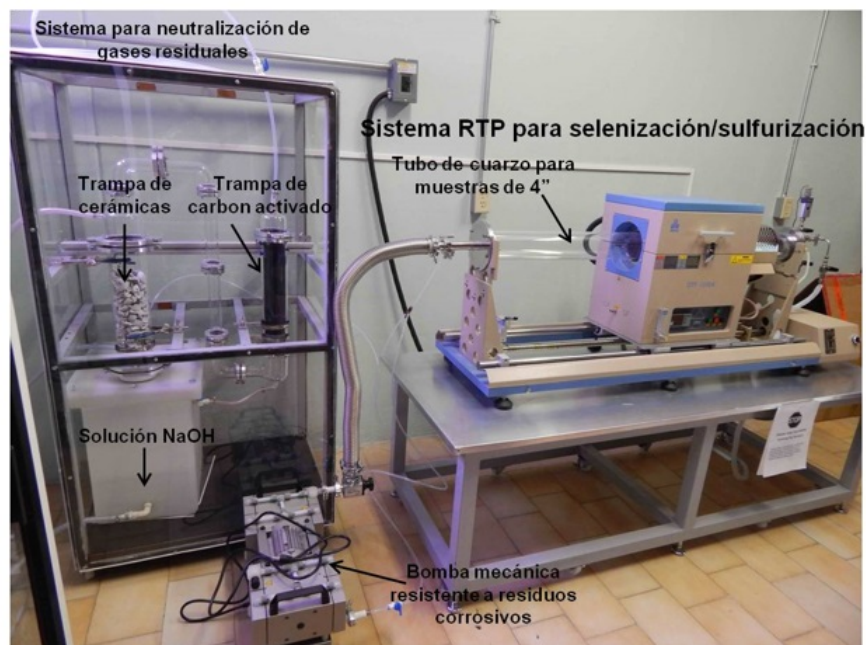


Figura 3.6: Equipo de procesamiento térmico rápido (RTP).

En la figura 3.7 se muestran los componentes del equipo empleado para el proceso de selenización, el tubo de cuarzo en donde se introduce la muestra tiene un diámetro de 4 pulgadas, resistente a altas temperaturas; el horno consiste en una carcasa de acero de doble capa con refrigeración por aire, un arreglo en paralelo de 8 lámparas tubulares infrarrojas con un diámetro de 10 mm, una longitud de 300 mm y potencia de 1200 W para concentrar la temperatura y evitar pérdidas, además se utilizan empaques cilíndricos de alúmina; el sistema de enfriamiento mecánico consiste en dos ventiladores que se encuentran en operación en todo momento, con una velocidad de enfriamiento indicada por el fabricante de: 8.3 °C/s (900 °C - 600 °C), 4.4 °C/s (600 °C - 500 °C), 2.8 °C/s (500 °C - 400 °C), 1.6 °C/s (400 °C - 300 °C) y 0.9 °C/s (300 °C - 200 °C).

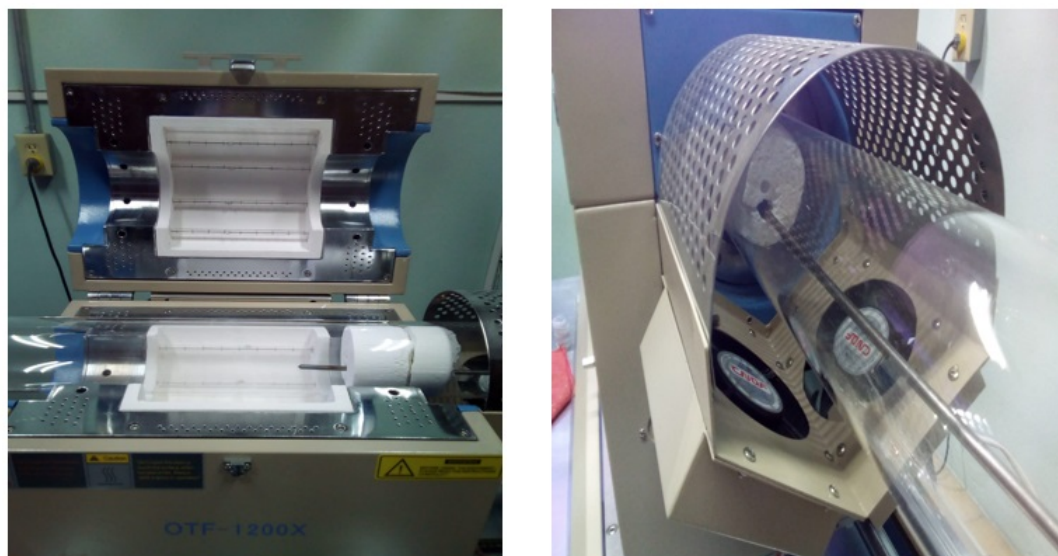
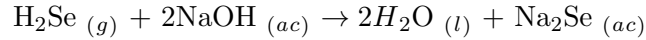
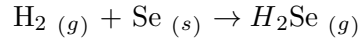


Figura 3.7: Horno para realizar tratamiento térmico acoplado con un sistema de ventilación mecánica.

El sistema de neutralización de gases acoplado a la salida del equipo tiene como objetivo neutralizar los gases tóxicos que pudieran formarse durante el proceso de selenización y evitar su expulsión al medio ambiente y así evitar la contaminación. El proceso consiste en extraer el flujo de gases del sistema tubular mediante el uso de una bomba de vacío resistente a gases corrosivos, dirigiendo el flujo hacia un contenedor donde se encuentra una disolución de hidróxido de sodio (NaOH), el cual cuenta con un sistema aspersor de ciclo cerrado que vierte la disolución de NaOH a la salida del flujo de gases ácidos/corrosivos y neutralizados. El proceso de neutralización de estos gases se complementa al forzar el flujo de gases a través de dos trampas una de ellas contiene pedazos de cerámicas porosas bañadas permanentemente con la disolución de NaOH con la ayuda de una bomba mecánica. La otra trampa contiene carbón activado y esta es la etapa final del proceso de neutralización de gases, para que finalmente el flujo de gases remanentes pueda salir hacia el exterior del edificio, pero ya limpio. El principal subproducto es el seleniuro de hidrógeno (H_2Se) el cual se forma con la reacción directa de H_2 con selenio elemental a temperaturas superiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$, las ecuaciones químicas que representan la formación y neutralización son las siguientes:



De acuerdo a las condiciones de trabajo, el hidrógeno es el reactivo en exceso mientras que el selenio es el reactivo limitante en la reacción de formación de subproductos, esto porque el hidrógeno contenido en la mezcla reactiva circula por el tubo de cuarzo de manera continua, mientras que la fuente de selenio está limitada por la masa de la perla la cual al aumentar la temperatura se sublima completamente; en la reacción de neutralización el reactivo en exceso es el hidróxido de sodio y el limitante el seleniuro de hidrógeno, la razón es similar a la reacción de formación de subproductos, ya que el seleniuro de hidrógeno formado quedo limitado por la fuente de selenio y la disolución de hidróxido de sodio se encuentra en exceso, por lo que al entrar en contacto se lleva a cabo una reacción ácido - base donde los productos que se obtienen son agua y seleniuro de sodio.

El equipo se complementa con diferentes medidores de presión y temperatura (figura 3.8) que nos ayudan a monitorear y controlar estos parámetros. En el caso del controlador de temperatura, la pantalla muestra dos valores, la temperatura objetivo y la temperatura real dentro de la cámara de trabajo, el monitoreo se hace con un termopar. Es aquí en donde se programa el tiempo de tratamiento y la temperatura a la que se llevará a cabo, es importante señalar que el diseño de la rampa de calentamiento empleada debe ser probada y estandarizada para cada material, considerándose las cualidades del sustrato, el grosor de la muestra depositada en el sustrato.

Es importante recordar que los tratamientos son rápidos por lo que es fundamental monitorear constantemente la temperatura y verificar el sistema de enfriamiento durante la selenización.

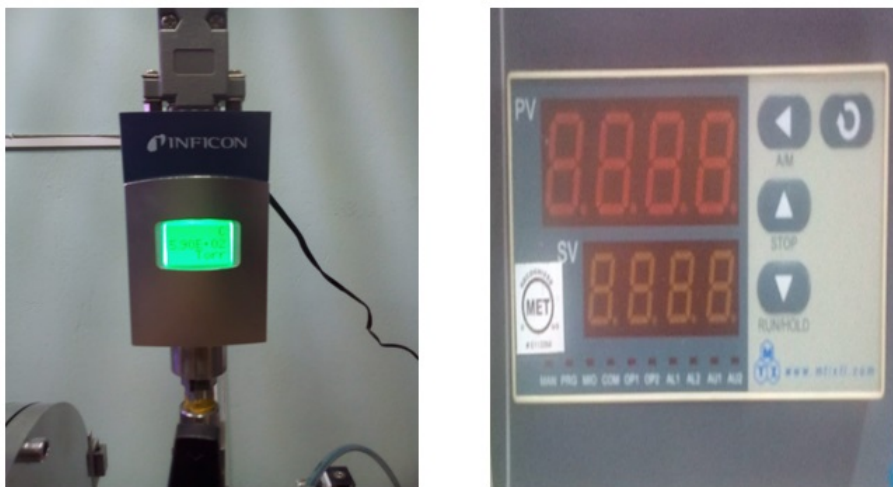


Figura 3.8: Medidores digitales de presión y temperatura acoplados en el equipo de procesamiento térmico rápido.

3.4.1 Procedimiento de operación del equipo

El proceso de selenización de las películas delgadas de CIGS se realiza en tres etapas: programación de la rampa de calentamiento (1), introducción de la muestra (2) y depuración del sistema (3). Al encenderse el equipo se verifica que todos los instrumentos estén operando correctamente, iniciando con el registro de la presión interna, la cual se tendrá como referencia para los pasos siguientes. Con todos los sistemas operando en forma correcta, se debe realizar la programación de la rampa de calentamiento, la cual se introduce con ayuda del controlador de temperatura incluido en el horno, aquí no sólo se ajustará la temperatura sino también el tiempo total de tratamiento. La muestra seleccionada para la selenización se coloca en una lancha de calcinación de cuarzo, además de la película delgada se coloca una perla de selenio elemental la cual tendrá como objetivo compensar la pérdida de selenio por sublimación y por ende controlar la composición química durante el tratamiento térmico de las películas de CIGS. Finalmente con la película delgada dentro del equipo, se verifica que las compuertas estén selladas evitando así que los gases que se introducen en el tubo de cuarzo se escapen ocasionando pérdidas de presión por un mal sellado. Una vez asegurado el equipo con la muestra en su interior se monitorea el medidor de presión, el cual debe marcar la presión atmosférica (7.52×10^2 Torr). El último paso de

esta primera fase consiste en una depuración del sistema con ayuda de una bomba mecánica para extraer los gases contenidos al interior y alcanzar una presión de 1.98×10^1 Torr. La depuración consiste en la introducción de un gas inerte (argón) en el tubo hasta llegar a la presión inicial para luego realizar vacío nuevamente. Esta operación se repite 3 veces para garantizar que no existan impurezas que pudieran afectar la selenización o inducir la incorporación de impurezas (C, O₂, N₂, H₂O, etc.) a las películas de CIGS y por ende dando como resultado la formación de fases secundarias indeseables (p.e. óxidos metálicos).

La segunda fase consiste en la selenización, para iniciar con el calentamiento el tubo de cuarzo debe estar lleno con una mezcla gaseosa de N₂/H₂ (96%N₂/4%H₂). Esta mezcla reactiva es importante, puesto que controlará de manera efectiva tanto la incorporación de Ga en la red cristalina del CIGS, como la reacción de hidróxidos metálicos con el hidrógeno de la mezcla gaseosa para formar vapor de agua y poder eliminar estos compuestos residuales del material de interés a altas temperaturas. Es importante señalar que debido al proceso de electrodeposición que es a partir de un sistema acuoso que contiene precursores de Cu - In - Ga - Se es común la formación de hidróxidos metálicos. Por eso la importancia de agregar una parte de H₂ gaseoso a la mezcla de gases reactivos en el proceso de selenización; además, debido a que el proceso de selenización se lleva a cabo a altas temperaturas se facilita la recristalización y la formación de la estructura cristalina deseada. Para retirar la muestra debemos ajustar la posición del horno, deslizándolo hacia uno de los extremos del tubo de cuarzo y por lo tanto lejos de la zona caliente donde se encuentra ubicada la muestra selenizada, para posteriormente activar los mecanismos de enfriamiento disponibles en el equipo (aire comprimido y ventilación mecánica). Debido a que se utiliza un sistema RTP, también el proceso de enfriamiento es rápido.

En esta segunda fase se realiza nuevamente el proceso de depuración y entra en funcionamiento el sistema de neutralización de gases residuales y subproductos gaseosos generados durante la selenización. Al enfriarse el sistema y completar el proceso de depuración ya se puede proceder con la apertura del sistema RTP y extraer las muestras para su posterior análisis y caracterización.

3.4.2 Condiciones experimentales y control de proceso

Para realizar la selenización debemos respetar la preparación pre-tratamiento y post-tratamiento. Las condiciones de operación del equipo se muestran en la tabla 3.2:

Tabla 3.2. Parámetros para la selenización de películas delgadas de CIGS.

| Parámetros para la selenización | |
|---------------------------------|---|
| Temperatura | 450 - 550 °C |
| Presión inicial | 6.82×10^2 Torr |
| Tiempo de tratamiento | 10 - 600 s |
| Mezcla reactiva | N ₂ /H ₂ (96%N ₂ /4%H ₂) |
| Gas de arrastre | Argón |

La temperatura de tratamiento no debe superar el punto de reblandecimiento del vidrio; el tratamiento térmico es rápido, es decir, el aumento de la temperatura desde 25 °C hasta 550 °C sucede de manera drástica, la cual debe estandarizarse mediante el diseño adecuado de la rampa de calentamiento. El tiempo de tratamiento final permite que toda esta metodología suceda de manera controlada sin que se pierda material.

3.5 Técnicas de caracterización

Existen diversos tipos de técnicas de caracterización, las cuales nos permiten conocer la morfología de los materiales, la composición química, estructura, entre otras. A continuación se dará una breve descripción de las técnicas empleadas en este trabajo de investigación, señalando su funcionamiento y las características del equipo empleado para la caracterización de películas delgadas de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ electrodepositado/selenizado.

3.5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es una de las técnicas utilizadas con mayor frecuencia en la caracterización de materiales, esto debido a que se puede examinar con una alta resolución la superficie del material y sus características básicas, por ejemplo la morfología. Esto es posible gracias a la generación de una imagen resultado de la interacción de un haz de electrones enfocado sobre la superficie realizándose

un barrido sobre esta.

El microscopio electrónico de barrido se compone principalmente de un cañón/fuente de electrones, una columna, lentes electromagnéticas y una cámara de trabajo en donde se coloca la muestra a analizar. El emisor se encarga de generar un haz de electrones con una aceleración entre 200 V y 30 keV, el cual atravesará la columna y pasará por una serie de lentes electromagnéticas y una bobina deflectora que manipula el haz de electrones para poder realizar el barrido superficial de la muestra de interés. La columna y la cámara de trabajo se encuentra a una presión en el orden de 10^{-4} Pa. La estructura de un microscopio electrónico de barrido se muestra en la figura 3.9.

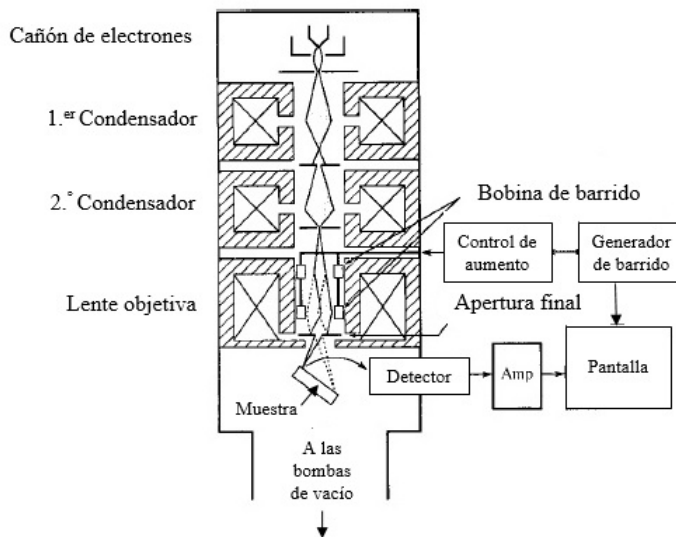


Figura 3.9: Estructura de un microscopio electrónico de barrido (SEM)

[38]

Posterior a que los electrones interactúan con la superficie de la muestra, se generan diferentes tipos de señales: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos, entre otros, resultado de colisiones elásticas e inelásticas; estas señales son capturadas por diferentes detectores y es así como se obtiene información sobre la morfología y composición química de la muestra. La generación de imágenes se realiza empleando electrones secundarios los cuales resultan de colisiones inelásticas, es decir, de

baja energía, ideales para proporcionar un contraste topográfico. En la figura 3.10 se representa un diagrama esquemático de la zona de interacción entre los electrones y la superficie de la muestra, en ella se observa que los electrones secundarios provienen de una zona cercana a la superficie, con una longitud de penetración de entre 5 - 50 nm, resultado de su baja energía (3 - 5 eV).

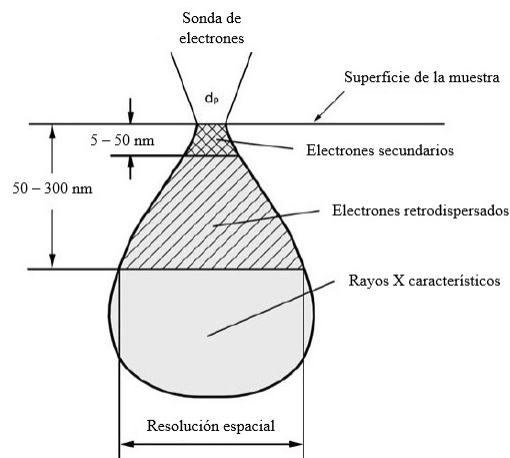


Figura 3.10: Esquema de la interacción resultante entre los electrones y superficie de la muestra [38]

Las imágenes de electrones secundarios obtenidas en este trabajo se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM modelo 7800F, utilizando un voltaje de aceleración de 5 keV, amplificación de 5000x y una distancia de trabajo de 10 mm.

3.5.2 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La microscopia de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización empleada para realizar el análisis de superficies con una alta resolución, permite obtener una especie de mapeo en donde se puede apreciar la topografía, para ello se utiliza una punta sujeta en un extremo de una viga voladiza, también conocida como cantilever, la cual interactúa con la superficie de la muestra. Al acercarse el cantilever a la muestra la fuerza entre la punta y la superficie generan una deflexión de la viga, la cual se

comporta según la ley de Hooke:

$$F = -kx \quad (3.2)$$

De acuerdo a la separación existente entre la punta y la superficie, se tienen 3 modos de operación: modo de contacto, modo de no contacto y modo de toques (tapping). Para la caracterización de las muestras se empleó el modo de contacto, que permite obtener la topografía.

3.5.3 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

El análisis de composición química se realiza empleando espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS por sus siglas en inglés) y permite cuantificar el porcentaje atómico de las especies atómicas de interés. Como vimos en la sección anterior, como resultado de la interacción resultante del haz de electrones con la superficie del material en un microscopio electrónico de barrido, se generan una gran variedad de señales, entre ellas los rayos X característicos, los cuales son característicos y únicos para cada elemento; de acuerdo a la figura 3.10 estos rayos provienen de zonas más profundas del material (superiores a 300 nm), por lo cual, esta técnica se considera volumétrica.

Los rayos X característicos son resultado de un proceso de excitación-desexcitación, esta diferencia de energía da como resultado la emisión de un fotón característico. Para seleccionar la energía necesaria para desprender estos rayos, debemos elegir un voltaje de aceleración 2/3 mayor a la energía del elemento que se desea cuantificar. Para este trabajo, se utilizó una energía de 15 keV, la cual es suficiente para excitar los niveles K y L de Cu - In - Ga - Se. Cabe señalar que el espesor de las películas es suficiente y permite obtener información únicamente del material. Los espectros EDS se obtuvieron empleando un detector Oxford Instruments X-max acoplado al microscopio electrónico de barrido.

3.5.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización empleada para obtener de manera rápida información química y estructural, además de ser un procedimiento que

no requiere alguna preparación especial de la muestra y es un proceso no destructivo. El análisis realizado por esta técnica se basa en la medición de la luz dispersada por una muestra sobre la cual se hace incidir un haz monocromático. La dispersión resultante genera cambios en la longitud de onda respecto al haz incidente los cuales están relacionados con la estructura del material analizado. Por esta razón el espectro generado, proporciona información sobre los modos de vibración únicos para cada tipo de compuesto, obteniéndose así una huella del material.

Como resultado de la interacción del haz con la muestra se generan tres señales asociadas a los fotones dispersados que son: la dispersión Rayleigh (resultado de una colisión elástica), la dispersión Raman Stokes y anti-Stokes; estas señales son resultado de choques inelásticos, en donde las frecuencias del fotón que se emite es mayor al haz incidente (Raman anti-Stokes) y menores al haz incidente (Raman Stokes). La figura 3.11 muestra estos fenómenos.

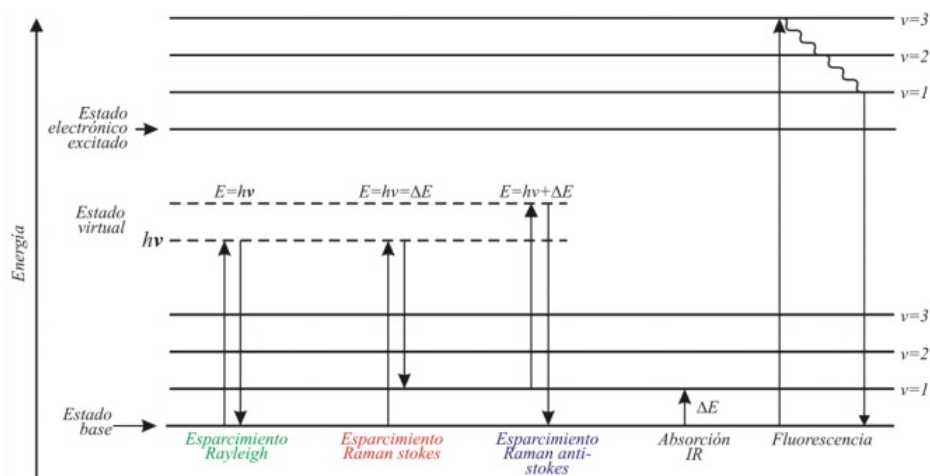


Figura 3.11: Saltos energéticos de un electrón. Se muestran la dispersión Rayleigh, anti-Stokes y Stokes [39].

Los espectros Raman se obtuvieron empleando un micro Raman Horiba Jobin Yvon con un láser de He - Ne (632.8 nm), resoluciones máximas espacial y espectral de

6 μm y 0.5 cm^{-1} , respectivamente, un detector CCD enfriado termoeléctricamente, un microscopio óptico (10, 50 y 100X) y una videocámara para enfoque.

3.5.5 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) es uno de los métodos más efectivos para determinar la estructura cristalina de un material, además de poder identificar las fases correspondientes. Este fenómeno se basa en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas, es por eso que al ser irradiados sobre una muestra estos se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. La difracción de rayos X se fundamenta en la ley de Bragg, la cual se define como:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.3)$$

Donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos X y n es el orden de difracción; para que exista interferencia constructiva los valores de n deben ser números enteros. Ahora bien, el CIS y otros materiales semiconductores formados por la unión de los elementos pertenecientes a los grupos IB, IIIA y VIA, poseen dos estructuras estables: la calcopirita y la esfalerita, siendo la estructura calcopirita la más estable. Esta estructura es similar a la del diamante con una sustitución ordenada de los elementos del grupo I (Cu) y grupo III (In - Ga) en los sitios del grupo II (Zn). Esto da una celda unitaria tetragonal representada en la Figura 3.12; donde cada átomo de Se tiene dos enlaces con el Cu y dos con el In, formando enlaces fuertes, pero distintos lo que provoca que la relación c/a sea cercana a 2.

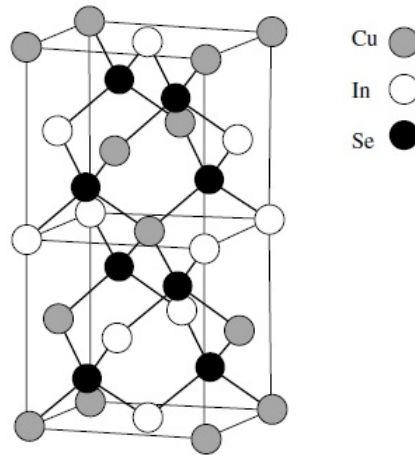


Figura 3.12: Celda unitaria de una estructura tipo calcopirita [17].

Para el cálculo de la distancia interplanar se debe considerar la estructura cristalina, para un sistema cristalino tetragonal, que se define como:

$$2 \log d = 2 \log a - \log \left[(h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \right] \quad (3.4)$$

Donde h, k y l corresponde a los índices de Miller, c y a son los parámetros de red. Esta expresión permite calcular la razón c/a la cual está relacionada con la distorsión tetragonal a causa de los enlaces de Cu - Se, In - Se y Ga - Se, la cual tiene un valor cercano a 2. Utilizando la ecuación de Scherrer podemos calcular el tamaño de cristalito, esta ecuación relaciona la forma de la reflexión de un plano de átomos y la dimensión del cristal en la dirección de ese plano, se define como [40]:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.5)$$

En esta ecuación τ es el tamaño de cristalito, β representa la anchura media del pico, K es el factor de forma representado por una constante adimensional igual a 0.94, λ es la longitud de onda de los rayos X (1.54178 Å).

Finalmente los difractogramas se obtuvieron con un difractómetro Panalytical - Empyrean con una línea K_{α} de Cu (1.5418 Å) como fuente de rayos X. Es importante mencionar que para el análisis de las películas delgadas se utilizó la técnica de ángulo rasante, con un ángulo de incidencia de 0.5° con un tamaño de paso de 0.02° y 0.7° .

3.5.6 Perfilometría

La perfilometría mecánica o de contacto, es una técnica empleada para realizar un análisis superficial en 2 dimensiones de una muestra la cual utiliza una punta de diamante (stylus) en forma de L. La técnica consiste en el desplazamiento de una aguja sobre la superficie de la muestra por una determinada distancia. Los barridos son sucesivos y paralelos entre sí, esto con la finalidad de tener una medición mejor.

Para medir los espesores de las películas delgadas de CIGS obtenidas por electrodeposición se utilizó un perfilómetro Dektak 150 de superficie el cual permite medir espesores por debajo de 100 Å y con dimensiones de hasta 5 pulgadas por 4 de espesor.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presentarán los resultados sobre la obtención de las películas delgadas de CIGS a las mejores condiciones de depósito encontradas en este trabajo, los resultados del estudio electroquímico de voltametría cíclica y su impacto en la calidad de los materiales; continuando con el proceso de sintonización del valor del ancho de banda de energía prohibida en función de la variación de la composición química y caracterización de las películas delgadas para conocer su composición química, morfología y estructura cristalina obtenidas por la técnica de electrodeposición/selenización.

En el capítulo 3, se mencionó que el depósito se realizará en dos diferentes tipos de sustrato, el vidrio/SnO₂:F y el vidrio/Mo, en ambos sustratos se tiene como objetivo que las especies electroactivas contenidas en la disolución electrolítica se depositen de manera eficiente y uniforme, además la adherencia de la película en el sustrato debe ser buena y garantizar que el material depositado no se desprenda, lo que se traduce en una buena resistencia mecánica.

4.1 Estudio de la disolución electrolítica mediante voltametría cíclica

Antes de realizar el depósito de una película delgada de CIGS se debe comenzar con el estudio y caracterización de la disolución electrolítica, en ella se tiene la presencia de los iones de interés además de una disolución buffer para controlar el pH y un electrolito de soporte, para este sistema se utiliza cloruro de litio (LiCl). La elaboración resulta fundamental puesto que determina la estabilidad de la disolución, esto se logra agregando los iones en una secuencia ordenada, como se mencionó en el capítulo 3.

Una vez preparada la disolución electrolítica que contiene las especies iónicas activas de Cu - In - Ga - Se, se coloca en la celda electroquímica, posteriormente se hacen las conexiones eléctricas necesarias del sistema electroquímico de 3 electrodos (de trabajo, de referencia y contraelectrodo), los cuales se encuentran inmersos en la disolución electrolítica. El otro extremo de los electrodos está conectado eléctricamente al potencióstato, controlado vía PC mediante un programa en donde se especifican los parámetros de depósito (Framework Echem Analyst) y la adquisición de datos durante el proceso de electrodeposición. Para

controlar la temperatura durante el depósito de las películas se utilizó un recirculador de la marca Polyscience. Entre todos los programas que usa el software, se encuentra el de voltametría cíclica, que es una técnica de caracterización electroquímica que permite conocer el potencial de depósito mínimo necesario para la obtención de materiales en película delgada, en este caso del CIGS, mediante procesos de reducción electroquímica. Este potencial de depósito es el que se aplicará al electrodo de trabajo.

La señal de excitación que se aplica al electrodo de trabajo es triangular e indica el rango de potencial en donde se realizarán las mediciones experimentales; para ambos sistemas el rango de medición fue de 0 a -1.0 V con una velocidad de barrido estándar de 10 mV/s, ver la figura 4.1.

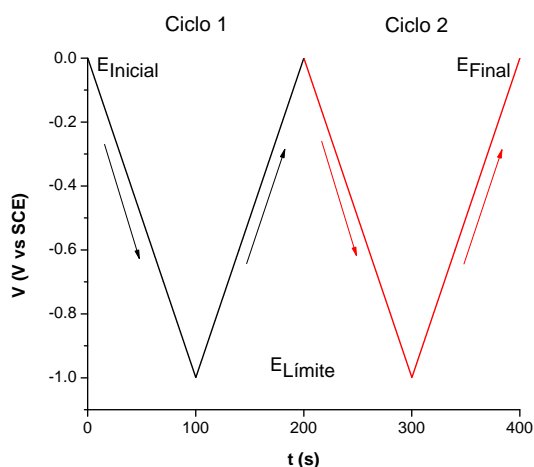
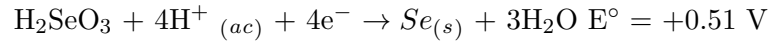
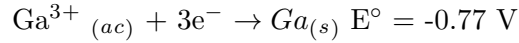
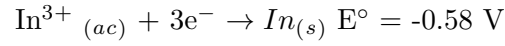
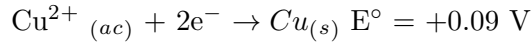


Figura 4.1: Señal de excitación para voltametría cíclica representada por dos ciclos.

El potencial aplicado está en función del electrodo de referencia (electrodo de calomel saturado, SCE, por sus siglas en inglés). La concentración de las especies electroactivas contenidas en la disolución es la misma que se utiliza para el depósito de las películas delgadas.

Las semi-reacciones de reducción para las especies iónicas activas se pueden escribir como se muestra a continuación:



Es importante aclarar que estos valores de potencial estándar de reducción están referenciados a un electrodo de calomel saturado, es decir, a una temperatura de 25 °C y una concentración 1 M. Para el sistema cuaternario de Cu - In - Ga - Se, además de las especies electroactivas se estudió de manera individual la disolución buffer y el electrolito de soporte (LiCl), sin embargo, las semirreacciones de reducción correspondientes en ambos casos no se presentan debido a que no intervienen en el proceso de reducción y formación del CIGS en la superficie del electrodo de trabajo (sustrato de vidrio/SnO₂:F).

Para el sistema cuaternario de Cu - In - Ga - Se, se introduce una nueva especie electroactiva respecto al CIS, es decir, el ion de Ga³⁺. Para el estudio de VC se utilizaron las siguientes condiciones: el rango de medición es de 0 a -1.0 V, una velocidad de barrido de 10 mV/s y 2 ciclos. La disolución electrolítica empleada para realizar la VC, se diseñó tomando como referencia las concentraciones propuestas por Calixto et al [33]. Este punto de partida permitió comprender el comportamiento electroquímico de las especies involucradas en el sistema. La tabla 4.1 muestra las concentraciones molares.

Tabla 4.1. Concentraciones molares de referencia para el sistema Cu - In - Ga - Se.

| Concentración de especies electroactivas (mM). | | | | | |
|--|--------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|------|
| Disolución | CuCl ₂ ·2H ₂ O | InCl ₃ | GaCl ₃ | H ₂ SeO ₃ | LiCl |
| 1 | 2.56 | 2.40 | 5.70 | 4.50 | 240 |

En la figura 4.2, se muestran los dos primeros ciclos de los resultados del estudio de VC para el sistema Cu - In - Ga - Se, llamados ciclo 1 y ciclo 2. También puede observarse que la forma de los ciclos 1 y 2 son diferentes, esto se debe a que, durante el proceso de barrido de potenciales, la condición del sustrato (electrodo de trabajo) cambia. Es decir, al inicio del primer ciclo el sustrato de vidrio/FTO no tiene material depositado, sin embargo, conforme se lleva a cabo el barrido de potenciales de 0 a -1.0 V, se va depositando material sobre el sustrato, de tal forma que al iniciar el segundo ciclo ya hay una película de material depositada sobre el sustrato, cambiando así las condiciones del sustrato. Dicha película no tiene que ser necesariamente CIGS, sino una película en cualquier composición química de Cu - In - Ga - Se. En el ciclo 1 se observan dos señales a las cuales nos referiremos como picos de reducción. La primera y más intensa, se ubica a un valor de potencial de -0.44 V, la cual indicaría la formación de la fase precursora de compuestos de Cu_xSe_y [33], se sabe que, para que ocurra la formación del CIGS es necesaria la formación de precursores de Cu_xSe_y . La segunda señal es pequeña, puede observarse un pequeño hombro, el cual aparece a un valor de potencial de -0.55 V, a partir de ese valor de potencial se puede iniciar la formación de la película de CIGS. Posteriormente, cerca de -0.8 V aparece otro hombro pequeño con una intensidad pequeña, éste podría corresponder a la formación de Se elemental amorfo y finalmente al acercarse a -1.0 V es claro un aumento de corriente hacia valores más negativos, dicho comportamiento es asociado a la evolución/formación de hidrógeno sobre el electrodo, dicho fenómeno puede apreciarse claramente por la aparición/formación de diminutas burbujas en el sustrato. El ciclo 2, se obtiene de manera consecutiva sobre el mismo sustrato, éste inicia nuevamente en 0 V en donde es evidente la aparición de un solo pico de reducción de una gran intensidad, el cual correspondería completamente a la formación de la película delgada de CIGS, este pico está ubicado a un potencial de -0.55 V; es importante notar que la posición de este pico intenso es exactamente la misma que en el caso del pequeño hombro del primer ciclo, lo que comprueba la formación única y exclusiva de la fase del CIGS a partir del segundo ciclo. Por otro lado, es evidente que en ambos voltamogramas sólo se tiene la presencia de las señales de procesos de reducción, es decir, no aparecen señales asociadas con procesos de oxidación, los cuales deberían aparecer en el barrido de potenciales de regreso de -1.0 V a 0 V, lo anterior es debido a que el sistema de Cu - In - Ga - Se es irreversible, permitiendo así que el depósito de la capa ocurra sólo sobre la superficie conductiva del sustrato.

Es importante mencionar que los procesos reversibles asociados a reacciones de reducción y oxidación, se presentan en el mismo ciclo, por lo que si el barrido de potenciales inicia en la dirección de los procesos de reducción y luego cambia en dirección de los procesos de oxidación, se estaría llevando a cabo la formación y crecimiento de material sobre el electrodo de trabajo y después durante la oxidación se estaría removiendo el material recién depositado. Las flechas en la figura indican la dirección en la que se realiza el barrido.

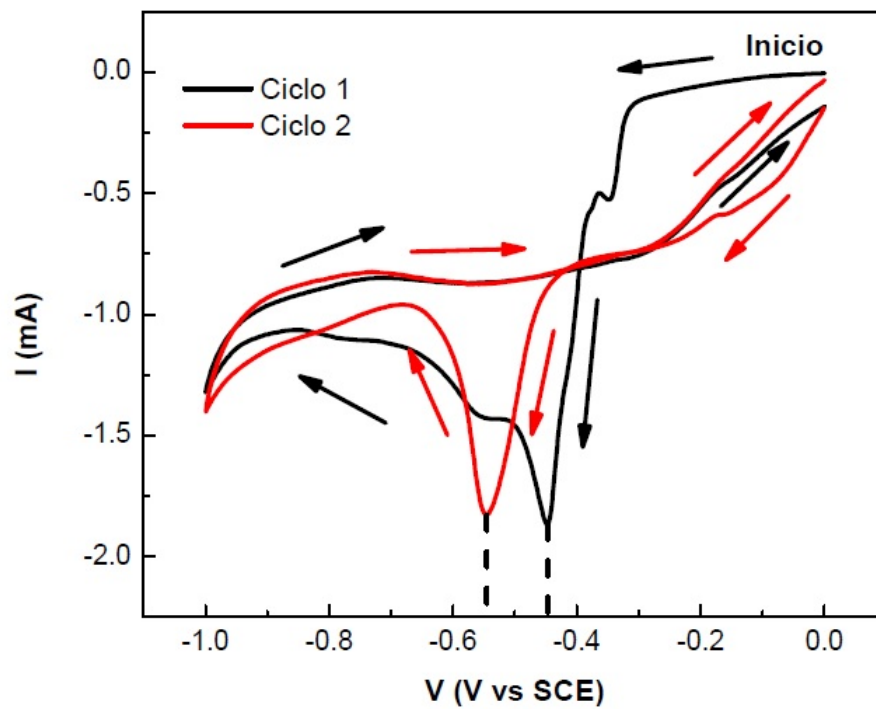


Figura 4.2: Voltametría cíclica para el sistema Cu – In – Ga – Se.

4.2 Estudio sistemático de espesores en películas delgadas de CIGS

Una vez que se conoce el comportamiento de la disolución electrolítica, los sustratos involucrados en el proceso de electrodeposición, además de la ventana de potencial donde se presentan las reacciones de reducción sobre el electrodo de trabajo, se tiene que depositar el material mediante la técnica conocida como cronocoulometría, para ello se debe elegir únicamente un valor de potencial.

Las películas delgadas de CIGS se obtienen mediante cronocoulometría, esta técnica nos permite monitorear la dinámica de crecimiento a través de las gráficas de corriente y carga respecto al tiempo las cuales se muestran en la figura 4.3. Se observa que la corriente a lo largo del tiempo de depósito se mantiene estable (cronoamperometría), esto es ideal ya que al no presentarse fluctuaciones nos indica que el depósito se realiza de manera uniforme sin variación de la corriente. Aquí es donde toma relevancia el trabajar con una disolución quiescente ya que la agitación presente únicamente debe garantizar el movimiento constante de las especies electroactivas sin afectar el depósito, de no ser así la corriente estaría variando a lo largo del tiempo esperándose un depósito irregular, mecánicamente inestable y el potencióstato en determinado momento mostraría valores de sobrecorriente originando una pausa en el electrodeposición, el cual se retomaría hasta que la corriente se normalice.

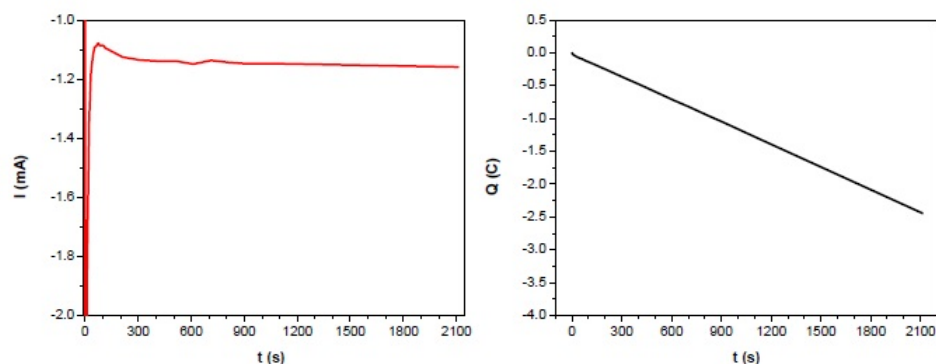


Figura 4.3: Cronoamperometría y cronocoulometría para el depósito de las películas delgadas de CIGS

Uno de los parámetros importantes en la obtención de las películas delgadas de CIGS es el espesor resultante, relacionado precisamente con la cantidad de material (carga) depositado en el sustrato con respecto al tiempo de depósito. En la técnica de electrodepósito se puede controlar con el tiempo de depósito, teniendo que a mayor tiempo, mayor espesor de las películas. El espesor de la película se obtuvo mediante perfilometría, midiendo muestras que fueron electrodepositadas a diferentes tiempos (1, 5, 10, 15, 20, 25 y 50 minutos). Esta variación se fundamenta en los resultados de voltametría cíclica y tiene como objetivo monitorear el crecimiento de la fase precursora correspondiente a los compuestos de Cu_xSe_y en etapas tempranas del depósito de la película de CIGS, ya que al aumentar el espesor, el voltamperograma nos indica la presencia únicamente de la fase principal.

En la figura 4.4 se muestra la variación del espesor de la película en función del tiempo de depósito; en el minuto 1, se deposita una capa con espesor de 20.86 nm, de acuerdo a la voltametría en este punto se tienen ambas fases (precursora y principal); para los tiempos de depósito de 5, 10, 15, 20 y 25 se obtuvieron espesores de 72 nm, 267.73 nm, 642.46 nm, 829.63 nm y 1003 nm respectivamente; el espesor de 1.75 μm corresponde a la película depositada por 50 minutos, este espesor es suficiente para que las películas delgadas de CIGS obtenidos por la técnica de electrodepósito pueden emplearse para la elaboración de dispositivos fotovoltaicos [17]. De aquí en adelante se utilizará un tiempo de depósito de 50 minutos para todas las variaciones de concentración molar que se realicen en los diferentes baños electrolitos durante el crecimiento de las películas de CIGS.

Las películas delgadas de CIGS obtenidas en cada uno de los tiempos seleccionados, cualitativamente presentan una tonalidad oscura, el depósito cubre la superficie del sustrato lo que nos indica que el lavado del sustrato se hizo correctamente, además de lo anterior, es importante resaltar que la película adherida al sustrato no se desprende, lo cual es ideal puesto que buscamos que las películas sean estables y que resistan el tratamiento térmico posterior al que serán sometidas (selenización). A continuación se muestra la caracterización morfológica, composición química y caracterización estructural de las películas delgadas de CIGS obtenidas a diferentes tiempos de depósito.

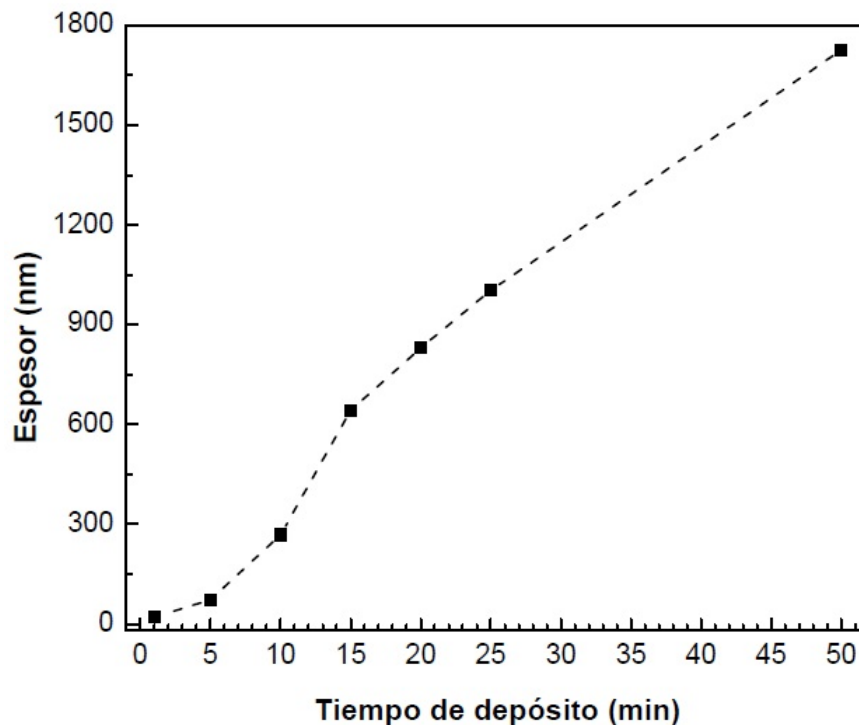


Figura 4.4: Espesor a diferentes tiempos de depósito para películas delgadas de CIGS.

4.2.1 Caracterización morfológica (SEM)

Mediante microscopía electrónica de barrido, se realizará la caracterización morfológica, este estudio es importante, ya que nos permitirá observar el crecimiento de las películas delgadas de CIGS y como va cambiando conforme se aumenta el espesor. Las imágenes SEM de la figura 4.5, muestran las películas obtenidas a diferentes tiempos. Las condiciones empleadas para la obtención de las imágenes es un voltaje de aceleración de 5 keV, una amplificación de 2000x, 5000x y 20000x a una distancia de trabajo de 10 mm.

Antes de que se inicie el depósito de material, se puede apreciar la morfología del sustrato de vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$, la cual es policristalina y se encuentra distribuida de forma uniforme en toda la superficie del sustrato, con un tamaño de partícula promedio de 100 nm y un espesor de 500 nm, de acuerdo a las especificaciones del fabricante. Esto permitirá poder identificar de manera clara si el depósito de CIGS cubre la superficie del sustrato, de

no ser así, fácilmente lograríamos identificar las zonas en donde el depósito no ocurre, ya que observaríamos la morfología del sustrato.

El seguimiento que se hizo sobre el depósito de CIGS a diferentes tiempos, se observó claramente que la morfología del sustrato respecto al material es completamente diferente. La morfología tanto del CIS y CIGS poseen las mismas características, pequeños granos agrupados en puntos de nucleación en forma de coliflor, los cuales son evidentes conforme aumenta el tiempo de depósito. Respecto a las fases secundarias, su depósito es mayor en etapas tempranas, siendo evidente su aparición desde el minuto 1 hasta el minuto 25, teniendo forma de hojuela; después de este punto no se aprecian fases secundarias dejando solamente la presencia del material principal. Como resultado se tiene una superficie uniforme y homogénea, lo cual es ideal en las películas electrodepositadas.

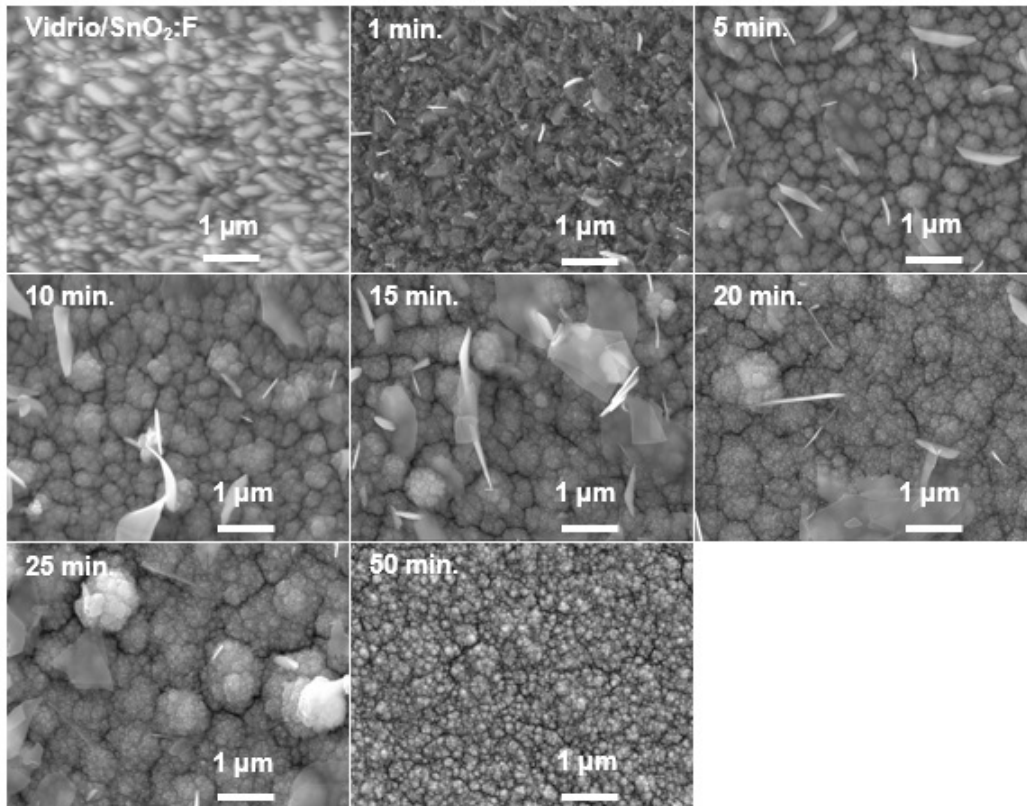


Figura 4.5: Imágenes SEM a 20000x del sustrato de vidrio/SnO₂:F y del CIGS depositado a diferentes tiempos.

Algo notorio en todas las imágenes es la gran cantidad de fronteras de grano presentes, esto es normal siempre y cuando esas fronteras no generen fracturas evidentes en la superficie del material, lo que generaría problemas mecánicos y de adherencia. Por ello, se deben de cuidar los aspectos previos al depósito principalmente la limpieza de los sustratos, puesto que una limpieza deficiente, provocaría un depósito irregular e inhomogéneo, características desfavorables para el tratamiento térmico posterior denominado selenización.

4.2.2 Composición química (EDS)

Las películas electrodepositadas de CIGS a diferentes tiempos de depósito se analizaron mediante EDS. Los resultados son consistentes con la voltametría cíclica y las imágenes de SEM; en el primer minuto de depósito sólo se registró el depósito de Cu y Se, con un 32% y 68% atómico respectivamente, indicando la presencia solamente de los compuestos de Cu_xSe_y , por la cuantificación se puede suponer que se trata de $CuSe_2$, para confirmar este resultado se deben analizar los resultados de espectroscopia Raman, los cuales se presentan en secciones posteriores. A partir del minuto 5 se registra la aparición de Cu, In, Ga y Se con porcentajes atómicos de 34.11%, 0.95%, 9.48% y 55.67% respectivamente.

En la figura 4.6 se muestra la tendencia del porcentaje atómico en todas las variaciones de tiempo, para Cu y Se, se observa un descenso evidente del porcentaje atómico, en lo que respecta al In y Ga, entre ellos existe una relación, ya que para etapas tempranas de depósito se favorece la incorporación del Ga sobre In, conforme aumenta el tiempo de depósito la tendencia anterior cambia.

De acuerdo a los resultados obtenidos sobre la composición química, para un depósito de 50 minutos, los porcentajes atómicos para Cu, In, Ga y Se fueron de 22.89%, 15.22%, 6.96% y 54.93%, resaltando que el porcentaje atómico de Cu se encuentra por debajo del 25%, lo cual es importante y deseable para mantener la razón de $Cu/(In + Ga) < 1$. Este último punto debe cuidarse al realizarse la sintonización, puesto que películas delgadas con un porcentaje atómico de Cu por encima del 25% tienden a presentar fases secundarias en la superficie de la película.

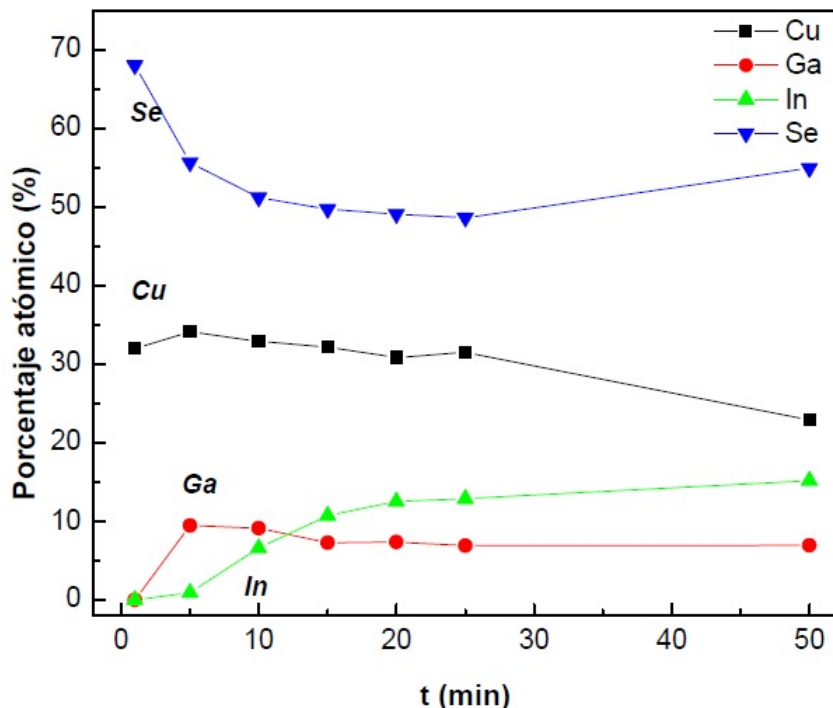


Figura 4.6: Composición química de películas delgadas de CIGS a diferentes tiempos de depósito.

4.2.3 Caracterización estructural (Raman)

Los primeros estudios realizados se hicieron mediante espectroscopia Raman, con un rango de medición de 100 cm^{-1} a 300 cm^{-1} donde se observan las señales relevantes para el material. Los resultados se muestran en la figura 4.7 con los espectros Raman para las películas electrodepositadas de CIGS a diferentes tiempos, los cuales presentan dos picos anchos y de baja intensidad, esto sugiere que las muestras presentan una cristalinidad baja y que las películas delgadas se conforman de pequeños granos en el orden de nanómetros como se mostró en las imágenes de SEM, estos resultados son típicos y corresponden a materiales que se sintetizan a temperaturas bajas ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

La primera señal aparece a 177 cm^{-1} , este pico se atribuye al modo vibracional A_1 correspondiente a la fase del CIS/CIGS. El segundo pico identificable se ubica a 240 cm^{-1} , este pico se atribuye a un exceso de selenio elemental [41] [42], es decir, de acuerdo a este resultado en las películas electrodepositadas se tiene selenio elemental que no se incorporó

en la estructura cristalina del material. A 259 cm^{-1} se nota una ligera señal representada como un hombro muy pequeño, que se atribuye al modo vibracional B_2 y está asociado a compuestos de Cu - Se, particularmente el Cu_2Se [43]. En el espectro también se nota un ligero corrimiento del modo vibracional A_1 , esto se relaciona con la presencia de fases secundarias, ya que éstas son evidentes en etapas tempranas del depósito, desapareciendo a tiempos de depósito superiores a 25 minutos. Para promover el proceso de recristalización y mejorar sus propiedades estructurales se realizará un tratamiento térmico del cual se hablará más adelante.

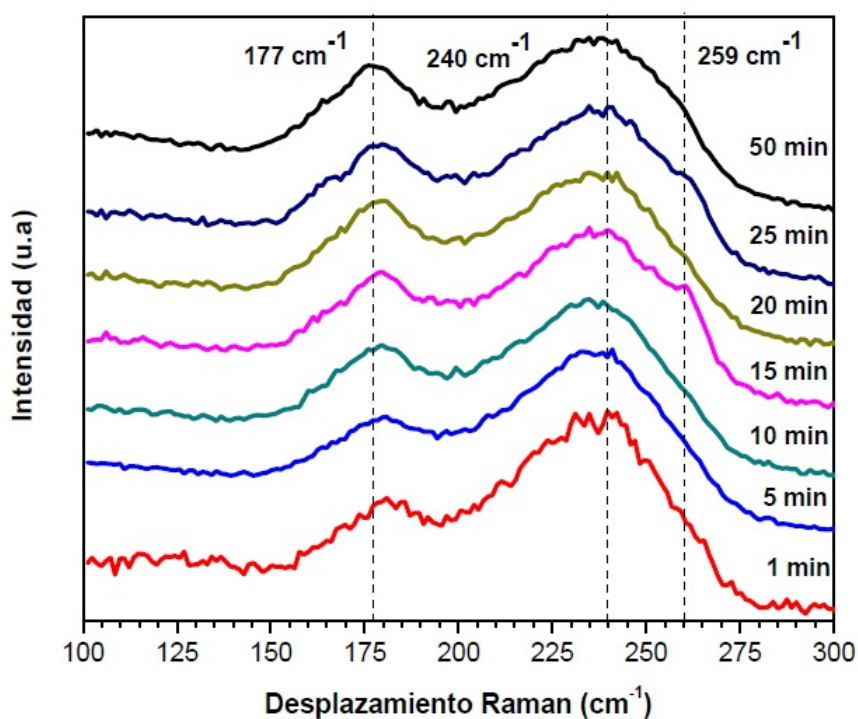
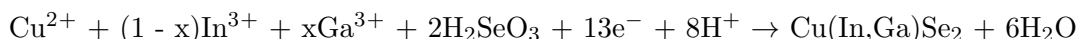


Figura 4.7: Espectros Raman de películas delgadas de CIGS obtenidas por electrodeposición a diferentes tiempos.

4.3 Sintonización del valor de banda prohibida de CIGS por composición química.

El estudio de voltametría cíclica y los espesores de las películas delgadas, permitieron definir dos aspectos fundamentales; el primero de ellos determinar la ventana de potencial donde se llevan a cabo las reacciones de reducción en la superficie del electrodo de trabajo y en segundo lugar determinar el tiempo adecuado para la obtención de una película delgada con espesor ideal, su adherencia al sustrato le permita tener estabilidad mecánica. El mecanismo de reacción para la formación de las películas delgadas de CIGS sobre la superficie conductora del electrodo de trabajo se representa por la reacción [44]:



Esta reacción nos muestra el proceso ideal y simultáneo para la formación de las películas delgadas de CIGS, sin embargo no debemos olvidar que existen una cantidad mayor de procesos electroquímicos que pueden alterar el resultado final si no se tiene un control adecuado de las condiciones de depósito.

La sintonización del valor de banda prohibida de las películas delgadas de CIGS mediante la técnica de electrodeposición, se fundamenta en la variación de $[\text{In}^{3+}]$ y $[\text{Ga}^{3+}]$ directamente en la disolución electrolítica, permitiendo así modificar la composición química de las películas; esto supone una ventaja respecto a otras técnicas como la evaporación térmica. Para llevar a cabo la sintonización se realiza una sustitución parcial de iones de In^{3+} por iones de Ga^{3+} , por lo que al darse este cambio existe una ligera variación en la composición química y estructura cristalina, como se verá más adelante. El rango de depósito depende de la razón de $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$ la cual puede ir desde $x = 0$ hasta $x = 1$, esto se traduce en una solución sólida de rango completo de composición. En las tablas 4.2 y 4.3, se presentan varias muestras con sus respectivas concentraciones de las especies electroactivas y las variaciones posibles de $[\text{In}^{3+}]$ y $[\text{Ga}^{3+}]$.

Tabla 4.2. Variación $[\text{In}^{3+}]$ en el baño electrolítico para obtener CIGS mediante electrodeposición.

| Concentración mM para el sistema Cu – In – Ga – Se en el baño electrolítico | | | | |
|---|---|-----------------|-----------------|--------------------------|
| Número de baño electrolítico | $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | InCl_3 | GaCl_3 | H_2SeO_3 |
| A1 | 2.5 | 0 | 6 | 4.5 |
| A2 | 2.5 | 1 | 6 | 4.5 |
| A3 | 2.5 | 1.5 | 6 | 4.5 |
| A4 | 2.5 | 2 | 6 | 4.5 |
| A5 | 2.5 | 2.4 | 6 | 4.5 |
| A6 | 2.5 | 2.6 | 6 | 4.5 |
| A7 | 2.5 | 2.8 | 6 | 4.5 |
| A8 | 2.5 | 3 | 6 | 4.5 |
| A9 | 2.5 | 3.5 | 6 | 4.5 |

Tabla 4.3. Variación $[\text{Ga}^{3+}]$ en el baño electrolítico para obtener CIGS mediante electrodeposición.

| Concentración mM para el sistema Cu – In – Ga – Se en el baño electrolítico | | | | |
|---|---|-----------------|-----------------|--------------------------|
| Número de baño electrolítico | $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | InCl_3 | GaCl_3 | H_2SeO_3 |
| A1 | 2.5 | 2.4 | 0 | 4.5 |
| A2 | 2.5 | 2.4 | 1 | 4.5 |
| A3 | 2.5 | 2.4 | 2 | 4.5 |
| A4 | 2.5 | 2.4 | 3 | 4.5 |
| A5 | 2.5 | 2.4 | 4 | 4.5 |
| A6 | 2.5 | 2.4 | 5 | 4.5 |
| A7 | 2.5 | 2.4 | 6 | 4.5 |
| A8 | 2.5 | 2.4 | 6.5 | 4.5 |

Para el sistema de Cu – In – Ga – Se, la disolución electrolítica nos permite obtener una película delgada de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, siguiendo la fórmula química podemos notar que se tiene una solución sólida con rango completo de composición, por ello la composición química se puede modificar ajustando el valor de x obteniendo CuInSe_2 ($x = 0$) y CuGaSe_2 ($x = 1$) con valores de banda prohibida de 1.04 eV y 1.68 eV respectivamente. Es importante señalar que la concentración del resto de los iones permanece constante, lo que permite observar sólo el efecto que tiene la concentración de los iones centrales (In^{3+} - Ga^{3+}) sobre la morfología de las películas delgadas, composición química y estructura cristalina. Es por eso

que para cada una de las variaciones de concentración se realizó un estudio de voltametría cíclica con la finalidad de obtener el potencial adecuado para cada baño electrolítico con diferente concentración molar de In^{3+} y Ga^{3+} . Una vez encontrado dicho potencial se procedió a realizar la misma cantidad de películas delgadas a cada valor de potencial en el sustrato seleccionado. Sin embargo, por brevedad sólo se mostrarán los resultados de VC relacionados con las variaciones de $[\text{Ga}^{3+}]$, específicamente para 0 mM, 2 mM, 4 mM y 6 mM. La justificación sobre esta elección se fundamenta con los resultados de caracterización.

4.3.1 Caracterización electroquímica

Para sistema cuaternario de Cu - In - Ga - Se se realizaron cambios en la concentración molar del electrolito que contiene todas las especies electroactivas (Cu - In - Ga - Se), primero se variaron las concentraciones molares del ion de Ga^{3+} , para valores de 0 mM, 2 mM, 4 mM y 6 mM, manteniendo el resto de las concentraciones molares constantes. Esto permitió realizar un estudio detallado sobre el comportamiento de la disolución electrolítica que se va a emplear en el depósito de las películas delgadas de CIGS, para tal efecto, se realizaron estudios de voltametría cíclica, así se esperan obtener los valores de potenciales de depósito para cada una de las diferentes variaciones $[\text{Ga}^{3+}]$. Este estudio se realizó sobre sustratos de vidrio/ $\text{SnO}_2:\text{F}$, los resultados se muestran en la figura 4.8 donde se observan los voltamogramas correspondientes para cada variación en la concentración de Ga^{3+} .

Para el ciclo 1 aparece claramente un pico de reducción, identificado con la letra A, este pico corresponde a la formación de la fase precursora, esto se repite en todos los voltamograma y se ubica a los potenciales -0.44, -0.47, -0.44 y -0.44 V respecto al electrodo de referencia de calomel saturado (vs SCE). Se tiene un ligero desplazamiento del pico al variar la concentración de galio en el baño electrolítico. Por otro lado, para las concentraciones de 0, 4 y 6 mM de Ga^{3+} se tiene la presencia de una señal identificada con la letra B a potenciales de -0.64, -0.58 y -0.55 V, la cual asociamos con la formación de CIGS, indicando el inicio del depósito de dicha fase sobre el electrodo de trabajo. En lo que respecta al ciclo 2, los picos señalados con las letras A y B desaparecen para darle paso al pico de la fase principal etiquetado con la letra B'. Los potenciales para este pico se ubican en -0.7, -0.6, -0.57 y -0.53 V respectivamente, se tiene un evidente desplazamiento del pico a potenciales

menos negativos lo cual se debe al aumento de la $[\text{Ga}^{3+}]$ y al cambio en las condiciones del sustrato. En este ciclo 2 la fase precursora desaparece para dar lugar a la formación sólo de la fase principal del CIGS.

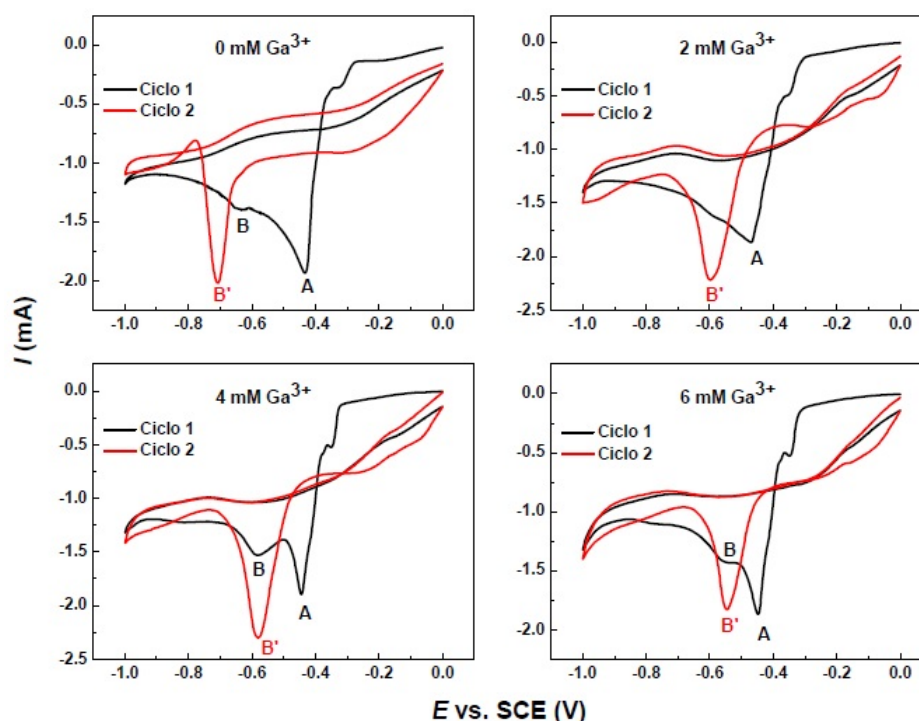


Figura 4.8: Voltametría cíclica para el sistema de Cu – In – Ga – Se variando la $[\text{Ga}^{3+}]$ desde 0 a 6 mM, en un sustrato de vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$.

En la figura 4.9, observamos el efecto que tiene el sustrato de vidrio/Mo en los picos de reducción correspondientes a la voltametría cíclica realizada para cada concentración. Al igual que con el sustrato de vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$, podemos identificar en el ciclo 1 el pico A con potenciales de -0.27, -0.33, -0.33 y -0.33 V (vs SCE), apreciamos un desplazamiento con el aumento de la concentración a potenciales más negativos; el pico B a diferencia del sustrato de FTO se identifica con mucha facilidad en todos los casos a potenciales de -0.63, -0.55, -0.55 y -0.55 V; el pico C aparece con este sustrato y nos indica únicamente la reacción de evolución de hidrógeno. Con el ciclo 2 desaparece el pico de la fase precursora quedando únicamente el pico de la fase principal B' con potenciales de -0.68, -0.57, -0.56 y -0.54 V,

además de la reacción de evolución de hidrógeno C'.

Es importante mencionar que la señal correspondiente a la reducción del hidrógeno del agua presente en la disolución, no afecta la posición del pico de la fase principal (B'), pero si nos muestra una diferencia respecto al FTO. Este sería la única variación a considerar, ya que en lo que respecta a la aparición de los picos de reducción de las fases precursora (A) y principal (B') no se ven afectados y en ambos sustratos los potenciales del pico principal son muy similares, además los desplazamientos que presentan al aumentar la concentración nos indican que se favorece la incorporación del ion de galio, esto debido a que su radio iónico es menor en comparación con el indio.

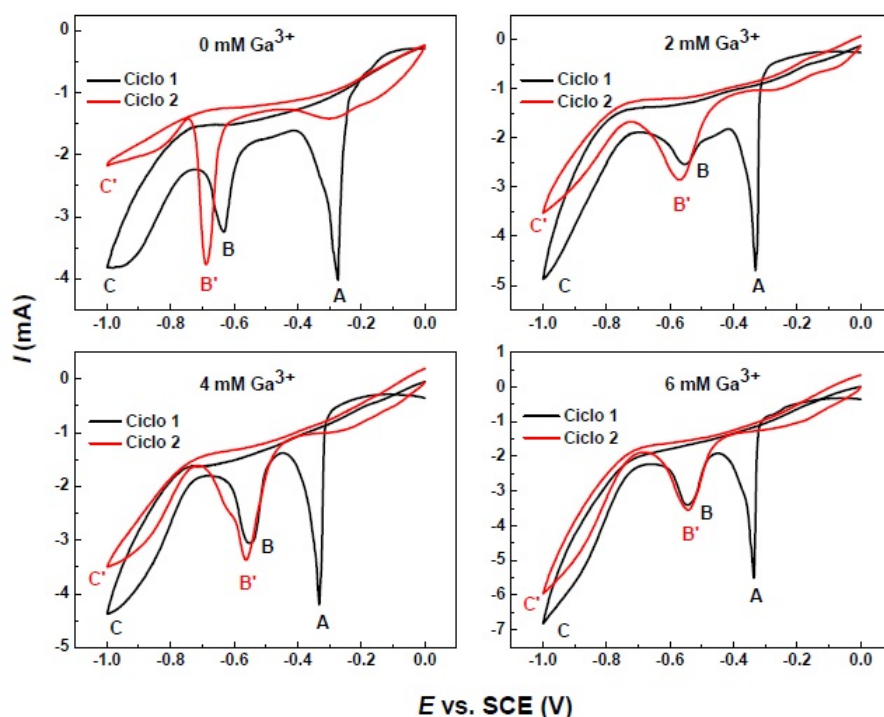


Figura 4.9: Voltametría cíclica para el sistema de Cu – In – Ga – Se variando la $[\text{Ga}^{3+}]$ desde 0 a 6 mM, en un sustrato de vidrio/Mo.

Una vez caracterizada la disolución electrolítica y conocidos los potenciales de reducción, se realizó un estudio adicional el cual permitió conocer la dinámica de crecimiento

de la película delgada y como se vería afectado el valor del potencial de depósito con el incremento del espesor de la película. Para ello se aumentó el número de ciclos en la voltametría a 30, empleando una concentración de 6 mM de Ga^{3+} , en la figura 4.10, se observa que los ciclos 1 y 2 son consistentes con los resultados mostrados anteriormente ubicándose los picos de la fase precursora a un potencial de -0.44 V (A) y para la fase principal de -0.57 V (B'); a partir del ciclo 3 se presenta un ensanchamiento del pico de reducción de la fase principal (B') sumado a un ligero desplazamiento hacia valores de potencial más negativos con un valor de -0.60 V, lo cual se mantuvo desde el ciclo 3 hasta el 30.

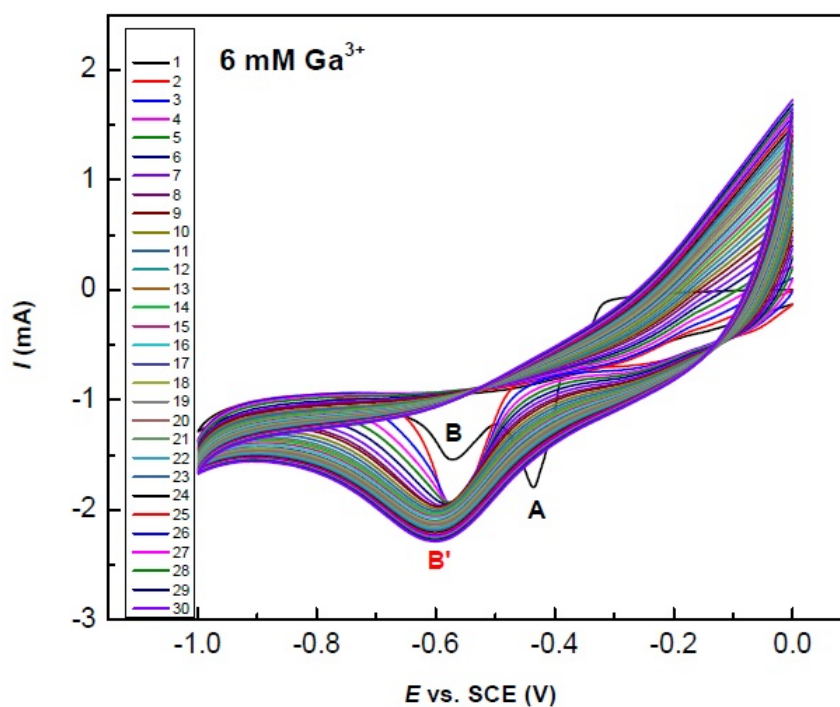


Figura 4.10: Voltametría cíclica con 30 ciclos.

En la figura 4.11, el ciclo 1 tiene la presencia de dos picos de reducción asociados con la fase precursora y principal del CIGS; a partir del ciclo 2 desaparece la fase precursora dando paso al pico de reducción del CIGS el cual se presenta bien definido identificando fácilmente su valor de potencial; del ciclo 3 en adelante notamos un ensanchamiento del

pico del CIGS y un desplazamiento a potenciales más negativos, además de un aumento en el valor de la corriente. Este comportamiento se debe al incremento del espesor y a la dificultad que presenta el sistema para seguir depositando material, por esta razón el sistema busca compensar este efecto desplazando el pico a valores más negativos y así mantener el flujo de las especies electroactivas desde el seno de la disolución hacia la superficie del electrodo. El espesor no puede aumentar infinitamente, el sistema seguirá compensando, pero la resistencia mecánica de la película se verá afectada, notando un desprendimiento del material depositado.

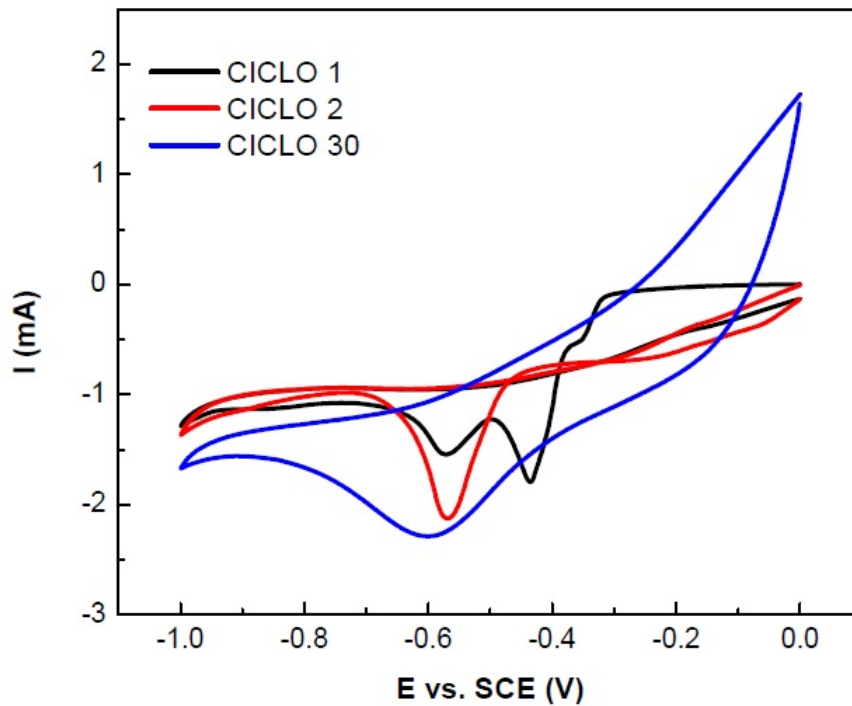


Figura 4.11: Comparación entre los ciclos 1, 2 y 30.

4.3.2 Caracterización morfológica (SEM)

La técnica de electrodeposito facilita hacer cambios de concentración porque sólo se ajusta la cantidad añadida durante la elaboración de la disolución electrolítica tal y como se mostró en las tablas 4.2 y 4.3. En lo que respecta a las variaciones de $[\text{In}^{3+}]$, los potenciales seleccionados para realizar el depósito del material fueron: -0.45, -0.45, -0.50, -0.53, -0.55, -0.51, -0.53, -0.51 y -0.51 V. Con estos valores de potencial que corresponden al pico de la fase principal (B'), se puede observar una tendencia hacia valores más negativos correspondiente al rango de concentración 0 mM a 2.4 mM, lo que nos indica que el sistema requiere un potencial mayor para incorporar este ion en la película en formación, perdiéndose esta tendencia para concentraciones altas de In^{3+} . Las fases secundarias que corresponden a compuestos de Cu_xSe_y , presentan una morfología tipo hojuela que aparecen en todas las variaciones realizadas de $[\text{In}^{3+}]$, siendo nuevamente las concentraciones bajas donde se tiene una mayor presencia de estos compuestos.

La figura 4.12 nos muestra las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido. Respecto a la homogeneidad y uniformidad de las películas electrodepositadas durante 50 minutos, de 0 mM a 1.5 mM estas 2 características no se aprecian, presentan una morfología tipo coliflor donde el alto número de puntos de nucleación hace que las películas no puedan usarse, debido a la irregularidad en la superficie de la película; de 2 mM a 2.6 mM se presenta uniformidad y cierto grado de inhomogeneidad, una morfología granular con incrustaciones en la superficie de fases secundarias; de 2.8 mM a 3.5 mM las películas son uniformes y cuasihomogeneas con morfología granular y una menor cantidad de fases secundarias, además para 3 mM la superficie presenta fracturas evidentes las cuales pueden ser restauradas mediante la selenización cuando se presentan en cantidades bajas.

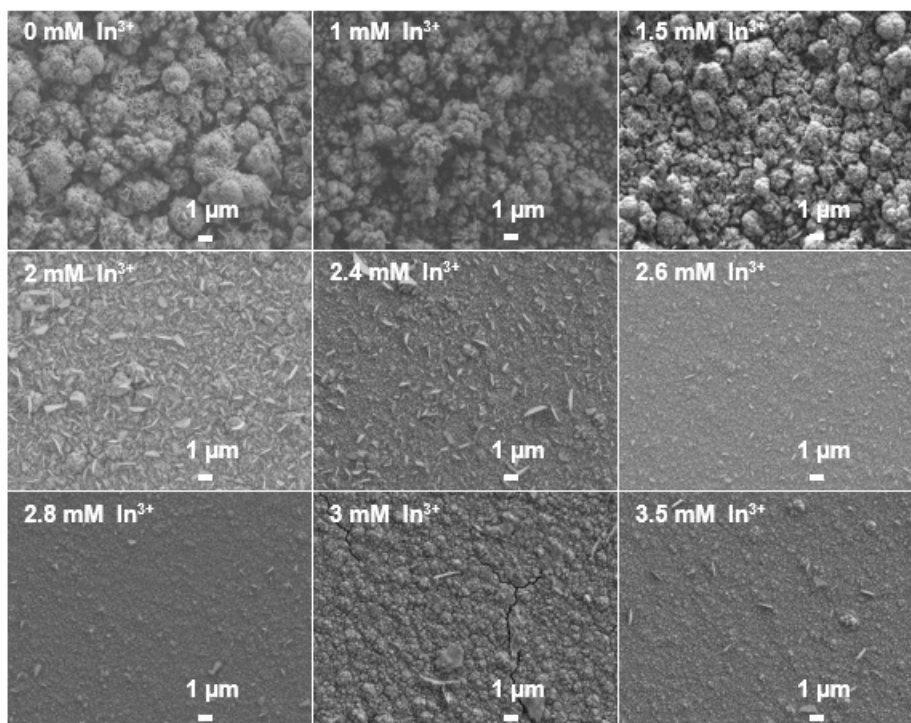


Figura 4.12: Imágenes SEM a 5000x correspondientes a las variaciones de $[\text{In}^{3+}]$.

Las imágenes SEM de la figura 4.13 muestran las variaciones de $[\text{Ga}^{3+}]$. Los potenciales seleccionados fueron -0.65, -0.60, -0.60, -0.60, -0.58, -0.55, -0.55 y -0.52 V, los cuales corresponden al pico de la fase principal (B'). Al igual que en el caso anterior, observamos una tendencia, pero ahora hacia potenciales menos negativos cuando se incrementa la $[\text{Ga}^{3+}]$, esta disminución de los potenciales la asociamos con el radio iónico del galio el cual es menor que el radio iónico del indio, lo que hace que su incorporación en la superficie del sustrato presente menor dificultad. Algo muy notorio en todas estas películas es la uniformidad que presentan en todos los casos, siendo sólo para las concentraciones de 3 mM, 4 mM, 5 mM y 6.5 Mm en donde aparecen incrustadas sobre la superficie fases secundarias de Cu_xSe_y , señalando que la cantidad es baja en comparación con las variaciones de $[\text{In}^{3+}]$, para el resto de concentraciones no aparecen las fases secundarias, siendo estas variaciones las que cumplen con la uniformidad y homogeneidad deseadas. La morfología en estas películas es compacta y uniforme compuesta de pequeños granos sin la presencia de fracturas evidentes.

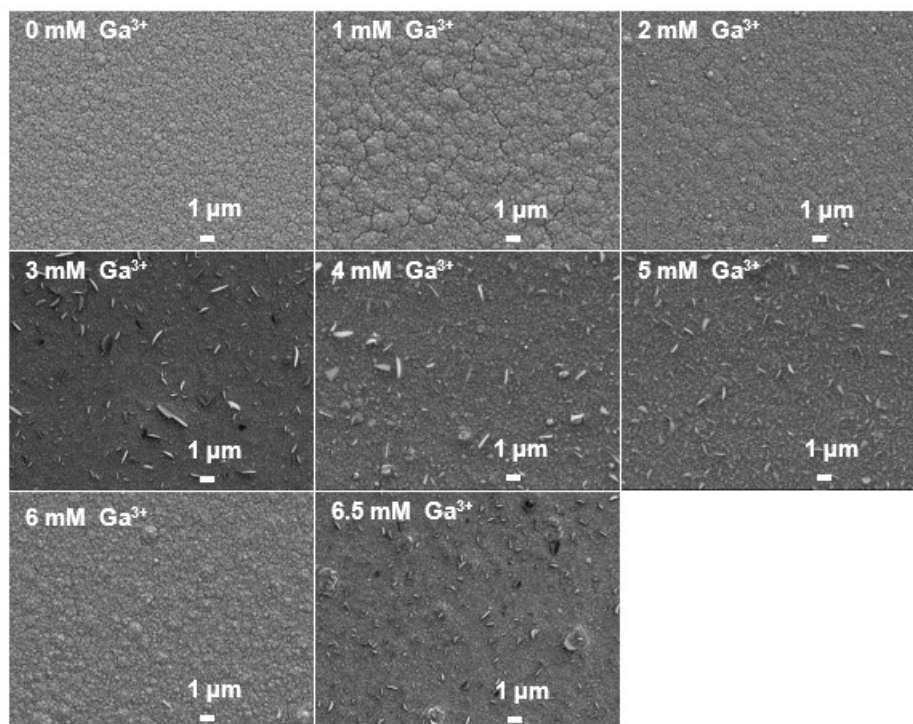


Figura 4.13: Imágenes SEM a 5000x correspondientes a las variaciones de $[Ga^{3+}]$.

Es evidente que las películas de mayor calidad son aquellas obtenidas variando la concentración de Ga^{3+} , dejándose fijas las concentraciones de los demás iones, lo que se busca es que desde el electrodeposición las películas sean homogéneas y uniformes. En ambos casos se buscó inhibir el crecimiento de fases secundarias realizando un pretratamiento durante un minuto consistente en depositar una pequeña capa del material de interés para luego continuar con el resto del proceso [33]. A pesar de esto en las películas donde se varió la $[In^{3+}]$ no pudo evitarse el depósito de estas fases. Es por ello que las películas a las cuales se les realizará selenización serán aquellas que resulten de variar la $[Ga^{3+}]$.

4.3.3 Composición química (EDS)

La composición química es fundamental, ya que podemos identificar los elementos del material depositado además de cuantificarlos mediante los resultados del porcentaje atómico de cada elemento involucrado en la formación del CIGS, esto permite calcular las

relaciones entre los iones de indio y galio. De acuerdo a lo reportado en la literatura, los materiales con mayor eficiencia en dispositivos fotovoltaicos deben presentar una razón de $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga}) \sim 0.30$ y de $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga}) < 1$. Esto garantiza que la capa absorbente no pierda eficiencia debido a problemas de recombinación y corto circuito.

Las variaciones de concentración de los iones del CIGS y su respectiva cuantificación atómica se presenta en la figura 4.14. En los gráficos se puede observar como evoluciona la incorporación de las especies electroactivas, de acuerdo a las tendencias mostradas para cada ion. Para la variación de $[\text{In}^{3+}]$, el depósito de Cu – In – Ga – Se presenta mayor variación conforme se aumentó la concentración del ion, además de esto la incorporación del cobre en la mayoría de los casos se encuentra por arriba de 25% atómico. Este resultado sumado a las características morfológicas que presentan las películas, descartan a estas muestras para su selenización y posterior uso como capa absorbedora en dispositivos fotovoltaicos. En lo que respecta al Ga^{3+} , los iones de Cu – In – Se, presentan una tendencia constante respecto al aumento de concentración donde sólo apreciamos un incremento en el porcentaje atómico del galio, lo cual es consistente y esperado por la mayor cantidad de este ion presente en el baño electrolítico. Por otro lado en todas las películas analizadas el porcentaje atómico de cobre se encuentra por debajo del 25% atómico. En la tabla 4.4 se muestran las razones de $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$ y $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga})$ para ambos iones.

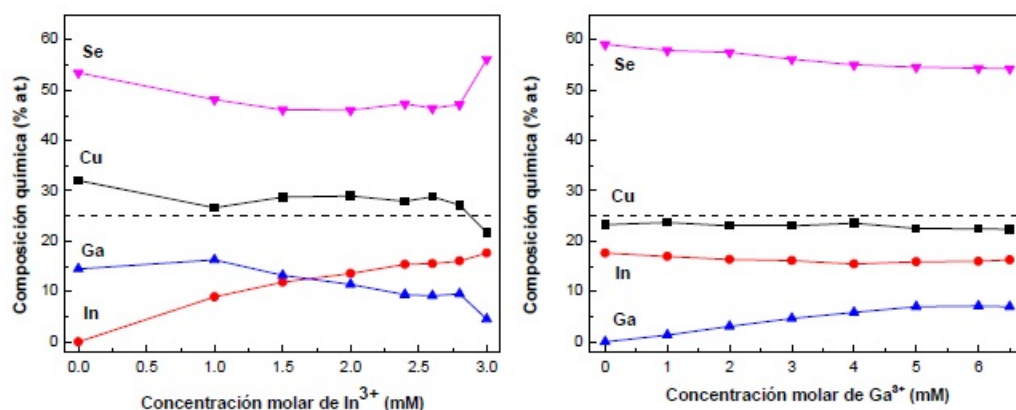


Figura 4.14: Composición química de películas delgadas de CIGS variando $[\text{In}^{3+}]$ y $[\text{Ga}^{3+}]$.

Tabla 4.4. Razones de Ga/(In + Ga) y Cu/(In + Ga).

| Muestra | [In ³⁺] | | | [Ga ³⁺] | | |
|---------|---------------------|------------|------------|---------------------|------------|------------|
| | mM | Cu/(In+Ga) | Ga/(In+Ga) | mM | Cu/(In+Ga) | Ga/(In+Ga) |
| A1 | 0 | 2.22 | 1 | 0 | 1.32 | 0 |
| A2 | 1 | 1.06 | 0.64 | 1 | 1.29 | 0.07 |
| A3 | 1.5 | 1.15 | 0.53 | 2 | 1.18 | 0.16 |
| A4 | 2 | 1.16 | 0.46 | 3 | 1.11 | 0.22 |
| A5 | 2.4 | 1.13 | 0.38 | 4 | 1.11 | 0.28 |
| A6 | 2.6 | 1.17 | 0.37 | 5 | 0.98 | 0.30 |
| A7 | 2.8 | 1.06 | 0.37 | 6 | 0.97 | 0.31 |
| A8 | 3 | 0.98 | 0.20 | 6.5 | 0.96 | 0.30 |

4.3.4 Caracterización estructural

Para realizar la caracterización estructural se emplearon dos técnicas: la espectroscopia Raman y difracción de rayos X. En este punto se conoce con certeza el comportamiento electroquímico de la disolución, la morfología característica en películas electrodepositadas y la composición química para cada una de las variaciones de [In³⁺] y [Ga³⁺], esos resultados son relevantes si y sólo si se obtiene la fase correcta del material.

En la figura 4.15, se muestran los espectros Raman para una concentración de 0 mM, 2 mM, 4 mM y 6 mM de Ga³⁺, lo cuales tienen un comportamiento similar a los presentados en la sección anterior, es decir, picos anchos y de baja intensidad; en todas las concentraciones se tiene la presencia de los modos vibracionales asociados a la fase principal (177 cm⁻¹), selenio elemental (240 cm⁻¹) y un pequeño hombro ubicado a 259 cm⁻¹ el cual se atribuye al Cu₂Se. Es importante señalar que en la concentración de 4 mM de Ga³⁺, se define claramente el pico ubicado a 259 cm⁻¹.

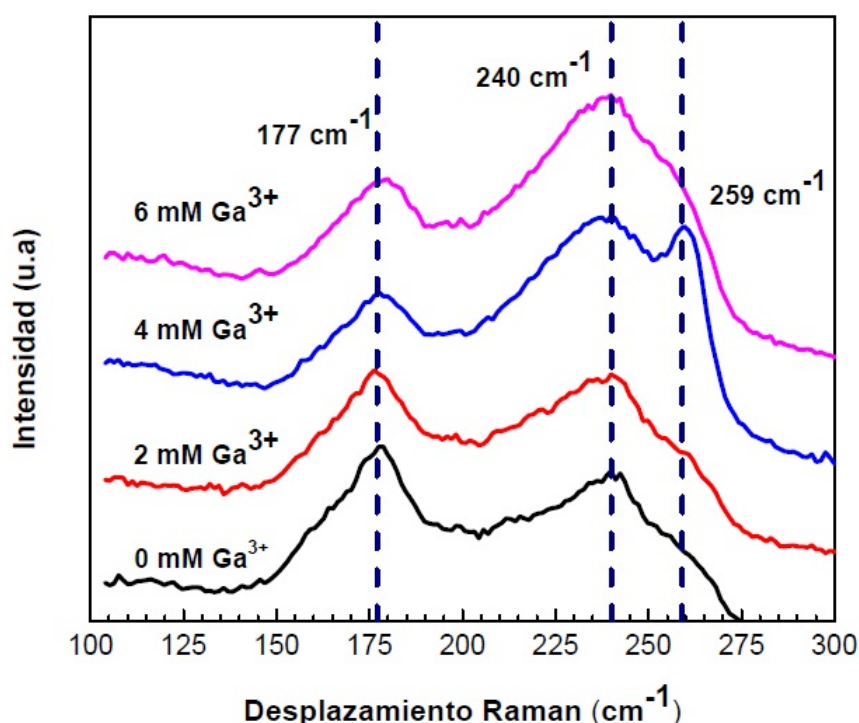


Figura 4.15: Espectros Raman de películas delgadas de CIGS a diferentes $[\text{Ga}^{3+}]$.

Mediante la técnica de difracción de rayos X se obtuvieron resultados de las propiedades estructurales de las películas electrodepositadas variando la $[\text{Ga}^{3+}] = 0, 2, 4$ y 6 mM en la disolución electrolítica; se emplearon los dos sustratos (vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ y vidrio/Mo) en esta parte para corroborar que en ambos se obtiene la fase correcta. En la figura 4.16, se muestran los difractogramas para las películas seleccionadas, se puede observar claramente 3 picos de baja intensidad y anchos localizados en las posiciones angulares $26.58/26.90, 44.23/44.65, 52.39/52.95$, correspondientes a los planos (112), (204/220) y (312) respectivamente, de las fases de CIS/CIGS las cuales poseen una estructura cristalina tetragonal de acuerdo a las fichas PDF 00-040-1487/PDF 00-035-1102. La baja intensidad y el ensanchamiento de los picos indican que el material presenta una baja cristalinidad, consistente con la morfología superficial que se observa en las películas delgadas electrodepositadas. Es importante aclarar que con los resultados de difracción de rayos X y con ayuda de la ecuación de Scherrer [40], se hicieron los cálculos para determinar el tamaño

de cristalito de las películas delgadas de CIGS, encontrándose valores menores a 10 \AA , señalando que, a estas escalas hablar en términos de tamaño de cristalito debajo de 10 \AA no es correcto, por lo que se dice que las películas delgadas muestran propiedades estructurales más bien parecidas a la de los vidrios [45]. Por lo tanto muestran una baja cristalinidad. Los difractogramas también indican que el crecimiento de la película delgada es aleatorio, pero a diferencia de los espectros Raman, no se observan picos de las fases secundarias ni tampoco alguna señal correspondiente al sustrato a excepción de la muestra de 0 mM de Ga^{3+} en donde aparece una pico muy pequeño asociado al Mo.

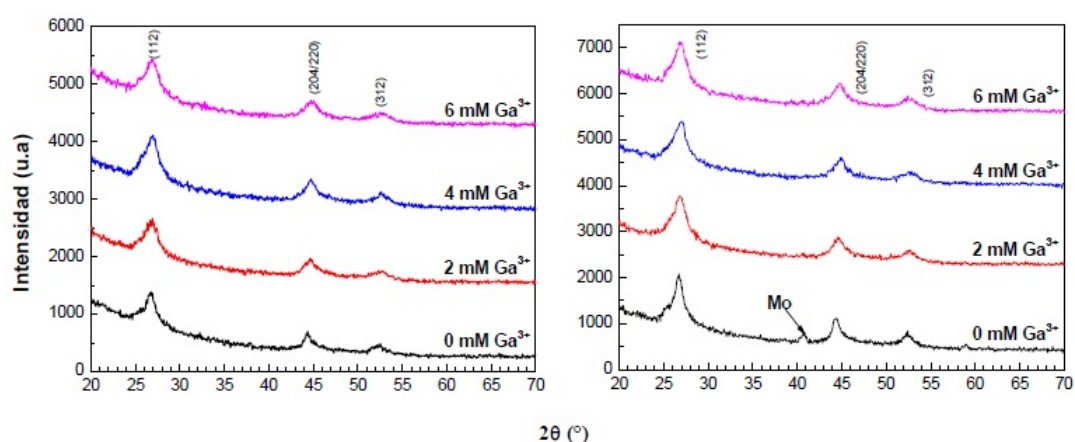


Figura 4.16: Difractogramas correspondientes a películas delgadas de CIGS obtenidas por electrodeposición en sustratos de vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ y vidrio/Mo, variando la $[\text{Ga}^{3+}]$.

De acuerdo a lo anterior, las variaciones en la $[\text{Ga}^{3+}]$ permiten que la incorporación de este ion sea mayor en la estructura cristalina, cuando se aumenta su concentración en el baño electrolítico; estos cambios en la composición de la película permiten calcular el valor de banda prohibida mediante la ecuación obtenida en el trabajo de Weig S y Zunger A [46]; dicha ecuación está en función de la razón de Ga contenida en la película de CIGS. La figura 4.17 muestra los valores de banda prohibida a los cuales tenemos acceso realizando variaciones de concentración para los iones centrales en el baño electrolítico.

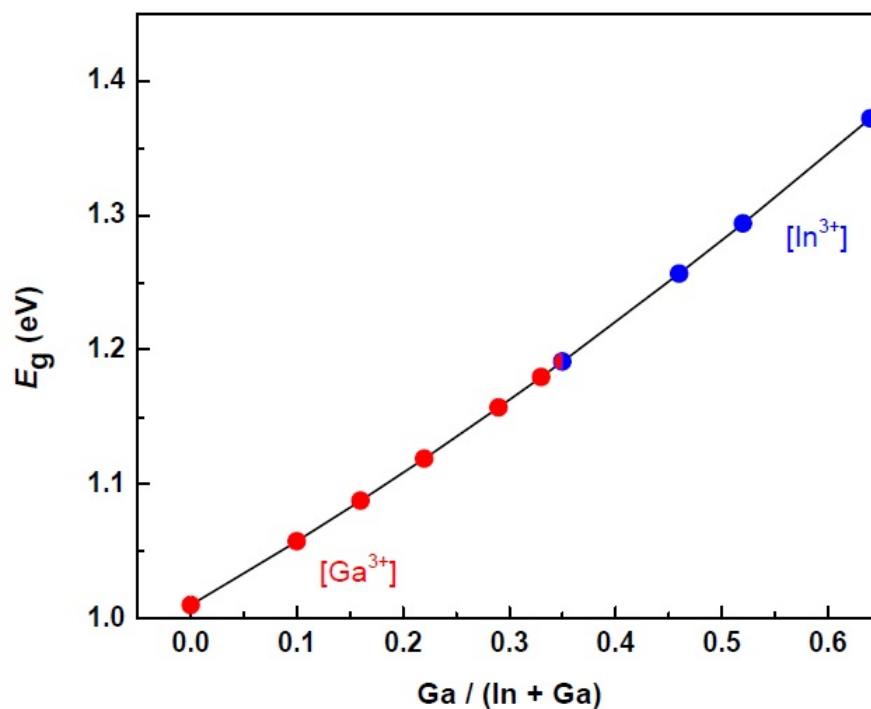


Figura 4.17: Sintonización del valor de banda prohibida de CIGS en función de la composición química presente en la disolución electrolítica.

4.4 Electrodeposición y selenización de películas delgadas de CIGS

En el capítulo 3 se hizo una descripción detallada de cada uno de los aspectos importantes que se deben verificar en el potenciostato y el RTP. De acuerdo a los resultados de caracterización presentados en la sección anterior, se determinó utilizar una $[Ga^{3+}]$ de 6 mM, puesto que presenta una superficie uniforme y homogénea, sin la presencia de compuestos de Cu_xSe_y además de no presentar fracturas evidentes; la composición química a esa concentración de galio es adecuada pues las razones de $Ga/(In + Ga)$ y $Cu/(In + Ga)$ están en valores adecuados teniéndose un porcentaje atómico de Cu por debajo de 25%. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Mejores condiciones experimentales para el depósito de CIGS

| Mejores condiciones para electrodepósito | |
|---|------------|
| [Ga³⁺] | 6 mM |
| Tiempo de depósito | 50 minutos |
| Temperatura | 25 °C |
| pH | 3.0 |
| Agitación | ≤30 rpm |

Ahora bien, respecto a la selenización en el RTP, primero se deben revisar todas las conexiones de gas así como las uniones en las compuertas a fin de evitar fugas en la cámara de vidrio tubular, ya que sería peligroso para el usuario al realizar el tratamiento. El H₂Se en su forma gaseosa es tóxico e incluso a concentraciones bajas. El gas podría ocasionar daño en las vías respiratorias, por lo que es importante portar una mascarilla con filtro especial para gases y así disminuir las probabilidades de exposición y daño subsecuente. Las reacciones de los subproductos obtenidos en el proceso de selenización así como la neutralización de los mismos se abordaron en la sección anterior, no solo con el objetivo de conocer su mecanismo de reacción, sino también para calcular y determinar las cantidades de productos y subproductos generados basados en la estequiometría de la reacción; se sabe que el reactivo limitante es el selenio, puesto que la cámara de trabajo es inundada con la mezcla reactiva de N₂/H₂. La perla de selenio se utiliza como fuente de dicho elemento, la cual tiene un peso promedio de 0.0519 g, de este modo se obtiene una cantidad máxima de H₂Se igual a 0.0532 g del subproducto. En el proceso de neutralización se busca que la cantidad formada y contenida en el tubo de cuarzo se libere y transporte hacia el tanque que contiene la disolución de NaOH donde el H₂Se en forma gaseosa se neutralice.

Los parámetros de control importantes en la selenización son la temperatura y el tiempo de tratamiento de la película, de estas variables depende que se cumpla el objetivo de recristalizar, eliminar las fronteras de grano y así las películas delgadas tengan la calidad necesaria para emplearse como capas absorbedoras en dispositivos fotovoltaicos. Para controlar ambas variables es necesario diseñar una rampa de calentamiento eficiente que permita lograr los objetivos planteados en la selenización. En la figura 4.18 se observa una rampa que considera tres zonas importantes: pretratamiento, selenización y enfriamiento. La zona de pretratamiento se ubica a los 250 °C con una duración de 40 segundos, esta

temperatura supera la temperatura de sublimación (~ 210 °C) por lo cual se busca que la fuente de selenio tenga el tiempo suficiente para poder sublimarse e incorporarse en la película. La zona de selenización consiste en el tratamiento a 550 °C por 20 segundos, aquí se espera que se complete la recrystalización, se eliminen fronteras de grano y que no exista variación significativa de la composición química de los iones de Cu – In – Ga – Se. La última zona corresponde al enfriamiento descendiendo de la temperatura máxima de 550 °C a 450 °C en sólo 25 segundos; estas tres etapas representadas en esta rampa dándonos un tiempo total de tratamiento igual a 230 segundos.

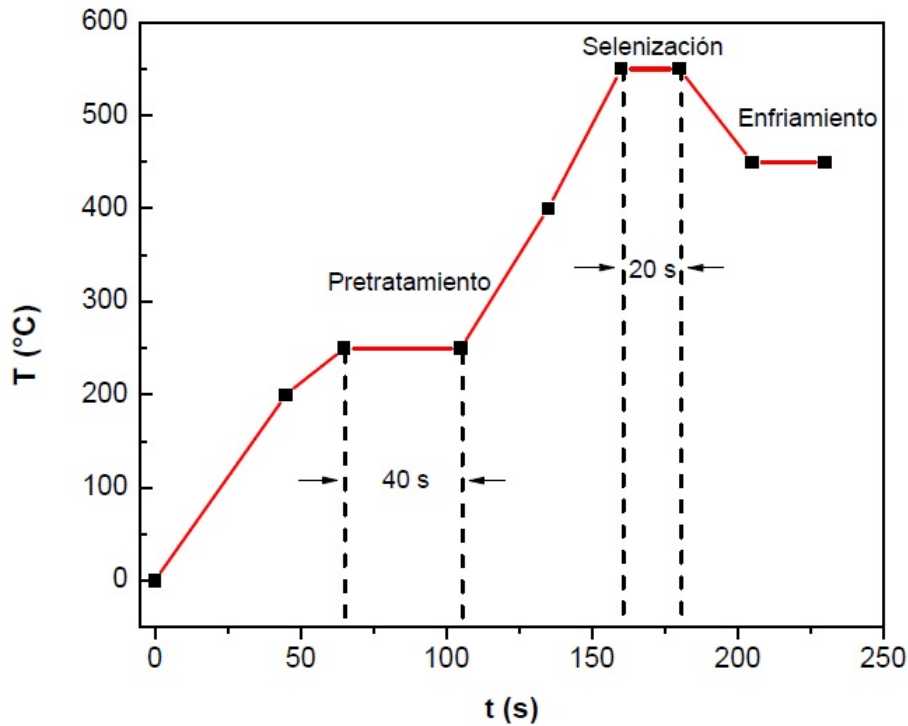


Figura 4.18: Rampa de calentamiento diseñada para el proceso de selenización.

Al selenizar una película delgada de CIGS con esta rampa de calentamiento, se presentaron dos inconvenientes. Primero, la capa depositada sobre el sustrato disminuyó su grosor considerablemente, ya que la película era transparente, lo cual no sucedía con la película electrodepositada. Segundo, derivado del problema anterior, se perdió estabilidad mecánica en la película, ya que se desprendió del sustrato originando que en algunas

zonas se tuviera ausencia de material. Se diseñaron una serie de rampas para optimizar la selenización, en cada una de ellas se modificaron los tiempos de las regiones identificadas, los problemas recurrentes que se presentaban era la sublimación total del material y el reblandecimiento del sustrato. Con esta curva de aprendizaje se diseñó una nueva rampa.

La nueva rampa de calentamiento se presenta en la figura 4.19. Su diseño esta basado en la evidencia anterior, por lo que se decidió eliminar la zona de pretratamiento, ya que al fijar la temperatura en 250 °C por 40 segundos, se sublimó en exceso el selenio de la película perdiéndose así espesor y haciendo insuficiente la fuente de selenio colocada para evitar que esto sucediera. El otro cambio realizado consistió en dos ajustes: el tiempo de selenización y el tiempo total de tratamiento. En lo que respecta a la zona de tratamiento, se aumentaron 10 segundos dejando así un tiempo de 30 segundos; el segundo cambio propuesto para esta nueva rampa disminuye el tiempo total de tratamiento, dejándolo en 205 segundos.

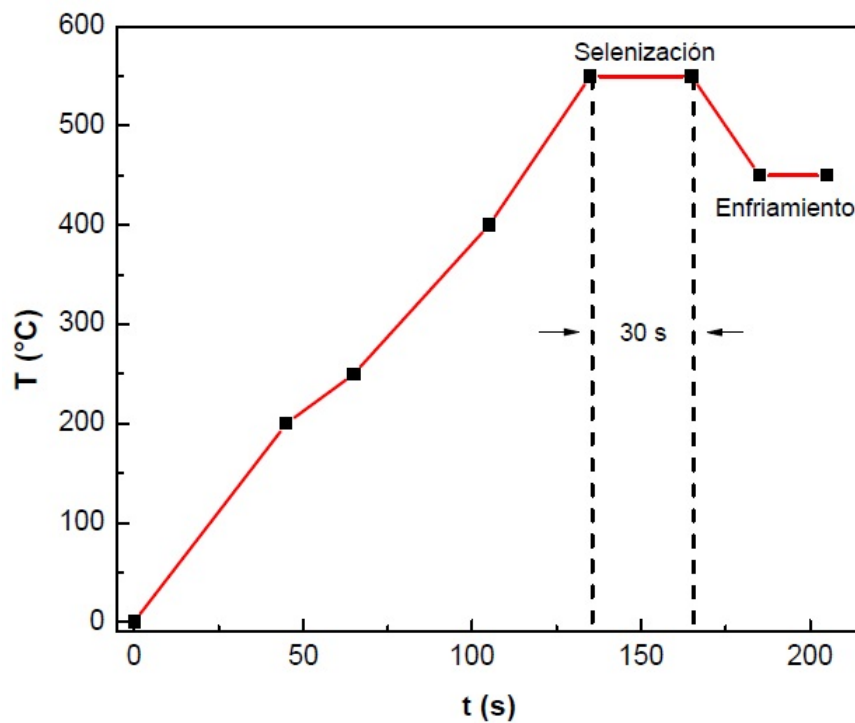


Figura 4.19: Segunda rampa de calentamiento diseñada para la selenización de películas delgadas de CIGS.

Posterior a la selenización de la película de CIGS, se tuvo en primera instancia un cambio en la película depositada, teniendo un aspecto grisáceo con un acabado en tipo espejo, no se apreció perdidas de material y falta de estabilidad mecánica; esto indicó un punto a favor de esta rampa respecto a todas las que se diseñaron con anterioridad. Las mejores condiciones se muestran en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Condiciones de operación utilizadas para la selenización de películas delgadas de CIGS.

| Condiciones experimentales para la selenización | |
|--|---|
| Temperatura | 550 °C |
| Presión | 9.82 x 10 ² Torr |
| Tiempo de tratamiento | 205 s |
| Mezcla reactiva | N ₂ /H ₂ (96%N ₂ /4%H ₂) |
| Gas de arrastre | Argón |

4.4.1 Caracterización morfológica (SEM)

Las películas delgadas de CIGS obtenidas por electrodeposición a las mejores condiciones de concentración y su posterior selenización se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido. Las imágenes de SEM se tomaron empleando un voltaje de 5 keV, ampliaciones de 2000x - 5000x y así comprobar que las condiciones experimentales elegidas son las mejores.

Comenzando con las películas electrodepositadas, las variaciones realizadas en la concentración del baño electrolítico permiten obtener características morfológicas completamente diferentes, lo que se busca en un inicio es que la superficie de la película sea uniforme, esto significa que no existan irregularidades superficiales, como aglomerados de material o fracturas. De acuerdo a los resultados de sintonización, se observa que las muestras que se obtuvieron al variar la [Ga³⁺] en el baño electrolítico mostraron un depósito de calidad superior a lo que se observa variando la [In³⁺], donde la concentración de 6 mM de iones de Ga³⁺ fue la elegida por la calidad del depósito y la composición química. La figura 4.20 muestra dos de las mejores películas delgadas de CIGS variando la concentración de los iones de In³⁺ y Ga³⁺.

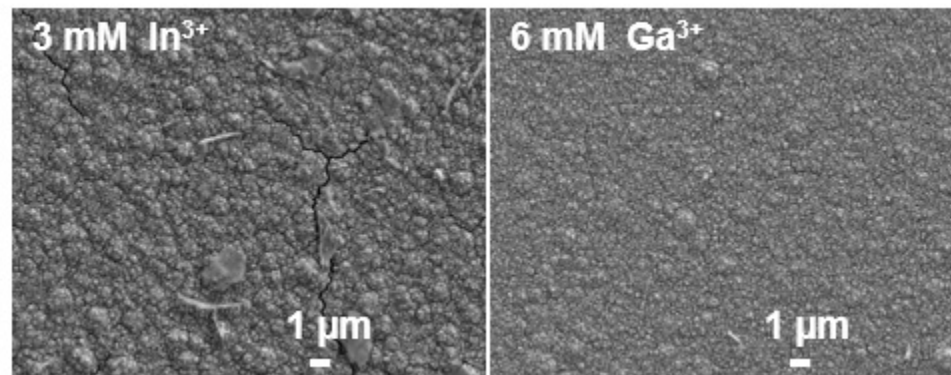


Figura 4.20: Imágenes SEM de CIGS obtenido por electrodeposición.

Se observa claramente que la película delgada que se obtuvo variando $[\text{In}^{3+}]$ presenta fracturas y el depósito de fases secundarias, la morfología en ambos casos es similar, pero la que se obtuvo variando $[\text{Ga}^{3+}]$ es homogénea y uniforme. Es esencial que estas dos características se cumplan, puesto que así se facilita el tratamiento térmico; en una película fracturada se pierde adherencia y las fracturas no se restauran, al contrario se hacen más grandes.

La figura 4.21 presenta las imágenes de la selenización sobre películas con variación de $[\text{In}^{3+}]$, en estas se muestran resultados malos, no sólo por el hecho de que no existen mejoras, sino porque en algunos otros casos no hay una diferencia sustancial con las películas obtenidas por electrodeposición; para concentraciones de 0 y 1.5 mM se nota un adelgazamiento de la capa, acompañado de zonas con aglomerados de material, con una irregularidad de la superficie que pareciera que no se le dio ningún tratamiento; para 2.4 y 3 mM es evidentes que la superficie no es uniforme, se tiene un ligero esbozo de la recristalización que se busca con la selenización presente en algunas zonas, pero las fracturas se observan en todos lados, este efecto es causado por la baja calidad de las películas obtenidas por electrodeposición.

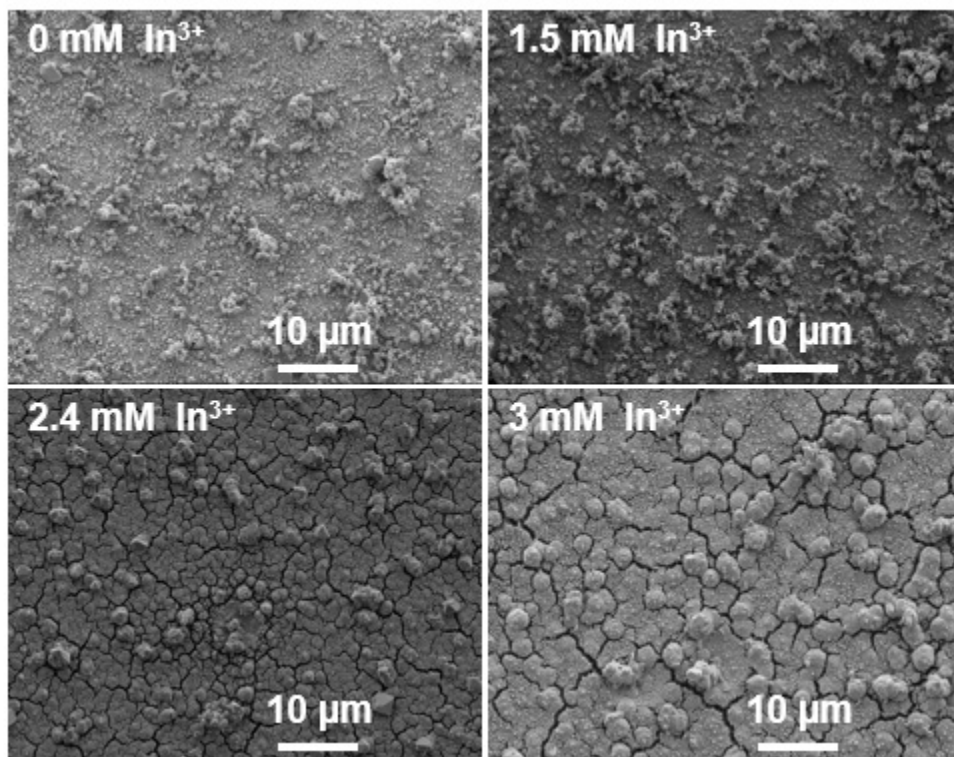


Figura 4.21: Imágenes SEM a 2000x y 5 keV de películas delgadas electrodepositadas/selenizadas con variación de $[\text{In}^{3+}]$.

Para las películas que se prepararon con la disolución electrolítica con la modificación de la concentración de ion Ga^{3+} , se tiene un depósito regular, uniforme y homogéneo; las películas selenizadas se presentan en la figura 4.22. A diferencia del caso anterior, hay un cambio sustancial en la morfología resultante en cada uno de los casos; si lo comparamos con los resultados obtenidos en electrodeposición, donde la morfología corresponde a granos pequeños agrupados en algunos casos en puntos de nucleación, distribuidos de manera uniforme a lo largo de la superficie, posterior a la selenización tenemos una superficie completamente diferente además de que los granos son considerablemente más grandes, cumpliendo así con uno de los objetivos planteados con este tratamiento. Por otro lado en las imágenes SEM no se aprecian fracturas en la superficie ni la presencia de fases secundarias.

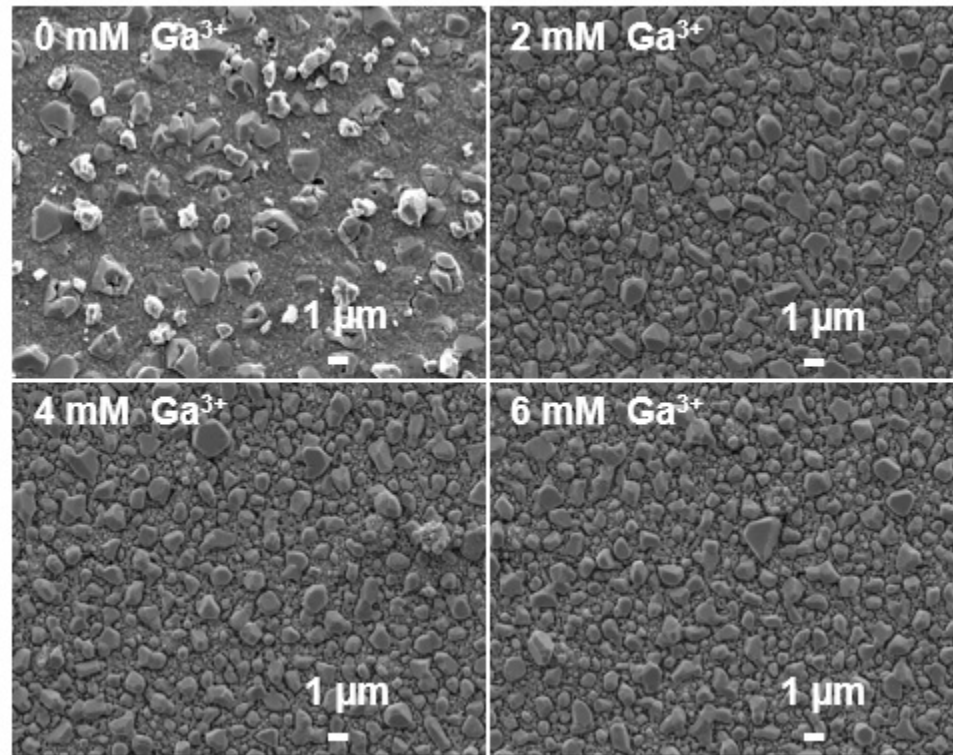


Figura 4.22: Imágenes SEM a 5000x de películas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ selenizadas.

4.4.2 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Para complementar la caracterización morfológica de las películas delgadas de CIGS electrodepositadas y selenizadas obtenidas a las condiciones ideales de concentración, se utilizó el microscopio de fuerza atómica para observar con más detalle la morfología característica del CIGS. De acuerdo a lo observado en las imágenes de electrones secundarios, las películas electrodepositadas presentan granos muy pequeños distribuidos de manera uniforme, contrario a lo observado en las películas selenizadas donde se nota el aumento del tamaño de grano. Las imágenes obtenidas por AFM a diferencia de las de SEM, nos permitirán observar una perspectiva en 3D. En la figura 4.23, las imágenes de AFM muestran una zona de $9 \mu\text{m} \times 9 \mu\text{m}$, para las películas de CIGS electrodepositadas a una concentración de 6 mM de Ga^{3+} , la imagen muestra una superficie con granos pequeños, se puede notar mejor la uniformidad de la superficie con algunos puntos de nucleación, los cuales resaltan y son notorios a simple vista; para las películas selenizadas, el aumento en el tamaño de

grano es evidente, ya que hay zonas en donde los granos incrementaron su tamaño además de que la superficie sigue siendo homogénea y uniforme.

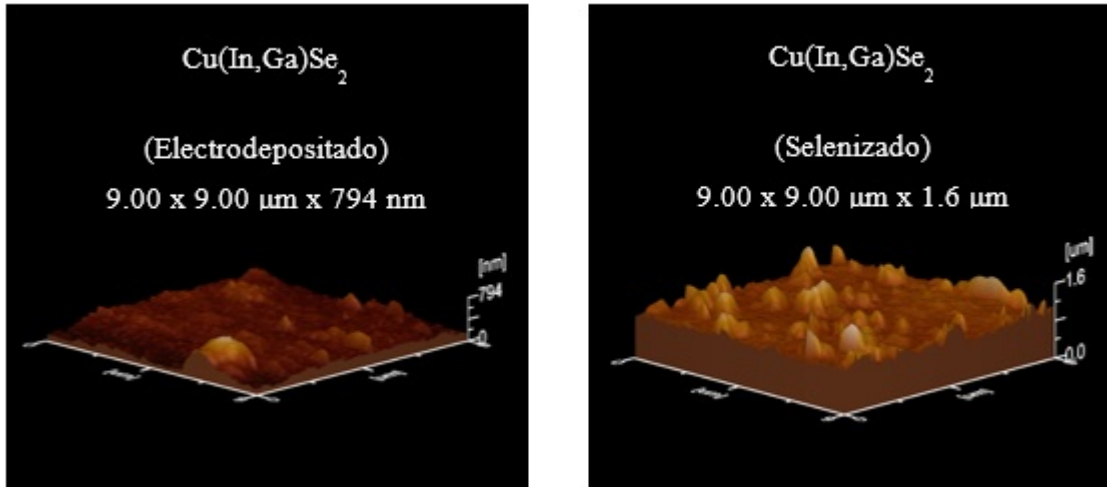


Figura 4.23: Imágenes obtenidas por AFM de películas de CIGS selenizadas.

Esta técnica de caracterización se empleó sólo para estas dos películas, debido a que la obtención de las imágenes es tardada, lo que hace complicado que se realice este análisis para todas las variaciones realizadas.

4.4.3 Composición química (EDS)

Los resultados de la cuantificación del porcentaje atómico para el CIGS sólo se hicieron en las muestras correspondientes a la variación de $[\text{Ga}^{3+}]$, debido al desempeño favorable que se tuvo con estas películas, principalmente su morfología. En la tabla 4.7 se muestran los resultados.

Tabla 4.7. Composición química de películas delgadas de CIGS electrodepositadas y selenizadas.

| Resultados EDS/CIGS | | | | | | | | |
|---------------------|---------------------|-------|------|-------|------------------|-------|------|-------|
| [Ga ³⁺] | Electrodepósito (%) | | | | Selenización (%) | | | |
| mM | Cu | In | Ga | Se | Cu | In | Ga | Se |
| 0 | 23.26 | 17.67 | 0 | 59.07 | 23.35 | 17.61 | 0 | 59.04 |
| 2 | 23.03 | 16.36 | 3.12 | 57.49 | 23.15 | 16.28 | 3.06 | 57.51 |
| 4 | 23.61 | 15.45 | 5.9 | 55.04 | 23.67 | 15.52 | 5.8 | 55.01 |
| 6 | 22.45 | 16.02 | 7.15 | 54.38 | 22.65 | 15.7 | 7.1 | 54.55 |

El proceso de selenización es una parte fundamental de esta metodología, debe garantizar no sólo la recristalización de las películas delgadas, sino cuidar que la composición química sea la idónea sin que exista pérdida de material; los resultados de EDS reflejan que este aspecto se cumple, puesto que las películas obtenidas por electrodepósito y selenizadas tienen una composición química similar, además de una morfología optimizada con un incremento en el tamaño de grano.

4.4.4 Caracterización estructural

Con la selenización no sólo se busca mejorar la morfología de la película a través de la recristalización del material, es importante que se obtenga la fase correcta del CIGS; en la sintonización, los espectros Raman mostraron que con electrodepósito aparecen los modos vibracionales de CIGS (177 cm^{-1}), Se elemental (240 cm^{-1}) y fases secundarias asociadas a los compuestos de Cu - Se (259 cm^{-1}); a la concentración ideal este comportamiento se mantiene, significado de la baja cristalinidad del material, posterior a la selenización se observa claramente una mejora considerable debida a la recristalización, además las señales correspondientes al selenio elemental y las fases secundarias desaparecen. Es importante mencionar que el pico principal del modo vibracional A1, en las películas selenizadas se desplazó a 173 cm^{-1} , por lo que la fase obtenida en la recristalización del material es de CIS y no la que nos interesa de CIGS cuyo valor para este modo vibracional se encuentra entre $175 - 177\text{ cm}^{-1}$. Para conseguir la fase correcta empleando la concentración ideal de 6 mM de Ga^{3+} , se realizó un pequeño ajuste al proceso de selenizado, inundando el sistema con una cantidad mayor de la mezcla reactiva, los resultados se presentan en la figura 4.24, en donde se observa la comparación entre una película electrodepositada y una selenizada,

en esta última aunque existe desplazamiento del pico a 175 cm^{-1} , dicho valor corresponde a la fase del CIGS que se está buscando.

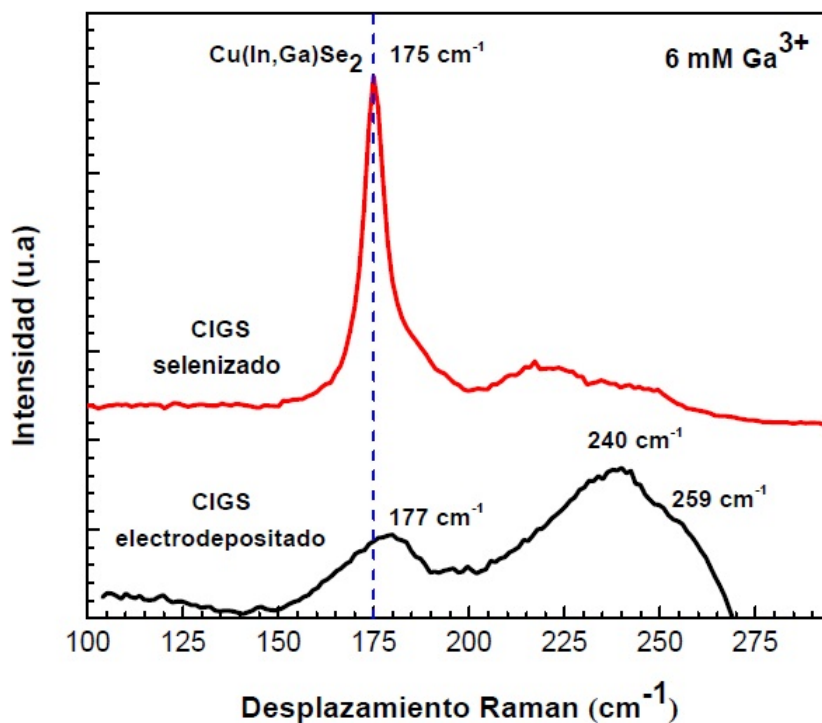


Figura 4.24: Espectroscopía Raman de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ antes y después de la selenización.

En los resultados obtenidos por difracción de rayos X, el difractograma de la figura 4.25 muestra una película selenizada, en ella se presenta una mejora considerable en comparación con el electrodeposito, incrementando la intensidad de los picos y disminuyendo su anchura media, esto nos permite decir que hubo una mejora en la cristalinidad la cual es consistente con lo observado en las imágenes SEM de películas selenizadas; el pico principal correspondiente al plano (112) se localiza en la posición angular 22.81° ; cabe señalar que las posiciones no se modifican posterior a la selenización, por lo que la fase se obtiene desde el electrodeposito y con el posterior tratamiento mejora la cristalinidad y la obtención de la fase correcta.

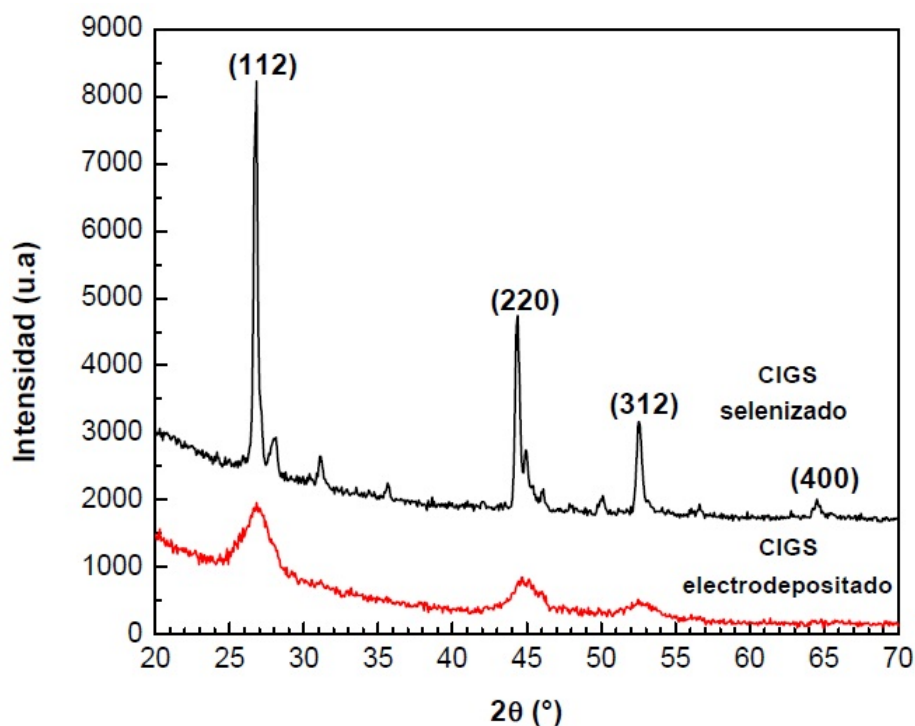


Figura 4.25: Comparación de difractogramas para una película delgada de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ con una concentración de Ga^{3+} 6 mM.

Para comprobar que el cambio de estructura es real en las películas sintonizadas y posteriormente selenizadas, se realizaron experimentos de difracción de rayos X para verificar que el cambio en el pico de la fase principal de CIGS se aproxima más a esta fase alejándose de la fase del CIS. Para ello se emplearon películas delgadas obtenidas con una concentración de $\text{Ga}^{3+} = 0, 2, 4$ y 6 mM, permitiendo así observar ese cambio, ya que se abarcaron los rangos adecuados, donde los resultados de composición química y morfología son óptimos. En la figura 4.26 se presentan los difractogramas de manera simultánea, se nota que el pico de la fase principal (112) está ubicado en la misma posición, por ello es necesario hacer un análisis centrado sobre este pico para apreciar el corrimiento de mejor manera.

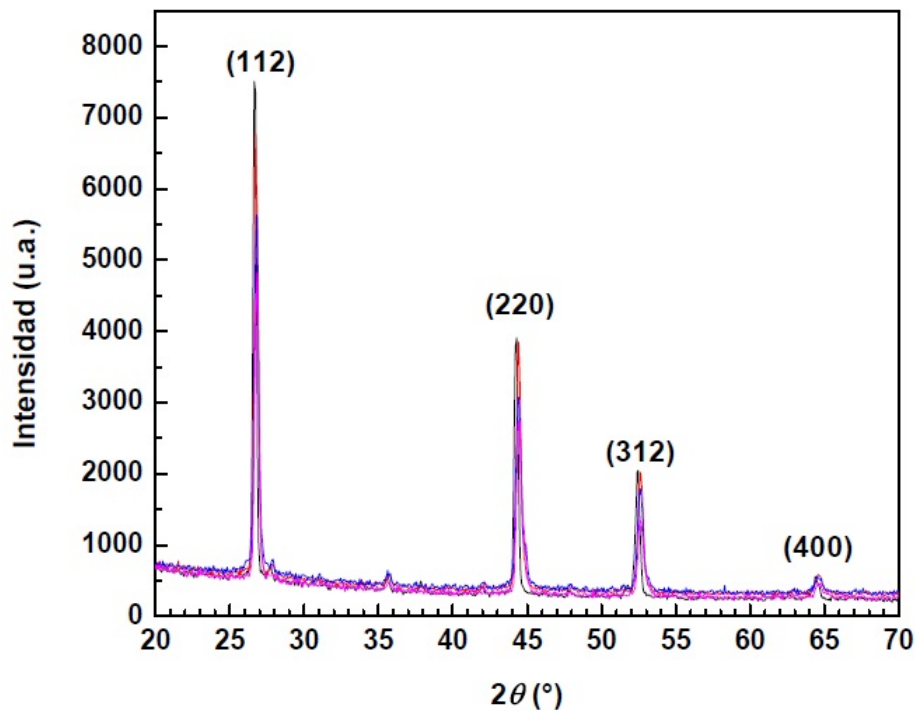


Figura 4.26: Difractogramas de películas delgadas de CIGS selenizadas a diferentes concentraciones de Ga^{3+} .

En la figura 4.27 se observan los resultados de rayos X, es evidente que cuando la concentración aumenta en el baño electrolítico existe una diferencia en la posición del pico principal indexado al plano (112) para cada una de las variaciones de composición y razón de $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$. En el difractograma, observamos una delimitación señalada por las posiciones angulares de 26.69° a 26.86° , cada una de ellas asociadas a las fases del CIS y CIGS; las muestras analizadas se encuentran a valores de 26.69° , 26.74° , 26.79° y 26.81° respectivamente. Con estos resultados se puede realizar la sintonización del valor de banda prohibida desde 1.1 hasta 1.4 eV, basados en los resultados de composición química y obteniendo el valor de banda prohibida mediante empleando la ecuación que nos permite realizar el cálculo correspondiente [12]. Finalmente utilizando la ecuación de Scherrer se obtuvieron los valores del tamaño de cristalito, en donde existe un descenso del valor desde 380, 320, 280 y 290 \AA . En todos los casos se logró un aumento considerable del tamaño de cristalito en comparación con los valores obtenidos en el electrodepósito.

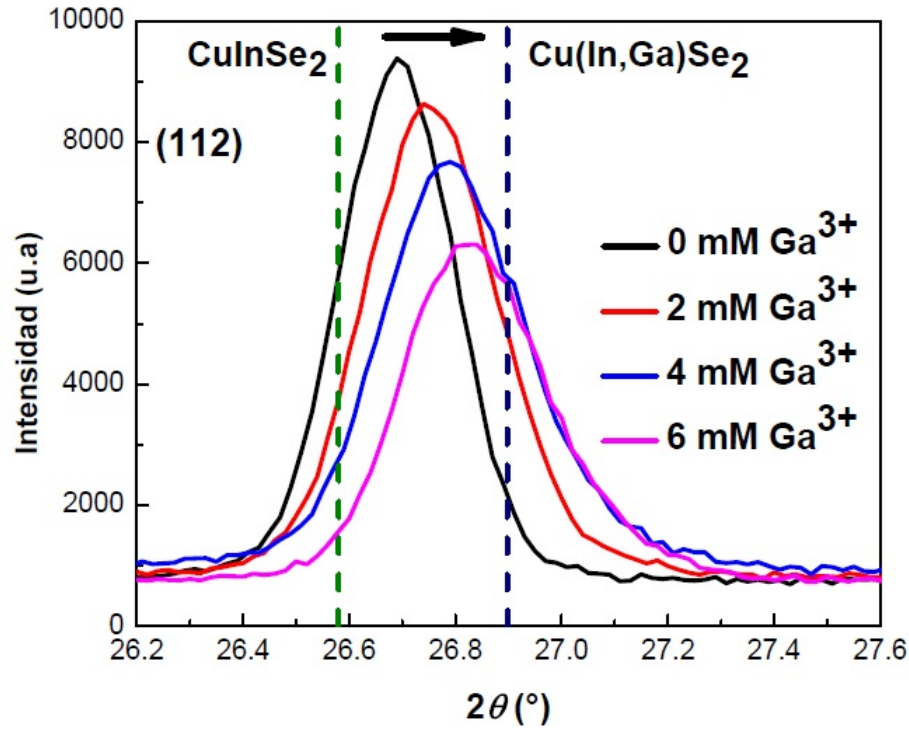


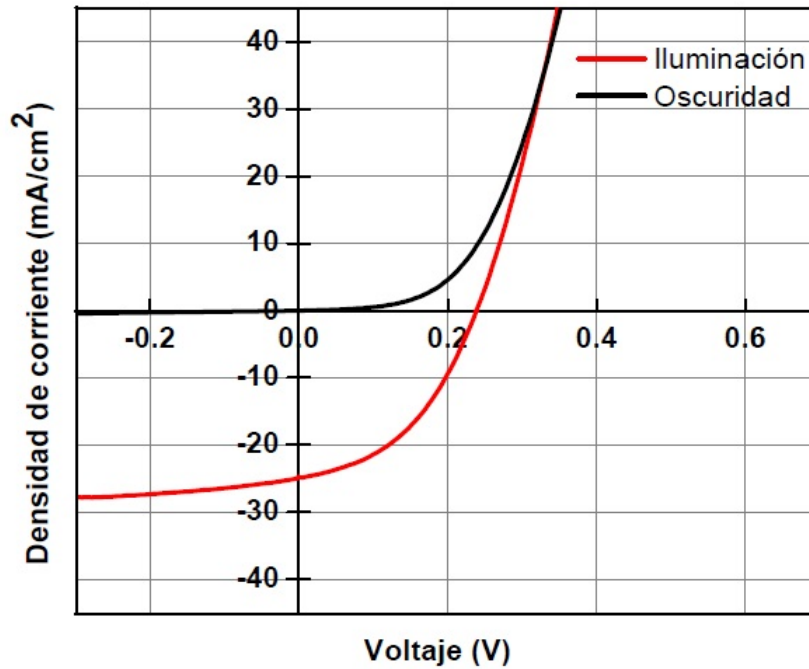
Figura 4.27: Sintonización de valor de banda prohibida y tamaño de cristalito.

4.5 Celda solar de CIGS

En celdas solares de CIGS, se utiliza CdS para formar la unión p - n. Como parte de este trabajo se realizó el ensamble y caracterización de una celda solar empleando una película delgada de $\text{CuIn}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{Se}_2$ (6 mM de Ga^{3+}), la cual se midió bajo condiciones de oscuridad e iluminación a una masa de aire AM 1.5, considerando un área total de 0.4 cm^2 . En la tabla 4.8 se muestran los valores obtenidos de los parámetros fotovoltaicos correspondientes a la caracterización de dos celdas solares basadas en el CIGS electrodepositado/selenizado, en donde se consideran el peor y el mejor caso, en cuanto a eficiencias de conversión.

Tabla 4.8. Caracterización celda solar CIGS

| Parámetros fotovoltaicos CIGS | | | | |
|-------------------------------|--------------|--------------------------------|--------|----------------|
| Celda | V_{oc} (V) | I_{sc} (mA/cm ²) | FF (%) | Eficiencia (%) |
| 1 | 0.082 | 21.7 | 28.4 | 0.3 |
| 2 | 0.239 | 24.9 | 45.9 | 2.6 |

Figura 4.28: Curva corriente - voltaje para una película delgada de $\text{CuIn}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{Se}_2$.

De acuerdo a los resultados presentados en la tabla 4.8, la celda solar 2 es la que presenta mejores resultados, a pesar de no ser buenos, es importante resaltar el avance que representa el ensamble de una celda con uno de nuestros materiales, obtenidos por la técnica de ED en nuestros laboratorios del IFUAP y caracterizada completamente. La metodología empleada para la obtención de la película delgada, así como la selenización de la misma son procesos que se estandarizaron en este trabajo. Es importante señalar que todavía falta mucho trabajo por hacer respecto al proceso de tratamiento térmico (selenización) a altas temperaturas para las películas delgadas de CIGS. Obviamente, las bajas eficiencias de conversión de estas celdas solares basadas en películas delgadas de CIGS, se deben no tanto a la etapa de electrodeposición, sino que están relacionadas con el tratamiento térmico

post-depósito, particularmente con el sustrato empleado (vidrio/Mo). Así que para mejorar y aumentar dichas eficiencias de conversión se propone en primer lugar proteger el sustrato de vidrio/Mo de cambios drásticos de temperatura, debido a que esto genera fracturas en el vidrio que afectan la película delgada de CIGS; en segundo lugar variar una serie de parámetros como son los tiempos de tratamiento térmico a máxima temperatura, diseño de nuevas rampas de calentamiento, forma de introducir la mezcla reactiva y la posible incorporación de una etapa previa de tratamiento térmico a bajas temperaturas (< 200 °C).

Capítulo 5

Conclusiones

En lo referente al proceso de electrodeposición, la caracterización electroquímica realizada mediante voltametría cíclica, permitió obtener las condiciones ideales para elaborar la disolución electrolítica utilizada en el depósito de las películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. El estudio detallado permitió conocer los potenciales de depósito adecuados para el sistema de Cu - In - Ga - Se y entender el mecanismo de transferencia de masa dominante (difusión) en el proceso de electrodeposición.

Los resultados de VC demostraron que los sustratos de vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ y vidrio/Mo son ideales para el crecimiento del CIGS, debido a que presentan un comportamiento electroquímico similar; las posiciones de los picos de reducción son las mismas para ambos sustratos, señalando que al utilizar el vidrio/Mo es evidente la reacción de evolución de hidrógeno.

El electrodeposito de CIGS utilizando el sistema de Cu - In - Ga - Se corresponde a un proceso termodinámico irreversible, esto debido a que el voltamograma resultante presenta sólo picos asociados al proceso de reducción, lo que permite que las especies electroactivas se adhieran a la superficie del electrodo de trabajo.

Al analizar las películas delgadas mediante microscopia electrónica de barrido, se concluyo que las variaciones en la $[\text{Ga}^{3+}]$ realizadas en la disolución electrolítica permiten obtener películas delgadas de mejor calidad, sin la presencia de fases secundarias; además los resultados de EDS mostraron que la sintonización del valor de banda prohibida es posible modificando las condiciones de la disolución electrolítica lo que supone una ventaja de la técnica de electrodeposito.

La selenización realizada en el equipo de procesamiento térmico rápido (RTP por sus siglas en inglés), se realizó a 550 C logrando con esto la recristalización del CIGS y el aumento del tamaño de cristalito pasando de 10 a 280 Å, calculado mediante la ecuación de Scherrer.

El CIGS obtenido por electrodeposito se puede usar como capa absorbidora en una celda solar, a pesar de que la eficiencia de conversión en la muestra es baja, las posibilidades de mejora son amplias, puesto que los problemas que causaron la reducción del porcentaje

de conversión son debidos a situaciones mecánicas del sustrato y el uso de una lancha de calcinación adecuada para los sustratos de una pulgada. Es por eso que el trabajo a futuro resultado de esta investigación se centra en la selenización, principalmente en el diseño de más rampas de calentamiento, modificar las condiciones de presión dentro de la cámara de trabajo. Solucionando las problemáticas relacionadas con el sustrato, es seguro que las eficiencias de conversión aumentarían.

Bibliografía

- [1] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (s/f). Recuperado el 6 de febrero de 2021, de Gob.mx website: <https://www.gob.mx/semarnat>
- [2] Statistical of Review of World Energy, British Petroleum, UK, 2020.
- [3] Reporte de avance de energías limpias (Primer semestre 2018), Secretaría de Energía, México 2018.
- [4] Iniciativa para el Desarrollo de las Energías Renovables en México, Secretaría de Energía, México 2014. http://mim.promexico.gob.mx/JS/MIM/PerfilDelSector/EnergiasRenovables/Sector_ER_ESP.pdf
- [5] Prospectiva de Energías Renovables 2013-2027/Inventario Nacional de Energías Renovables, Secretaria de Energía, Junio 2013. http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/62948/Prospectiva_de_Energ_as_Renovables_2013-2027.pdf
- [6] Chen, C. J. (2011). Physics of solar energy: Chen/physics of solar energy (1st ed.). Chichester, England: John Wiley Sons.
- [7] Slaoui, A., Collins, R. T. (2007). Advanced Inorganic Materials for Photovoltaics. MRS Bull, 32, 211.
- [8] L.L. Kazmerski, Photovoltaic Specialists Conference, 2002, Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE, 21-27.
- [9] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D. (2015). Solar cell efficiency tables (Version 45): Solar cell efficiency tables. Progress in Photovoltaics, 23(1), 1–9.
- [10] Wagner, S., Shay, J. L., Migliorato, P., Kasper, H. M. (1974). CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors. Applied Physics Letters, 25(8), 434–435.
- [11] Kazmerski, L. L., White, F. R., Morgan, G. K. (1976). Thin-film CuInSe₂/CdS heterojunction solar cells. Applied Physics Letters, 29(4), 268–270.
- [12] X. Wu, Proc. 17th European PV Solar Energy Conf., Munich, 995, 2001.

- [13] Repins, I., Contreras, M. A., Egaas, B., DeHart, C., Scharf, J., Perkins, C. L., Noufi, R. (2008). 19.9% efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor. *Prog Photovolt*, 16(3).
- [14] Repins, Ingrid, Contreras, M., Romero, M., Yan, Y., Metzger, W., Li, J., Noufi, R. (2008). Characterization of 19.9%-efficient CIGS absorbers. 2008 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference. IEEE.
- [15] Friedlmeier TM, Jackson P, Bauer A, Hariskos D, Kiowski O, Würz R, Powalla M. Improved photocurrent in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells: From 20.8% to 21.7% efficiency with CdS buffer and 21.0% Cd-free. *IEEE J Photovolt*. 2015;5(5).
- [16] Jackson P, Wuerz R, Hariskos D, Lotter E, Witte W, Powalla M (2016) Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%. *Phys Status Solidi (RRL)* 10(8):583–586.
- [17] Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Editado por A. Luque and S. Hegedus, 2003, John Wiley Sons Ltd.
- [18] S. Byrne (Feb. 2015). The Shockley-Queisser Limit and Its Discontents. PhD Defense, Harvard. Retrieved from http://sjbyrnes.com/shockley_queisser_talk.pdf
- [19] Peter, L. M. (2011). Towards sustainable photovoltaics: the search for new materials. *Philosophical Transactions. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 369(1942), 1840–1856.
- [20] Fahrenbruch, A. L., H, B. R. (1983). *Fundamentals of solar cells; Photovoltaic solar energy conversion* (R. Unido, Ed.). Academic Press.
- [21] Photovoltaic Research. (s/f). Recuperado el 28 de enero de 2021, de Nrel.gov website: <https://www.nrel.gov/pv/>
- [22] Green, M., (2001) Third Generation Photovoltaics: Ultra-high Conversion Efficiency at Low Cost, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* ; 9:123-135.
- [23] Yoshikawa K, Kawasaki H, Yoshida W, et al. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nat Energy*. 2017;2:17032.

- [24] Sugimoto H. High efficiency and large volume production of CIS-based modules. 40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Denver, June 2014.
- [25] Kazmerski L et al., *J. Vac. Sci. Technol., A* 1, 395–398 (1983)
- [26] Alonso M et al., *Appl. Phys. A* 74, 659–664 (2002)
- [27] Mattox D, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Noyes Publ., Park Ridge, NJ (1998).
- [28] Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2a ed. Nashville, TN, Estados Unidos de América: John Wiley Sons; 2011.
- [29] Zoski, Cynthia G (2007) *Handbook of Electrochemistry*, 1st ed. Elsevier, UK.
- [30] Maloy JT. Factors affecting the shape of current-potential curves. *Journal of chemical education*. 1983; 60(4):285.
- [31] Nasirpouri, F. (2018). *Electrodeposition of Nanostructured Materials*. Cham, Suiza: Springer International Publishing.
- [32] Faulkner, L.R., Understanding electrochemistry: some distinctive concepts, *Journal of Chemical Education*. 1983; 60(4):262-264.
- [33] Calixto ME, Dobson KD, McCandless BE, Birkmire RW. *J Electrochem Soc* Controlling growth chemistry and morphology of single-bath electrodeposited $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films for photovoltaic application 153(6):G521–G528. 2006.
- [34] *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. (2014). Londres, Inglaterra: Springer.
- [35] Anson, F. C., Osteryoung, R. A. (1983). Chronocoulometry: A convenient, rapid and reliable technique for detection and determination of adsorbed reactants. *Journal of Chemical Education*, 60(4), 293.
- [36] Bard, A. J., Inzelt, G., Scholz, F. (Eds.). (2008). *Electrochemical Dictionary*. Berlín, Alemania: Springer.
- [37] W. N. Shafarman, R. Klenk, and B. E. McCandless, Device and material characterization of $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ solar cells with increasing band gap, *J. Appl. Phys.*, 79, 7324, 1996.

- [38] Leng, Y. (2013). *Materials characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods* (2a ed.). Wiley-Vch.
- [39] Castro Ramos, J. (2013). Raman spectroscopy and its applications. *Optica Pura y Aplicada*, 46(1), 83–95.
- [40] Cullity BD, Weymouth JW. *Elements of X-ray diffraction*. American journal of physics. 1957;25(6):394–395.
- [41] Poborchii VV, Kolobov AV, Tanaka K (1998) An in situ Raman study of polarization-dependent photocrystallization in amorphous selenium films. *Appl Phys Lett* 72(10):1167–1169.
- [42] Ramdani O, Guillemoles JF, Lincot D, Grand PP, Chassaing E, Kerrec O, Rzepka E (2007) One-step electrodeposited CuInSe₂ thin films studied by Raman spectroscopy. *Thin Solid Films* 515(15):5909–5912.
- [43] Rincón, C., Ramírez, F. J. (1992). Lattice vibrations of CuInSe₂ and CuGaSe₂ by Raman microspectrometry. *Journal of applied physics*, 72(9), 4321–4324.
- [44] Long F, Wang W, Du J, Zou Z (2009) CIS(CIGS) thin films prepared for solar cells by one-step electrodeposition in alcohol solution. *J Phys Conf Ser* 152:012074.
- [45] West AR (1984) *Solid state chemistry and its applications*, Ch. 18. John Wiley and Sons Ltd, New York.
- [46] Wei S, Zunger A (1998) Calculated natural band offsets of all II–VI and III–V semiconductors: chemical trends and the role of cation d orbitals. *Appl Phys Lett* 72(16):2011–2013.