



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



INSTITUTO DE FÍSICA
ING. LUIS RIVERA TERRAZAS

DESARROLLO DE PELÍCULAS DELGADAS DE CuInSe_2 POR ELECTRODÉPÓSITO SOBRE SUBSTRATOS FLEXIBLES

Tesis presentada por

I.Q. Carolina Castillo Abriz

Para la obtención del título de
Maestría en Ciencias
(Especialidad en Ciencia de Materiales)

Asesora:

Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez

Puebla, México
Diciembre 2014



© 2014 Carolina Castillo Abriz

Derechos Reservados

Agradecimientos

Agradezco a la Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez, por su apoyo y dirección durante el trabajo de investigación de esta tesis, por compartir sus conocimientos y la confianza brindada, sin su comprensión nada de esto podría haber sido posible.

Al Dr. Antonio Méndez Blas por la motivación, paciencia y compañerismo que fueron de gran ayuda para terminar este trabajo de tesis.

Al Dr. Arturo Morales Acevedo y al Dr. Gaspar Casados Cruz del CINVESTAV-IPN, por el apoyo con las caracterizaciones de SEM/EDS de este trabajo y sus explicaciones en el área.

Al Dr. Bernabé Marí Soucase de la Universidad Politécnica de Valencia por su apoyo en la caracterización de SEM, EDS y rayos-X de esta tesis.

Al Instituto de Física, especialmente al Laboratorio Central por todas las facilidades brindadas y por permitirme realizar este trabajo.

A CONACYT por la beca brindada durante el periodo 2009-2011.

Al Cuerpo Académico de Física Aplicada del IFUAP por la beca terminal brindada por periodo de 4 meses en 2011.

Al Dr. Javier Martínez del Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores-BUAP por su apoyo y facilidades prestadas para la caracterización de rayos-X de las películas de CIS sobre S-Mo.

A mi madre y mi hermana por su apoyo incondicional.

*Con todo mi cariño y mi amor, para las
personas que sacrificaron su tiempo para que
yo pudiera lograr mis sueños, por motivarme
y darme la mano cuando sentía que el camino
se terminaba, a ustedes por siempre mi
corazón y mi agradecimiento:*

*Mi esposo Juan Obed
Mi pequeña hija Yaretzi*

Participaciones en eventos

- Póster: *Estudio de películas delgadas de CuInSe₂ preparadas por electrodeposición con aplicación en celdas solares*, C. Castillo-Abriz, M. E. Calixto, A. Méndez-Blas, R. Silva-González y A. Morales-Acevedo, Primer Taller de Propiedades Electrónicas, Ópticas y Magnéticas de Materiales, Zacatecas, México, 2011.

- Póster: *CuInSe₂ thin films prepared by electrodeposition on flexible substrates*, C. Castillo-Abriz, M. E. Calixto, A. Méndez-Blas, R. Silva-Gonzalez y A. Morales-Acevedo, Advances in Semiconducting Materials Symposium, XX International Materials Research Congress, Cancun, México, 2011.

Desarrollo de películas delgadas de CuInSe_2 por electrodeposición sobre sustratos flexibles

RESUMEN

El principal objetivo del presente trabajo de tesis es la obtención de películas delgadas de CuInSe_2 , utilizando la técnica de electrodeposición sobre sustratos flexibles. El CuInSe_2 es un material semiconductor considerado muy importante para su uso en celdas solares de película delgada debido a sus propiedades electrónicas y ópticas, incluyendo el valor de su banda de energía prohibida, su alto coeficiente de absorción y su inherente conductividad tipo-p, sin embargo, no existen muchos estudios de estas películas depositadas sobre sustratos flexibles. Esta es la motivación de obtener películas delgadas sobre sustratos flexibles y ligeros para aplicaciones fotovoltaicas. El depósito de películas de CuInSe_2 se realizó sobre poliamida/Mo y laminillas de molibdeno y acero inoxidable. Para el estudio de caracterización y optimización de propiedades físicas y químicas de estas películas se utilizaron diferentes técnicas de caracterización como la microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersada por rayos-X (EDS), difracción de rayos-X (XRD) y la perfilometría mecánica. Con los resultados obtenidos se propone una combinación de parámetros de depósito con los cuales pueden obtenerse películas delgadas de CuInSe_2 con propiedades adecuadas para su uso en celdas solares.

Los resultados obtenidos de composición química y morfología pueden resumirse como sigue: se observó que cuando el depósito de CuInSe_2 se realiza a potenciales en el rango de - 0.1 a - 0.4 V (vs. SCE) las películas están compuestas principalmente de fases secundarias de Cu_xSe_y y son in-homogéneas. A potenciales entre - 0.4 y - 0.7 V (vs. SCE) las películas presentan una estructura más compacta con pequeñas cantidades de partículas de fases secundarias de Cu_xSe_y sobre la superficie con tamaños mayores a 1 μm , las películas contienen una mezcla de Cu_xSe_y , CuInSe_2 y Se elemental, lo anterior es válido para todos los sustratos considerados. De acuerdo a los resultados de difracción por rayos-X, las películas depositadas a partir de - 0.4 V hasta - 0.6 V, muestran la formación de picos que corresponden a la difracción de los planos (112), (220)/(204) y (312) del CuInSe_2 , los picos son muy pequeños y anchos, efecto asociado a una baja cristalinidad. Después de someter a las películas de CuInSe_2 a tratamientos térmicos post-depósito en atmósfera de Se, se logra un ajuste en la composición química de acuerdo a los resultados de EDS, la cual es más cercana a la composición estequiométrica del CuInSe_2 , cuando el depósito se realiza a potenciales de - 0.5 V (vs. SCE) durante 50 min. Además, se logró obtener películas de CuInSe_2 por coelectrodeposición sobre sustratos flexibles de Mo y poliamida, que cumplen con los principales requisitos para su empleo en celdas solares, tales como que su espesor sea de 1 a 3 μm , que la razón de $\text{Cu/In} \leq 1$ en la película delgada y que su morfología sea uniforme.

Development of CuInSe₂ thin films on flexible substrates by electrodeposition

ABSTRACT

In this work, results on the synthesis of CuInSe₂ thin films by using the electrodeposition technique on flexible substrates are presented. CuInSe₂ has been considered a very important semiconductor material for thin film solar cell applications. This is due to their electronic and optical properties including its band gap energy value; a high absorption coefficient and its inherent p-type conductivity, however there are only a few studies of these films on flexible substrates. This is the motivation to obtain lightweighting, flexible CuInSe₂ thin films for photovoltaic applications. The deposition of the films was performed on polyimide/Mo, Mo and stainless steel substrates. For the characterization and optimization study of physical and chemical properties of these films, different material characterization techniques were used such as: scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and mechanical profilometry. With the obtained results a combination of deposition parameter is proposed to obtain CuInSe₂ thin films with the needed properties to be applied in solar cell applications.

Chemical composition and morphology results can be summarized as follows: thin films deposited between - 0.1 to - 0.3 V (vs. SCE) are not homogeneous, and are typically composed of Cu_xSe_y. Films deposited between - 0.4 and - 0.7 V (vs. SCE) have a compact structure with small amounts of particles, composed of Cu_xSe_y, on the film surface with sizes larger than 1 μm, according to EDS results and the overall composition of the films is a mixture of Cu_xSe_y, CuInSe₂ and elemental Se. Similar results were obtained for all samples deposited on all substrates at similar potential values. According to X-ray diffraction results, films deposited from - 0.4 V to - 0.6 V, showed the formation of peaks, corresponding to the diffraction planes (112), (220) / (204) and (312) of CuInSe₂, peaks in general are small and broad which is associated to a low crystallinity material. After performing the selenization treatment of the as-deposited CuInSe₂ films at high temperature, EDS results showed a remarkably improvement in their chemical composition, which now is closer to that reported for stoichiometric CuInSe₂, when the CuInSe₂ films are deposited at - 0.5 V (vs. SCE) for 50 min. Moreover, it has been demonstrated that the electrodeposition of CuInSe₂ films on flexible Mo and polyamide/Mo substrates was successful and that they meet the requirements for their use in solar cells: a ratio of Cu/In < 1, a thickness of 1-3 microns and a uniform morphology.

Contenido

Capítulo 1 <i>Introducción</i>	1
Capítulo 2 <i>Antecedentes y Marco Teórico</i>	6
2.1 Antecedentes	7
2.2 Diseleniuro de cobre e indio, CIS	13
2.2.1 Estructura y composición	14
2.2.2 Propiedades ópticas	16
2.2.3 Propiedades eléctricas	17
2.3 Métodos de depósito de CIS	19
2.3.1 Métodos físicos	19
2.3.2 Métodos Químicos	20
2.3.2.1 Electrodeposición	20
2.3.2.1.1 Proceso de depósito	21
2.3.2.1.2 Electrodeposición en modo potencioestático	24
2.4 Substratos rígidos y flexibles.....	26
2.4.1 Substratos rígidos.....	26
2.4.2 Substratos flexibles	26
2.4.3 Efectos del sustrato.....	27
Capítulo 3 <i>Detalles experimentales</i>	29
3.1 Generalidades	30
3.2 Equipo de electrodeposición	30
3.2.1 Substratos: Electrodo de Trabajo	33
3.2.1.1 Limpieza de los substratos	34
3.2.2 Preparación de la solución electrolítica	35
3.2.3 Parámetros de electrodeposición	35
3.3 Mecanismo de formación de las películas por ED	38
3.3.1 Mecanismo de formación del CIS.....	39

3.4 Técnicas de Caracterización	40
3.4.1 Microscopía electrónica de barrido.....	41
3.4.2 Espectroscopía de energía dispersada por rayos-X.....	42
3.4.3 Difracción de rayos-X.....	42
3.4.4 Perfilometría mecánica	44
Capítulo 4 <i>Resultados y discusión</i>	46
4.1 Resultados de composición química y morfología de películas delgadas de CIS.....	47
4.1.1 Análisis de composición química y morfología. Variación del potencial de ED	50
4.1.2 Resultados de espectroscopía energía dispersada por rayos-X	50
4.1.3 Resultados de microscopía electrónica de barrido	52
4.1.3.1 Electrodeposición de películas delgadas de CIS a - 0.5 V (vs. SCE)	58
4.2 Análisis estructural	60
4.3 Resultados de Perfilometría	66
4.3.1 Rugosidad superficial de los sustratos	67
4.3.2 Cálculo de espesores promedio variando el tiempo de depósito	68
4.3.3 Espesor promedio variando el potencial de depósito.....	70
4.4 Ataque electroquímico o Electropulido de sustratos metálicos	71
4.4.1 Proceso de electropulido.....	72
4.4.2 Electropulido de los sustratos de Mo y SS	73
4.5 Resultados de tratamiento térmico. Selenización	76
Capítulo 5 <i>Conclusiones y trabajo futuro</i>	85
Conclusiones	86
Trabajo a Futuro.....	88
Bibliografía.....	89



Capítulo 1

Introducción

En la actualidad la mayor parte de la energía eléctrica a nivel mundial es producida mediante combustibles fósiles, lo cual presenta problemas asociados a las limitaciones de éste tipo de recursos, como el hecho de que las reservas fósiles sólo podrán satisfacer la demanda por algunas décadas más. Otro inconveniente es de carácter ecológico, y se ve influenciado por las exigencias de la sociedad en disminuir las emisiones de gases que provocan el efecto invernadero. Existen campañas de concientización a nivel mundial que han permitido el desarrollo de investigaciones sobre alternativas en energías renovables, particularmente aquellas que son amigables con el medio ambiente o que no tienen algún aporte, por más mínimo que éste sea a la contaminación del medio ambiente. Entre las fuentes de energía alternativa se encuentran la eólica, geotérmica, biomasa y la energía solar. La energía solar es una de las fuentes alternativas de energía que pueden ser aprovechables debido a la gran cantidad de radiación solar que incide sobre la Tierra, de hecho recibe una energía anual promedio de 1018 kWh del Sol, la cual es aproximadamente la mitad de la producción per cápita de electricidad a nivel mundial en el 2012 [1]. Los métodos de aprovechamiento de la energía solar pueden dividirse en dos categorías: Fototérmicos y Fotovoltaicos. Los sistemas fotovoltaicos convierten directamente la energía solar en electricidad.

Los dispositivos más usados en la conversión de energía solar en electricidad son las celdas solares. Este tipo de tecnología está orientada principalmente a generar electricidad a partir de la conversión fotovoltaica de energía solar [2,3]. La conversión fotovoltaica de energía solar presenta una gran ventaja sobre otras tecnologías porque:

- La energía solar es ilimitada y se encuentra disponible en todos los lugares del planeta.
- A pesar de que el proceso presenta baja eficiencia es compensado por ser un proceso limpio debido a que no genera subproductos contaminantes, no produce ruido y tiene un bajo costo de mantenimiento.
- Diferentes métodos físicos y/o químicos permiten producir materiales semiconductores con propiedades adecuadas para fabricar dispositivos fotovoltaicos.
- Su fabricación por módulos permite obtener potencias de mW hasta plantas de varios MW.

Las celdas solares son fáciles de usar e instalar, además de presentar otras ventajas relacionadas con su uso en aplicaciones diversas. Sin embargo, uno de los obstáculos para el uso de los dispositivos fotovoltaicos a gran escala, es que el costo de la

generación de electricidad de los dispositivos por potencia eléctrica generada no es competitivo con el costo de la energía eléctrica producida por medios convencionales [3]; un ejemplo de ello, es la fabricación de módulos fotovoltaicos de silicio cristalino que ha alcanzado eficiencias a nivel de laboratorio del 28%, pero a un costo muy elevado de fabricación [4,5].

La tecnología para el depósito de películas delgadas ha mostrado notables avances en la fabricación de celdas solares de bajo costo y alta estabilidad, comparable con la tecnología del silicio; los materiales semiconductores que mejores resultados han dado son: silicio amorfo [6,7], telurio de cadmio (CdTe) [8] y compuestos tipo calcopirita, como el CuInSe_2 (diseleniuro de cobre e indio, CIS) [9]; siendo las celdas de CIS las que han mostrado mayor eficiencia en la conversión de energía solar a energía eléctrica, cuando las películas delgadas de CIS son preparadas mediante técnicas de alto vacío [10]. El record mundial de eficiencia obtenido por una celda solar de película delgada basada en CIS es mayor al 20% a nivel laboratorio [11]. Sin embargo, existe interés en desarrollar técnicas de depósito que eviten el uso de alto vacío, como el electrodeposición, el rocío pirolítico, el baño químico, etc., especialmente cuando se consideran necesidades de producción a nivel industrial.

El uso del CIS en celdas solares se debe principalmente a sus propiedades ópticas, ya que ofrece una alta absorción óptica ($\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$), además su banda de energía prohibida puede variarse mediante la sustitución de In por Ga o Se por 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. Las celdas solares basadas en $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ son las que reportan eficiencias de conversión más altas, y estas tienen un contenido relativamente bajo en Ga, $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \sim 25\text{-}30\%$ ($E_g = 1.1\text{-}1.2 \text{ eV}$) [12]. Sin embargo, se siguen realizando trabajos de investigación con el objetivo de mejorar la eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica y para 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 área grande y (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 y flexibles.

Es por ello que en el presente trabajo se planteó el desarrollo de películas delgadas de CIS depositadas sobre sustratos flexibles; como laminillas de molibdeno, acero inoxidable y poliamida/molibdeno con propiedades físicas y químicas adecuadas para su uso en la fabricación de celdas solares. La ventaja de utilizar sustratos flexibles es

que podrían fabricarse celdas solares de película delgada más livianas, flexibles, que permitirían su instalación en lugares inaccesibles y con arreglos geométricos poco comunes. Así, con los resultados de este trabajo se estaría contribuyendo al estudio y desarrollo de este tipo de materiales semiconductores depositados sobre sustratos flexibles utilizando una técnica de bajo costo que no utiliza alto vacío, para su posible aplicación en celdas solares.

La técnica que se utiliza en este trabajo para el depósito de películas delgadas de CIS es la técnica de electrodeposición, que como se mencionó anteriormente es una técnica de bajo costo que no utiliza vacío, además de que posee grandes ventajas, tales como: (1) que se puede realizar el depósito de materiales en áreas pequeñas y permite su escalamiento a áreas grandes, (2) se lleva a cabo a temperatura ambiente, (3) a presión atmosférica, (4) permite el control del espesor de la película y (5) que los materiales de partida no necesitan ser de alta pureza debido a que el proceso es autopurificante.

Los criterios utilizados para la preparación de las películas delgadas de CIS son los siguientes:

- la relación de la concentración entre cobre e indio debe de ser $[Cu^{2+}]/[In^{3+}] < 1$, para garantizar una razón Cu/In < 1 en la película,
- el espesor de las películas debe ser $\sim 2-3 \mu m$ y
- la morfología de la película de CIS debe ser compacta y homogénea.

Además, se estableció la metodología de preparación y control de los parámetros experimentales para el electrodeposición de las películas delgadas de CIS en sustratos flexibles. Finalmente, se estudian las propiedades físicas y químicas, de las muestras obtenidas, utilizando diferentes técnicas de caracterización de materiales como la espectroscopía de dispersión de energía por rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) y perfilometría mecánica.

La tesis está organizada de la siguiente manera:

- En el Capítulo 2 se presenta una breve descripción de las celdas solares de película delgada de CIS y su funcionamiento. También se hace una breve descripción de las propiedades físicas y químicas del CIS.

- En el Capítulo 3 se detalla el trabajo experimental que se realizó en la preparación de las películas delgadas de CIS.
- En el Capítulo 4 se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización de las películas delgadas de CIS, y se plantean tanto la metodología como el tipo de sustrato flexible que pueden ser viables para la preparación de películas delgadas de CIS con características físicas y químicas adecuadas para su aplicación en celdas solares, de acuerdo a los resultados aquí presentados.
- Finalmente se exponen las conclusiones de este trabajo y se plantean trabajos a futuro para el mejoramiento de propiedades físicas y químicas de películas delgadas de CIS.



Capítulo 2

Antecedentes y Marco Teórico

*E*n este capítulo se presenta una introducción de las celdas solares de diseleniuro de cobre e indio (CIS), su funcionamiento y además se examina la situación actual desde una perspectiva tecnológica de energías renovables. También se hace una descripción de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del CIS, asimismo se incluye una breve revisión de los métodos utilizados para el depósito de películas delgadas de CIS haciendo énfasis en el electrodepósito, técnica utilizada en este trabajo.

2.1 Antecedentes

Las celdas solares basadas en películas delgadas de CuInSe_2 (CIS) representan una de las tecnologías más prometedoras para la generación de energía de bajo costo. En la actualidad, las celdas solares basadas en Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) reportan una eficiencia récord del 20.3 % en área pequeña (0.50 cm^2), la cual fue obtenida por el Centro de Investigación en Energía Solar e Hidrógeno de Alemania [13]. Por otro lado, se reportó una eficiencia de 17.6 % para celdas basadas en CIGS depositado sobre sustratos flexibles, desarrolladas por el Laboratorio Federal Suizo para la Ciencia de los Materiales y Tecnología en colaboración con la compañía FLISOM AG [14].

La historia de las celdas solares basadas en CIS comienza en 1953 con la síntesis y caracterización de este material por Hahn y colaboradores [15]; en 1970 el grupo de *Laboratorios Bell* reporta la caracterización de las propiedades ópticas y eléctricas de monocristales de CIS [16-18], los cuales inicialmente fueron estudiados como posibles fotodetectores en el infrarrojo cercano, debido a que presentaban mejores características espectrales que los fotodetectores a base de silicio. Las primeras celdas solares basadas en CIS, se hicieron mediante la evaporación de CdS tipo-n sobre monocristales de CIS tipo-p, las cuales mostraron una eficiencia del 5% [19]. Posteriormente se logró la optimización de este dispositivo para lograr eficiencias de hasta un 12%, al ser medidas bajo condiciones de iluminación de un día claro y despejado en Nueva Jersey ($\sim 92 \text{ mW/cm}^2$ de radiación solar) [20]. Las primeras celdas solares basadas en películas delgadas de CIS fueron las fabricadas por Kazmerski et al., y utilizaron películas de CIS obtenidas por evaporación con exceso de Se [21]. Sin embargo, las celdas solares basadas en películas delgadas de CIS empezaron a recibir mucha atención cuando se reportaron las primeras altas eficiencias cerca del 9.4%, trabajo realizado por Boeing *et al* [22].

La configuración básica de la celda solar desarrollada por Boeing sentó las bases para varias mejoras que han posibilitado a la fabricación de dispositivos de altas eficiencias de hoy en día, las mejoras más importantes de esta tecnología incluyen:

- El ancho de banda de energía prohibida de la capa absorbente se incrementó de 1.02 eV para el CIS a 1.12 eV para el Cu(In,Ga)Se_2 mediante la sustitución parcial de In por Ga, logrando así un aumento sustancial en la eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica [23].

- La película de (Cd,Zn)S de 1-2 μm de espesor se reemplazó por una película muy delgada, ≤ 50 nm, de CdS y una película de ZnO conductora [24].
- Se reemplazaron los sustratos cerámicos o de borosilicatos por sustratos de vidrio soda-lima, inicialmente por su bajo costo y su coeficiente de expansión térmica similar al del CIS. Posteriormente se encontró que la interdifusión de impurezas de sodio desde el vidrio influía de manera benéfica al funcionamiento del dispositivo [25].

El CuInSe_2 , ha sido desde su inicio considerado un material prometedor para su uso en celdas solares de película delgada, como capa absorbente, debido a sus propiedades electrónicas y ópticas, incluyendo el valor de su ancho de banda de energía prohibida, su alto coeficiente de absorción y su inherente conductividad tipo-p. Es un material muy flexible ya que:

- Permite formar dispositivos de alta eficiencia con una gran tolerancia a las variaciones en la composición del cobre, indio y selenio.
- Pueden utilizarse películas con tamaño de grano menores a 1 μm .
- Se ha reportado que el comportamiento de las celdas solares es insensible a defectos en la unión causados por las impurezas entre las capas de CIS y CdS [34].

Las celdas solares basadas en materiales tipo calcopirita, como el CIS, han sido fabricadas por diversos grupos de investigación en todo el mundo, utilizando una gran variedad de procesos, sin embargo, todas tienen la misma estructura básica en torno a la unión de $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$.

La estructura típica de este tipo de celdas, consiste en una serie de películas que se depositan sobre un sustrato soporte, frecuentemente un sustrato de vidrio de soda-lima recubierto con una película metálica, por lo general de molibdeno (Mo) de aproximadamente 0.5–1 μm de espesor, llamada *contacto posterior*. Luego la capa de Mo es recubierta con la *capa absorbente* de CIS tipo-p, generalmente de ~ 2 μm de espesor. La heterounión se forma mediante el depósito de una *capa buffer* semiconductor muy delgada tipo-n de CdS, con un espesor ~ 50 nm. Posteriormente se deposita una doble capa de un óxido conductor transparente (TCO por sus siglas en Inglés), usualmente ZnO de alta resistencia/ZnO de baja resistencia de 0.6 μm de

espesor, que se usa como *capa ventana*. La estructura puede o no incluir el depósito de una *capa antirreflejante*, generalmente de MgF_2 para evitar pérdida de fotones por reflexión, y mejorar con ello la eficiencia. Finalmente el dispositivo se completa con el depósito de una rejilla metálica recolectora de corriente de Ni/Al como *contacto metálico frontal* (véase Figura 2.1) [17].

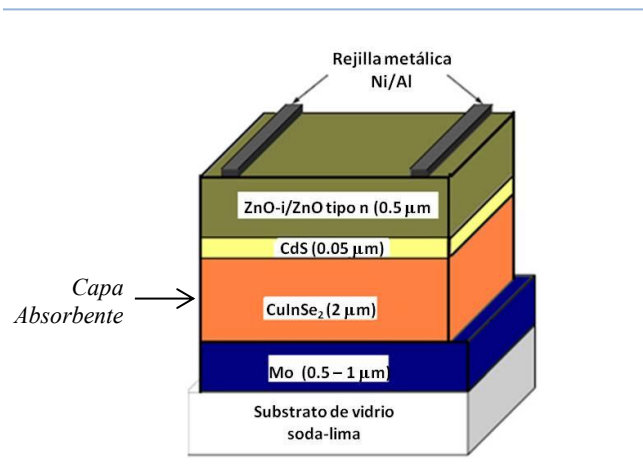


Figura 2.1: Esquema de la sección transversal de una celda solar típica de $CuInSe_2/CdS$.

Existen algunas consideraciones que deben de tomarse en cuenta para conseguir un buen funcionamiento y la eficiencia de la celda:

- El contacto posterior, Mo, debe ser lo menos resistivo posible, y debe formar un contacto óhmico con el absorbente que facilite la recolección de portadores, por eso se usan espesores entre $0.5 - 1 \mu m$.
- La capa buffer no debe superar los 50 nm para minimizar la absorción de luz en la misma.
- La capa ventana debe tener una banda de energía prohibida suficiente como para que pasen el mayor número de fotones a través de ella hacia la capa absorbente, y su resistividad debe ser inferior a $10^{-3} \Omega \cdot cm$.

Como ya se había mencionado anteriormente, las celdas solares son dispositivos fotovoltaicos cuya función es convertir la energía solar en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico; este efecto incluye dos procesos importantes:

1. *Generación de portadores de carga.*

La conversión de la energía solar comienza cuando los fotones con energía mayor o igual al valor del ancho de la banda de energía prohibida (E_g) del material absorbente, son absorbidos en éste; esta energía es utilizada para excitar electrones de la banda de valencia (B_V) a la banda de conducción (B_C), es decir para generar pares electrón-hueco ($e^- - h^+$).

2. *Generación de corriente eléctrica.*

Los pares electrón-hueco se transportan por procesos de difusión y arrastre hasta un circuito exterior, lo que genera una *fotocorriente* inducida por un campo eléctrico interno formado en la zona de agotamiento (ZA) del dispositivo. El campo eléctrico interno es formado mediante la unión de un semiconductor tipo-n con uno tipo-p.

La estructura de una celda solar tipo homounión p-n representada en la Figura 2.2 (a), muestra la formación de la zona de agotamiento (ZA) y los procesos de generación de portadores mediante absorción de fotones y los mecanismos de difusión y de arrastre de portadores, que dominan el transporte eléctrico del dispositivo [17].

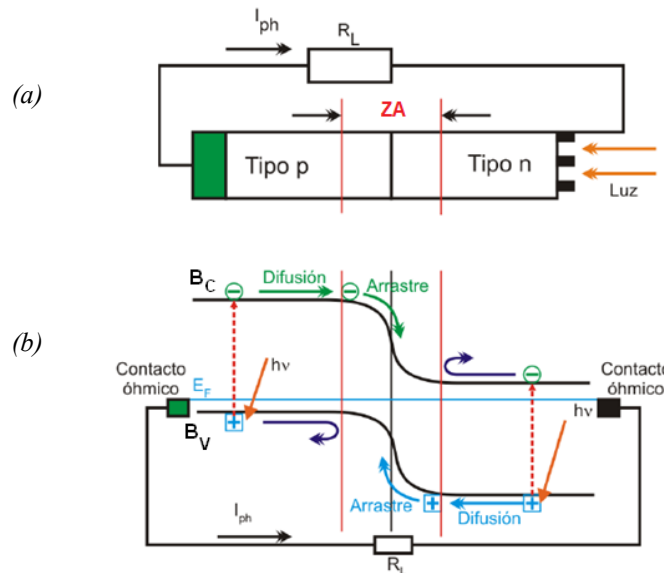


Figura 2.2: (a) Estructura típica de una celda solar tipo homounión p-n y (b) Diagrama de bandas del dispositivo fotovoltaico mostrando los procesos de transporte eléctrico más importantes.

Existen otros procesos aparte de los procesos de difusión y arrastre, que tienden a disminuir la fotocorriente final. En la Tabla 2.1 se describen los principales procesos de transporte eléctrico que intervienen en el funcionamiento del dispositivo fotovoltaico y en la Figura 2.3 se representan dentro del diagrama de bandas en torno a la heterounión p-n del dispositivo fotovoltaico.

Tabla 2.1: Principales procesos de transporte eléctrico que intervienen en el funcionamiento de un dispositivo fotovoltaico

Proceso I	Captura de electrones en estados superficiales generados por la presencia de enlaces incompletos en la superficie del material.
Proceso II	Recombinación de electrones con huecos en el volumen del material
Proceso III	Captura (recombinación) de electrones en estados de impurezas.
Proceso IV	Transporte de portadores por difusión.
Proceso V	Captura (recombinación) de portadores en estados interfaciales.
Proceso VI	Transporte de portadores vía procesos de efecto túnel.
Proceso VII	Efecto de barrera Schottky en la transferencia de portadores al circuito exterior.

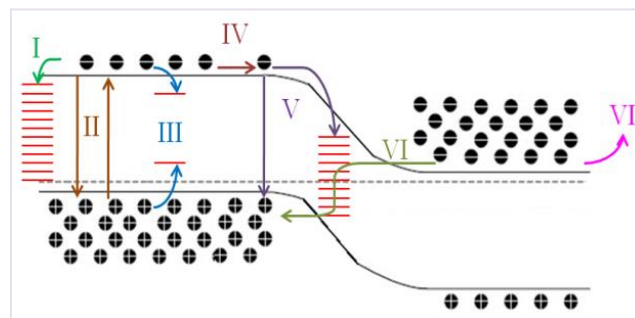


Figura 2.3: Procesos que afectan el transporte eléctrico en celdas solares tipo heterounión p-n.

En el caso de las celdas solares de película delgada de heterounión, como las de CIS/CdS, el mecanismo de transporte dominante es la recombinación en estados interfaciales (mecanismo V), los estados se forman como consecuencia de las tensiones mecánicas que se producen debido a la diferencia entre las constantes de

red de los materiales semiconductores que forman la interfaz p-n. Con el objetivo de disminuir las pérdidas de fotocorriente en celdas tipo heterounión, éstas se fabrican siguiendo un concepto denominado *capa absorbente-ventana óptica*. En la Figura 2.4 se representa las partes de este concepto en una celda solar basada en CIS.

La *capa absorbente* tiene como función absorber la mayor cantidad de radiación solar posible dentro de la zona de carga espacial (ZCE), esto con el objetivo de generar una fotocorriente alta, ya que la presencia de un campo eléctrico alto en la ZCE arrastra los portadores generados dentro de esta zona y adicionalmente contribuye a reducir las pérdidas de fotocorriente asociadas a procesos de recombinación en estados interfaciales. La capa absorbente es la más importante de la celda solar, debido a que ésta es la única capa activa del dispositivo, donde se genera toda la fotocorriente.

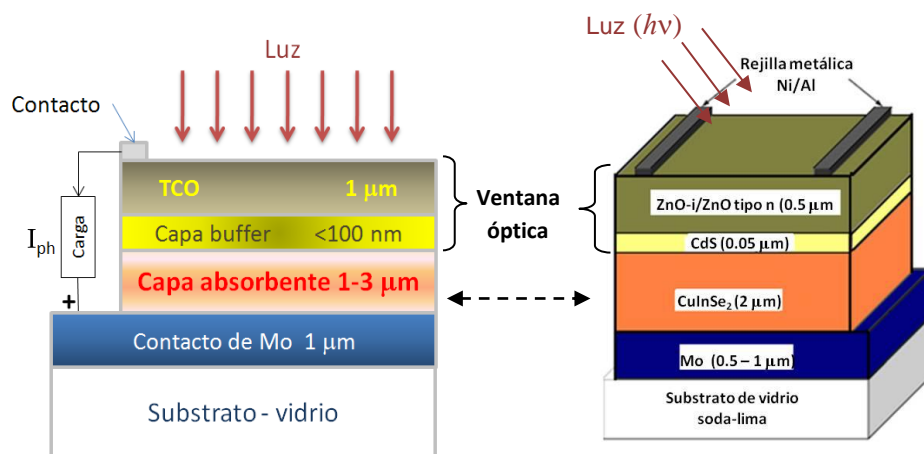


Figura. 2.4: Sección transversal de una celda solar de tipo heterounión siguiendo el concepto *capa absorbente-ventana óptica*.

La función de la *ventana óptica* es facilitar el flujo de la radiación solar (flujo de portadores de carga) y su llegada hasta la capa absorbente, además de formar el campo eléctrico en la ZA que da lugar a la diferencia de potencial entre los contactos del dispositivo. La ventana óptica está constituida por la capa buffer y una capa de un óxido conductor transparente, usualmente con transmitancias mayores al 80% [26].

Al mismo tiempo, la capa buffer cumple la función de acople mecánico entre la capa absorbente y la capa del TCO; debido a que ésta generalmente tiene un alto

coeficiente de absorción, su espesor debe de ser muy delgado (≤ 100 nm) para permitir que un alto porcentaje de la radiación solar llegue a la capa absorbente. La capa TCO actúa también como contacto eléctrico superior.

En la Tabla 2.2 se enlistan los materiales frecuentemente utilizados en las celdas solares basadas en compuestos con estructura tipo calcopirita. En el caso de la capa absorbente se puede observar que estos materiales son una mezcla de todos los elementos de las familias I_B - III_A - VI_A incluyendo al oro (Au), plata (Ag) y telurio (Te), sin embargo los más utilizados son el Cu, In, Se, Ga y S.

Tabla 2.2: Principales materiales usados en celdas solares de película delgada basadas en CIS.

Función	Material	Observación
Contacto eléctrico posterior	Molibdeno	
Capa absorbente [27]	CuInSe ₂ CuInS ₂ Cu(In,Ga)Se ₂ Cu(In,Ga)(Se,S) ₂	Cualquier combinación de los elementos $\begin{pmatrix} \text{Cu} \\ \text{Ag} \\ \text{Au} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{Al} \\ \text{Ga} \\ \text{In} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{S} \\ \text{Se} \\ \text{Te} \end{pmatrix}_2$
Ventana óptica	CdS ZnS In ₂ S ₃	Capa buffer
	ZnO	Capa TCO / contacto superior transparente

2.2 Diseleniuro de cobre e indio, CIS

El diseleniuro de cobre e indio, es uno de los compuestos de absorción más avanzados e importantes para aplicaciones fotovoltaicas, su empleo radica en sus excelentes propiedades ópticas y eléctricas, ya que ofrece una alta absorción óptica ($\alpha \sim 10^5$ cm⁻¹) y además su banda de energía prohibida puede variarse mediante la sustitución de otros elementos de su misma familia.

2.2.1 Estructura y composición

El CIS y los otros materiales semiconductores que se forman de la unión de los elementos pertenecientes a los grupos I_B , III_A y VI_A , poseen dos estructuras estables la calcopirita (γ) y la esfalerita (δ), siendo la estructura calcopirita la más estable. Esta estructura es similar a la del diamante; se obtiene de la estructura cúbica, en donde se lleva a cabo la sustitución ordenada de cobre e indio en una celda con estructura blenda de zinc como el seleniuro de zinc (ZnSe), que ocupan alternadamente los sitios de Zn. Esto da una celda unitaria tetragonal representada en la Figura 2.5; 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 entre las constantes de red a y c sea ~ 2 . La desviación de $c/a \approx 2$ se llama *distorsión tetragonal* y se deriva de diferentes concentraciones de los enlaces de Cu-Se e In-Se [17]. En la Tabla 2.3 se listan algunas de las propiedades del CIS.

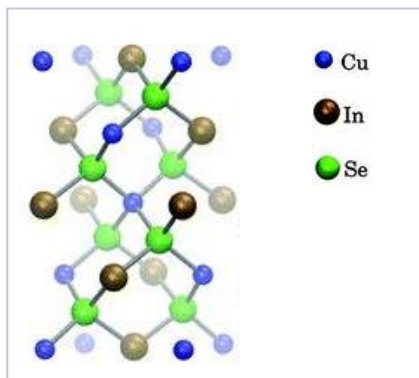


Figura 2.5: Celda tetragonal del CIS [28].

Tabla. 2.3: Propiedades del CuInSe₂.

Propiedad		Valor	Unidades
Constantes de Red	a	5.78	Å
	c	11.62	Å
Densidad		5.75	g/cm ³
Temperatura de fusión		986	°C
Coef. de expansión térmica a 0 °C(273 K)	eje a	8.32×10^{-6}	1/K
	eje c	7.89×10^{-6}	1/K
Conductividad térmica a 0 °C(273 K)		0.086	
Constante dieléctrica	Baja frecuencia	13.6 ± 2.4	
	Alta frecuencia	8.1 ± 1.4	
Masa efectiva [m_e]	Electrones	0.090	
	Huecos pesados	0.710	
	Huecos ligeros	0.092	
Banda de energía prohibida E_g		1.02 ± 0.01	eV

La Figura 2.6 muestra las posibles fases del sistema Cu-In-Se indicadas en el diagrama de fase ternario [17]. Frecuentemente las películas delgadas de Cu-In-Se son preparadas en exceso de Se, es decir, las condiciones normales de crecimiento de película de CIS, tienen composiciones que se encuentran en, o cerca de, las líneas de enlace entre Cu_2Se e In_2Se_3 . El CIS tipo calcopirita se encuentra en esta línea, así como una serie de fases llamadas defectos ordenados compuestos (*DOC*), porque tienen una estructura reticular descrita por la estructura de la calcopirita con una inclusión ordenada de defectos intrínsecos.

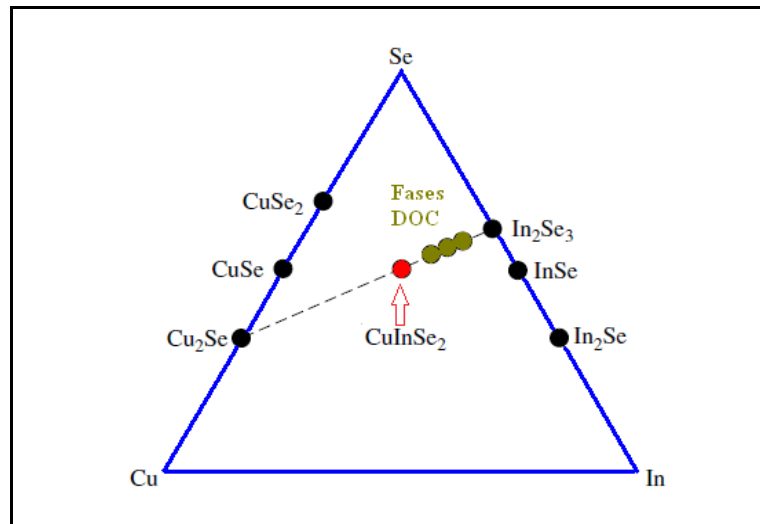


Figura 2.6: Diagrama de fases ternario del sistema Cu-In-Se [29].

Existen diversos estudios acerca de las líneas de enlace del sistema pseudobinario Cu_2Se - In_2Se_3 donde se encuentra el CIS [29]. En la Figura 2.7, se presenta el diagrama pseudobinario que detalla la composición y estructura del CIS en función de la temperatura. Es interesante observar que a temperaturas bajas el campo monofásico para CIS es relativamente estrecho, y no contiene composición del 25% de Cu. A temperaturas más altas, alrededor de 500 °C, temperatura a la cual se depositan comúnmente las películas delgadas de CIS por evaporación, la fase de campo se ensancha hacia un lado rico en In de estequiometría perfecta. Típicamente la composición química media de las películas de CIS de alta calidad tiene 22-24 % de Cu, que corresponde a la región de una sola fase (α). La fase α se mantiene también en la dirección de exceso de Se, la desviación de estequiometría hacia el exceso de Cu, da como resultado la formación de la fase secundaria Cu_2Se [30].

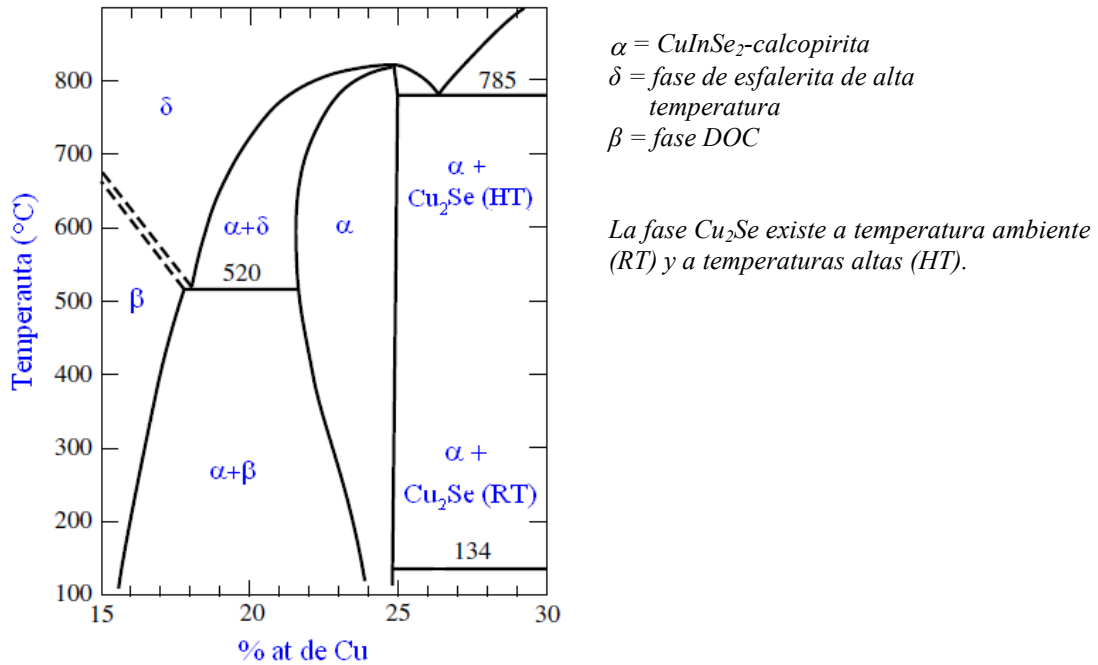


Figura 2.7: Diagrama de equilibrio de la fase pseudobinaria $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ de las composiciones en torno a la fase de CIS calcopirita.

2.2.2 Propiedades ópticas

El coeficiente de absorción α del CIS es muy alto, mayor a 10^5 cm^{-1} para 1.4 eV [31]. En los estudios realizados por Neumann *et al.* [32] se comprobó que el borde de absorción fundamental para un semiconductor de banda directa, es descrito por

$$\alpha = \frac{A(E-E_g)^2}{E} \quad (2.1)$$

La constante de proporcionalidad A depende de la densidad de los estados asociados con la absorción de fotones, de esta relación, se obtiene el valor del ancho de banda de energía prohibida, que es de $E_g = 1.02 \pm 0,02 \text{ eV}$. El valor de la E_g del CIS y los demás materiales con estructura calcopirita, $\text{Cu}(\text{In,Ga,Al})(\text{Se,S})_2$, incluye una variedad de bandas de energía prohibida (E_g) que llegan hasta 2.4 eV para el CuGaS_2 , incluso 2.7

eV para el CuAlSe_2 y 3.45 eV para el CuAlS_2 , estos valores presentan dependencia de la constante de red a , como se puede apreciar en la Figura 2.8. Los valores de E_g cubren la mayor parte del espectro visible, haciéndolos atractivos para su uso como materiales absorbentes en forma de película delgada para dispositivos fotovoltaicos.

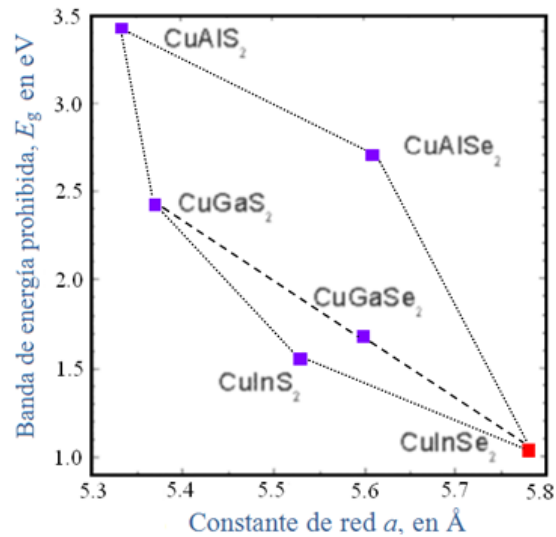


Figura 2.8: Bandas de energía prohibida E_g , vs. Constante de red a , para las aleación de los grupos I_B , III_A y VI_A .

2.2.3 Propiedades eléctricas

Generalmente las películas de CIS presentan un exceso de Cu, lo que hace al material tipo-p. Cuando las películas son ricas en In pueden ser de tipo-p o tipo-n, dependiendo de la concentración de In [33]. Un tratamiento térmico posterior a sobrepresión en un ambiente de selenio puede hacer que el CIS de tipo-n puede convertirse en tipo-p, mientras que un tratamiento a baja presión en ambiente de selenio, puede convertir al material tipo-p en tipo-n [34]. Estas conversiones, se cree que afectan la concentración de vacancias de Se, V_{Se} , que actúan a manera de compensación de los donantes en las películas tipo-p. Los dispositivos de películas delgadas de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, que se depositan en exceso de Se son de tipo-p con una concentración de portador de unos $10^{16}/\text{cm}^3$.

Existen diversos reportes acerca de la movilidad de los portadores del CIS los cuales muestran una gran dispersión en los valores reportados. Los valores más altos de las movilidades de huecos se han obtenido para películas de CIS epitaxiales, $200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ con una concentración de huecos cerca de $10^{17}/\text{cm}^3$ [35] y para monocristales en el rango de 15 a $150 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, mientras que las movilidad de electrones determinadas a partir de monocristales están en el rango $90\text{-}900 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [34].

Existe un gran número de defectos intrínsecos en la estructura tipo calcopirita. En consecuencia, se ha observado una serie de transiciones electrónicas por métodos tales como la fotoluminiscencia, fotoconductividad, fotovoltaje, absorción óptica y mediciones eléctricas [36]. Sin embargo, es difícil asignar transiciones a los defectos específicos sobre una base experimental, Zhang *et al.* [37] ha reportado algunos cálculos correspondientes a defectos intrínsecos. Los defectos que se consideran más importantes en el material en los dispositivos de calidad se presentan en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Defectos intrínsecos de dispositivos de CuInSe_2 .

Defecto	Posición de la energía	Tipo
V_{Cu}	$E_V + 0.03 \text{ eV}$	Aceptor superficial
In_{Cu}	$E_C - 0.25 \text{ eV}$	Donador compensatorio
V_{Se}		Donador compensatorio
Cu_{In}	$E_V + 0.29 \text{ eV}$	Centro de recombinación

2.3 Métodos de depósito de CIS

Para la fabricación de celdas solares, el CIS es depositado comúnmente sobre sustratos de vidrio con una película de molibdeno (Mo), aunque existen otros materiales para los sustratos incluyendo hojas de metal o de plástico, los cuales puede tener ventajas de acuerdo al método de depósito y aplicación. Los métodos de depósito más prometedores para la fabricación de celdas solares se dividen en dos tipos de acuerdo a su enfoque general, el primero es para obtener dispositivos de alta eficiencia, y el segundo para la fabricación a escala piloto [17]. Para determinar la técnica más conveniente para la fabricación comercial de celdas solares, los criterios primordiales son:

- I. Que la técnica de depósito sea de bajo costo con una alta razón de depósito o procesamiento con alta rentabilidad y reproducibilidad.
- II. La uniformidad de la composición, que en grandes áreas es fundamental para un alto rendimiento.

Existe una variedad de métodos físicos y químicos, utilizados para el depósito de películas delgadas de CIS, algunos ejemplos se describen continuación.

2.3.1 Métodos físicos

1. **Evaporación térmica:** Películas delgadas de CuInSe_2 han sido preparadas por evaporación térmica en vacío, la evaporación se lleva a cabo a temperaturas muy altas, 1000 °C para el Cu y 770 °C para el In, con un subsecuente tratamiento térmico en vacío a 400 °C durante 1 hora [38].
2. **Pulverización de Radio Frecuencia (RF Sputtering):** Se utiliza como fuente un blanco de CuInSe_2 bajo una atmósfera de argón, las películas de CIS son depositadas en un sustrato de vidrio de soda-lima. El control de la temperatura del sustrato es muy importante, comúnmente la temperatura de éste no debe exceder los 200 °C [39].

3. **Depósito por láser pulsado (Pulsed laser deposition, PLD):** Otro método utilizado ha sido el PLD de precursores metálicos de Cu e In, seguido de un tratamiento térmico en vacío a 120 °C durante 1 hora. Para la formación de CIS, películas son selenizadas a 450 °C durante 1 hora [40].

2.3.2 Métodos Químicos

1. **Baño Químico (Chemical bath deposition, CBD):** Consiste en el depósito de películas de CIS a partir de soluciones acuosas que contienen Na_2SeSO_3 , CuSO_4 , InCl_3 , ácido tartárico e hidrato de hidracina a temperatura ambiente durante dos horas [41].
2. **Depósito metal orgánico de vapor químico (Metal organic chemical vapor deposition, MOCVD):** Las películas se depositan a 330 °C utilizando dos precursores $[(\text{CH}_3)_2\text{In}(\mu\text{-SeCH}_3)]_2$ y $\text{Cu}(\text{eiac})_2$, el tiempo de depósito puede variarse desde 60 hasta 180 minutos [42].
3. **Electrodepósito:** Con este método se depositan películas de CIS utilizando soluciones electrolíticas de sales de Cu, In y Se en forma de cloruros, sulfatos y nitratos y algunos componentes adicionales del baño. La formación de películas de CIS se logra utilizando las condiciones de depósito adecuadas [43].

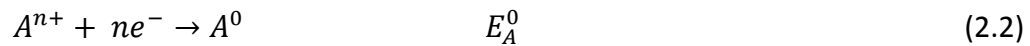
2.3.2.1 Electrodepósito

La técnica de electrodepósito (ED) o depósito electroquímico no requiere una gran inversión, ni necesita materiales de partida de gran pureza. Es un método que funciona a bajas temperaturas y se pueden depositar películas en áreas grandes. El depósito electroquímico tiene aplicabilidad en diversos campos, como por ejemplo la elaboración de electrodos para baterías, detectores de radiación, materiales fotovoltaicos, componentes electrónicos y recubrimientos.

La obtención de materiales semiconductores por ED se ve afectada de diversos factores que influyen tanto en el proceso de preparación como en el resultado final, estos

factores están relacionados principalmente con el potencial aplicado, la composición molar de la disolución y la temperatura.

Generalmente, en el electrodepósito de películas con varios elementos se parte de los iones con alto estado de oxidación. De esta forma, aplicando potenciales catódicos adecuados es posible depositar uno de ellos, y forzar el depósito del segundo por medio de la energía de formación del compuesto o aleación. Una representación posible de este tipo de crecimiento viene dado por las reacciones:



donde la ecuación (2.2) representa el proceso de reducción del componente más noble (mayor E^0), y la ecuación (2.3) puede llevarse a cabo a potenciales más positivos que el potencial redox del par B^{n+}/B gracias a la energía de formación del compuesto (ΔG_{AB}^0).

Además de factores termodinámicos y cinéticos del proceso, se tiene que tomar en cuenta la elección y tratamiento del sustrato conductor, ya que se debe facilitar la formación de una unión metal-semiconductor, además debe presentar una morfología adecuada para favorecer el crecimiento y adherencia del semiconductor.

Los tratamientos previos de limpieza y adecuación del sustrato son fundamentales, ya que una superficie metálica recubierta de una capa de grasa o de óxido da lugar a depósitos pocos adherentes e inhomogéneos.

También hay que considerar el disolvente a usar, que debe ser estable química y electroquímicamente en las condiciones de electrodepósito, generalmente se utiliza el agua como solvente.

2.3.2.1.1 Proceso de depósito

El electrodepósito consiste en una serie de reacciones electroquímicas tipo redox mediante el cual se logra cubrir un sustrato con una capa fina de un metal o un

semiconductor mediante reacciones de reducción. Para lograrlo se sumerge la pieza o sustrato a cubrir en una solución electrolítica que contiene los iones metálicos que formarán la capa. El electrodepósito de metales y aleaciones implica la *reducción* de los iones metálicos de electrolitos acuosos, orgánicos o sales fundidas [44]. La reducción de los iones de metal M^{z+} en solución acuosa es representada por



Esto se puede lograr por medio de dos procesos diferentes: (1) un proceso de electrodepósito en el que z electrones (e^{-}) son proporcionados por una fuente de alimentación externa, y (2) un proceso electroquímico (autocatalítico) conocido como Electroless en el que un agente reductor en la solución es la fuente de electrones (sin que una fuente de alimentación externa esté involucrada). Estos dos procesos, de electrodepósito y electroless, constituyen el depósito electroquímico. En cualquier caso, el interés se centra en un electrodo de metal puesto en contacto con una solución líquida iónica. La ecuación (2.4) representa la reacción de partículas cargadas en la interfaz de un electrodo de metal sólido y una solución iónica. Los dos tipos de partículas cargadas, un ión metálico y un electrón, pueden cruzar la interfaz. El proceso representado en la ecuación (2.4) involucra tres procesos fundamentales de depósito:

1. Inicio en la interfaz metal-solución
2. Comienzo de la cinética y mecanismo de reacción
3. Proceso de nucleación y crecimiento de la red de metal (M_{red})

Los componentes básicos de una celda electrolítica (excluyendo la fuente de alimentación), son: dos electrodos de metal (M1 y M2), el agua que contiene iones disueltos, y dos interfaces metal-disolución: M1-solución y M2-solución, ver Figura 2.9.

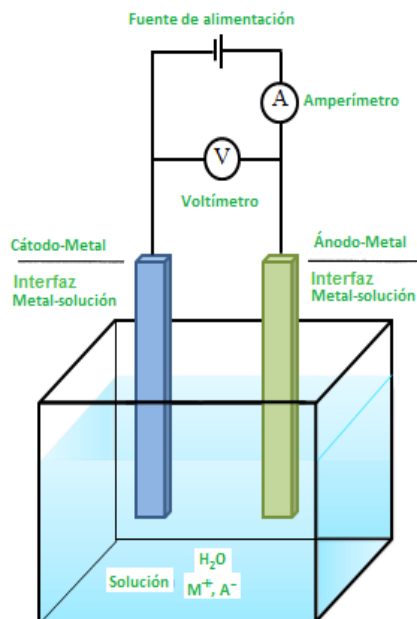
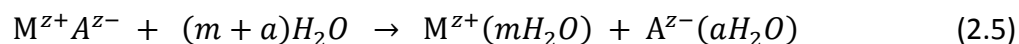


Figura 2.9: Celda electroquímica de electrodeposición de metales, usando una solución acuosa de una sal de metal, MA.

En la interfaz metal-solución se lleva a cabo la introducción de iones de la solución, que es la disolución de una sal de un metal (por ejemplo, NaCl). El proceso de disolución total de una sal de un metal MA (M , M^{z+} , A , A^{z-}) se puede representar por la reacción de solvatación (2.5):



Este proceso consta de dos partes: (1) la separación de los iones de la red (rotura de enlaces ion-ion de la red), y (2) la interacción de los iones con las moléculas de agua (hidratación), ambos procesos implican la interacción de iones del agua (Figura 2.10). Durante la disolución de la sal, los dos procesos están ocurriendo simultáneamente.

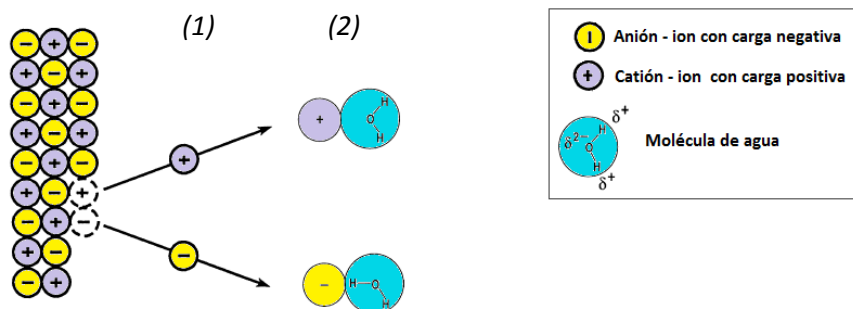


Figura 2.10: Proceso de disolución de un cristal iónico MA.

- (1) Separación de los iones de la red y
 (2) interacción de los iones con las moléculas de agua.

2.3.2.1.2 Electrodeposición en modo potencioestático

Esta variante del ED se utiliza para el depósito de películas delgadas en donde se investiga la reactividad en la semicelda midiendo la diferencia de potencial en la celda electroquímica. La mayoría de los experimentos controlan el potencial de un electrodo en contacto con una solución acuosa, mientras que se mide la corriente resultante. Es el único método electroquímico en el que se mide directamente un potencial de equilibrio termodinámico y en el cual no fluye una corriente neta.

El instrumental necesario para el electrodeposición en modo potencioestático comprende el uso de tres electrodos, *referencia*, *contraelectrodo* y *de trabajo*, además de una celda electroquímica que contenga la solución electrolítica y una fuente de alimentación externa, (véase Figura 2.11). En el electrodo de trabajo, se lleva a cabo la reacción de interés (reducción), para ello debe de hacer contacto con la solución electrolítica, y debe aplicarse un potencial de una manera controlada para facilitar la transferencia de electrones desde y hacia la solución. El electrodo de referencia, debe tener un potencial conocido para medir el potencial del electrodo de trabajo.

Uno de los problemas es que resulta difícil para un electrodo mantener un potencial constante mientras pasa la corriente, durante las reacciones de reducción y oxidación del electrodo de trabajo. Para resolver este problema, de proveedor de electrones y potencial de referencia se ha dividido entre dos electrodos separados:

1. *Electrodo de referencia*: debe actuar como referencia en la medición, su función principal es controlar el potencial del electrodo de trabajo y en ningún momento debe pasar ninguna corriente. Lo anterior permite conocer a que potencial ocurre la reducción u oxidación.
2. *Contraelectrodo*: también conocido como *electrodo auxiliar*, tiene como función pasar toda la corriente necesaria para equilibrar la corriente observada en el electrodo de trabajo. Para lograr esta corriente, el contraelectrodo a menudo oscila a los potenciales extremos en los bordes de la ventana de disolvente, donde se oxida o reduce el solvente o electrolito de apoyo.

Donde

- **R**: es el electrodo de referencia
- **T**: electrodo de trabajo
- **C**: contraelectrodo
- **Fuente de alimentación**: Potenciostato

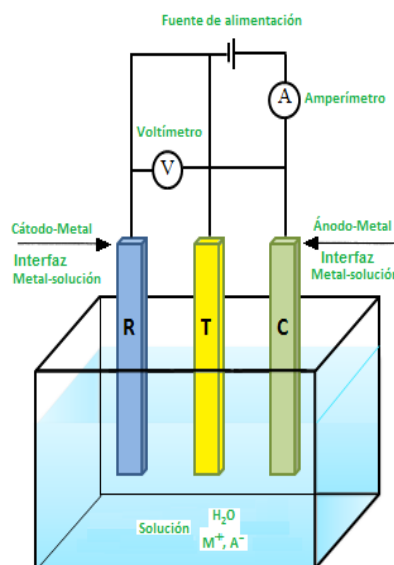


Figura 2.11: Diagrama de la celda electroquímica del Electrodeposición en el modo potenciostático.

Este modo de operación permite realizar el electrodeposición secuencial de capas metálicas de componentes individuales por separado o realizar el *coelectrodeposición*, de compuestos binarios, ternarios y cuaternarios en un solo proceso, además garantiza la reproducibilidad de las capas preparadas bajo las mismas condiciones de depósito incluso cuando se preparen varias del mismo baño electrolítico.

2.4 Substratos rígidos y flexibles

Existen numerosos grupos de investigación de todo el mundo que han desarrollado celdas solares de películas delgadas de CIS de eficiencias en el rango de 15-19%, dependiendo del tipo de sustrato empleado y del procedimiento de crecimiento. El vidrio de soda-lima es el sustrato más utilizado, sin embargo el uso de nuevos tipos de sustratos está haciendo que se aumenten los esfuerzos para desarrollar celdas solares flexibles utilizando sustratos de láminas metálicas y polímeros con un recubrimiento conductor [45,46].

2.4.1 Substratos rígidos

Los sustratos de vidrio de soda-lima, utilizados en las ventanas convencionales, son los sustratos rígidos más comunes empleados para el soporte del CIS ya que están disponibles en grandes cantidades, son de bajo costo y se han utilizado para hacer los dispositivos de más alta eficiencia. El vidrio de soda lima tiene un coeficiente de expansión térmica de $9 \times 10^{-6}/K$ [47]. La composición química del vidrio de soda-lima suele incluir varios óxidos tales como Na_2O , K_2O , y CaO ; estos son fuentes de impurezas alcalinas que pueden difundirse a través de las capas de Mo y del CIS, produciendo efectos benéficos al tamaño de grano y por ende a la eficiencia de la celda [17].

2.4.2 Sustratos flexibles

Los sustratos de materiales flexibles son atractivos por la posibilidad de hacer un producto flexible, ligero, de gran ventaja en ciertas aplicaciones y la posibilidad de depositar los materiales en forma de película delgada. Uno de los procesos más estudiados para el depósito de películas delgadas de semiconductores en sustratos flexibles es el llamado *proceso de rollo a rollo*, que fue implementado inicialmente en la evaporación de CdS para su uso en celdas solares [48].

Entre los sustratos flexibles más prometedores se encuentran materiales como: la poliamida/molibdeno, el titanio, el acero y el molibdeno [49]. Los inconvenientes de la poliamida son su baja tolerancia a altas temperaturas, ya que las mejores películas de poliamida disponible sólo pueden soportar 400 a 450 °C. El principal inconveniente del

titanio y el acero es su conductividad, lo que significa que se necesita una capa eléctricamente aislante para permitir una interconexión en serie entre las celdas. Este tipo de capa aislante no es fácil de hacer. Mientras que las láminas de molibdeno tiene una fuerza excepcional, resistencia a la atracción eléctrica y a la conductividad térmica.

2.4.3 Efectos del sustrato

Los efectos del sustrato en las propiedades de las películas delgadas policristalinas de CIS se pueden clasificar en tres categorías: (1) por su expansión térmica, (2) los efectos químicos, y (3) influencia de la superficie en la nucleación.

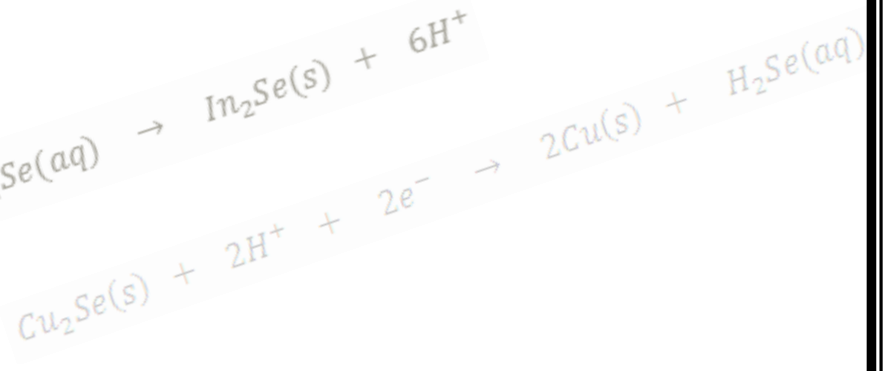
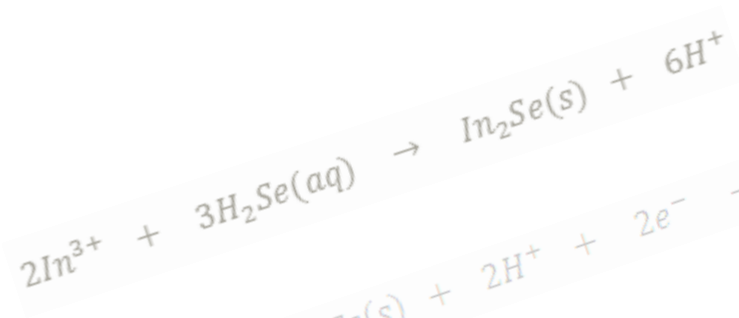
Expansión térmica. Este efecto se observa en los métodos en fase vapor, sucede cuando se impone un cambio en la temperatura de crecimiento, es decir, la formación de la película depende de la diferencia de energía (tensión y/o esfuerzo) a la que se encuentran el sustrato y la capa de CIS, generalmente esto ocurre a temperaturas alrededor de 500 °C.

El coeficiente de expansión térmica para el CIS es de alrededor de $9 \times 10^{-6}/K$ en el intervalo de temperatura, similar a la del vidrio de soda-lima. Una película CIS depositada en un sustrato de vidrio con un coeficiente de expansión térmica menor, tales como el borosilicato, puede presentar vacíos y microgrietas [50]. Cuando el coeficiente de expansión térmica del sustrato es mayor al material de la película, como en el caso de la poliamida, dará lugar a tensiones de compresión en la película delgada, lo que puede dar lugar llevar a fallas de adhesión.

Efecto químico. El efecto más importante del sustrato de vidrio de soda-lima en el crecimiento de la película de CIS es el suministro de sodio (Na) [51]. El sodio se difunde a través del contacto posterior de Mo, lo que significa también que es importante para controlar las propiedades del Mo [52]. La microestructura resultante de CIS está claramente influenciada por la presencia de Na con granos más grandes y un mayor grado de orientación preferencial al plano (112) perpendicular al sustrato.

Influencia de la superficie. Existe una variedad de orientaciones preferenciales entre los diferentes procesos de crecimiento. Una de las razones de esta variación es debido a diferentes propiedades de las superficies en que se nuclea el material. Una

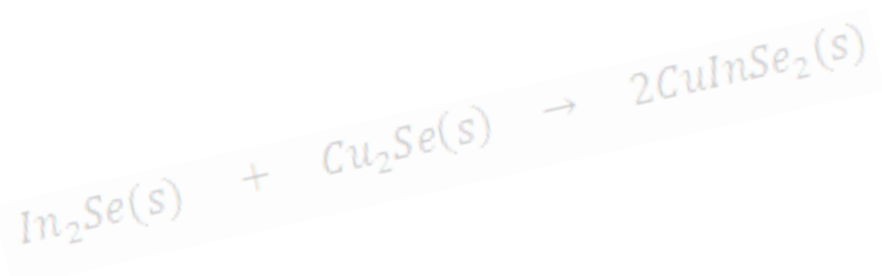
comparación entre el crecimiento del CIS en sustratos normales revestidos de Mo y directamente en sustratos de vidrio de soda-lima, muestra que hay una orientación más pronunciada en la dirección (112) producida en el vidrio, sin ninguna diferencia en la concentración de Na, medida en las películas [15]. Además, se ha demostrado que la orientación preferencial de la película de CIS se correlaciona a la orientación de la película de Mo [16,17].



Capítulo 3

Detalles Experimentales

*E*n este capítulo se describe la secuencia de experimentos para el desarrollo y síntesis de las películas delgadas de diseleniuro de cobre e indio por la técnica de electrodeposición. También se hacen una breve descripción las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las muestras.



3.1 Generalidades

El método de depósito empleado en este trabajo para la preparación de las películas delgadas semiconductoras de CIS como se mencionó en el capítulo anterior es el electrodepósito (ED). Este método permitió el uso de reactivos químicos de baja pureza para la preparación de soluciones electrolíticas, generalmente éstas pueden ser a base de cloruros, de sulfatos o nitratos de cobre, indio y galio y ácido selenoso [43], estos reactivos se listan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Relación de reactivos utilizados en las disoluciones para la preparación de películas de CIS por coelectrodepósito.

Reactivo	Marca	Pureza
CuCl ₂ ·2H ₂ O	Sigma-Aldrich	≥ 98 %
InCl ₃	Sigma-Aldrich	≥ 98 %
H ₂ SeO ₃	Alfa-Aesar	97 %
LiCl	Sigma-Aldrich	≥ 99 %

El agua desionizada empleada para la limpieza del material utilizada en este trabajo, tiene una resistividad de 18.1 MΩ, proporcionada de un Desionizador E-pure, marca Barnstead, modelo D4631.

3.2 Equipo de electrodepósito

Como se mencionó en el Capítulo anterior, el electrodepósito (ED) permite el control de espesor de las películas desde unos cuantos nanómetros hasta cerca de 10 micrómetros. En este trabajo se utilizó un Potenciostato marca VoltaLab, modelo PGZ301 DYNAMIC-EIS, como fuente de corriente externa para el co-electrodepósito del CIS. El potenciostato se encuentra conectado a una celda electroquímica (celda experimental) por medio de electrodos, la Figura 3.1 muestra el arreglo experimental utilizado. La celda electroquímica para el ED en modo potenciostático cuenta con tres electrodos, un electrodo de referencia (ER) de Calomel Saturado, un contraelectrodo (CE) y un electrodo de trabajo (ET), la configuración de la celda se muestra en la Figura 3.2, a continuación se describen brevemente estos electrodos.

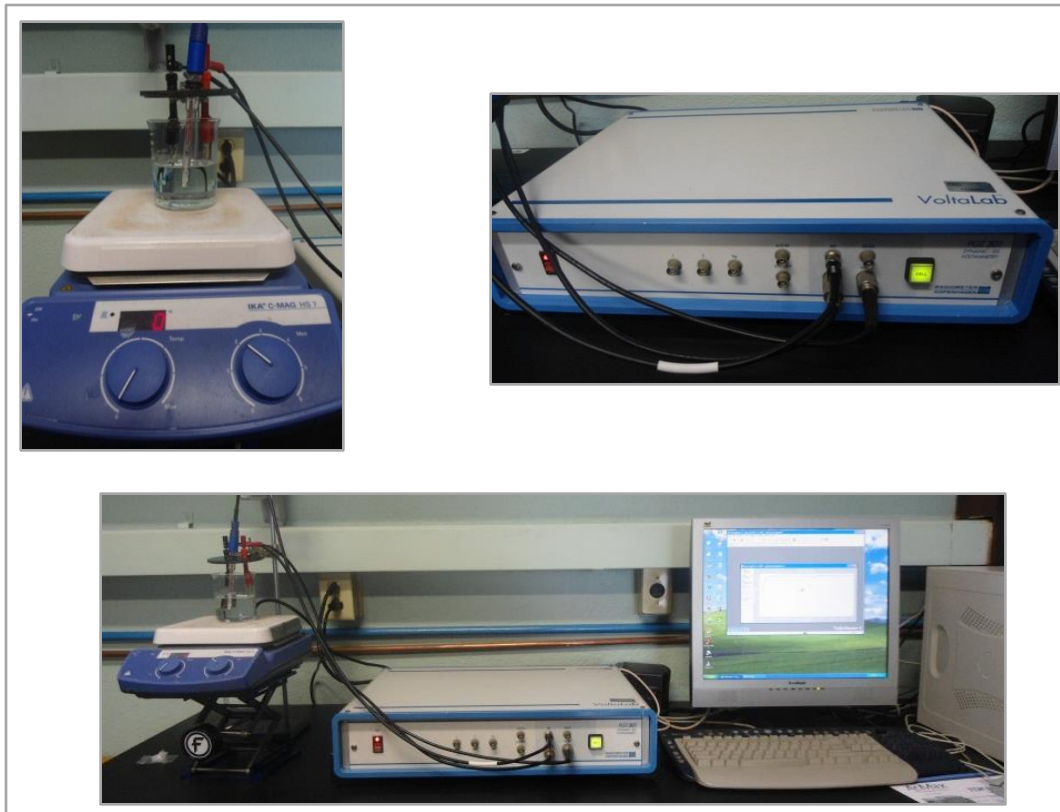
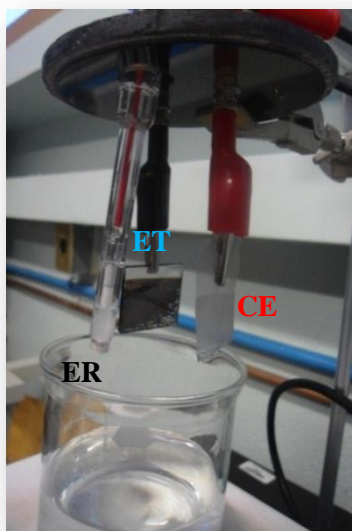


Figura 3.1: Arreglo experimental para el coelectrodeposición de CIS.



La tapa de celda, sujeta a los tres electrodos:

- Referencia, *ER*
- Trabajo, *ET*
- El contraelectrodo, *CE*

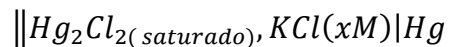
Figura 3.2: Arreglo experimental de la celda electroquímica de tres electrodos.

En la configuración de una celda electroquímica de tres electrodos, el potencial del electrodo de trabajo (ET) es monitoreado con respecto al potencial de referencia, sin embargo, la corriente pasa entre el ET y el CE. Así, el ER se encarga de tener una referencia de intensidad fiable para el control del potencial.

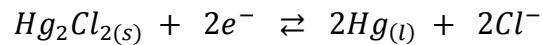
Experimentalmente, la punta del ER es colocada lo más cerca posible (<5 cm) del ET con el fin de minimizar la resistencia de la solución y para que no se interfiera con la transferencia de masa de las especies del electrolito, como se observa en la Figura 3.2. En general, el ER puede ser de cualquier material electroquímicamente activo que no induzca alteraciones en el ET y se coloca en un compartimiento separado, para este trabajo los tres electrodos se colocaron en la misma celda electroquímica.

Los electrodos utilizados, fueron:

1. **Electrodo de referencia:** Electrodo de *Calomel Saturado* (*SCE por sus siglas en inglés*). La cadena que representa a este electrodo es



donde x representa la molaridad de la solución de cloruro de potasio y el equilibrio presente en el electrodo es:



El potencial de este electrodo varía con la concentración de KCl y por lo tanto ésta debe especificarse al describir el electrodo. Su potencial a 25 °C es + 0.244 V referido al electrodo estándar de hidrógeno (vs. SHE).

2. **Contraelectrodo:** *Malla de Platino*. Utilizada como proveedora de electrones y como conexión eléctrica con la solución electrolítica para que la corriente pueda ser aplicada al ET. El CE seleccionado es un material inerte, su función es equilibrar la corriente observada en el ET. Los procesos de oxidación que ocurren sobre este electrodo no intervienen en la formación de las películas.
3. **Electrodo de trabajo:** *Los substratos sobre los cuales se realiza el depósito, éstos pueden ser tanto rígidos como flexibles*. Funciona como cátodo, y es donde se llevan a cabo las reacciones de reducción y por consiguiente la formación y crecimiento de la película delgada de CIS.

3.2.1 Substratos: Electrodo de Trabajo

Como se mencionó en la sección anterior los substratos son utilizados como ET's, son el soporte para el depósito de las películas de CIS. Se utilizaron cuatro tipos de substratos para el desarrollo de este trabajo, tres son de tipo flexible y uno rígido, este último es utilizado como referencia de comparación para el análisis posterior de las películas de CIS depositadas sobre los substratos flexibles. Las especificaciones de éstos, están dadas en las Tablas 3.2 y 3.3, estas son:

Tabla 3.2: Especificaciones de los substratos flexibles.

Tipo	Especificación	Espesor	Marca
Laminillas de molibdeno	Mo: 99.95 %	0.1 mm	Alfa-Aeser
Laminillas de acero inoxidable	Fe:Cr:Ni; 70%:19%:11%	0.1 mm	Alfa-Aeser
Laminillas de poliamida recubierta con película de molibdeno	Poliamida Mo	2.00 μm 0.633 μm	Upilex-S

Tabla 3.3: Especificación del substrato rígido.

Tipo	Especificación	Espesor	Marca
Vidrio soda-lima/óxido de estaño impurificado con flúor	Vidrio SnO ₂ :F (FTO)	3 mm 500 nm	Pilkington Ltd.

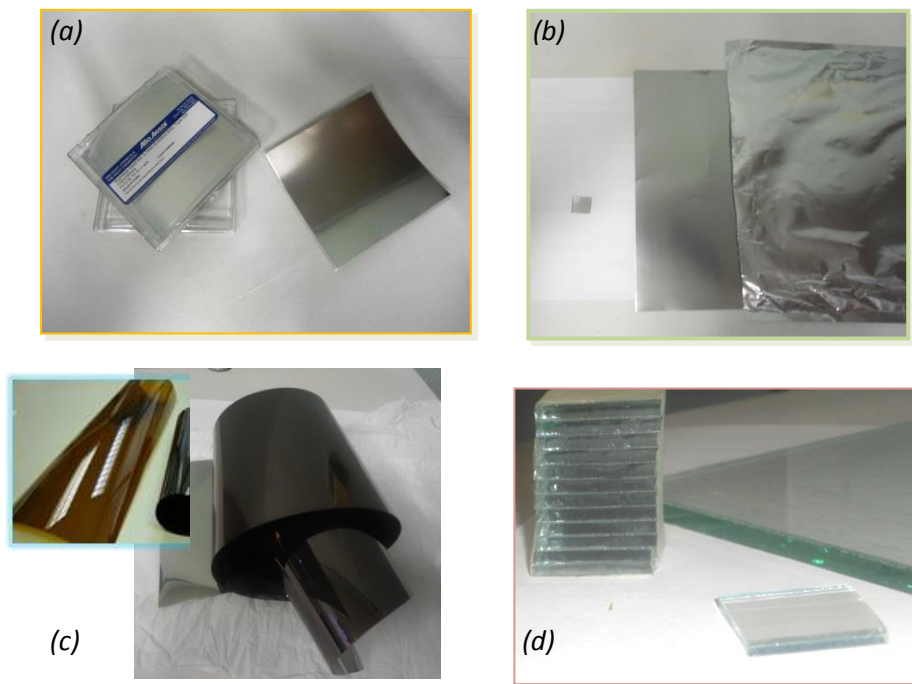


Figura 3.3: Tipos de sustratos (a) molibdeno, (b) acero inoxidable, (c) poliamida con un recubrimiento de molibdeno y (d) vidrio soda lima/ $\text{SnO}_2:\text{F}$.

3.2.1.1 Limpieza de los sustratos

Antes de la limpieza, los sustratos se cortan de un tamaño $\sim 2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$. Una vez obtenida el área necesaria, la limpieza de los sustratos se realizó de la siguiente manera:

- (a) Éstos son colocados en un vaso de precipitado con agua desionizada (a-DI) y jabón líquido alcalino en agitación ultrasónica por aproximadamente 10 minutos.
- (b) Posteriormente son tallados suavemente en una sola dirección con una gasa y enjuagados con abundante a-DI.
- (c) Luego se colocaron en un segundo baño con acetona por 5 minutos en agitación ultrasónica, luego fueron secados.
- (d) Por último fueron colocados en un tercer baño con etanol por 5 minutos en agitación ultrasónica.
- (e) Finalmente fueron extraídos del etanol y fueron secados con nitrógeno gaseoso (N_2).

3.2.2 Preparación de la solución electrolítica

La solución electrolítica es el medio que permite el movimiento de los iones debido al campo eléctrico aplicado a la celda electrolítica. Para preparar las soluciones electrolíticas acuosas se siguió la metodología empleada en la referencia [43], las concentraciones molares usadas fueron:

- (a) 0.25M de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- (b) 0.25M de InCl_3
- (c) 0.5M H_2SeO_3
- (d) 2M de LiCl de la solución soporte

El disolvente empleado en estas disoluciones, es el *agua*, generalmente es el adecuado para numerosas sales, agente acomplejante y otros compuestos debido a la solubilidad de las sales empleadas y su no reactividad. Sin embargo, una solución acuosa contiene necesariamente H_3O^+ y iones OH^- , que intervienen en el proceso de electrodeposición para la producción de H_2 y O_2 en el electrodo.

Finalmente se preparó una solución buffer de $\text{pH}=3.00$ marca *pHydrion*, a la cual, después se añadieron los siguientes volúmenes de las soluciones acidas:

- (e) 5.2 ml de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- (f) 19.2 ml de InCl_3
- (g) 5.5 ml de H_2SeO_3
- (h) 59 ml de LiCl

3.2.3 Parámetros de electrodeposición

Además de la elección de los electrodos y el arreglo de la celda electroquímica, existen otros factores importantes para el electrodeposición de metales, factores de crecimiento que afectan y determinan la morfología y el espesor de las películas delgadas estos factores son los siguientes:

Temperatura. La temperatura está en el rango de 25-90 °C. Utilizar altas temperaturas suele generar ventajas como la mejora en la solubilidad y la conductividad eléctrica. Sin embargo, el uso de altas temperaturas tiende a acelerar la evaporación de la solución. Otra desventaja de utilizar alta temperatura es la obtención de películas delgadas con granos más gruesos, comparada con las películas delgadas crecidas a bajas temperaturas [53].

Se considera que en el ED a bajas temperaturas, existe una caída de densidad de corriente y con ello de la tasa de crecimiento.

La principal influencia de la temperatura en la mayoría de los procesos es que al incrementar la temperatura en 1 °C aumenta un 10 % el crecimiento de las películas delgadas e incrementa en un 2 % la transferencia de masa.

Concentración de las sales. La concentración de las sales del electrolito determina el tamaño y la distribución de los granos en la superficie del sustrato. También, la velocidad de depósito se puede asociar a este factor. Los cationes y aniones que están presentes en la disolución que no participan en las reacciones del electrodo pueden determinar la adsorción de las sales sobre el sustrato, el cambio de la fuerza iónica y un aumento en la conductividad de la solución.

Agitación En algunos casos agitar la solución se tiene efectos positivos como el incremento de la movilidad en el electrolito, facilitando el transporte de iones al sustrato y disminuyendo el espesor de la capa de difusión.

pH. En una solución influye en la evolución de hidrógenos y la precipitación de hidróxidos [53]. Además, en el caso de co-electrodeposición, es decir, cuando se tienen especies iónicas con diferentes valores de potencial de reducción, la ventana electroquímica disponible para el proceso de reducción de todas esas especies al mismo tiempo está muy limitada. Debido a ello en este trabajo se utilizó la solución buffer comercial de pH = 3.00, de esta manera se garantiza que no haya cambios drásticos de pH en la solución durante el proceso de depósito.

Las concentraciones finales del baño electrolítico son: 2.6 mM de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 9.6 mM de InCl_3 , 5.5 mM H_2SeO_3 y 0.236 M LiCl . La Figura 3.4 muestra la secuencia de la preparación del baño y los parámetros para el ED de las películas de CIS empleados en este trabajo.

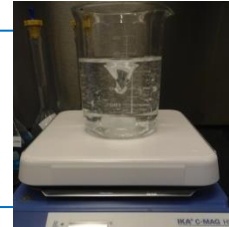
1. Preparación de las soluciones electrolíticas

- 0.25M de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 0.25M de InCl_3
- 0.5M H_2SeO_3
- 2M de LiCl : Solución soporte



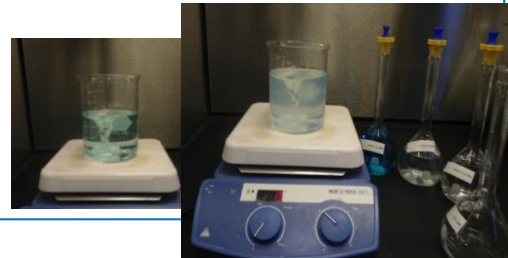
2. Preparación de la solución buffer

- Solución buffer de pH=3.00



3. Preparación del baño electrolítico

- 5.2 ml de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 19.2 ml de InCl_3
- 5.5 ml de H_2SeO_3
- 59 ml de LiCl



Parámetros para el ED

1. Concentraciones finales del baño
 - a. 2.6 mM de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 - b. 9.6 mM de InCl_3
 - c. 5.5 mM H_2SeO_3
 - d. 0.236 mM de LiCl
2. Voltaje: -0.1 V a -0.5 V (vs.SCE)
3. pH \approx 2.68
4. Tiempo: 5 a 50 min.
5. Temperatura: Ambiente
6. Agitación: 500 rpm

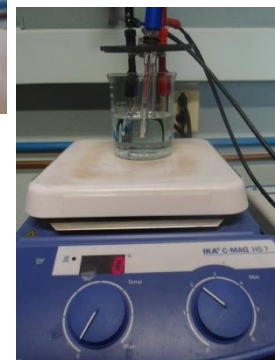


Figura 3.4: Secuencia de la preparación del baño electroquímico y parámetros de ED para las películas delgadas de CIS.

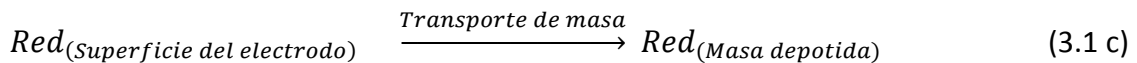
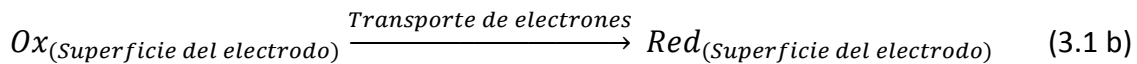
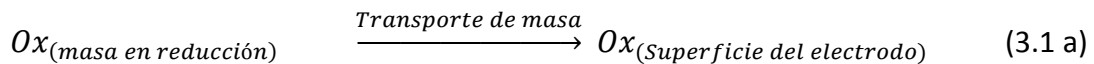
3.3 Mecanismo de formación de las películas por ED

En el baño electroquímico, una especie química puede ser o bien un agente oxidante (Ox) ó un agente reductor (Red) solubles y estables al ser puestos en medio electrolítico. Esto se puede expresar de la siguiente manera



La superficie del ET debe ser continuamente alimentada con el agente *Ox*, así tiene lugar el proceso de transferencia de electrones heterogénea desde el electrodo sólido hasta las especies *Ox*. Posteriormente, el producto de la reacción (*Red*) debe ser extraído desde la superficie del electrodo, permitiendo el acceso a una acumulación de agentes *Ox* en la superficie del substrato y continuar el proceso.

Existen tres pasos básicos que representan la ecuación 3.1, y son los siguientes:



El resultado del *proceso de reducción* está condicionado por el paso básico más lento, asociado tanto con el transporte de masa (desde la masa de la solución de la superficie del electrodo y viceversa), o por transferencia heterogénea de electrones (desde el electrodo a las especies negativas o viceversa).

Existen tres procesos elementales para describir la reacción del *ET* y son los siguientes:

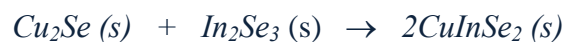
1. Reacciones químicas combinadas. Las especies *Red* generadas por la superficie del electrodo pueden ser inestables y tienden a descomponerse. Así mismo, estos elementos pueden reaccionar con otras especies presentes en la solución cuando se mueven hacia la masa de la solución (reacción química homogénea) o cuando son absorbidas por la superficie del electrodo (reacción química heterogénea). Las nuevas especies formadas son eléctricamente activas.

2. Absorción. Teniendo en cuenta las ecuaciones 3.1, el intercambio de electrones tiene lugar sin la interacción de las especies *Ox* y *Red* con la superficie del electrodo. Sin embargo, el intercambio de electrones no se produce si el reactivo *Ox* y el producto *Red* es débil o fuertemente adsorbido en la superficie del electrodo. Así mismo, es posible que las especies *Ox* y *Red* induzcan la contaminación de la superficie del electrodo, impidiendo cualquier proceso de transferencia de electrones.
3. Formación de fases. La formación de una nueva fase es un proceso en el cual es necesario que ocurra primero la nucleación seguido del crecimiento del cristal en el cual los átomos deben expandirse a través de la fase sólida en formación para situarse en el punto apropiado de la red cristalina.

3.3.1 Mecanismo de formación del CIS

Aunque el mecanismo químico de la formación de CIS por ED no se comprende totalmente, muchos autores han propuesto que comienza con la formación de una fase Cu_xSe_y (seleniuro de cobre), que se puede representar por Cu_2Se . Esta fase es, probablemente, obtenida por una reacción espontánea entre los iones de Cu y Se, o mediante la reacción de los iones de Cu^{2+} con Se^{4+} , especies en solución o por reacción del Se depositado con los iones Cu^{2+} de la solución.

La electrorreducción de esta fase de Cu_2Se , conlleva a que más iones de Cu^{2+} que reaccionan con Se depositado produzcan más Cu_2Se y Se^{4+} que disuelto en un solución electrolítica con valores de pH 2.50 a 3.00, es probable que forme H_2Se . Esta última fase reacciona con iones de In^{3+} , especies que también se encuentran en la solución para formar In_2Se_3 en la superficie del electrodo que luego se asimila rápidamente en la capa de $CuInSe_2$ mediante la reacción con la fase de Cu_2Se . Por lo tanto, las reacciones generales se pueden escribir como sigue:



Kois et al [54], formuló el mecanismo de formación de la fase de CIS por co-electrodeposición, usando un medio acuoso ácido de pH entre 1.00 y 3.00, que contienen concentraciones milimolares de ácido selenioso e indio y sulfatos de cobre. Existen una serie de reacciones consecutivas que involucran la formación de Se, CuSe y la fase de Cu_2Se como un requisito para la formación de la CIS, descritas en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Reacciones involucradas en la formación de películas de CIS por coelectrodeposición.

Reacción	
1	$Se(IV) + 4e^- \leftrightarrow Se(0)$
2a	$Se(IV) + Cu(II) + 6e^- \leftrightarrow CuSe$
2b	$Se(0) + Cu(II) + 2e^- \leftrightarrow CuSe$
3a	$Se(IV) + 2Cu(II) + 8e^- \leftrightarrow Cu_2Se$
3b	$Se(0) + 2Cu(II) + 4e^- \leftrightarrow Cu_2Se$
4	$2CuSe + 2e^- \leftrightarrow Cu_2Se + Se(-II)$
5	$Cu_2Se + 2e^- \leftrightarrow 2Cu(0) + Se(-II)$
6	$Se(0) + 2e^- \leftrightarrow Se(-II)$
7	$Se(-II) + Cu(II) \leftrightarrow CuSe$
8	$3Se(-II) + 2In(III) \leftrightarrow In_2Se_3$
9	$2Se(-II) + Se(IV) \leftrightarrow 3Se(0)$
10	$Cu_2Se + In_2Se_3 \leftrightarrow 2CuInSe_2$

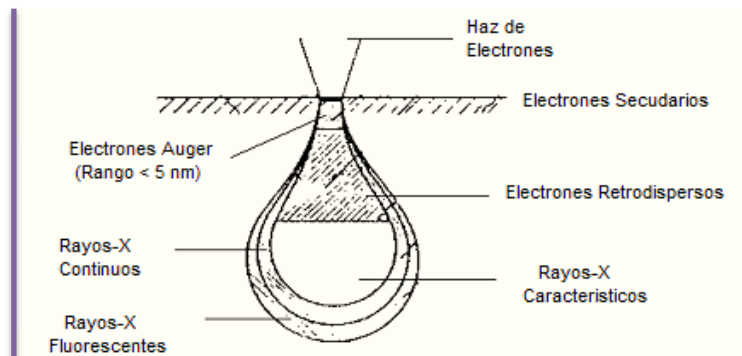
3.4 Técnicas de Caracterización

Para la caracterización de las películas delgadas de CIS se utilizaron las técnicas de: espectroscopía por dispersión de energía (EDS), la cual se usó para hacer la cuantificación de la composición química de las películas y verificar la presencia de los elementos de Cu, In, y Se. La microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó para analizar la morfología de las películas; la difracción de rayos-X se empleó para identificar las fases presentes del material en las películas. También se efectuó la perfilometría mecánica con el objetivo de conocer los espesores promedios de las películas de CIS.

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido, SEM por sus siglas en inglés, es una técnica utilizada para conocer la morfología y el análisis composicional semicuantitativo de la superficie de los materiales. La operación básica del SEM, consiste en: un haz de electrones generado por un cátodo termoiónico se hace incidir en la superficie de una muestra. A éste haz de electrones se le llama *haz de electrones primario*. Los electrones se aceleran a través de una diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo. El haz de electrones pasa por dos lentes magnéticas, una lente condensadora (CL) y una lente objetiva (OL), la lente CL controlan la corriente del haz, y la OL enfoca el haz de electrones en la superficie de la muestra. La interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra resulta en la generación de electrones secundarios y retrodispersados de la muestra, ver Figura 3.5, los cuales son recolectados, detectados y procesados por medio de dispositivos electrónicos [55].

Figura 3.5 Esquema de la interacción del haz de electrones con un sólido y su distribución dentro de una muestra-



En este sistema no sólo se observan características topográficas y morfológicas de la superficie de la muestra a alta amplificación, sino también el sistema tiene acoplados los detectores correspondientes que pueden medir y determinar la distribución elemental química mediante un mapeo de rayos-X y la concentración elemental mediante espectros de rayos-X.

Las señales se obtienen de la emisión dentro de volúmenes específicos de la muestra y se pueden utilizar para examinar las características de la muestra tales como composición, superficie topográfica, cristalografía, morfología, etc. Las señales de interés para el SEM son principalmente los electrones secundarios, ya que su emisión es confinada a un volumen cercano a este haz, que impacta al área permitiendo obtener imágenes con alta resolución [56].

3.4.2 Espectroscopía de energía dispersada por rayos-X

Durante la dispersión inelástica de los electrones pueden generarse rayos-X característicos, los cuales dan origen a la espectroscopía de energía dispersada de rayos-X, también llamada *EDS* por su acrónimo en inglés. Éstos se forman cuando el haz incidente logra expulsar electrones de las capas internas de los átomos en la muestra dejando espacios que son cubiertos por electrones de capas más externas, quienes al cambiar su estado energético emiten un fotón de rayos-X, el cual es característico del elemento.

Un diodo semiconductor típicamente de Si-Li es acoplado al SEM y funciona como un detector de rayos-X, el diodo recibe el fotón energético y genera pares de electrón-hueco que son separados por un potencial aplicado, y luego colectados. La carga colectada es convertida en voltaje y se envía en forma de señal eléctrica a la computadora, el diodo es enfriado a la temperatura del nitrógeno líquido para minimizar la señal de ruido. Una vez que la señal eléctrica se ha enviado a la computadora, ésta mediante un software se encarga de asociar este valor de voltaje con una transición electrónica que ocurre entre capas atómicas para un elemento específico, posteriormente se genera una gráfica de energía contra intensidad obteniéndose un espectro que nos indica cualitativamente los elementos presentes en la muestra.

Los microscopios de barrido utilizados fueron *JSM-5400 LV* (*Instituto de Física Ing. Luis Rivera Terrazas*), *JSM-6300* (*Universidad Politécnica de Valencia*) y *JSM-6360 LV* (*CINVESTAV*), todos marca JOEL; se utilizaron voltajes 5 y 15 kV con electrones secundarios (SEI) para el análisis de SEM; y voltajes de 20 kV y amplificaciones de 5000X para las cuantificaciones de la composición química por EDS, ambas caracterizaciones se hicieron a temperatura ambiente.

3.4.3 Difracción de rayos-X

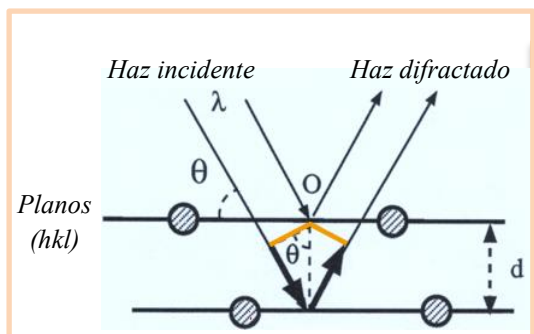
Es una técnica usada para identificar las fases cristalinas presentes en materiales y para medir las propiedades estructurales tales como el tamaño de grano, orientación preferencial y la estructura de los defectos de las fases [57]. La difracción de rayos-X es una técnica de no contacto y no destructiva la cual puede ser usada para el análisis de materiales compuestos de casi cualquier elemento. Sin embargo, es muy sensible para elementos con número atómico alto.

Los rayos-X son producidos cuando partículas cargadas de alta energía, por ejemplo electrones, se aceleran por medio de un campo eléctrico y se impactan contra los átomos de un metal (blanco), generando dos tipos de espectros de rayos-X, el continuo y el característico. El segundo se presenta cuando el voltaje en un tubo de rayos-X se eleva sobre un valor crítico, característico del metal usado como blanco, que da como resultado un espectro con picos intensos y agudos que aparecen a ciertas longitudes de onda, superpuestos al espectro continuo. Debido a que estos picos son muy angostos y que son característicos del metal se les conoce como líneas características, existen líneas características llamadas K, L, M, etc., en el espectro característico de un elemento [58].

La difracción es el resultado de la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas cuando se superponen, de tal forma que pueden interferir constructivamente o destructivamente. Si las amplitudes de las ondas están en fase cuando llegan a un mismo punto, éstas interfieren de forma constructiva incrementando el valor de la intensidad. Si en el mismo punto las ondas están fuera de fase, éstas interfieren destructivamente la intensidad disminuye; y si la hay diferencia de fase intermedias cambian la fase y la amplitud.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos-X dispersados coherentemente por un cristal. Consiste en tratar a los cristales como planos atómicos que actúan como si fueran espejos semitransparentes.

La figura 3.6, da una descripción del modelo de Bragg cuando se trata de secuencias de planos del mismo espaciado, formados a su vez por átomos de distinto tipo separados por un Δd . Esta separación origina diferencias de fase dentro de un mismo haz difractado que provocan interferencias y que dan lugar a variaciones de intensidad (según la dirección), lo que permite obtener información de la estructura de los átomos que forman el cristal.



λ : Longitud de onda del haz incidente.
 θ : Ángulo de incidencia sobre el plano (hkl).
 d : Separación entre planos (hkl), equivalente al Δd .

Figura 3.6 Difracción de rayos-X.

La condición es que la familia de planos paralelos separados regularmente dentro del cristal, difracten un haz de rayos-X incidente, conocida como la ecuación de Bragg:

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

Donde n es un número entero igual al número de orden de la reflexión (1,2,3,...), λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, d es el espacio interplanar y θ es el ángulo de difracción de los rayos-X.

Cuando los rayos incidentes sobre el plano cristalino producen un rayo difractado, de tal forma que el ángulo formado por éstos es 2θ , es porque los haces de rayos difractados están en fase; es decir, si el camino recorrido por el rayo reflejado en un plano difiere del camino recorrido por el rayo reflejado en el plano siguiente de la red cristalina un número entero de longitudes de onda [59].

Para la difracción de rayos-X se utilizaron los equipos: Ultima-IV, marca Rigaku (*Universidad Politécnica de Valencia*) y D8Discover, marca Bruker (*Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores del ICUAP*).

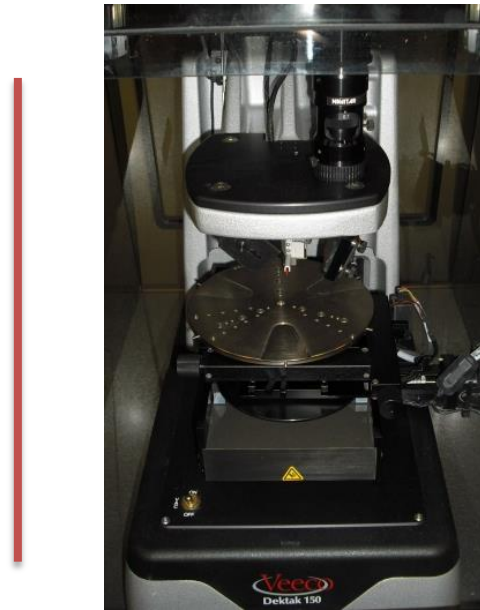
3.4.4 Perfilometría mecánica

La Perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial 2D, basada en un *estilete*. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en el estilete mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra. La realización de barridos sucesivos y paralelos permite componer los resultados para obtener un mapa tridimensional con resolución nanométrica en el eje vertical. Existen numerosos estiletes para las distintas aplicaciones, con radios que van desde 50 nm a 25 μm , y de alta relación de aspecto para la caracterización de pozos profundos y estrechos [60].

El espesor se obtuvo promediando los puntos de una región la superficie del sustrato, lo que consideramos como referencia, y los puntos de una región en la superficie de la película, que es lo que denominamos la medición), calculando así el espesor de la película.

El equipo que se utilizó fue un Perfilómetro marca Veeco, modelo Dektak 150 con una punta (stylus) de diamante (*Laboratorio Central-IFUAP*), mostrado en la Figura 3.7.

Figura 3.7 Perfilómetro mecánico marca Veeco, modelo Dektak 150 con una punta de diamante.



4.1 Resultados de composición química y morfología de películas delgadas de CIS

Como se mencionó en el Capítulo 3, la metodología utilizada para la síntesis de las películas de CIS es similar a la descrita en la referencia [43], en dicho trabajo se utiliza un potencial de coelectrodeposición de - 0.5 V (vs. SCE). De acuerdo a esta metodología el control de los parámetros de depósito es clave para obtener películas delgadas de CIS de buena calidad y reproducibles. Es decir, que la preparación y obtención de películas delgadas de CIS con una composición química y morfología adecuadas puede garantizarse solo si éstas se depositan a un potencial definido y constante. Estas además dependerán de la concentración molar de las especies iónicas de Cu^{2+} , Se^{4+} e In^{3+} presentes en la solución electrolítica.

Utilizando los parámetros dados en la Tabla 4.1 [43], se obtuvo una muestra depositada sobre un sustrato de vidrio/FTO (S-Vidrio/FTO), los resultados de composición química obtenidos por EDS y de morfología por SEM se dan la Tabla 4.2 y la Figura 4.1.

Tabla 4.1: Parámetros utilizados para el ED de CIS sobre un S-V/FTO.

Parámetros		
Concentraciones finales del baño	2.6 mM de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,	9.6 mM de InCl_3 5.5 mM H_2SeO_3 , 0.236 mM de LiCl
Voltaje	- 0.5 V (vs. SCE)	
pH	~ 2.68	
Tiempo de ED	50 minutos	
Temperatura	Ambiente	
Agitación	500 rpm	

Tabla 4.2: Composición química promedio de la muestra S-V/FTO/CIS utilizando los parámetros de la Tabla 4.1.

Elemento	% at promedio
Cu	20.51
In	55.04
Se	24.45
[Cu]/[In]	0.37

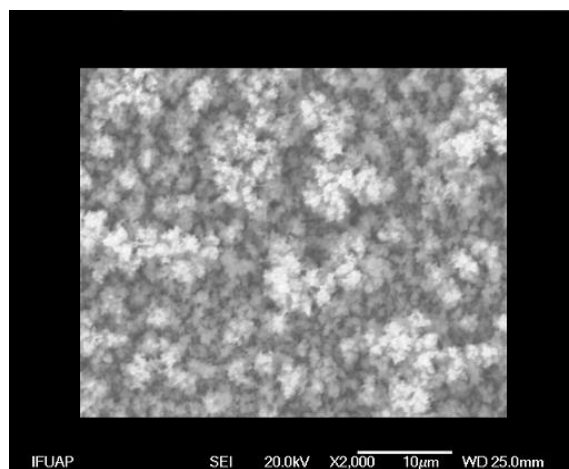


Figura 4.1: Imagen SEM de la muestra de CIS depositada sobre S-V/FTO.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 4.1 y la morfología mostrada en la Figura 4.1, se obtuvo una película rica en In, con esta composición no se logra una morfología homogénea, la muestra presenta numerosas estructuras en forma de “coliflor”. Este resultado permitió observar la influencia de los parámetros de ED, específicamente las concentraciones iniciales de la solución electrolítica, esto es, que para estas condiciones iniciales las películas depositadas presentan un exceso de indio.

El exceso de $[In^{3+}]$ respecto al $[Cu^{2+}]$ es considerable, para corregir este exceso se preparó una nueva solución electrolítica disminuyendo la concentración molar de In en la solución, las concentraciones de las otras especies electroactivas se mantuvieron constantes. En la Tabla 4.3 se muestran los parámetros de este experimento con la nueva concentración de In.

Tabla 4.3: Modificación del parámetros de $[In]$ para el ED de CIS sobre un S-V/FTO.

Parámetros		
Concentraciones finales del baño	2.6 mM de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$,	5.5 mM de $InCl_3$
	5.5 mM H_2SeO_3 ,	0.236 mM de LiCl
Voltaje	-0.4 V (vs. SCE)	
pH	~ 2.68	
Tiempo de ED	50 minutos	
Temperatura	Ambiente	
Agitación	500 rpm	

En la Tabla 4.4 y Figura 4.2, se muestra los resultados de composición y morfología de la muestra de S-V/FTO/CIS, variando la concentración molar de InCl_3 de 9.6 mM a 5.5 mM.

Tabla 4.4: Composición química promedio de la muestra S-Vidrio/FTO/CIS variando la concentración molar de InCl_3 9.6 mM a 5.5 mM.

Elemento	% at promedio
Cu	25.93
In	39.57
Se	34.50
[Cu]/[In]	0.66

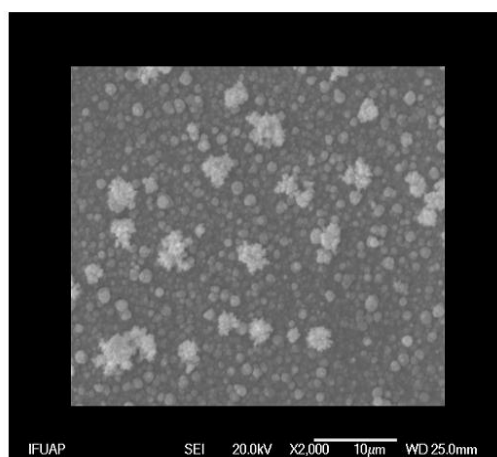


Figura 4.2: Imagen SEM de la muestra de CIS depositada sobre S-V/FTO variando la concentración molar de InCl_3 .

De los resultados anteriores, Tablas 4.2 y 4.4, se puede concluir que la variación en la composición atómica de una de las especies de la solución electrolítica inicial para el ED de películas de la CIS, específicamente la concentración molar de InCl_3 , genera cambios importantes en la composición química final de la película. Se puede notar que la disminución de la [In] da como resultado una película más compacta y la disminución de estructuras incrustadas en la superficie. Estas estructuras son relacionadas a la presencia de Se amorfo elemental y/o a seleniuros de cobre. De acuerdo a la literatura [66], a concentración bajas, entre 3.89 mM y 7 mM, de la solución de InCl_3 se pueden obtener películas de CIS cercanas a la estequiometría y en ocasiones presentan partículas alojadas en la superficie dependiendo del potencial de depósito, con esta información se fijó la concentración de las soluciones de partida para las siguiente secuencia de experimentos sobre los diferentes tipos de sustratos.

4.1.1 Análisis de composición química y morfología. Variación del potencial de ED

Como se mencionó en la sección anterior, se han fijado las concentraciones molares de partida de las sales de Cu, In y Se y el pH al igual que los parámetros externos (temperatura y agitación). En esta sección se estudia la evolución en composición química de las películas sobre los diferentes sustratos con respecto a la variación del potencial aplicado. Con este objetivo se prepararon cuatro series de muestras de CIS sobre cada uno de los sustratos, variando el potencial de ED de - 0.1 hasta - 0.7 V (vs. SCE), se obtuvieron películas de apariencia lisa y compacta de color gris plateado. El análisis de las muestras se basa en las caracterizaciones de EDS y SEM las cuales permiten evaluar de manera clara las propiedades de las películas de CIS para su aplicación en celdas solares. Es importante mencionar no se muestran resultados de la serie de muestras depositadas sobre sustratos de acero inoxidable (S-SS), debido a que presentaron problemas en la adherencia (véase Figura 4.3).



Figura 4.3: Fotografía de una muestra de S-SS/CIS obtenida a - 0.1 V y 50 min. de ED.

4.1.2 Resultados de espectroscopía de energía dispersada por rayos-X

Del análisis realizado a las series de muestras variando el potencial de ED sobre los S-Mo, S-Poli/Mo y S-V/FTO, se obtuvieron las composiciones químicas promedio (dado en porcentajes atómicos), que se muestran en las Tablas 4.5 a 4.7, recordando que el tiempo de ED de todas las muestras fue de 50 min.

Tabla 4.5: Composición química promedio de las muestras S-Mo/CIS.

Potencial V, (vs. SCE)	% atómico promedio			[Cu]/[In]
	Cu	In	Se	
- 0.1	30.95	0.45	68.60	----
- 0.2	38.05	0.66	61.29	----
- 0.3	22.98	6.62	70.70	----
- 0.4	21.96	11.28	66.76	1.94
- 0.5	17.70	17.94	64.36	0.98
- 0.6	16.85	16.42	66.73	1.02
- 0.7	17.79	23.98	58.28	0.74

Tabla 4.6: Composición química promedio de las muestras S- Poli/Mo/CIS.

Potencial, V (vs. SCE)	% atómico promedio			[Cu]/[In]
	Cu	In	Se	
- 0.1	30.80	0.85	68.35	----
- 0.2	22.33	1.01	76.66	----
- 0.3	22.96	1.91	75.13	----
- 0.4	17.14	13.82	69.04	1.24
- 0.5	17.53	16.97	65.50	1.03
- 0.6	15.22	19.77	65.01	0.77
- 0.7	17.96	23.78	58.26	0.76

Tabla 4.7: Composición química promedio de las muestras S-X/FTO/CIS.

Potencial, V (vs. SCE)	% atómico promedio			[Cu]/[In]
	Cu	In	Se	
- 0.1	30.44	----	65.56	----
- 0.2	19.21	----	80.79	----
- 0.3	27.86	----	72.14	----
- 0.4	21.27	10.08	68.65	2.11
- 0.5	17.54	16.52	65.94	1.06
- 0.6	19.72	14.41	65.87	1.36
- 0.7	23.35	29.38	57.27	1.20

Los resultados de la composición química, indican que las películas formadas a potenciales entre - 0.1 y - 0.3 V (vs. SCE), corresponden a compuestos de seleniuros de cobre (Cu_xSe_y), y sugieren un exceso de Se. Por ejemplo la muestra de Poli/Mo/CIS a - 0.1 V tiene una composición química de 30.80 % at de Cu, 0.85 % at de In y 68.35 % at de Se. La presencia de una cantidad mínima de In en la composición química de esta muestra puede deberse a que la película está formada principalmente de Cu_xSe_y y Se elemental, y el % at de In caería dentro del error de medición del equipo, casos similares ocurren para todas las muestras depositadas sobre diferentes sustratos a valores de potencial similares; además la incorporación de pequeñas concentraciones de In en las películas obedece al proceso de reducción de este elemento. Es necesario recordar la reacción general propuesta para la formación del CIS, primero ocurre la formación de Cu_xSe_y y posteriormente reacciona con In_xSe_y para formar el CuInSe_2 .

Por otro lado, los resultados de la composición química de películas depositadas a potenciales entre - 0.4 y - 0.6 V (vs. SCE), de acuerdo a las tablas 4.5, 4.6 y 4.7, indican la formación de compuestos de Cu-In-Se, siendo las películas depositadas a un potencial de - 0.5 V (vs. SCE) la que reporta una composición química más cercana a la estequiométrica del CuInSe_2 , con una razón de Cu/In ~ 1 , además de un exceso de selenio. Finalmente, a potenciales de depósito de - 0.7 V (vs. SCE) se aumentan el % at de In a costa del % at de Cu, alejándose de los valores estequiométricos del CuInSe_2 .

4.1.3 Resultados de microscopía electrónica de barrido

Las Figuras 4.4 - 4.6 muestran las imágenes de SEM obtenidas de la superficie de las películas de CIS depositadas sobre los S-Mo, S-Poli/Mo y S-V/FTO variando el potencial de depósito de - 0.1 V hasta - 0.7 V (vs. SCE). De acuerdo a la secuencia de imágenes de la Figura 4.4, a un potencial de - 0.1 V (vs. SCE), las películas obtenidas tienen una apariencia no compacta y poseen una gran cantidad de *hojuelas* incrustadas en la película, dichas formas son asociadas a la presencia de fases secundarias de Cu_xSe_y y Se elemental, de acuerdo a los resultados de composición química obtenidos por EDS, ver Tablas 4.5 – 4.7. Posteriormente, cuando se aumenta negativamente el potencial de depósito, se espera la incorporación de In en la película, de acuerdo a los resultados de EDS mostrado en las Tablas 4.5 – 4.7, lo anterior se ve reflejado en las imágenes de SEM de películas de CIS con una apariencia más uniforme, compacta y una mínima aparición de partículas incrustadas en la superficie. Casos similares ocurren para las Figuras 4.5 y 4.6.

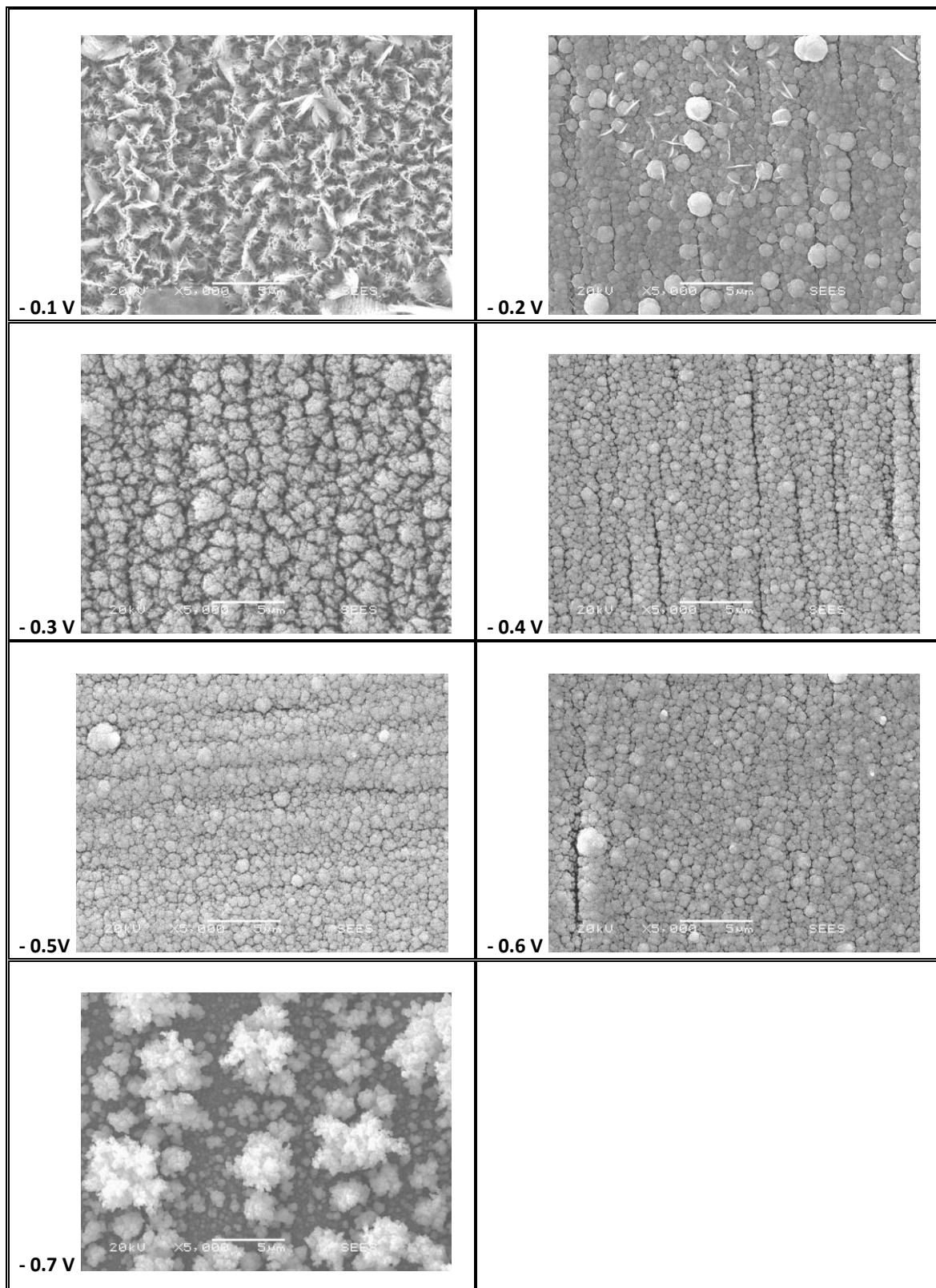


Figura 4.4: Imágenes de SEM de la superficie de la serie de muestras de Mo/CIS.

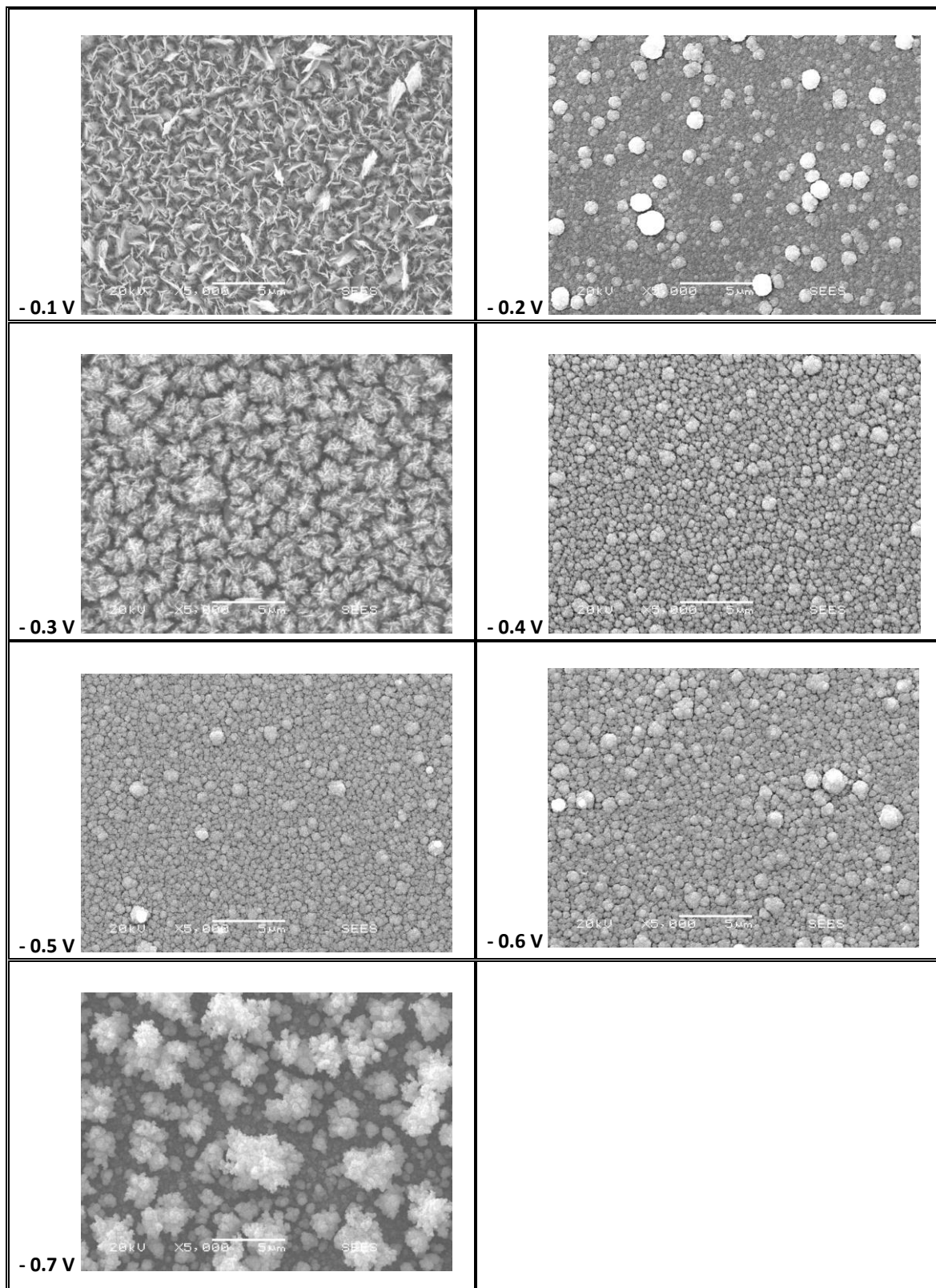


Figura 4.5: Imágenes de SEM de la superficie de la serie de muestras de Poli/Mo/CIS.

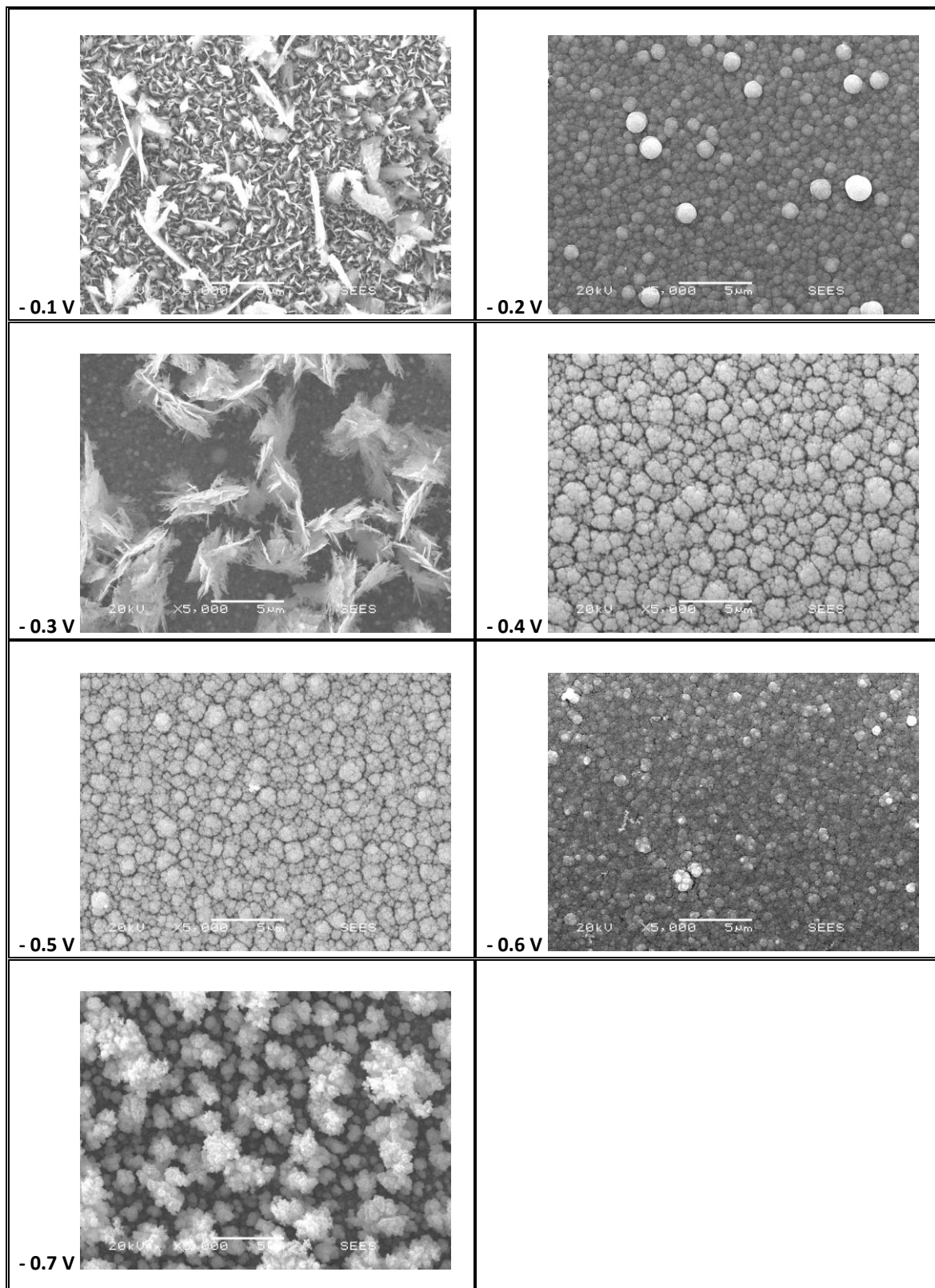
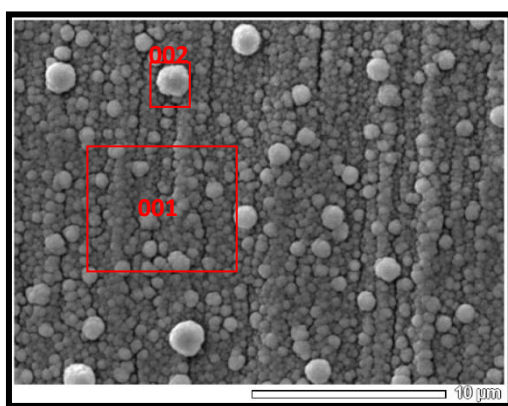


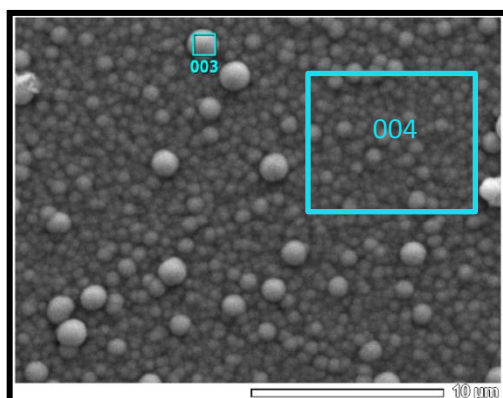
Figura 4.6: Imágenes de SEM de las superficies de la serie de muestras de Vidrio/FTO/CIS.

De acuerdo a la secuencia de imágenes de SEM de las Figuras 4.4 – 4.6, a potenciales de depósito de - 0.1, - 0. 2, - 0.3 y - 0.7 V (vs. SCE), las películas poseen partículas en la superficie de tamaños mayores a 1 μm , este tipo de partículas es asociado a fases de Cu_xSe_y . Para el caso de las películas de CIS sobre los S-Mo y S-V/FTO a potenciales de - 0.2 V (vs. SCE), se hizo un análisis detallado de la distribución elemental de los componentes de estas partículas en las películas, en las Figuras 4.7 y 4.8, se presentan las imágenes de SEM y la composición química de las películas y de las partículas individuales. En este análisis se observó que la concentración tanto de las películas como de las partículas pertenece a algún seleniuro de cobre, y la concentración In en ambos es muy pequeña que puede considerarse como dentro del error del equipo de medición.



Elem.	% atómico promedio	
	Área 001	Área 002
Cu	30.77	30.80
In	0.60	0.85
Se	68.63	68.35

Figura 4.7: Imagen de SEM y composición química promedio de la superficie de la muestra de S-Mo/CIS depositada a - 0.2 V (vs SCE) durante 50 min.



Elem.	% atómico promedio	
	Área 004	Área 003
Cu	24.79	22.36
In	2.72	3.11
Se	72.49	74.53

Figura 4.8: imagen de SEM y composición química promedio de la superficie de la muestra de S-V/FTO/CIS depositada a un potencial de - 0.2V (vs. SCE) durante 50 min.

De acuerdo a los resultados de composición química por EDS y SEM, se puede resumir de manera general que a potenciales de depósito en el rango de - 0.1 a - 0.3 V (vs. SCE), se lleva a cabo el depósito de películas no homogéneas de un compuesto diferente al CIS, probablemente de fases secundarias de Cu_xSe_y . Para los parámetros de coelectrodeposición empleados en este trabajo y a partir de - 0.4 V (vs. SCE), las películas presentan una textura más compacta, una morfología superficial más homogénea y con una mínima formación de fases secundarias. Sin embargo, de acuerdo a los resultados de composición química se tiene que sólo las películas de CIS depositadas a un potencial de - 0.5 V (vs. SCE) presentan una composición cercanamente estequiométrica de Cu/In y un exceso de Se, éstas pueden ser adecuadas para su uso como capa absorbente en celdas solares.

Por otro lado, los resultados de SEM mostraron el efecto de realizar el depósito de las películas sobre los sustratos metálicos. Por ejemplo, en las muestras de CIS depositadas sobre S-Mo y sobre S-SS, puede observarse que la superficie de estos sustratos influye negativamente en la coalescencia de las partículas que forman las películas, y el crecimiento del CIS ocurre imitando la textura de la superficie del sustrato (véase Figura 4.9), esto es, la película de CIS se deposita siguiendo las líneas de corte de la laminilla metálica y se observa este efecto de estriado del CIS, que eventualmente se reflejará como un problema de alta rugosidad. De acuerdo a estos resultados es necesario realizar un tratamiento químico previo a este tipo de sustratos, que pueda atenuar el problema de la rugosidad de los sustratos metálicos, en una de las secciones siguientes se presenta una propuesta para eliminar o al menos atenuar este tipo de problemas.

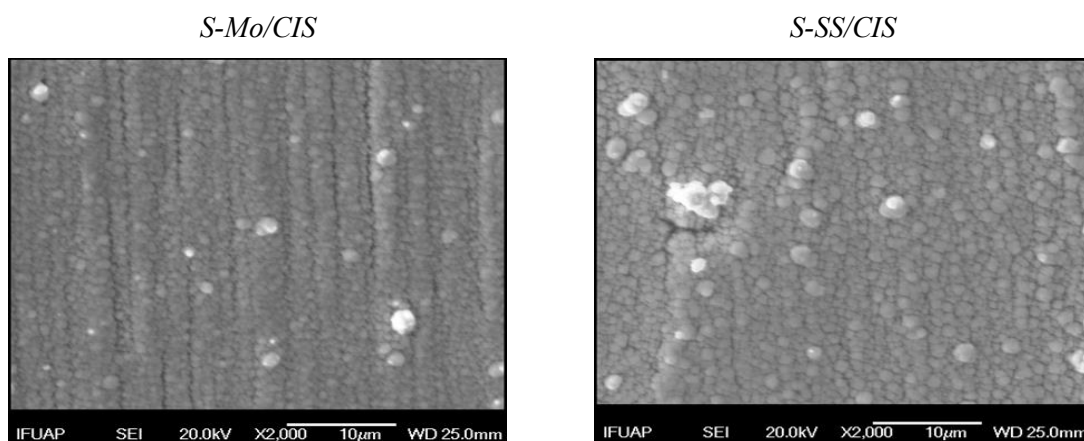


Figura 4.9: Efectos de los sustratos metálicos sobre las películas de CIS.

4.1.3.1 Electrodeposición de películas delgadas de CIS a -0.5 V (vs. SCE)

De acuerdo a los resultados de composición química obtenidos por EDS y morfológicos obtenidos por SEM, de las tres secuencias de experimentos, las muestras depositadas a -0.5 V (vs. SCE) cumplen con dos de los tres requisitos para su uso en celdas solares, la morfología de las películas a este potencial es compacta (SEM), la razón de [Cu]/[In] se encuentra dentro del rango reportado para su función como material absorbente en celdas solares ($Cu/In \leq 1$).

Es importante mencionar que una de las mejores muestras de la serie sobre S-SS, fue la hecha a -0.5 V (vs. SCE), y se incluye en el cuadro de la Tabla 4.8 para su comparación con las muestras a este mismo potencial.

Tabla 4.8 Comparación de resultados de las películas de CIS depositadas a un potencial de -0.5 V (vs. SCE) por 50 min.

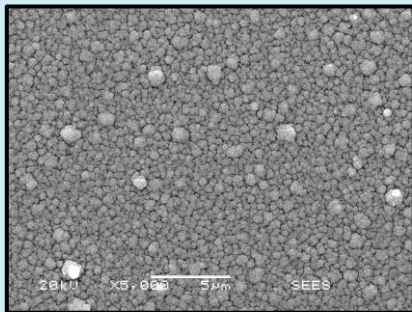
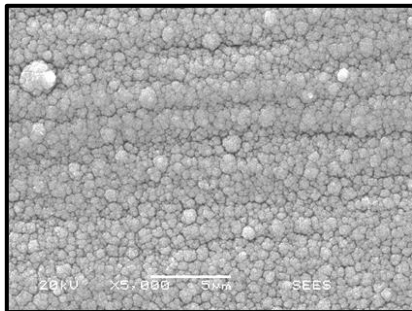
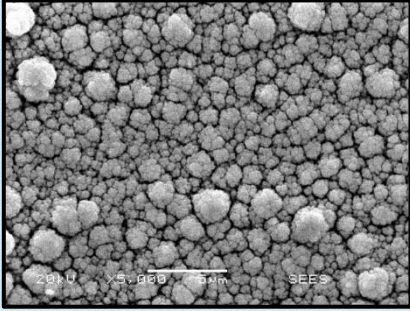
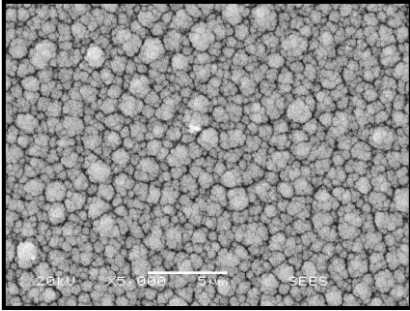
Muestra	Imagen SEM a 5,000x	Composición química, % atómico	[Cu]/[In]	Espesor
S-Poli/Mo/CIS		Cu: 17.53 In: 16.97 Se: 65.50	1.03	2.08 µm
S-Mo/CIS		Cu: 17.70 In: 17.94 Se: 64.36	0.98	2.40 µm

Tabla 4.8 Continuación.

Muestra	Imagen SEM a 5,000x	Composición química, % atómico	[Cu]/[In]	Espesor
S-SS/CIS		Cu: 16.16 In: 17.51 Se: 66.33	0.92	3.69 μm
S-V/FTO/CIS		Cu: 17.54 In: 16.52 Se: 65.94	1.06	2.19 μm

Los análisis de morfología y composición química de las series de muestras sobre los diferentes sustratos, han permitido determinar qué tipo de sustrato flexible permite la preparación de muestras compactas y homogéneas además de minimizar los defectos de las películas de CIS, que puede ser de gran importancia para el desarrollo de celdas solares de película delgada de alta eficiencia; además de describir la evolución de la formación del CIS, estas muestras son las que se encuentran en sustratos de *poliamida/Mo*.

En particular, se observó que las películas de CIS depositadas sobre S-Poli/Mo presentan una morfología compacta y homogénea, es decir, no presentan defectos de estriado en la superficie como ocurre en el caso de las películas de CIS depositadas sobre los sustratos de laminillas metálicas. La superficie de la muestra de S-Poli/Mo/CIS depositada a - 0.5 V (vs. SCE) está formada por partículas pequeñas con tamaños menores a 1 μm y un mínimo de fases secundarias de Cu_xSe_y en forma de partículas incrustadas en la superficie de la misma.

4.2 Análisis estructural

Las películas delgadas de CIS se analizaron mediante la técnica de difracción de rayos-X para conocer su estructura cristalográfica, además de conocer y estudiar la evolución y formación del CIS en las muestras coelectrodepositadas a diferentes potenciales sobre los diferentes tipos de substratos utilizados en este trabajo. En las Figuras 4.10, 4.12, 4.13 y 4.14 se muestran los patrones de difracción de rayos-X para las series completas de las películas de CIS sobre los diferentes tipos de substratos.

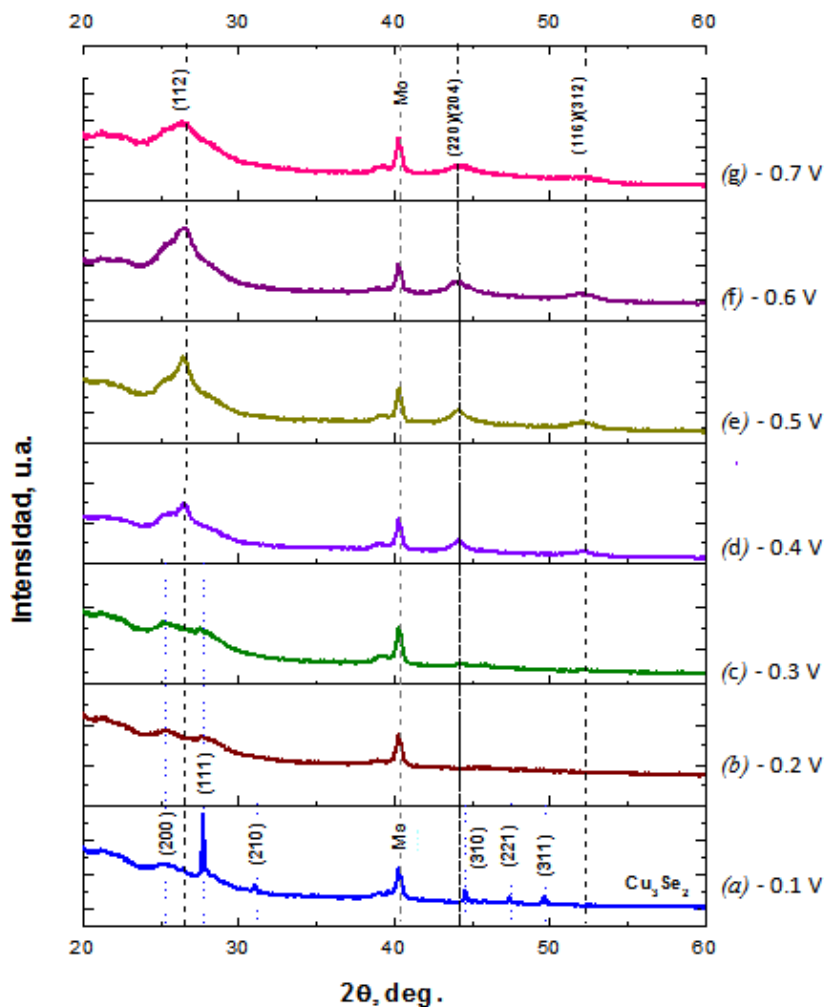


Figura 4.10: Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de S-Poli/Mo/CIS depositadas durante 50 min.

Los patrones de difracción de rayos-X de la Figura 4.10 (a), sugieren que a un potencial de ED de - 0.1 V se obtiene solamente la formación de seleniuros de cobre cuya fase cristalina corresponde a la fase tetragonal del Cu_3Se_2 (de acuerdo al patrón estándar 47-1745 del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, JCPDS) con crecimiento preferencial en la dirección (111). De acuerdo a los resultados de EDS, que mostraron una composición primaria de selenio y cobre indican que la diferencia en la composición puede deberse a la presencia de Se elemental adicional o incluso otros seleniuros de cobre (Cu_xSe_y) en la misma película. Con el incremento a valores negativos del potencial de ED las películas formadas pierden cristalinidad, y los patrones de difracción se observan más bien como aquellos de una fase amorfa, esto puede ser debido a la incorporación de una mayor cantidad de indio en la fase de In_xSe_y y su subsecuente reacción con Cu_3Se_2 para dar como producto final CuInSe_2 .

La fases cristalinas presentes a potenciales de depósito de - 0.1 V (vs. SCE), son posibles de acuerdo con el mecanismo de formación del CIS, en diversos trabajos se ha indicado que el mecanismo más aceptado es el que se realiza a través de una fase Cu_xSe_y , de igual forma se ha demostrado que algunas de estas fases puede ser la de Cu_3Se_2 [54]. En la Figura 4.11 se observa la conversión estructural de Cu_3Se_2 a CuInSe_2 , al aumentar el potencial de ED en la dirección negativa de - 0.1 a - 0.5 V (vs. SCE), las etiquetas de las líneas verticales indican las posiciones de los picos de las orientaciones preferenciales para las fases cristalinas Cu_3Se_2 y CuInSe_2 (JCPDS 47-1745 y 40-1487).

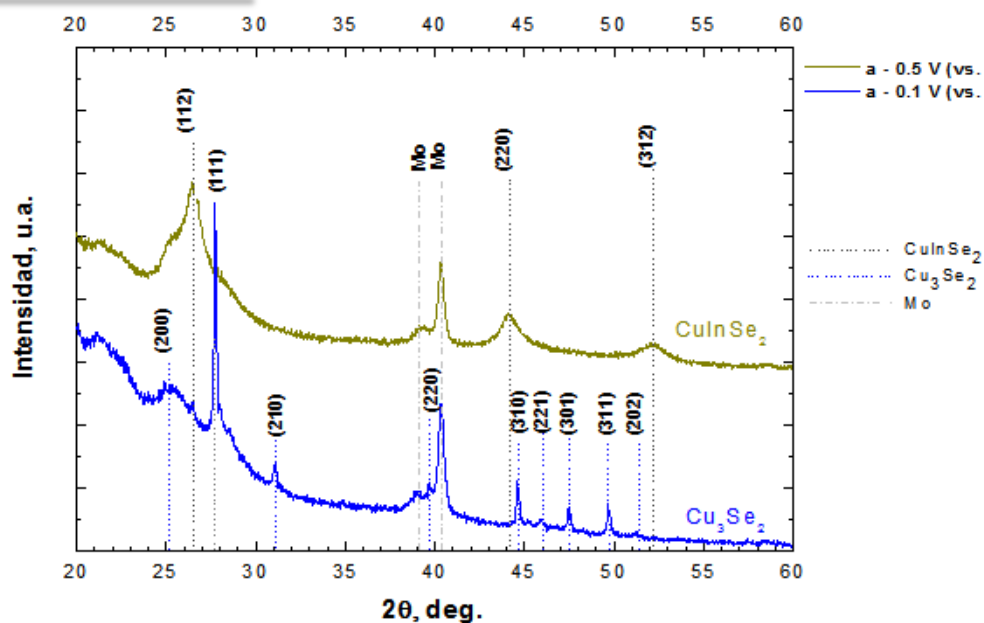


Figura 4.11 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de S-Poli/Mo/CIS depositadas a - 0.1 y - 0.5 V (vs. SCE) durante 50 min, respectivamente.

Las patrones de difracción a partir de - 0.4 V muestran la formación de picos alrededor de $2\theta \approx 26.54^\circ$, 44.22° y 52.42° , que corresponden a la posición de la difracción de los planos (112), (220)/(204) y (312) del CIS (JCPDS 40-1487). De acuerdo a las intensidades relativas y el aspecto amplio de las reflexiones de las muestras a partir de - 0.4 V, se puede decir que el crecimiento de las películas delgadas de CIS es de forma aleatoria y no puede hablarse de una dirección de crecimiento preferencial.

Relacionando estos resultados, la apariencia no definida de las reflexiones, con la morfología obtenida para esta serie de muestras indican que las películas de CIS obtenidas a partir de potenciales de depósito de - 0.4 V son de baja cristalinidad, por lo que es recomendable un tratamiento térmico posterior para aumentar la cristalinidad y tamaño de grano de las partículas que conforman las películas de CIS.

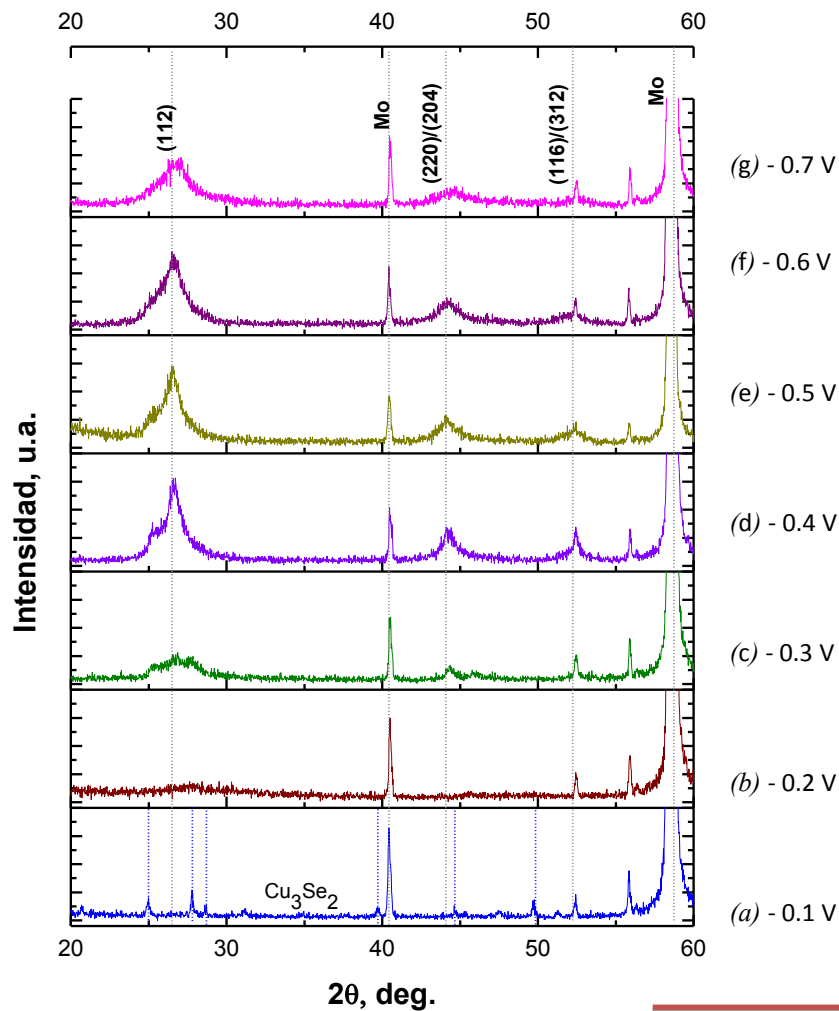


Figura 4.12: Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de S-Mo/CIS depositadas durante 50 min.

Los patrones de difracción de la Figura 4.10 de las muestras depositadas sobre *S-Poli/Mo*, muestran picos alrededor de 39.1° y 40.4° que corresponden a Mo elemental, sin embargo estos picos no son muy intensos. Por otro lado, en la Figura 4.12 aparecen dos picos en 56.2° y 59.3° , este último muy intenso, corresponden también al Mo elemental, las intensidades mayores y la aparición de un pico adicional de Mo en las muestras depositadas sobre *S-Mo*, están relacionadas con el tipo de sustrato metálico utilizado. Además, en este tipo de sustrato se puede observar el crecimiento de una película de CIS porosa, esto es, que las películas de CIS pueden presentar grietas (como se observa en la Figura 4.7, de la sección 3.1.2) de tal forma que la interacción de los rayos-X con la serie de muestras puede penetrar hasta el sustrato, y eso se ve reflejado en los patrones obtenidos.

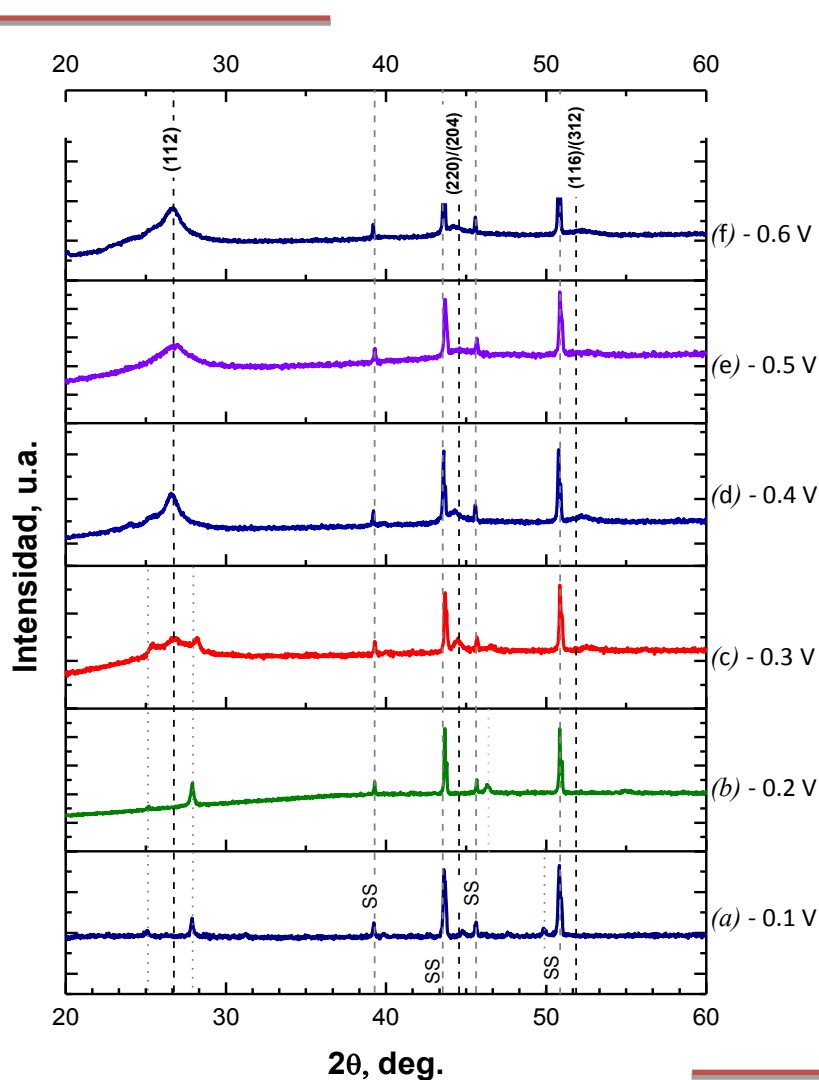


Figura 4.13: Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de *S-SS/CIS* depositadas durante 50 min.

En la Figura 4.13 se muestran los patrones de difracción para la serie de muestras sobre S-SS, es importante mencionar que debido a los problemas de adherencia la película a - 0.7 V, no es presentada en estos resultados.

Para realizar la comparación de las muestras de CIS depositadas sobre un substrato flexible de poliamida/Mo con uno rígido, en la Figura 4.14 se incluye la serie de muestras depositadas sobre el S-V/FTO. En esta figura se observa el mismo proceso de formación del CIS descrita en la serie sobre S-Poli/Mo, esto es, primero se forma la fase Cu_3Se_2 que es la precursora para la formación del CIS, posteriormente se forma una fase casi amorfa, etapa en la que se lleva a cabo el proceso de incorporación de In mediante la reacción con Se para formar la fase In_xSe_y , que finalmente reacciona con la fase de Cu_xSe_y para la formación de CuInSe_2 a un potencial de depósito de - 0.5 V (vs. SCE).

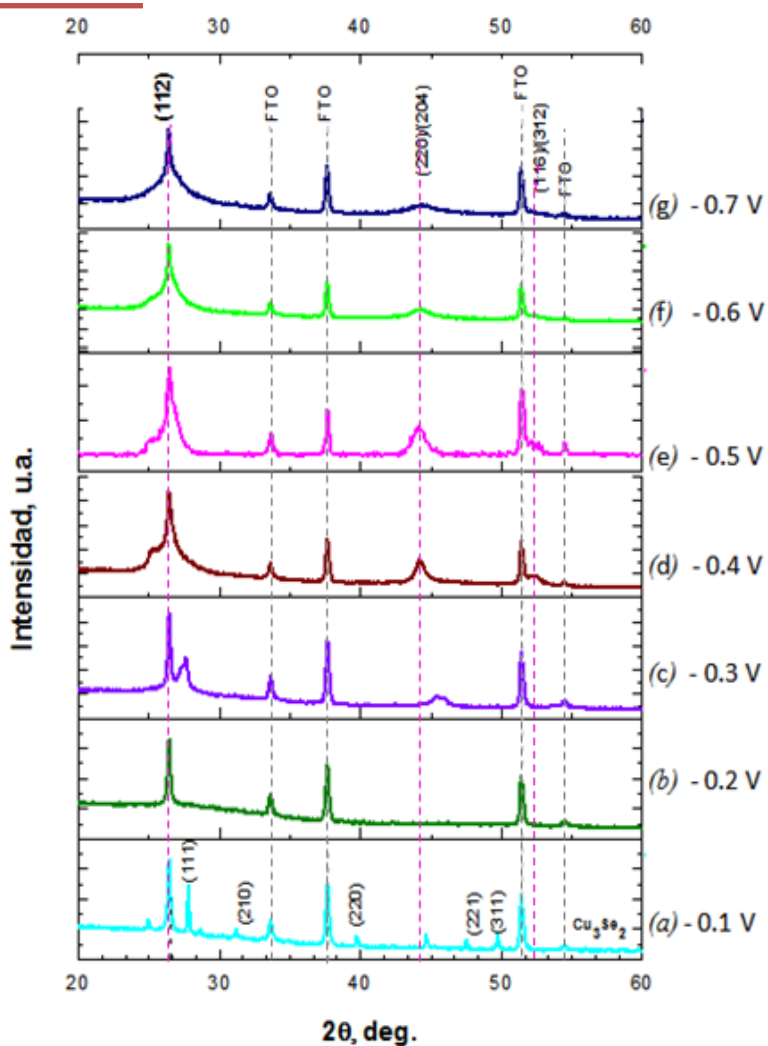


Figura.4.14: Patrones de difracción de rayo-X de las muestras de S-V/FTO/CIS depositadas durante 50 min.

En la Figura 4.15 se observan los patrones de difracción de las muestras depositadas sobre S-V/FTO a -0.1 V (–) y -0.5 V (–), de igual forma que en la Figura 4.11, se observa la fase cristalina Cu_3Se_2 (JCPDS 47-1745) que es la fase precursora para la formación del CIS (JCPDS 40-1487).

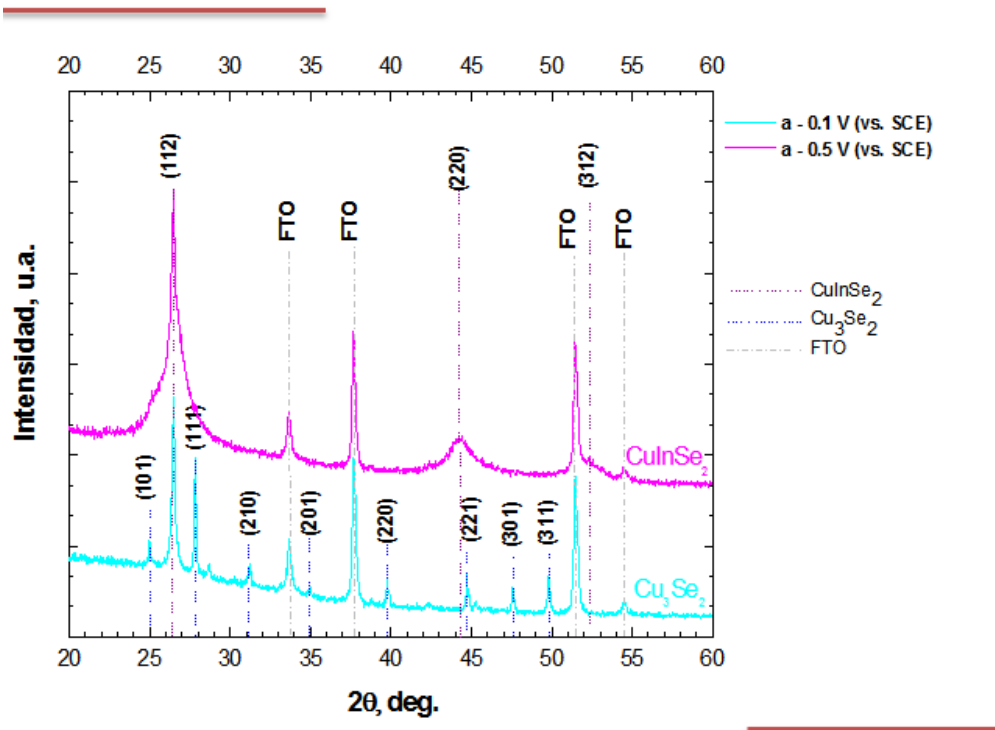


Figura. 4.15: Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de S-V/FTO/CIS depositadas a potenciales de -0.1 y -0.5 V (vs. SCE) durante 50 min.

En las muestras electrodepositadas en S-Poli/Mo, como en vidrio soda-lima/FTO, las películas resultantes de CIS presentan una orientación cristalográfica aleatoria y no una dirección de crecimiento preferencial en alguna dirección como se presenta en el caso de películas delgadas de CIS preparadas por evaporación térmica. Este comportamiento es similar al observado para películas crecidas sobre sustratos rígidos de vidrio/Mo y flexibles de laminillas de Mo.

4.3 Resultados de Perfilometría

Es importante mencionar que para todas las muestras de este trabajo, se realizó un tratamiento previo de los sustratos (electrodos de trabajo), el cual consistió en hacer un depósito de la misma solución electrolítica por 1 minuto, a -0.5 V (vs. SCE), con el objetivo de modificar la superficie de los sustratos antes del depósito de CIS (Figura 4.16), que de acuerdo a estudios previos disminuye la formación de fases secundarias en las películas [43]. Esta película inicial es muy delgada del orden de unos cuantos nanómetros y esta reportado que su composición es principalmente de Cu_{2-x}Se , que corresponde a una fase precursora para la formación de películas de CIS por electrodeposición [55]. De esta manera se realiza el depósito de CIS por 1 min, se interrumpe el proceso de depósito, se sustrae el sustrato de la solución, se enjuaga con a-DI, se seca y se vuelve a colocar en la solución electrolítica y se continua el proceso de depósito hasta completar el tiempo de depósito fijado previamente.

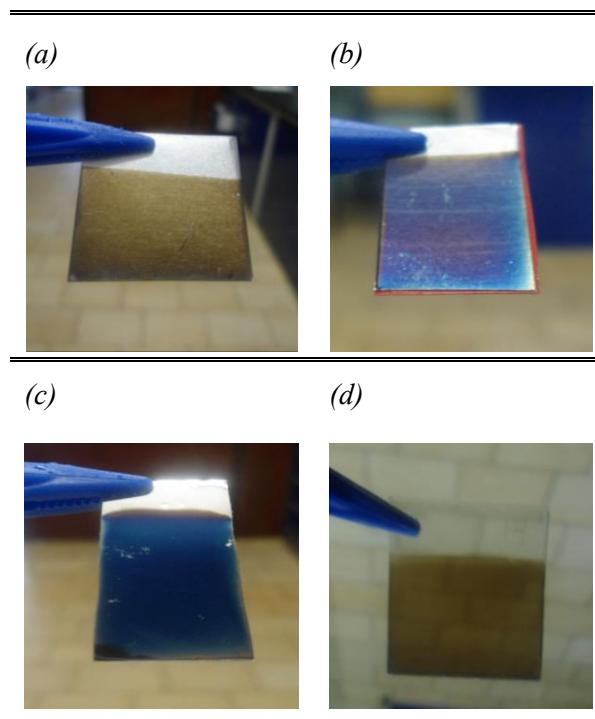


Figura 4.16: Fotografías de las películas delgadas del tratamiento previo al coelectrodeposición del CIS, sobre los sustratos flexibles de (a) molibdeno, (b) acero inoxidable, (c) poliamida/molibdeno y el sustrato rígido de (d) vidrio/FTO.

4.3.1 Rugosidad superficial de los substratos

La obtención de los perfiles consiste en un barrido de una aguja de diamante en contacto con la superficie de la película de CIS. La aguja está acoplada mecánicamente al núcleo de un transformador diferencial de variable lineal, este transformador produce una señal analógica proporcional al cambio de posición vertical de la aguja; como se observa el tiempo de barrido para obtener Ra en el caso de la muestra sobre S-Poli/Mo es menor debido a que la película flexible no soporta la presión de la aguja por tiempos más prolongados, y se resquebraja como se puede observar en la Figura 4.17.

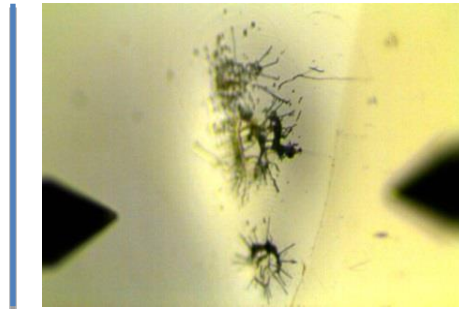


Figura 4.17: Imagen de la superficie de S-Poli/Mo agrietada debido al tiempo prolongado de barrido.

La Figura 4.18 muestra los perfiles en una sola dimensión y los valores de Ra para cada uno de los substratos, en esta figura puede observarse que la mayor rugosidad superficial la presenta el substrato de SS de $\sim 404 \mu\text{m}$ y la menor para los substratos de Poli/Mo y V/FTO, de 7.26 y $5.71 \mu\text{m}$, respectivamente. Esto como se había mencionado anteriormente, es un factor de importancia en la formación y crecimiento de las películas de CIS ya que las características superficiales de las películas depende fuertemente de la morfología del substrato, esto es, a mayor rugosidad del substrato mayor será la rugosidad de la película de CIS.

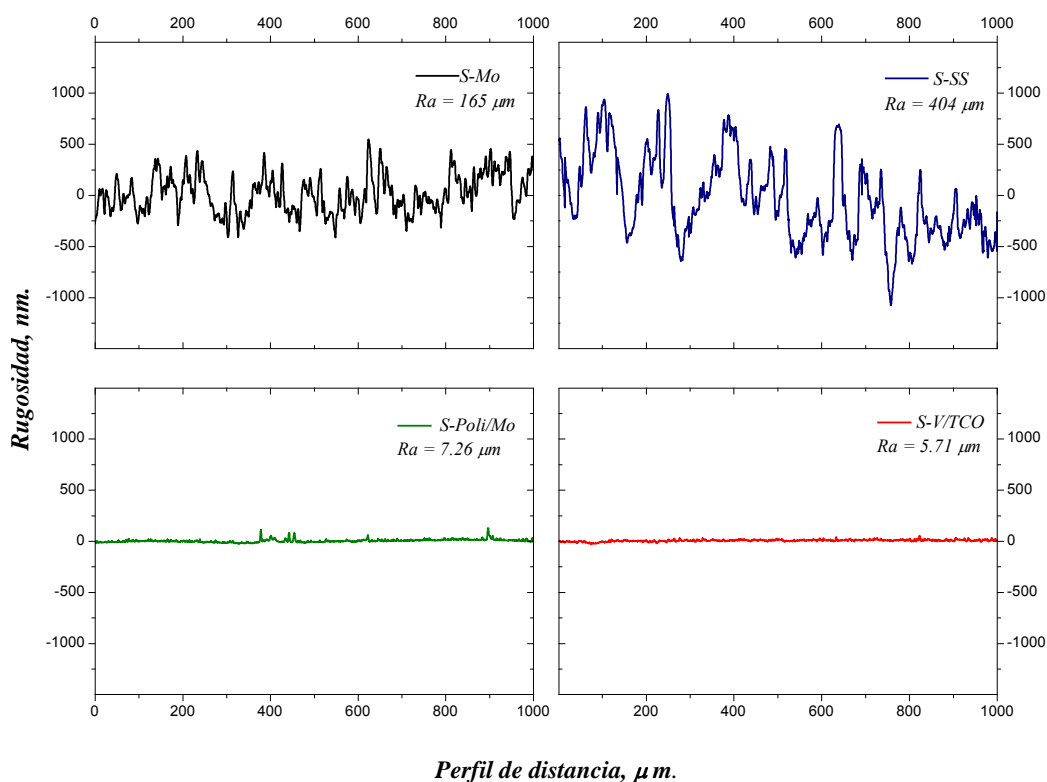


Figura 4.18: Perfil de rugosidad de los distintos sustratos utilizados.

4.3.2 Cálculo de espesores promedio variando el tiempo de depósito

Con el fin de observar la dependencia del espesor respecto al tiempo de coelectrodeposición (ED) se realizaron experimentos variando este parámetro entre 2 y 50 minutos sobre los sustratos de molibdeno (S-Mo), acero inoxidable (S-SS), poliamida/molibdeno (S-Poli/Mo) y vidrio/FTO (S-V/FTO).

Las condiciones del ED para todas las muestras fueron realizadas a

- Presión atmosférica (PA)
- Temperatura ambiente (TA)
- pH de la solución fue de 2.68
- Potencial de ED de - 0.5 V (vs. SCE)
- Tiempo: *entre 2 y 50 minutos*

El espesor de las películas delgadas se ha medido electromecánicamente, el cálculo se basa en el barrido del equipo para obtenerlo, a las películas se les realizó un rayado mecánicamente para simular un pozo sobre la superficie de las películas hasta el sustrato.

Como ejemplo, la gráfica obtenida en una de estas medidas se presenta en la Figura 4.19, en ella se muestra el escalón tomado para la muestra de S-V/FTO a 50 minutos de ED, cuya altura sirvió para calcular el espesor de la película.

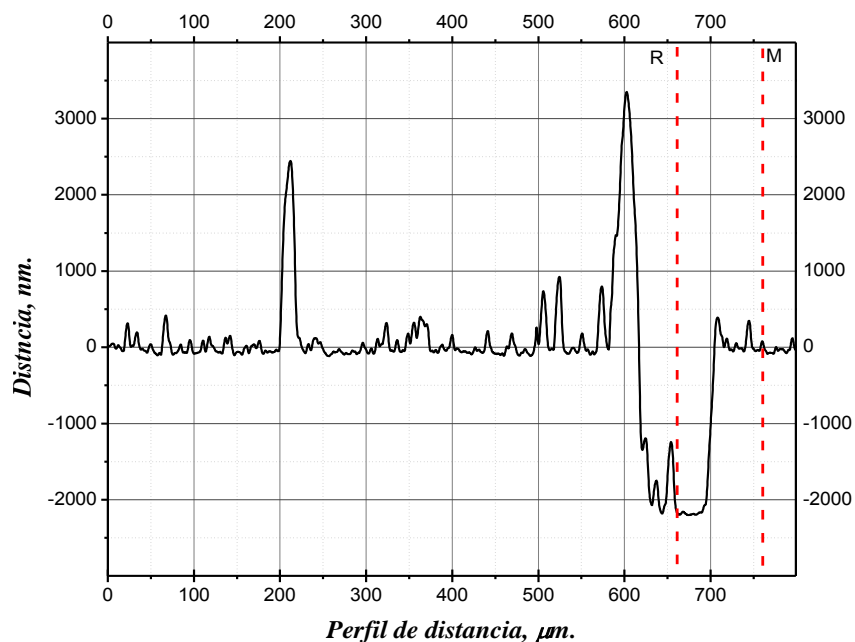


Figura 4.19: Gráfica del perfil de profundidad de la película depositada sobre S-V/FTO durante 50 minutos.

Tabla 4.9: Dependencia del espesor de las películas de CIS vs. tiempo de ED.

Tiempo, min.	Espesor, μm .			
	S-Mo	S-SS	S-Poli/Mo	S-V/TCO
2	0.31	0.79	0.17	0.18
5	0.65	0.96	0.23	0.21
10	1.42	1.99	0.46	0.47
20	1.87	2.79	1.24	0.82
50	2.40	3.69	2.08	2.19

De acuerdo al parámetro de rugosidad superficial, Ra de la Figura 4.18, y la Tabla 4.9 es posible establecer la dependencia entre la morfología superficial de los substratos y el tiempo de ED; para el caso de las películas de CIS sobre los substratos de laminillas metálicas, se obtuvieron películas no homogéneas debido a la irregularidad de la superficie de este tipo de substratos; mientras que para el caso de las muestras sobre S-Poli/Mo y S-V/FTO los espesores tienen una tendencia uniforme de crecimiento, debido al tamaño de partícula que conforma la superficie de ambos substratos.

De acuerdo a la Tabla 4.9, el tiempo estimado de ED de 50 minutos concuerda con lo reportado en la referencia [43] donde se obtienen espesores entre 2 y 3 μm para películas de CIS sobre substratos de Vidrio/Mo a un potencial de depósito de - 0.5 V (vs. SCE), estos espesores son ideales para su uso como capa absorbente en celdas solares de películas delgadas de CIS.

4.3.3 Espesor promedio variando el potencial de depósito

Los set de muestras depositados a diferentes potenciales se analizaron por perfilometría para apreciar la variación del espesor de acuerdo tipo de substrato y al potencial de ED; para obtener el espesor promedios se siguiendo la misma metodología descrita en la sección anterior. En la Figura 4.20 se presentan los valores de los espesores promedios correspondientes a cada una de las muestras.

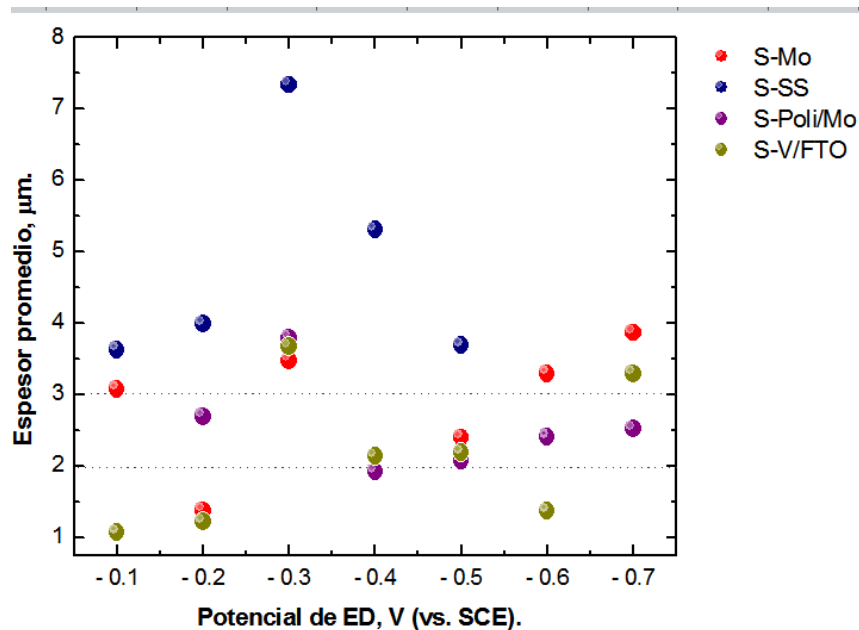


Figura 4.20: Grafica de los espesores de las muestras obtenidos a diferentes potenciales y 50 min de ED.

Para las películas de CIS depositadas sobre S-poli/Mo, S-Mo y S-V/FTO durante tiempos de 50 min. a potenciales de - 0.4 y - 0.5 V poseen espesores de entre 2 y 3 μm , mientras que las muestras depositadas sobre S-SS presentan espesores muy variados, como se había previsto en la Sección 4.1.2. A potenciales de depósito de - 0.5 V (vs. SCE) durante un tiempo de 50 min. las películas de CIS crecidas sobre S-Mo, S-Poli/Mo y S-v/FTO tienen un espesor de $\sim 2 \mu\text{m}$, con lo que se satisface otro de los requerimientos para su aplicación en celdas solares.

4.4 Ataque electroquímico o Electropulido de substratos metálicos

El electropulido (EP) es una técnica de acabado químico para superficies, mediante la cual el metal se disuelve electrolíticamente, ión por ión de la superficie de un objeto metálico [67].

Es utilizado principalmente para limpiar superficies metálicas, sin embargo su uso se potencializa para reducir la microrrugosidad y producir una serie de mejoras en los

metales, tales como: un acabado brillante, uniformidad en la superficie, ligereza, proporciona máxima limpieza y asepsia, además de pasivar la superficie [56].

Como se mencionó en la sección 4.1, 4.3 y 4.4 los efectos provocados en la morfología de las películas por la morfología misma de los substratos metálicos son un aspecto muy importante que hay que tomar en cuenta a la hora de depositar el CIS, es por eso que en esta sección se presenta una propuesta para modificar la superficie de los substratos metálicos. El EP es una técnica muy utilizada comúnmente para trabajar los metales sobre todo en el acero inoxidable. Ya que el EP no implica impactos mecánicos, térmicos o químicos, piezas pequeñas y frágiles pueden ser tratadas con EP, además puede ser aplicado a piezas de casi cualquier tamaño y forma.

4.4.1 Proceso de electropulido

El EP elimina metal de una pieza mediante la aplicación de una corriente eléctrica con la pieza sumergida en un electrolito de una composición específica. El proceso es exactamente el inverso a la galvanización. En un proceso de galvanizado, los iones metálicos se depositan de la solución sobre la pieza. En un proceso de electropulido, la propia pieza se desgasta, añadiendo iones del metal a la solución (ver Figura 4.21).

Una instalación típica de EP es similar en apariencia a una línea de galvanización. Una fuente de alimentación, que transforma la corriente CA en CC y baja el voltaje a menores tensiones. Por lo general se usa un depósito fabricado de plástico o depósitos con recubrimiento de plomo para mantener el baño químico. Una placa catódica del metal se sumerge en el baño, conectada al polo negativo (-) de la fuente de alimentación. La pieza a electropulir, se conecta al polo positivo (+) de la fuente de alimentación.

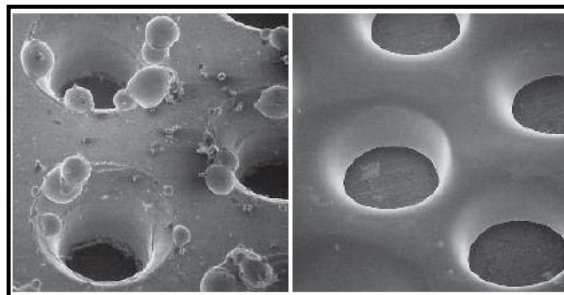


Figura 4.21: Una vista microscópica de la misma superficie irregular antes y después del electropulido.

Las terminales positiva y negativa están sumergidas en el electrolito, formando un circuito eléctrico cerrado. Se emplea siempre corriente continua (CC), la pieza metálica queda cargada positivamente (ánodo) y sumergida en el baño químico. Cuando se aplica la corriente, el electrolito actúa como un conductor para permitir que los iones del metal se retiren de la pieza. Mientras que los iones se liberan hacia el cátodo, la mayoría de los metales disueltos permanecen en la solución. Algunos iones se depositan sobre los cátodos, los cuales requieren de una limpieza periódica para que resulten eficientes. La liberación de gases como oxígeno, se produce en la superficie del metal, favoreciendo la acción electrolítica. La cantidad de metal eliminado en la pieza es proporcional a la corriente aplicada, a la eficiencia del electrolito y al tiempo de exposición.

4.4.2 Electropulido de los substratos de Mo y SS

Los substratos de Mo y SS, se trataron con esta técnica de EP. El equipo de ED utilizado fue el mismo que se utilizó para la síntesis de CIS, es decir, con la misma configuración. Las condiciones del proceso se fijaron de acuerdo a la referencia [56] y son las siguientes:

- Solución de EP: mezcla de ácido sulfúrico al 96 % y de ácido ortofosfórico al 85 %.
- Densidad de corriente: de 75 mA/cm²
- Temperatura: ambiente
- Tiempo: de 2 min. a 20 min.
- Cátodo: Laminillas de acero inoxidable y molibdeno

En la Figura 4.22, se muestran las imágenes SEM de los substratos de molibdeno y acero inoxidable antes y después del electropulido, como se observa la microrugosidad disminuyó considerablemente de la superficie, adicionalmente se observó un acabado más brillante.

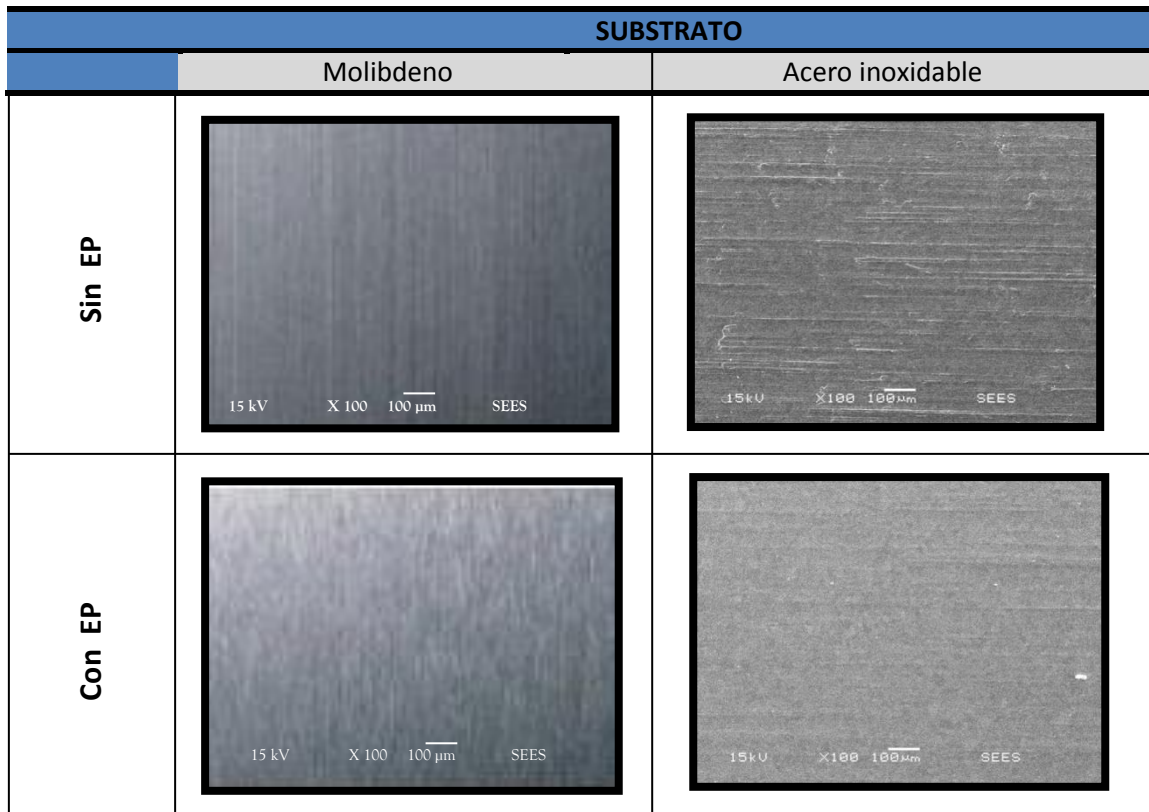


Figura 4.22: Imágenes de SEM de la superficie de los substratos de Mo y SS antes y después del electropulido.

Como puede observarse el substrato con mayor rugosidad es el de acero inoxidable, y el EP disminuye considerablemente la microrugosidad. La Figura 4.23 muestra un análisis más detallado de este substrato, la acción de EP en la superficie del SS, hizo que una gran cantidad de iones de SS fueran eliminados del substrato y, acuerdo a la imagen de SEM de 5000X, la superficie obtenida es lisa y homogénea con pequeñas irregularidades debido a la acción del EP.

Con el objetivo de observar el cambio en la morfología de las películas de CIS depositadas sobre los substratos metálicos a los que se les hizo el EP y sobre substratos a los que no tienen EP, se realizaron imágenes de SEM de ambas muestras. La Figura 4.23 muestra las imágenes SEM de las películas de CIS electrodepositadas sobre substratos con EP y sobre substratos sin EP.

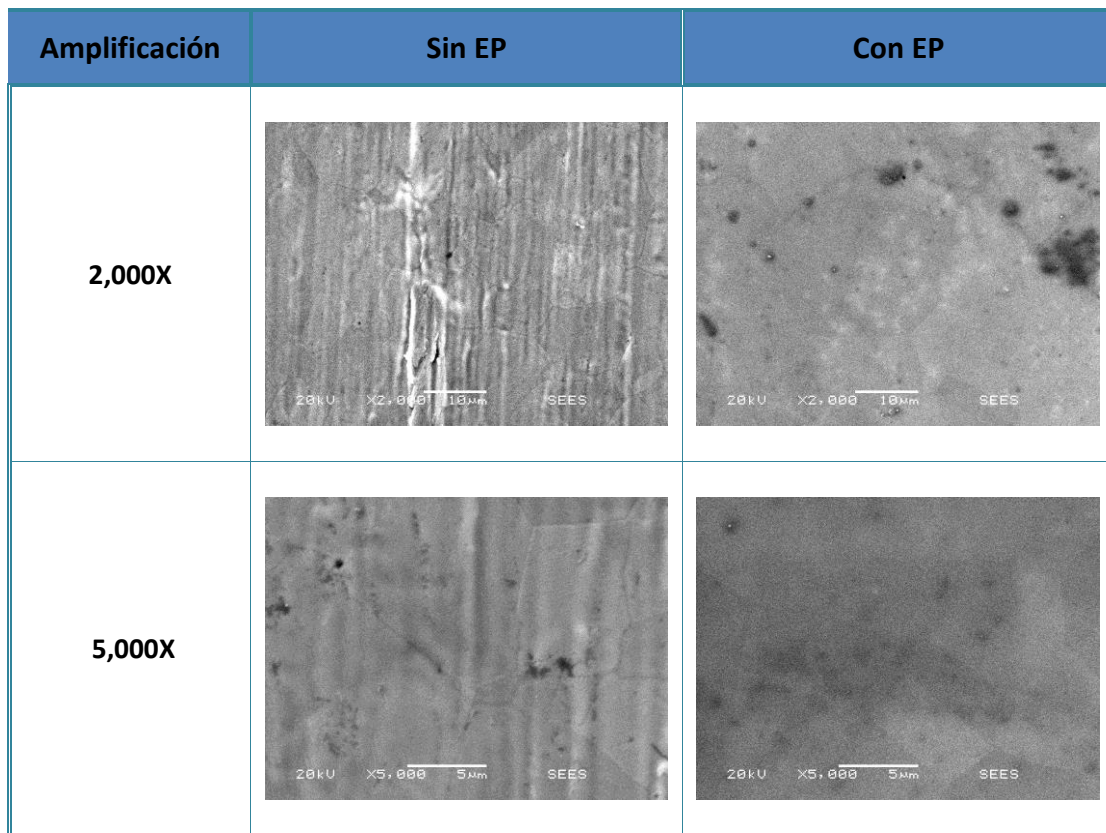


Figura 4.23: Imágenes de SEM de la superficie de los substratos de SS antes y después del EP.

Las imágenes SEM de la Figura 4.24, muestran que la morfología de las películas de CIS mejora considerablemente, las grietas debido a la microrugosidad son de menor tamaño, el depósito de la película sobre la superficie del sustrato es más compacto y homogéneo.

Con este resultado se confirma que la sugerencia para un trabajo a futuro, empleando un pre-tratamiento electroquímico como el electropulido mejorará la calidad de la morfología de las películas de CIS sobre sustratos metálicos flexibles.

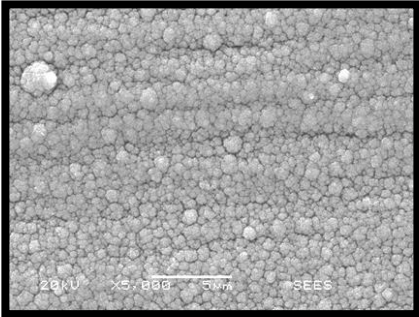
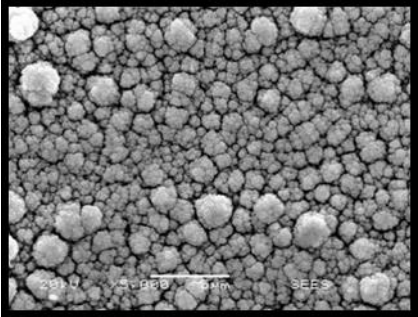
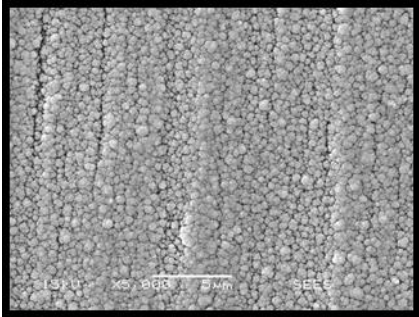
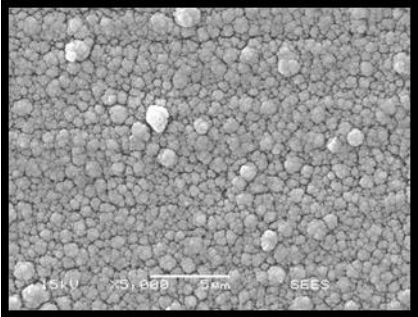
Detalles	Tipo de sustrato	
	S-Mo/CIS	S-SS/CIS
Sin EP		
Con EP		

Figura 4.24: Imágenes de SEM de la superficie de las películas CIS depositadas sobre S-Mo y S-SS antes y después del electropulido.

4.5 Resultados de tratamiento térmico. Selenización

En el caso de materiales policristalinos en películas delgadas, las características estructurales y morfológicas están relacionadas con la tensión de la red cristalina de cada uno de los elementos del material, provocadas durante los procesos de tensión y relajación que tienen lugar en el método de crecimiento y/o tratamientos posteriores. En muchos casos las características de los materiales pueden ser modificadas utilizando tratamientos térmicos (TT).

Los TT, en general, son operaciones de calentamiento y enfriamiento de las películas, a temperaturas y velocidades variables, mediante los cuales se persigue fundamentalmente, conseguir cambios en la estructura cristalina, cambio de fases, bien en su número o proporción, o distribución, preservando su naturaleza, es decir, su composición química inalterable.

De acuerdo con los resultados de composición química y morfología, las películas coelectrodepositadas a - 0.5 V (vs. SCE) por 50 minutos, cumplen con los tres requerimientos para su empleo como capa absorbente en celdas solares. Sin embargo, debido a que el electrodepósito de estas películas de CIS se realiza a temperatura ambiente, por lo general están formadas de granos muy pequeños, es decir, son de una estructura más bien amorfa o quasicristalina. Por lo tanto para su aplicación como material absorbente en celdas solares se requiere realizar un tratamiento térmico a altas temperaturas ~500 - 550 °C, en una atmósfera que contenga selenio. Lo anterior es debido a que las películas obtenidas por electrodepósito, como se mencionó anteriormente pueden contener fases secundarias de cobre en forma de Cu_xSe_y y selenio elemental en fase amorfa. Además de que el selenio elemental tiene un punto de sublimación cerca de los 210 °C y tomando en cuenta las altas temperaturas del TT, pues se hace evidente que una gran cantidad de Se puede perderse de la película de CIS. Lo anterior sería en detrimento de la composición química de las películas de CIS lograda por electrodepósito. Por esta razón, se hace necesario introducir una cantidad extra de Se para compensar las pérdidas de Se por sublimación. Así pues, el objetivo de este TT fue promover la recristalización y ajustar la composición química de las muestras de CIS.

Al tratamiento térmico en atmósfera de Se y alta temperatura se le conoce como *selenización* y se llevó a cabo de la siguiente manera:

- En un crisol cuadrado de grafito, se colocaron pequeños trozos de Se elemental, después se colocó la película encima de la boca del crisol y se colocó la tapa del crisol.
- Todo este arreglo se introdujo en un horno tubular de cuarzo sellado en uno de los extremos
- Se introdujo Ar como gas de arrastre y se desplazó la atmósfera por una atmósfera inerte de Ar, mediante la inyección de argón y un sistema de bombeo.
- La presión dentro del horno se fijó a $\sim 10^{-2}$ Torr.

- Posteriormente, se inició el proceso de calentamiento y al alcanzar la temperatura de 500 °C, las muestras se colocaron en la zona caliente del horno mediante el deslizamiento del horno hacia esa zona.
- El TT se lleva a cabo por un tiempo de 30 minutos, al terminar este tiempo, el horno se desliza hacia un extremo y las muestras se dejan enfriar lentamente fuera de la zona caliente.
- Finalmente, al completarse el proceso de enfriado se realiza una serie de ciclos para desplazar la atmósfera de selenio mediante la inyección de Ar y por último las muestras son retiradas del horno.

En la Figura 4.25 se observa un esquema del equipo utilizado para la Selenización de muestras de CIS coelectrodepositadas en este trabajo.

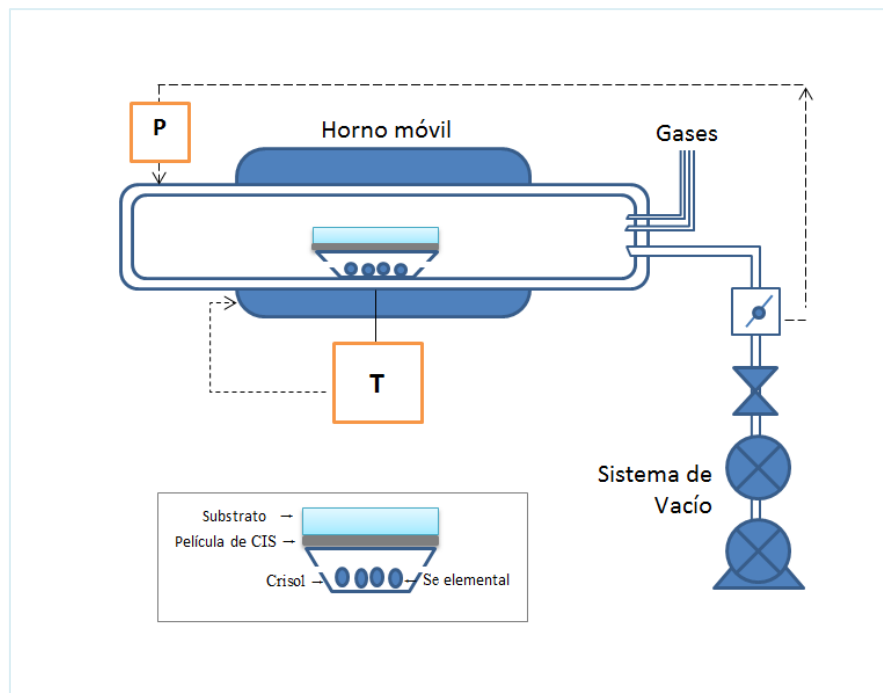


Figura 4.25: Esquema del sistema usado para la de la Selenización de las muestras de CIS.

En las Tablas 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13 se observan los resultados de SEM que muestran la morfología y composición química de las muestras depositadas a - 0.5 V (vs. SCE) durante 50 minutos sobre sustratos de Poli/Mo, Mo, SS y Vidrio/FTO, respectivamente.

Tabla 4.10: Resultados de composición química promedio e imágenes de SEM de las muestras S- Poli/Mo/CIS.

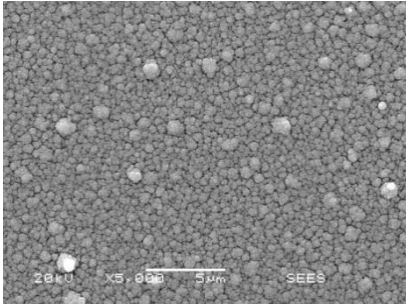
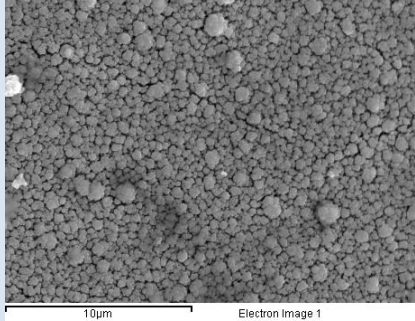
Elemento	ED	ED + Selenización
		
Cu (% at)	17.53	21.88
In (% at)	16.97	23.64
Se (% at)	65.50	54.43

Tabla 4.11: Resultados de composición química promedio e imágenes de SEM de las muestras S-Mo/CIS.

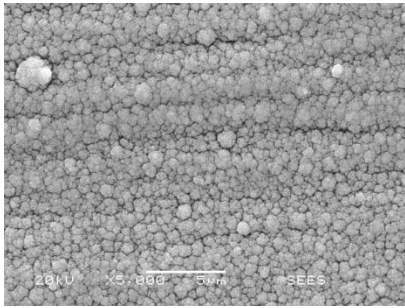
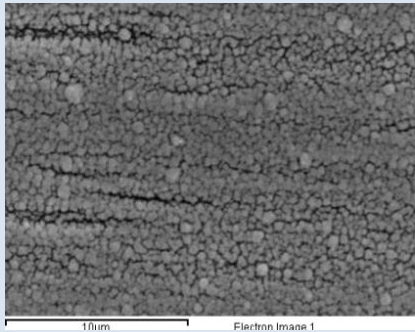
Elemento	ED	ED + Selenización
		
Cu (% at)	17.70	23.97
In (% at)	16.44	25.22
Se (% at)	64.36	50.82

Tabla 4.12: Resultados de composición química promedio e imágenes de SEM de las muestras S- SS/CIS.

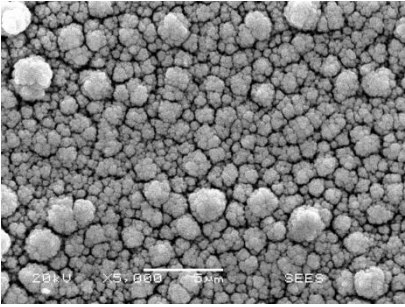
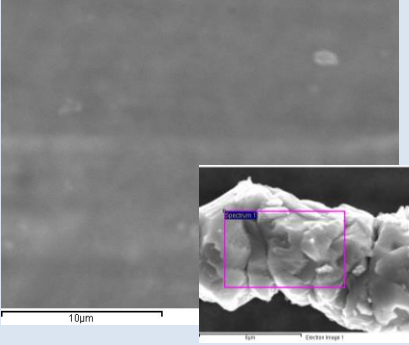
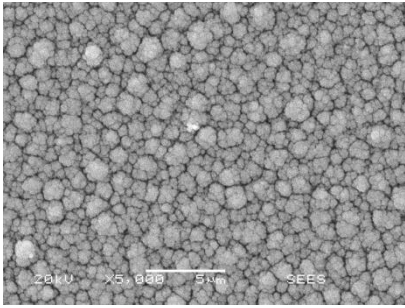
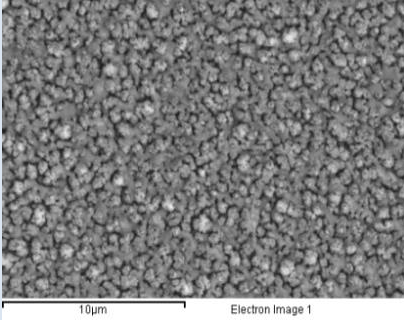
Elemento	ED	ED + Selenización	
			
Cu (% at)	16.16	--	1.71
In (% at)	17.51	--	0.14
Se (% at)	66.33	60.59	98.15
		Fe: 39.46	--

Tabla 4.13: Resultados de composición química promedio e imágenes de SEM de las muestras S-V/FTO/CIS.

Elemento	ED	ED + Selenización	
			
Cu (% at)	17.70	23.63	
In (% at)	16.44	21.71	
Se (% at)	64.36	54.66	

De acuerdo a los resultados anteriores se puede concluir que la Selenización dio lugar a una corrección en la composición química de las muestras, logrando que las películas se encuentren muy cercanas a la composición estequiométrica del CuInSe_2 , para los casos de las muestras depositadas sobre sustratos de Poli/Mo, Mo, y Vidrio/FTO.

En el caso particular de la Selenización de la película de CIS depositada sobre S-SS, ha sido destructivo, esto es la película de CIS se desprendió, posiblemente esto se deba a que la película de CIS no tuviera buena adherencia al sustrato o bien que la película de CIS depositada sobre S-SS, no resistiera los esfuerzos mecánicos de compresión durante los procesos de calentamiento y enfriamiento. Un mapeo elemental de lo que quedó de la película de CIS después de la selenización, reveló que las partículas que quedaron incrustadas en la superficie del sustrato tienen una composición química principalmente de Se.

La película de S-Mo/CIS (véase Tabla 4.11) aun después del post-tratamiento térmico en atmósfera de Se siguió presentando el defecto de las grietas, es por eso que se sigue recomendando un tratamiento previo de los sustratos metálicos como el electropulido, con el objetivo de reducir este tipo de defecto.

Para comprobar la recristalización de las muestras se hizo el análisis de XRD, ver Figura 4.26, 4.27 y 4.28, de acuerdo a los resultados de difracción de rayos-X obtenidos se tiene que para la muestra selenizada, el tamaño de grano aumentó lo cual se refleja en un patrón de difracción con picos más finos ajustándose a la fase del CuInSe_2 con un crecimiento aleatorio que cristaliza en el sistema tetragonal (JCPDS 40-1487).

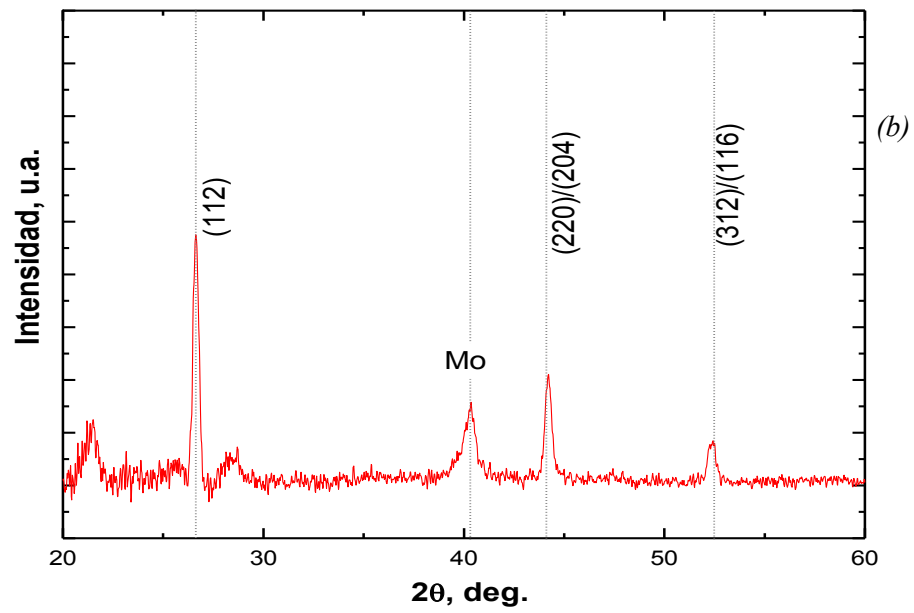
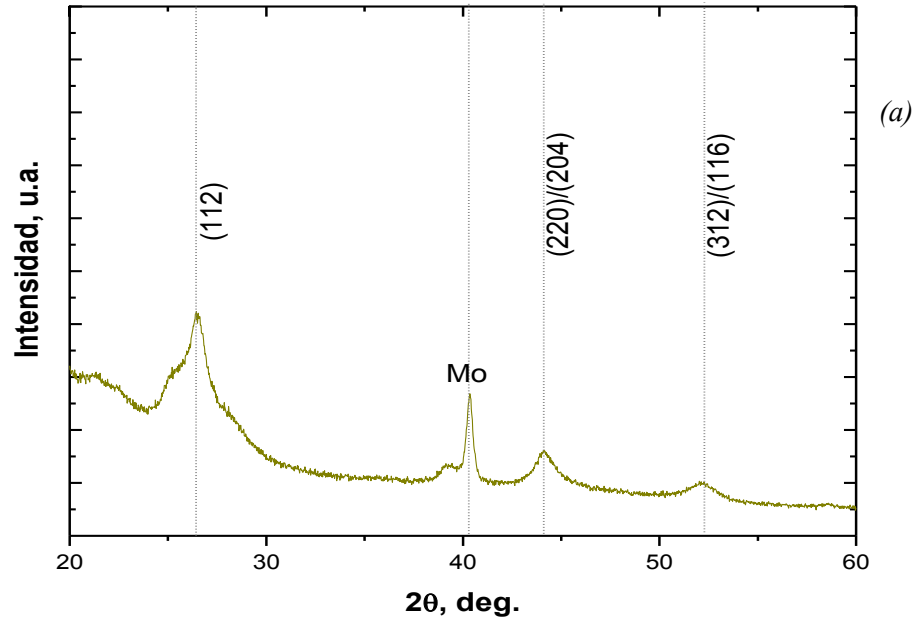


Figura 4.26: Patrones de difracción de rayos X de las muestras de S-Poli/Mo/CIS (a) antes de la Selenización y (b) después de la Selenización.

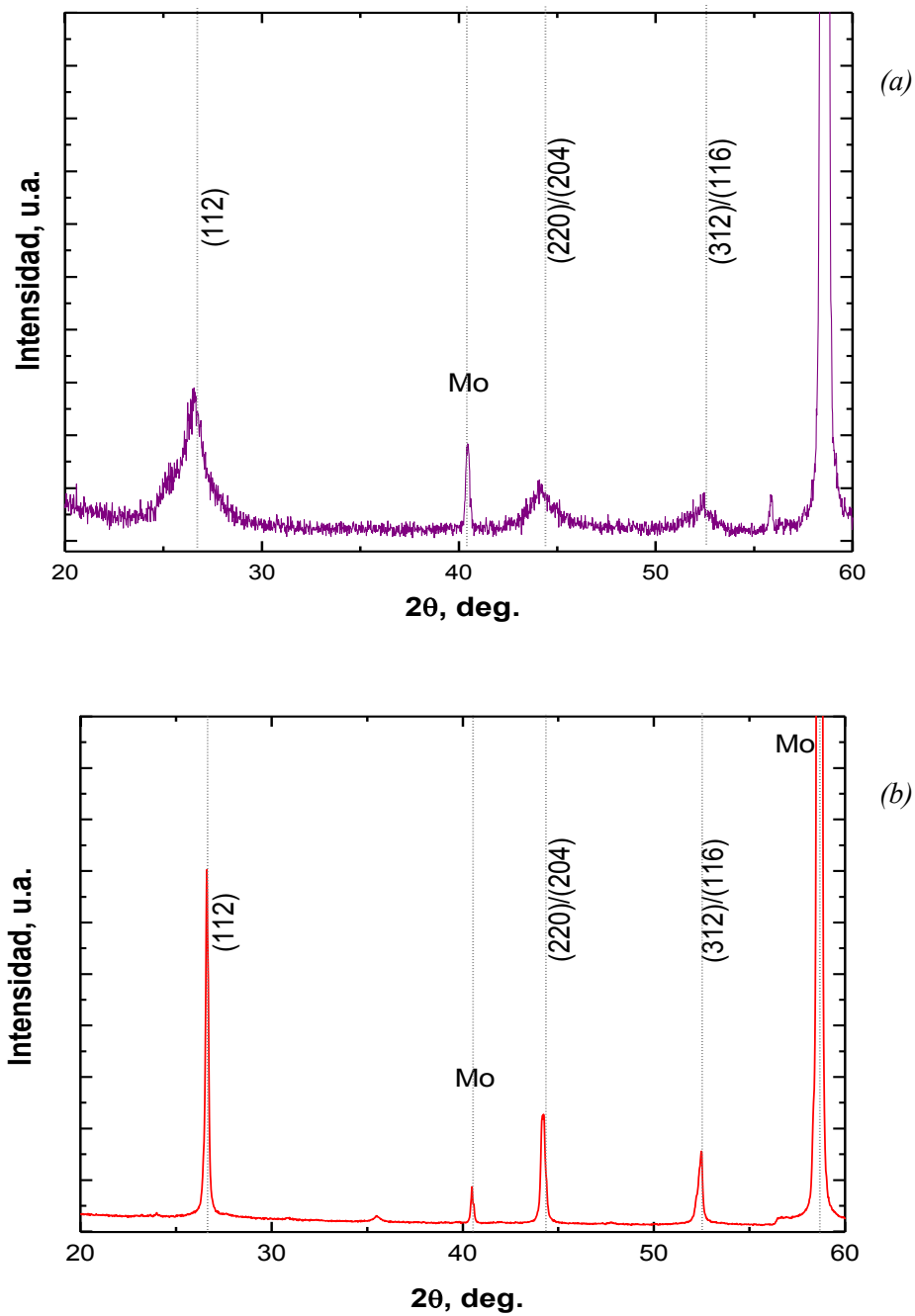


Figura 4.27 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de S-Mo/CIS (a) antes de la Selenización y (b) después de la Selenización.

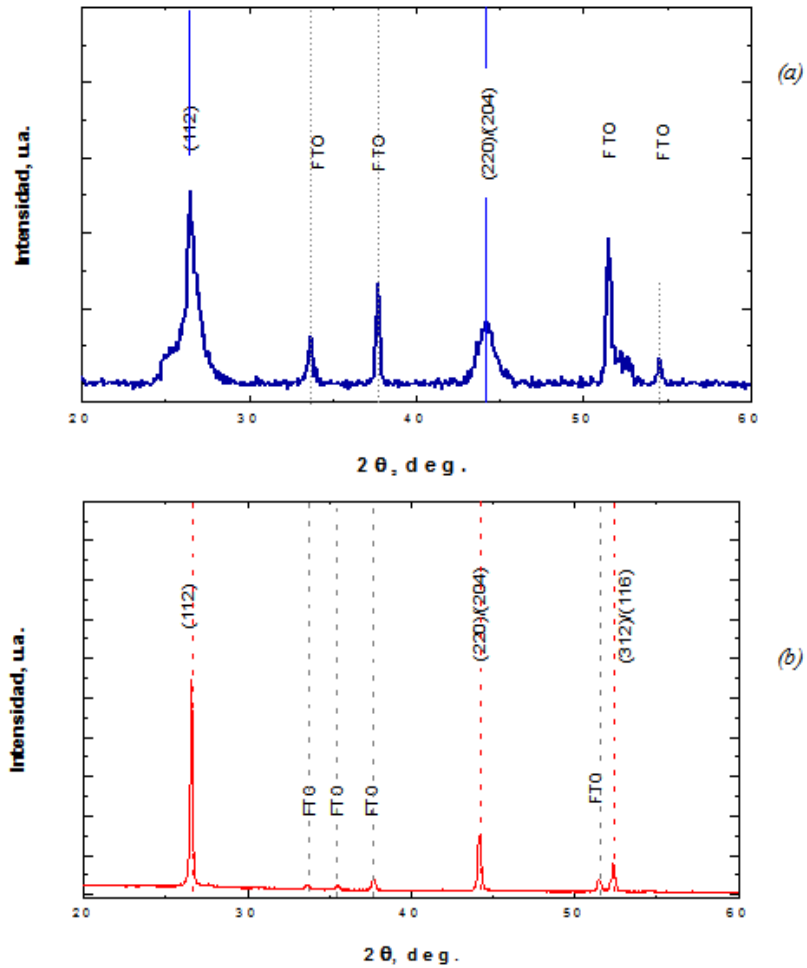


Figura 4.28: Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de S-V/FTO/CIS
 (a) antes de la Selenización
 (b) después de la Selenización.

La Selenización de las muestras sobre los sustratos de Poli/Mo, Mo y Vidrio/FTO realizada a una temperatura ~ 500 °C durante 30 minutos, dió como resultado la recrystalización de las películas de CIS y el ajuste de la composición. Sin embargo para el caso de la muestra sobre el S-SS, se necesita un estudio futuro para encontrar los parámetros adecuados para realizar la Selenización y con ello mejorar la morfología y composición de la película de CIS depositada sobre este tipo de sustratos.

Capítulo 5

Conclusiones y trabajo futuro

Conclusiones

Se logró la implementación del método de electrodeposición para la preparación de películas delgadas de CIS en sustratos rígidos y flexibles. Se logró la optimización de los parámetros de depósito para la síntesis de películas de CIS sobre sustratos flexibles con características adecuadas para su aplicación en celdas solares. Las condiciones de depósito que permitieron obtener estas películas de CIS son:

- Concentraciones molares finales del baño: 2.6 mM de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5.5 mM de InCl_3 , 5.5 mM H_2SeO_3
- Tiempo de depósito: 50 minutos
- Voltaje aplicado: - 0.5 V (vs. SCE)
- pH: ~ 2.68
- Temperatura: Ambiente
- Agitación: 500 rpm

De acuerdo a los resultados de la caracterización de las propiedades tanto físicas como químicas realizadas a las películas delgadas de CuInSe_2 se tiene:

Composición Química. De acuerdo a los resultados por EDS, indican que las películas depositadas a potenciales en el rango de - 0.1 a - 0.3 V (vs. SCE), corresponden a compuestos de seleniuros de cobre (Cu_xSe_y) principalmente, y sugieren además un exceso de Se. Mientras que a potenciales más negativos desde - 0.4 V (vs. SCE) las fases presentes en las películas pueden ser mezclas de Cu_xSe_y , CuInSe_2 y Se elemental, casos similares ocurren para todas las películas depositadas sobre los diferentes sustratos a estos mismos potenciales. Sin embargo, a potenciales de - 0.5 V (vs. SCE) puede lograrse el crecimiento de películas delgadas de CIS con una composición cercana a la estequiométrica, con razones de $\text{Cu/In} \sim 1$ y exceso de Se elemental en forma amorfa.

Morfología. De acuerdo a los resultados del análisis por SEM se observó que las películas de CIS depositadas a potenciales entre - 0.1 y - 0.3 V (vs. SCE), no son homogéneas y presentan crecimientos identificados por EDS como fases secundarias de Cu_xSe_y , a potenciales de -0.4 V (vs. SCE) se observa el crecimiento de las películas más compacto con incrustaciones de partículas compuestas de Cu_xSe_y conocidos como "coliflores". Mientras que a potenciales entre - 0.5 y - 0.7 V (vs. SCE) las películas tienen una apariencia más compacta con pequeñas cantidades de fases secundarias en la superficie con tamaños mayores a 1 μm .

Análisis Estructural. De acuerdo a los resultados de difracción por rayos-X, las películas depositadas a partir de - 0.4 hasta - 0.6 V (vs. SCE) muestran la formación de picos alrededor de $2\theta \approx 26.54^\circ$, 44.22° y 52.42° , identificados como los picos de difracción principales de los planos cristalográficos (112), (220)/(204) y (312) correspondientes al CuInSe_2 de estructura tetragonal (JCPDS 40-1487). Considerando las intensidades relativas y la anchura de las reflexiones de las películas, puede concluirse que éstas poseen una baja cristalinidad, por lo que es recomendable un tratamiento térmico post-depósito para promover el proceso de recristalización y aumentar el tamaño de los granos.

En resumen, en este trabajo se logró la obtención de películas de CIS por electrodeposición sobre sustratos flexibles de Mo y poliamida/Mo, que cumplen con los principales requisitos para su empleo en celdas solares como son:

- Espesor de 1 a 3 μm
- Morfología uniforme
- La razón de $\text{Cu/In} \leq 1$ en la película delgada de CIS

La caracterización de las películas de CIS depositadas sobre los diferentes sustratos tanto flexibles como rígidos, permitió conocer la evolución de la composición química, morfológica y estructural de las mismas variando el potencial y tiempo de depósito. Lo anterior permite establecer mejoras en la síntesis de las películas hasta lograr la mejor combinación de parámetros de depósito y obtener así películas de CIS con características adecuadas para su uso en celdas solares.

Electropulido. Con los ataques químicos se pudo disminuir significativamente la microrugosidad de los sustratos metálicos de Mo y acero inoxidable, y con ello se mejoró la calidad de las películas.

Selenización. Para el caso de las películas de CIS depositadas a - 0.5 V (vs. SCE) se encontró que es necesario realizar un tratamiento térmico post-depósito para lograr la recristalización de las películas y al mismo tiempo ajustar la composición química de las mismas, de tal manera que ésta sea muy cercana a la estequiométrica de acuerdo a resultados de composición química por EDS. La selenización también asegura un aumento en el tamaño de los granos de las películas de CIS de acuerdo a los resultados obtenidos de la caracterización por difracción de rayos-X.

Trabajo a Futuro

En este trabajo, se logró el depósito de películas de CIS sobre sustratos flexibles, utilizando la técnica de electrodeposición, una técnica de bajo costo. Sin embargo, se observó que el crecimiento de CIS sobre sustratos metálicos de Mo y acero inoxidable es inhomogéneo y poroso y que las películas de CIS tienden a crecer emulando las características morfológicas del sustrato. Por esta razón, las películas de CIS muestran un crecimiento similar a la morfología del sustrato y con la misma rugosidad. Una forma de minimizar estos efectos de rugosidad es sometiendo al sustrato metálico a un tratamiento de electropulido como el descrito en la sección 4.4. Así que como trabajo a futuro se propone el estudio y modificación de la superficie de los sustratos que permitan obtener películas homogéneas y reproducibles mediante el uso del electropulido, utilizando condiciones óptimas para dicho tratamiento.

Además se propone el estudio y modificación de las propiedades físico-químicas de las películas de CIS con tratamientos térmicos post-deposición, como la Selenización a altas temperaturas, de acuerdo al tipo de necesidades y sustratos utilizados. Para ello se tendrán que estudiar las condiciones de dicho procesamiento variando parámetros tales como la temperatura, la presión de la cámara, el tiempo de procesamiento, etc. para determinar cuál sería la mejor combinación de parámetros para la selenización de las películas de CIS.

Bibliografía

Bibliografía

- [1] Producción de Electricidad Global a partir de fuentes de energía renovable. Capítulo 3: Producción de electricidad a partir de fuentes de energía renovables, por región y por país. Editor Obser´Ver, Fourteenth Inventory (2012).
- [2] D. Lincot, *Thin Solid Films* 40 (2005).
- [3] J. Araujo, R. Ortiz, A. López, J.O. Ortega, M. Montilla y D. Alarcón, *J. Solid State Electrochem.* 11, 407 (2007).
- [4] E.M. Norako y R.L. Brutchey, *Chem. Mater* 22, 1613 (2010).
- [5] A. Luque y S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, J. Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-471-49196-9 (2003).
- [6] L. Kazmerski, *J. Vac. Sci. Technol. A1*, 395 (1983).
- [7] D.I. García-Gutiérrez, M.A. Garza, R.F. Cienfuegos y L. Chávez. *Ingeniería XIII* 49, 53 (2010).
- [8] D. Ohashi y T. Nakada, *Solar Energy Materials* 67, 261 (2004).
- [9] R W. Miles, *Vacuum*, 80, 1090 (2006).
- [10] K. Saito y J. Non Cryst. Solids. Vols. 164-166, 689 (1993).
- [11] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner y W. Wischmann y M. Powalla, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 19, 894 (2011).
- [12] X. Wu, *Proc. 17th European PV Solar Energy Conf.*, Munich, 995 (2001).
- [13] Philip Jackson *et al.*, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 19, 894(2011).
- [14] Documento electrónico obtenido de internet:
http://www.flisom.ch/mediapress/100628_EMPA_Flisom_CIGS_Record.pdf.
- [15] H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 271, 153 (1953).
- [16] J. Shay, y J. Wernick, Ternary, Pergamon Press, Oxford (1974).
- [17] B. Tell, J. Shay y H. Kasper, *Phys. Rev. B4*, 4455 (1971).
- [18] B. Tell, J. Shay y H. Kasper, *J. Appl. Phys.* 43, 2469 (1972).
- [19] S. Wagner, J. Shay, P. Migliorato y H. Kasper, *Appl. Phys. Lett.* 25, 434 (1974).
- [20] J. Shay, S. Wagner y H. Kasper, *Appl. Phys. Lett.* 27, 89 (1975).
- [21] L. Kazmerski, F. White, y G. Morgan, *Appl. Phys. Lett.* 29, 268 (1976).
- [22] R. Mickelsen y W. Chen, *Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, 800 (1981).
- [23] W. Chen, *Proc. 19th IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, 1445 (1987).
- [24] R. Potter, *Sol. Cells* 16, 521 (1986).
- [25] J. Hedström *et al.*, *Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, 364 (1993).
- [26] G. Gordillo y C. Calderón, *Solar Energy Mat. and Solar Cells* 69, 2551 (2001).

- [27] D. Lincot, J.F. Guillemole, S. Taunier, D. Guimard, J. Sicx-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert y J.P. Fauvarque, *Solar Energy* 77, 725 (2004).
- [28] J. Li, D.B. Mitzi y V.B. Shenoy. *ACS Nano* 5, 8613 (2011).
- [29] T. Gödecke, T. Haalboom y F. Ernst, *Z. Metallkd.* 91, 622 (2000).
- [30] R. Birkmire y E. Eser, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 27, 625 (1997).
- [31] L. Kazmerski, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 1, 395 (1983).
- [32] H. Neumann, *Sol. Cells* 16, 317 (1986).
- [33] R. Noufi, R. Axton, C. Herrington y S. Deb, *Appl. Phys. Lett.* 45, 668 (1984).
- [34] H. Neumann y R. Tomlinson, *Sol. Cells* 28, 301 (1990).
- [35] D. Schroeder y A. Rockett, *J. Appl. Phys.* 82, 4982(1997).
- [36] S. Wasim, *Sol. Cells* 16, 289 (1986).
- [37] S. Zhang, S. Wei, A. Zunger y H. Katayama-Yoshida, *Phys. Rev. B* 57, 9642 (1998).
- [38] K.G. Deepa, *Solar Energy* 83, 964, (2009).
- [39] J. Muller, *Thin Solid Films* 496, 354 (2006).
- [40] P. Luo, *Solid State Communications* 146, 57 (2008).
- [41] P.P. Hankare, *Journal of Alloys and Compounds* 500, 78 (2010).
- [42] S.H. Yoon, *Thin Solid Films* 515, 1544 (2006).
- [43] M.E. Calixto, K.D. Dobson, B.E. McCandless y R.W. Birkmire, *J. Electrochem. Soc.* 153 (6), G521 (2006).
- [44] M. Paunovic y M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 2da edition, John Wiley & Sons, Inc, ISBN-13: 978-0-471-71221-3, USA (2006).
- [45] F. Kessler y D. Rudmann, *Solar Energy* 77 (6), 685 (2004).
- [46] T. Satoh, Y. Hashimoto, S. Shimakawa, S. Hayashi y T. Negami, *Proc. 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, 567 (2000).
- [47] D. Boyd, D. Thompson, Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 11, 3rd Edition, John Wiley (1980).
- [48] T. Russell., *Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, 743 (1982).
- [49] M. Hartmann, *Proc. 28th IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, 638 (2000).
- [50] J. Chen, *Thin Solid Films* 219, 183 (1992).
- [51] M. Bodegard , L. Stolt y J. Hedström, *Proc. 12th Euro. Conf. Photovoltaic Solar Energy Conversion*, 1743 (1994).
- [52] M. Bodegard, K. Granath, A. Rockett y L. Stolt L, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 58, 199 (1999).
- [53] M. M. Moya Ferero, Tesis Doctoral: Preparación electroquímica de capas nanoestructuradas de ZnO para aplicaciones fotovoltaicas. Universidad Politécnica de Valencia (2012).
- [54] J. Kois, O. Volobujeva y S. Bereznev, *Phys Status Solidid*, C5:3441 (2008).

- [55] B. Ndiaye, C. Mbow, M.S. Mane y C. Sène , Revue des Energies Renouvelables Vol. 15 (4), 609 (2012).
- [56] A. Kosmamač, Materials and Applications Series: Electropolishing Stainless Steels, Euro Inox, Bruselas, Bélgica, Primera edición, Vol. 11 (2010).



MEMORANDUM

Para: Dr. Nicolás Rutilo Silva González. (Presidente)
Dr. José Luis Eustolio Carrillo Estrada.
Dr. Enrique Quiroga González.
Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez, (Asesora).

De: Dr. Juan Francisco Rivas Silva, Director.

Asunto: Se cita al Examen de Grado de Maestría de la I.Q. Carolina Castillo Abriz (MCM)

Fecha: Lunes 08 de diciembre de 2014

CC: Expediente.

Me permito informarles que el Comité Académico del IFUAP, los ha designado integrantes del Comité para el Examen de Grado de Maestría en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de Materiales) de la I.Q. CAROLINA CASTILLO ABRIZ, con su tesis titulada: **"Desarrollo de películas delgadas de CuInSe_2 por electrodeposición sobre sustratos flexibles"**, el día lunes 15 de diciembre de 2014 a las 11hrs. en el auditorio del IFUAP.

Dr. Juan Francisco Rivas Silva
Director



/LAEmhr

Instituto de Física
"Ing. Luis Rivera
Terrazas"

Av. San Claudio esq. 18 sur, edif 110 A, B y C.
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01(222) 2295610, Fax: ext. 5611