



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Síntesis química de capas buffer para nuevas tecnologías de calcogenuros con aplicaciones fotovoltaicas

Yudania Sánchez González

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Síntesis química de capas buffer para nuevas tecnologías de calcogenuros con aplicaciones fotovoltaicas

Presentada por:

Yudania Sánchez González

Director:

Dr. Edgardo Saucedo Silva

Prof. Dr. Osvaldo Vigil Galán

Tutor:

Prof. Dr. Alejandro Pérez Rodríguez

Universitat de Barcelona

Programa de Doctorat: Enginyeria i Tecnologies Avançades

Facultat de Física, Departament d'Electrònica

Barcelona, España

Enero 2016

Yudania Sánchez González

A mis padres

Yudania Sánchez González

Agradecimientos

Esta sección es opcional

.

Contenido

	Pág.
Contenido	VII
Resumen	X
Abstract	XIII
Lista de tablas	XV
1. Introducción	1
1.1 Las celdas solares.....	4
1.1.1 La eficiencia en las celdas solares basadas en CZTSSe	8
1.2 Objetivo general	9
1.2.1 Objetivos específicos de esta tesis.....	10
1.3 Estructura de la tesis	10
2. Las celdas solares y el CdS	11
2.1 Fundamentos de las celdas solares de capa delgada.....	11
2.1.1 Estructura y principio de funcionamiento de celdas solares a base de kesteritas.....	11
2.1.2 Características I-V y eficiencia de una celda fotovoltaica	11
2.1.3 Estructura de la celda	13
2.1.4 Limitaciones de las celdas solares de Kesterita.....	15
2.1.5 Características de la capa buffer	16
2.1.6 Métodos de obtención de las diferentes capas buffer	17
2.2 Método de depósito por baño químico (CBD)	18
2.2.1 Historia de la técnica del depósito por baño químico (CBD)	18
2.3 Definición general de la técnica	18
2.3.1 Ventajas de la técnica.....	19
2.3.2 Composición del baño a sintetizar.....	20
2.3.3 Mecanismo de depósito de las películas (nucleación/crecimiento).....	21
2.3.4 Mecanismo de reacción aplicado específicamente al CdS.....	22
2.4 Cinética de crecimiento.....	25
2.5 Montaje experimental	28
3. Las celdas solares y el CdS	29
3.1 Preparación de Dispositivos Fotovoltaicos	29
3.1.1 Procedimiento experimental.....	29
3.2 Contacto posterior de molibdeno (Mo)	31
3.3 Preparación de Precursores Metálicos para la síntesis de CZTSe.....	33
3.3.1 Síntesis del absorbedor CZTSe	33

3.3.2	Depósito por baño químico.....	36
3.3.3	Capa Ventana (i-ZnO) y Contacto frontal (ITO).....	38
3.3.4	Tratamiento térmico mediante el horno de procesado térmico rápido (RTP)	39
3.4	Técnicas de Caracterización.....	40
3.4.1	Técnicas de caracterización óptica estructural.....	41
3.4.1.1	Fluorescencia de Rayos-X (XRF)	41
3.4.1.2	Difracción de rayos-X (XRD)	42
3.4.1.3	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX)	43
3.4.1.4	Espectroscopia Raman.....	43
3.4.2	Espectroscopia por Plasma de Acoplamiento Inductivo con espectrómetro de masas (ICP-MS)	45
3.4.2.1	Espectroscopia de transmitancia Ultravioleta-Visible.....	46
3.4.3	Técnicas de caracterización morfológica.....	47
3.4.3.1	Microscopía electrónica de barrido (FESEM)	47
3.4.3.2	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	49
3.4.4	Técnicas de caracterización eléctrica	50
3.4.4.1	Característica Voltaje-Corriente en Iluminación y Oscuridad.....	50
3.4.4.2	Respuesta Espectral	51
4.	CdS como capa buffer para absorbedores del tipo CZTSe	53
4.1	Influencia del precursor de Cd y tratamientos térmicos en la celda solar.	53
4.1.1	Desarrollo de capas buffer utilizando CdSO ₄ como precursor.	54
4.1.1.1	Optimización del tiempo de crecimiento de CdS.	55
4.1.1.2	Tratamientos térmicos a las películas de CdS depositadas sobre vidrio.	61
4.1.1.3	Tratamientos térmicos a la heterounión CZTSe/CdS.....	67
4.2	CdS:Cu	71
4.2.1	Crecimiento y caracterización de películas de CdS:Cu crecidas sobre vidrio.	72
4.2.2	Resultados de las caracterizaciones de las películas de CdS:Cu y su impacto en las celdas solares.....	74
4.2.3	Caracterizaciones de las celdas solares del tipo CdS:Cu/CIGSe y CdS:Cu/CZTSe.....	81
4.2.4	Conclusiones de la sección	87
4.3	Influencia del precursor de cadmio: Estudio comparativo del CdSO ₄ y Cd(NO ₃) ₂	87
4.3.1	Optimización del tiempo del baño de nitrato	88
4.3.2	Comparación sulfato de cadmio-nitrato de cadmio como sales precursoras para la preparación de capas buffer de CdS.....	89
4.3.3	Caracterización estructural de las películas depositadas.....	92
4.3.3.1	Trasmisión óptica:.....	92
4.3.3.2	Morfología (SEM):.....	93
4.3.3.3	Espectroscopia RAMAN:.....	93
4.3.3.4	Propiedades eléctricas de los CdS:.....	95
4.3.4	Procesamiento de celdas solares basadas en CZTSe/CdS1 y CZTSe/CdS296	
4.4	Conclusiones de la sección.....	99
5.	Capas buffer libres de Cadmio	100
5.1	Depósito por CBD de In ₂ S ₃	100
5.1.1	Descripción del proceso de depósito de capas de In ₂ S ₃ por CBD.	101

5.1.1.1	Descripción química del proceso de depósito:.....	102
5.1.2	Caracterización del In_2S_3 como capa buffer.....	103
5.1.2.1	Caracterización por XRD.....	103
5.1.2.2	Caracterización Morfológica mediante SEM.....	105
5.1.2.3	Trasmisión óptica.....	106
5.1.2.4	Espectroscopia Raman.....	107
5.1.3	Caracterización de celdas solares del tipo $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CZTSe}$	109
5.1.3.1	Variación S/In.....	109
5.2	Estudios preliminares del ZnS como capa buffer en configuración estándar.	114
5.2.1	Descripción del proceso de depósito de monocapas de ZnS.	114
5.2.1.1	Descripción química del proceso de depósito.....	115
5.2.2	Caracterización del ZnS como capa buffer.	116
5.2.2.1	Caracterización Morfológica mediante SEM.....	116
5.3	Caracterización de celdas solares del tipo ZnS/CZTSe.....	119
5.4	Estudios preliminares de otras capas buffer en configuración estándar e híbrida con CdS.....	121
5.4.1	Celdas solares procesadas con capas buffer híbridas $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ bajo pos-tratamiento térmico.....	124
5.5	Conclusiones de la sección.....	126
6.	Conclusiones.....	127
	Bibliografía.....	131

Resumen

En el siguiente trabajo de tesis se presentan los resultados más relevantes obtenidos, del desarrollo de láminas delgadas de CdS, así como también libres de cadmio (In_2S_3 y ZnS), preparadas mediante la técnica de baño químico, más conocida por sus siglas en inglés CBD (Chemical Bath Deposition). Estas películas son aplicadas al procesamiento de celdas solares basadas en calcogenuros de cobre, fundamentalmente kesteritas $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

La producción de celdas solares de bajo coste, alta eficiencia y mediante una tecnología respetuosa con el medioambiente, es uno de los mayores retos científicos en el campo de las energías renovables. La obtención de dispositivos que cumplan estas condiciones ha incentivado el desarrollo de diversas tecnologías. A las conocidas como celdas solares de primera generación, basadas en la tecnología del silicio (mono y policristalino) les siguió cronológicamente las tecnologías de celdas solares de segunda generación, o también conocidas como tecnologías de películas delgadas. Entre estas celdas solares los dispositivos basados en CIGS, CdTe y silicio amorfo hidrogenado han mostrado las mayores eficiencias de conversión fotovoltaica a escala de laboratorio y a nivel de módulo encontrándose ya en etapa de comercialización. En particular, las celdas solares de CIGS ostentan el récord absoluto de eficiencia con valores cercanos al 22%. Sin embargo, este compuesto presenta diversas limitaciones que pueden limitar su desarrollo a gran escala, en particular la escasez de dos de sus elementos constituyentes: el In y el Ga. Como ventaja fundamental de estas celdas solares se destaca el hecho de presentar altas eficiencias de conversión tanto sobre sustratos rígidos como flexibles, esto último con un gran potencial de aplicación en la integración arquitectónica de tecnologías fotovoltaicas. Estas circunstancias han motivado a la comunidad científica internacional a buscar propuestas de nuevos compuestos con características que superen las deficiencias de las calcopiritas y a la vez que conserven sus ventajas. En esta nueva perspectiva de materiales alternativos a las calcopiritas constituidos por elementos abundantes en la corteza terrestre, se han destacado especialmente una familia de compuestos llamados

Síntesis química de capas buffer para nuevas tecnologías de calcogenuros con aplicaciones fotovoltaicas

genéricamente como su estructura: Kesterita. Por otro, lado el material por excelencia utilizado como capa buffer en la tecnología de celdas solares de segunda generación es el CdS y la técnica de crecimiento con mejores resultados en celdas y módulos fotovoltaicos ha sido y es el depósito por baño químico (CBD). El CdS se considera como un compuesto no adecuado para la producción masiva de módulos fotovoltaicos. Sin embargo, ninguno de los compuestos propuestos como sustitutos del CdS ha logrado alcanzar las eficiencias de este. Además, el uso de las capas buffer libres de Cd por lo general requiere pasos de activación adicionales, tales como un recocido térmico (normalmente a temperaturas superiores a 200°C) con la combinación del llamado "light soaking" (que consiste en someter las celdas solares a una luz intensa por largos períodos de tiempo), lo cual encarece el coste final del Watt pico producido. En el caso de las calcopiritas y kesteritas, todos los récords mundiales de eficiencia certificados se han obtenido utilizando el CdS como capa buffer, depositado por la técnica de CBD.

El objetivo fundamental de esta tesis se centra en el estudio sistemático del crecimiento de películas delgadas como capas buffer en tecnologías fotovoltaicas basadas en kesteritas (CdS y materiales libres de Cd). Se hace especial hincapié en la optimización de los parámetros de crecimiento de este proceso, que influyen en las propiedades de las películas depositadas y obviamente en aquellas que directamente se relacionan con las propiedades de las celdas solares procesadas. La tesis ha sido estructurada basándose en los resultados publicados en revistas científicas. Estos resultados a la vez han sido obtenidos a través de estudios de caracterizaciones ópticas, estructurales, morfológicas y de composición química. Los aspectos más destacados e innovadores en este trabajo son: estudiar el dopado con Cu de CdS para controlar el espesor y las propiedades eléctricas de este material, estudiar la influencia del uso de diversas sales precursoras de Cd en las eficiencias finales de los dispositivos, combinado con el estudio de posibles post-tratamientos térmicos al CdS que mejoren sus propiedades físicas y con ello mejorar las características de los dispositivos procesados. A pesar de las ventajas del CdS como capa buffer, también se hizo un estudio preliminar de capas buffer libres de Cd, tales como In_2S_3 y ZnS para entender el comportamiento en la interacción de estas capas buffer con el material absorbedor en la kesterita.

Palabras clave:

Celdas solares, Depósito por baño químico, CdS, Buffers alternativos, CZTSe.

Abstract

This thesis presents the most relevant results of the synthesis of CdS buffer films, deposited by chemical bath deposition technique (CBD), for the processing of solar cells based on kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SxSe}_{1-x})_4$ ($0 \leq x \leq 1$) and CuInGaSe_2 chalcopyrite absorber layers. Production of non-expensive and high efficiency solar cells by environmentally friendly technologies represents one of the biggest current challenges for terrestrial applications. Obtaining devices that meet this condition has led to the development of various technologies. The so-called first-generation solar cell, consisting mostly of silicon-based solar cells (single and polycrystalline) was followed by the second-generation of solar cells produced in the thin films. Among these, solar cells based on chalcopyrite ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$), hydrogenated amorphous silicon and CdTe have shown the highest power conversion efficiencies on the laboratory and industrial scale and therefore have been the most commercialized.

In particular $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells have shown the highest record efficiency. However, this compound has been considered to have several limitations due to the relative scarcity of In and Ga. The main advantage of these solar cells lays in the fact that high efficiencies have been obtained in processed devices onto both, rigid and flexible substrates, the latter with a large potential for application in photovoltaic architecture. These circumstances have prompted the international scientific community regarding these issues to seek proposals for new compounds with properties that overcome the shortcomings of chalcopyrite and yet retain their benefits. In this new perspective, kesterite has been considered as alternative material to the chalcopyrite ones for the development of photovoltaic thin film solar cell technologies.

On the other hand, the best material used as buffer layer in all thin films solar cell technologies is CdS obtained by CBD. No other substitute compound has achieved such high efficiencies as CdS, and additionally the use of other buffer layers usually requires additional activation steps such as thermal annealing (typically at temperatures above 200°C) and light soaking. These steps increase the final cost of the produced solar cells.

A remarkable fact about the use of cadmium is that it is a by-product of the extraction of zinc, lead and copper mining. The generated Cd that is not demanded by the market is cemented and stored for future use. The cadmium used in photovoltaic panels, paradoxically reduces the risk of environmental contamination. The option of not using Cd compounds is an aspect that has been investigated around the world and in this thesis also.

The objective of this thesis is to deposit CdS thin films by CBD onto glass substrates and kesterite absorber materials to study the influence of the growth parameters on the optoelectronic properties of the processed solar cells. These results were obtained through optical, structural, morphological and chemical composition studies. Highlights of the thesis include: adding a Cu salt to the chemical bath in order to obtain ultra-thin CdS layers, studying the influence of the use of various salts of Cd precursors and investigating the post thermal treatments of the CdS/absorber junction. This has all been done in order to improve the final efficiency of the devices. Despite the advantages of CdS as buffer layer, this thesis also presents a study of Cd-free buffer layers such as In₂S₃ and ZnS in order to better understand their behavior with absorber materials like kesterite. This work was performed in the Solar Energy Materials and Systems (SEMS) group at Catalonia Institute for Energy Research (IREC).

Keywords: Solar cells, Chemical Bath Deposition, CdS, Alternatives buffers, CZTSe

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1.1. Eficiencias de las diferentes generaciones de celdas solares.....	5
Tabla 2.1. Déficit del V_{oc} y eficiencias de Si, CIGSSe y CZTSSe.....	15
Tabla 2.2. Mejores eficiencias para buffers de CIGSe Y CZTSe	17
Tabla 2.3. Precursores y propiedades del depósito de CdS reportados en la literatura ..	20
Tabla 3.1. Reactivos usados en la preparación del baño químico para el depósito de las distintas capas buffer.....	37
Tabla 4.1. Dependencia del espesor de las películas con el tiempo de crecimiento	56
Tabla 4.2. Resumen de los parámetros obtenidos del análisis de los espectro Raman presentados en la Figura 4.4.....	61
Tabla 4.3. Parámetros opto-electrónicos para diferentes tiempos y temperatura de tratamiento térmicos a las celdas solares.....	69
Tabla 4.4. Concentraciones nominales de Cu en la solución y las correspondientes concentraciones medidas en las muestras	73
Tabla 4.5. Resistividad, ganancia fotoconductiva, figura de mérito, banda de energía prohibida, rms y detección de pinholes en función de las concentraciones de Cu medidas por ICP en las muestras de CdS:Cu.....	77
Tabla 4.6 Condiciones químicas para el crecimiento de las películas.....	90
Tabla 4.7. Parámetros obtenidos a partir del baño químico de CdS1 (sulfato) y CdS2 (nitrato).....	91
Tabla 4.8. Espesor, resistividad en oscuro (ρ_{dark}), ganancia fotoconductor (ρ_{dark}/ρ_{illum}), figura de mérito (FM), transmitancia promedio (T_{ave}) y banda de energía prohibida (E_g) de las películas buffer (CdS1 y CdS2).....	95
Tabla 4.9. Comparación de los parámetros eléctricos de las celdas solares preparadas con CdS1 y CdS2.....	97
Tabla.5.1 Concentración, composición y espesor de las muestras de In_2S_3 crecidas por CBD	103
Tabla 5.2. Parámetros opto-electrónicos de celdas solares con diferentes capas buffer: monocapas y bicapas.....	122

1.Introducción

El progreso de la humanidad, está estrechamente vinculado al consumo de energía, donde el desarrollo industrial y tecnológico, pilares fundamentales para el bienestar social implican mayor consumo energético. La energía figura en el primer lugar de los 10 grandes problemas actuales y futuros de la humanidad [1] declarado por la UNESCO, y a su vez forma parte de la solución de varios de los 9 problemas restantes como se ve en la Figura 1.1.



Figura 1.1. Problemas actuales y futuros de la humanidad

A largo plazo, el consumo cada vez creciente de energía no podrá ser satisfecho por las llamadas fuentes tradicionales de energía basadas en los combustibles fósiles y nucleares [2] ya que las reservas de estas fuentes no son inagotables y son solo algunos países en el mundo quienes tienen el monopolio sobre su extracción, refinamiento y comercialización, pese a las políticas internacionales que tratan de prevenir estas situaciones.

Las reservas estimadas de estos combustibles son:

Petróleo: 1×10^{12} barriles

Carbón: 1×10^{12} toneladas métricas

Gas: 1.5×10^{14} m³

Uranio: 3×10^6 toneladas métricas

Debido a la intensa explotación de los combustibles fósiles, nos acercamos a su irremediable extinción con las consecuencias geopolíticas derivadas (Figura 1.1). Adicionalmente, la quema de combustibles fósiles es responsable de la emisión de residuos contaminantes, incluyendo grandes cantidades de gases de efecto invernadero (CO_2), considerados como los grandes responsables del calentamiento global y el cambio climático, su uso irracional ha tenido y seguirá teniendo un impacto negativo en la salud y el medio ambiente [3].

Esta complicada realidad requiere soluciones tecnológicas alternativas, sostenibles y ecológicas que han de ser desarrolladas a corto plazo. Se requieren soluciones colectivas y racionales, y siendo la energía uno de los grandes temas de la ciencia; hallar fuentes alternativas de energía es uno de los objetivos centrales. Entre las fuentes renovables de energía podemos destacar: la energía solar, la eólica, la biomasa, la mareomotriz y la del hidrógeno [4]. Entre algunas de las ventajas que las fuentes renovables de energía tienen con respecto a los combustibles fósiles podemos mencionar: son prácticamente inagotables, tienen un menor impacto ambiental, se generan en el lugar de consumo, hay mínimo riesgo en su obtención y no requiere complejos sistemas de seguridad. Ante esta situación, la energía solar constituye una de las soluciones más atractivas como fuente alternativa para la producción de electricidad.

El Sol cuya existencia data desde hace aproximadamente 4500 millones de años se le pronostica un tiempo de vida, de acuerdo a las reacciones nucleares que tiene lugar en el mismo, de aproximadamente 5000 millones de años. La Tierra recibe una potencia de radiación solar de aproximadamente 1.24×10^{14} kW [5, 6], esto equivale a:

- 35000 veces el consumo anual mundial de energía.
- 500 veces la energía suministrada por todas las demás fuentes de energía.

La fuente de energía solar más desarrollada en la actualidad es la energía solar fotovoltaica. Según informes de la organización ecologista Greenpeace, la energía solar fotovoltaica podría suministrar electricidad a dos tercios de la población mundial en 2030, lo que equivale a más de 4000 millones de personas [7]. En la Figura 1.2 se muestra la tendencia de la potencia fotovoltaica mundial instalada desde el 2000, hasta el año 2013 y la previsión de la misma hasta el 2018.

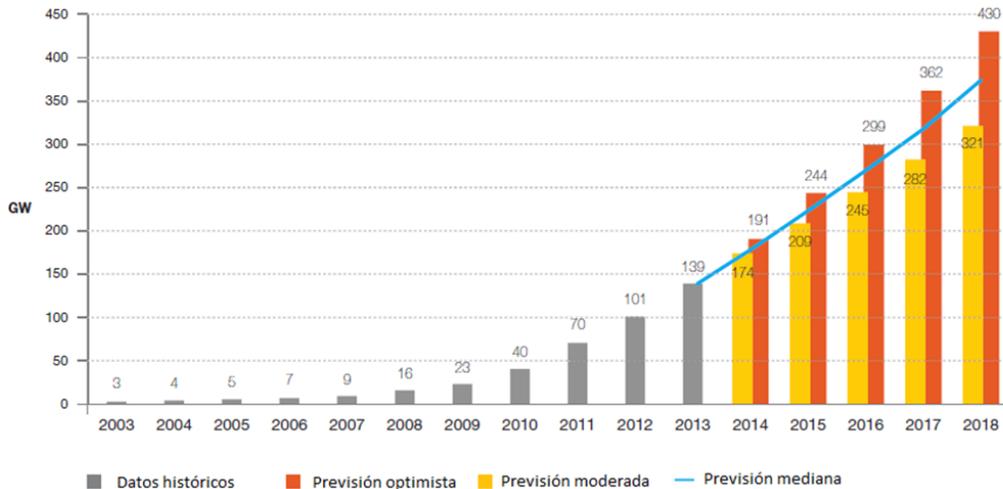


Figura 1.2. Potencia fotovoltaica instalada en el mundo, en GW. Datos históricos hasta 2013 y previsión hasta 2018 [8]

A finales de los años 50 del siglo pasado, es cuando por primera vez el efecto fotovoltaico encontró su primera aplicación técnica dentro de la tecnología satelital, si bien el efecto fotoeléctrico ya había sido descubierto en el año 1839 por el físico francés Alexandre Edmond Becquerel, quien observó la existencia de un fotovoltaje al iluminar una muestra de cloruro de plata (AgCl) y platino (Pt) inmersa en una solución electrolítica. Desde entonces existe un listado cronológico de eventos en la historia del desarrollo y aplicación en la investigación e industria fotovoltaica [9]. No fue hasta la última década del siglo XX, que se convirtió en una tecnología en creciente desarrollo, con un aumento promedio anual en la producción de un 20% y desde 1997 de más de un 30%. Ya a finales del 2013, la potencia instalada a nivel mundial superaba los 139 GW, y en los países en vías de desarrollo más de medio millón de hogares se benefician del uso de la electricidad a partir de sistemas fotovoltaicos. Los sistemas fotovoltaicos instalados en todo el mundo generaron en el 2014 cerca de 185 GW de potencia fotovoltaica [10]. Para ese entonces la producción anual de energía eléctrica, generada mediante tecnología fotovoltaica a nivel mundial, equivalía a cerca de 160 TWh, suficiente para abastecer las necesidades energéticas de más de 30 millones de hogares, cubriendo un 0.85% de la demanda mundial de electricidad [11].

Una desventaja importante que debe resolver la energía fotovoltaica es su costo de producción por unidad de potencia. Este último ha bajado de manera drástica en los últimos años. En el año 2014 el costo por Watt pico de un sistema completamente

instalado para las diferentes tecnologías fue de USA \$2.5/Wp para el Silicio monocristalino, USA \$2.00/Wp para el Silicio multicristalino y \$0.60/Wp para el CdTe [12]. Además el incremento en la eficiencia de conversión de la energía solar en energía eléctrica es uno de los aspectos a tener en cuenta en las tecnologías de las células solares para la disminución del costo por Watt pico. La alternativa plausible a un coste competitivo a las células solares de primera generación para la producción de módulos fotovoltaicos, está en el uso de células solares de películas delgadas (conocidas como de segunda generación) [12].

1.1 Las celdas solares

Hoy en día, existen dos tecnologías diferentes mediante las cuales podemos generar electricidad a partir de la energía solar: la tecnología fotovoltaica, fundamentada en el efecto fotovoltaico y la tecnología solar termoeléctrica, que se basa en emplear la radiación solar para calentar un fluido y emplearlo en un ciclo termodinámico convencional. Por su parte, el efecto fotovoltaico consiste en convertir la luz solar en energía eléctrica por medio de los dispositivos semiconductores denominados celdas solares fotovoltaicas. La celda solar es un dispositivo electrónico constituido por una unión p-n que convierte directamente la energía de la radiación solar en energía eléctrica. La unión p-n, constituyente principal de la celda solar, se fabrica en base a diferentes materiales semiconductores, como el Silicio, películas delgadas (CdTe, CIGS, GaAs, Kesteritas, etc.) o compuestos orgánicos. Un panel o módulo solar se configura por la interconexión de varias celdas solares (Figura 1.3).

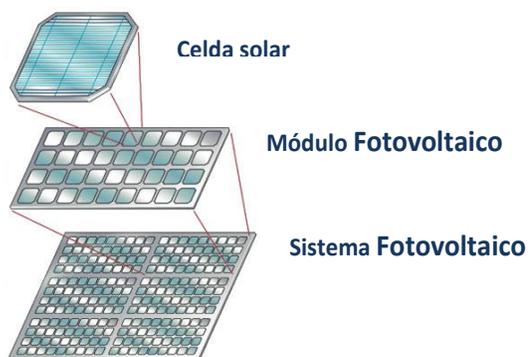


Figura 1.3. Construcción de un sistema fotovoltaico a partir de celdas solares individuales

Un sistema fotovoltaico se constituye por la interconexión de varios módulos fotovoltaicos. Los valores de la eficiencia de conversión de las celdas solares determinarán la potencia del módulo o panel fotovoltaico, para un área determinada. La eficiencia de conversión de las celdas debe ser evaluada con otro parámetro de suma importancia, el coste del Watt pico. Estos dos parámetros se relacionan a través de la figura de mérito (FM) definida como:

$$FM = \text{Eficiencia} / \text{Coste Watt}_{\text{pico}} \quad (1.1)$$

El reto entonces en la producción de paneles fotovoltaicos es producir celdas solares de alta eficiencia al menor coste posible. Las celdas solares de silicio se encuentran entre las más difundidas en la actualidad, constituyendo la mayor parte del mercado fotovoltaico. Con este tipo de celdas, a escala de laboratorio, se ha alcanzado una eficiencia record para este material de un 25% utilizando silicio monocristalino y un 15-17 % en los paneles solares comerciales [2], pero el coste de la energía eléctrica producido por la tecnología fotovoltaica es hasta el momento superior al producido mediante los combustibles fósiles o la energía nuclear, lo cual ha dado paso al continuo estudio de las llamadas Celdas Solares de láminas delgadas o de segunda generación, con el objetivo de reducir los costes de producción, preservando la alta eficiencia en modulo (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Eficiencias de las diferentes generaciones de celdas solares

Tecnologías	Materiales	$\eta_{\text{laboratorio}}$ (%)	Compañía	Ref.
Primera generación	Si-monocristalino	25.6±0.5	(Panasonic HIT, rear junction)	[13]
	Si Policristalino	20.8±0.6	(Trina Solar)	[14]
Segunda generación	Si amorfo	10.2 ± 0.3	(AIST)	[15]
	CdTe	21.0±0.4	(First Solar)	[16]
	CIGS	21.7 ± 0.7	(ZSW on glass)	[17]
Tercera generación	Celdas orgánicas	11.1 ± 0.3 [6]	(Mitsubishi Chemical)	[18]
	Peroskitas	20.1 ± 0.4 [7]	(KRICT)	[19]

Las tecnologías más maduras de esta segunda generación de celdas solares están basadas en materiales como el silicio amorfo, el CdTe y el CIGS. Existen al menos tres grandes razones para el uso de celdas solares de segunda generación:

- i. La cantidad de material utilizado es 100 veces menor que la usada en los módulos de Si, lo que representa una parte significativa en el coste final del módulo.
- ii. El proceso de fabricación puede ser completamente automatizado con un ritmo de producción que puede alcanzar el procesamiento de un módulo en pocos minutos.
- iii. Utilización de vidrio del tipo soda-lima de bajo coste como sustrato.

En la Tabla 1.1 se presenta, entre otros los valores de eficiencia de las celdas solares de segunda generación. Las celdas solares de mayores eficiencias reportadas hasta el momento a nivel de laboratorio están por debajo de sus límites teóricos, los cuales son mayores al 30% en el rango de banda prohibida de 1,0 a 1,5 eV.

Hasta la fecha estos absorbedores usados en las celdas solares de segunda generación exhiben una menor eficiencia <25% [20] en comparación con el silicio cristalino con 25.6% [20] y el silicio policristalino 20.8% [20] tanto a nivel de laboratorio como de módulo; sin embargo el coste del Watt pico es más bajo (para silicio policristalino el coste Watt pico es de 4.75\$ mientras que para el CIGS segunda generación el coste es de 0.8\$). En este sentido, estos valores Watt pico tienen como límite la disponibilidad de los elementos químicos de los compuestos involucrados. Las tecnologías relacionadas con el procesamiento de celdas solares basadas en el CdTe, y CIGSe (las comercializadas) se basan en compuestos formados con elementos químicos escasos (Indio, Galio y Teluro) y otros tóxicos (Cadmio).

La abundancia en la corteza terrestre del Indio (In) y del Teluro (Te) se estima en 0.05 y 0.01 ppm, respectivamente. Hoy en día, el indio es utilizado ampliamente en la fabricación de displays de pantallas planas, habiéndose incrementado su coste por un factor 10 en los últimos años, a la vez que ha crecido exponencialmente su explotación. Por lo tanto, el cumplimiento de las futuras demandas de energía, a nivel de TW, podría verse comprometida debido a la disponibilidad de estos materiales [21] (Figura 1.4).

Por tal motivo, compuestos semiconductores basados en Cu, Zn y Sn han despertado el interés de la comunidad científica por tratarse de materiales formados por elementos abundantes y con baja toxicidad. Las kesteritas resultan de sustituir en el CIGS dos átomos del elemento de la familia III (ya sea In o Ga), por un átomo de la familia II (Zn, Cd) y un átomo de la familia IV (Ge, Sn, Si). Entre estos compuestos llamados Kesteritas los más atractivos como absorbedores fotovoltaicos son el $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) y $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ (CZTSSe). Las propiedades que se destacan en estos compuestos son:

- Conductividad Intrínseca tipo p.
- Ancho de banda prohibida directa de alrededor de 1.5 eV (CZTS) [11] a 1 eV (CZTSe) [12].
- Alto coeficiente de absorción de alrededor de 10^5 cm^{-1} .

Dispositivos fabricados mediante unión simple pueden tener una eficiencia de conversión potencial de 32.4% [22].

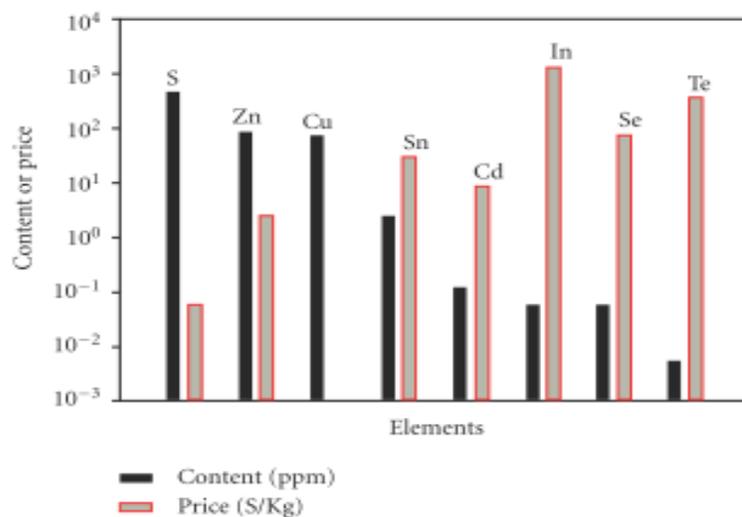


Figura 1.4. Disponibilidad y precios de los elementos utilizados en los compuestos absorbedores en celdas solares basadas en CdTe , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, y CuInSe_2 [23]

Uno de los aspectos clave es el control de la composición química de la capa absorbente para producir celdas solares de alta eficiencia. Estas propiedades estructurales, ópticas y eléctricas que resultan muy similares, han permitido una relativamente rápida transferencia tecnológica desde el CIGSe al CZTSSe. Hoy en día, se usa en ambos

dispositivos una estructura prácticamente idéntica, así como también procesos muy similares para la fabricación de dispositivos.

En estos dispositivos de heterounión p-n, el absorbedor (kesterita, CZTSSe) es el semiconductor tipo p, mientras que el conjunto ZnO:Al, ZnO y CdS conforman los semiconductores tipo n. Si detallamos el material n tenemos:

- CdS es una capa fina (~50 nm) llamada buffer o amortiguadora que forma la heterounión p-n con el absorbedor.
- ZnO-intrínseco que tiene como función cubrir los posibles agujeros de la capa de CdS para evitar fugas de corriente a lo largo de la unión p-n, además de activar como barrera química de impurezas desde el óxido transparente conductor (TCO) hacia el absorbedor.
- ZnO:Al utilizado como contacto frontal, con su alto valor de gap dejando pasar toda la luz, y siendo sin embargo un buen conductor eléctrico.

Con esta estructura de dispositivo, en 1996, Katagiri y colaboradores reportaron películas de CTZS preparadas por evaporación secuencial utilizando la estructura vidrio/Mo/CZTS/CdS/ZnO:Al con una eficiencia de conversión del 0.66% [6]. Las eficiencias record reportadas hasta el momento en las kesteritas son: CZTS: 9.4% [7]; CZTSe: 11.8% [24] y CZTSSe: 12.6% [24]. Debido al estado del arte menos avanzado, la eficiencia de conversión récord en estas tecnologías (12.6%) [25] aún es significativamente menor que la reportada para el CIGS (21.6%) [26].

1.1.1 La eficiencia en las celdas solares basadas en CZTSSe

El consenso general es que los bajos voltajes de circuito abierto (V_{oc}) en celdas CZTSSe es la principal limitación de esta tecnología para la paridad de rendimiento con materiales CIGS. Por tal razón, se han propuesto tres áreas claves para hacer frente a este problema, los cuales se enumerarán a continuación en orden aproximado de prioridad:

- i) Caracterización de defectos y su pasivación
- ii) Presencia de fases secundarias
- iii) Optimización de las Interfaces

Para incrementar la eficiencia en los dispositivos basados en CZTSSe no solo es fundamental optimizar las propiedades del absorbedor sin generar exceso de fases secundarias, sino también optimizar las características de la capa buffer necesaria para formar la unión p-n con las características electrónicas adecuadas.

El CdS ha demostrado tener excelentes propiedades como capa semiconductor de tipo n en heterouniones p-n de CIGS y CZTSSe. Existen varios trabajos científicos que reportan el crecimiento del CdS por diferentes técnicas físicas y químicas. Por ejemplo, el depósito físico de fase vapor (PVD) [27], RF sputtering [28], la reacción gas-ion capa (ILGAR) [29], y el depósito por baño químico (CBD) [30], las cuales se aplican fundamentalmente a tecnologías fotovoltaicas de CIGS. Cabe destacar que todas las eficiencias récord mundiales certificadas para CIGSe y CZTSSe se obtuvieron utilizando CdS depositado por CBD como capa amortiguadora [31]. En contraste con sus excelentes propiedades y como se comentaba anteriormente, el CdS tiene la desventaja de contener cadmio, un elemento muy tóxico y contaminante. Por esta razón, en la última década, se ha hecho énfasis en el desarrollo de capas buffer libres de cadmio tales como el In_2S_3 , ZnS, Zn(O, S), Zn(O, OH)S, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ y sus derivados [30]. Sin embargo, la eficiencia y reproducibilidad obtenidas con estas capas buffer no es comparable a la de CdS, mostrando problemas de estabilidad a largo plazo. En este contexto, la presente tesis propone los siguientes objetivos:

1.2 Objetivo general

El objetivo general de esta tesis es el estudio sistemático de la síntesis y caracterización de capas buffer (incluyendo CdS y películas libres de Cd), y su aplicación en dispositivos fotovoltaicos basados en CZTSe. Se pretende por primera vez, entender el potencial y las limitaciones de las distintas capas buffers, para poder obtener dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia. Para cumplir con este objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos.

1.2.1 Objetivos específicos de esta tesis

- i) Síntesis de capas buffer, empleando la técnica de baño químico. En particular se ha estudiado el depósito de películas de CdS no dopadas y dopadas con Cu, así como también de capas buffer libres de Cd alternativas al CdS, en particular: In_2S_3 y ZnS.
- ii) Caracterización completa de las capas buffer depositadas desde el punto de vista de su estructura, morfología, composición y propiedades ópticas.
- iii) Procesamiento y caracterización de celdas solares basadas en kesterita utilizando las distintas capas buffers desarrolladas en el objetivo (i).
- iv) Estudio comparativo de los diferentes materiales como capas buffer en tecnologías de kesteritas, haciendo hincapié en su potencial y limitaciones.

1.3 Estructura de la tesis

La tesis ha sido organizada de la siguiente forma: En el capítulo 2 se detalla el proceso de crecimiento por baño químico (CBD) empleado en este estudio. En el capítulo 3 se describen las técnicas experimentales para la preparación de las capas buffer y de los dispositivos estudiados, así como las técnicas de caracterización empleadas. En el capítulo 4 inicialmente se hace un estudio de la heterounión CZTSe/CdS partiendo del estudio de dos diferentes precursores de cadmio (sulfato y nitrato). Se describen los resultados de las películas ultra finas de CdS, dopadas con Cu y su impacto en las propiedades optoelectrónicas de las celdas solares de CZTSe. El capítulo 5 evalúa los resultados de la síntesis de películas buffer libres de Cadmio: In_2S_3 , y ZnS y el estudio del depósito de capas buffer híbridas depositadas por CBD y su uso en células solares de CZTSe. Finalmente las conclusiones de la presente tesis se dan al final en el capítulo 6.

2. Las celdas solares y el CdS

En este capítulo se presentan los principios fundamentales y estructura de las celdas solares de capa delgada, así como también los factores que limitan la eficiencia de estos dispositivos fotovoltaicos.

2.1 Fundamentos de las celdas solares de capa delgada

2.1.1 Estructura y principio de funcionamiento de celdas solares a base de kesteritas

La celda solar, a partir de la unión p-n convierte la energía solar en energía eléctrica mediante tres procesos básicos:

- i) Absorción de la luz incidente (fotones), creando cada fotón un par electrón-hueco
- ii) Separación de los portadores de carga, creados por la absorción de los fotones por el campo eléctrico en la unión p-n
- iii) Transporte de los portadores de carga en direcciones opuestas en la unión p-n, creando una diferencia de potencial o una fotocorriente si el circuito es cerrado a través del elemento por el cual circula esta corriente

2.1.2 Características I-V y eficiencia de una celda fotovoltaica

La eficiencia de la celda solar está determinada por las propiedades de los materiales semiconductores y por los procesos utilizados en su fabricación. Los fotones con energías mayores que el ancho de banda prohibida del material absorbente (band gap) generan pares electrón-hueco, los cuales al ser separados por el campo eléctrico en la unión, causarán una fotocorriente eléctrica cuando se conecta un conductor en sus extremos. Al valor de la corriente generada cuando las terminales de la celda están conectadas entre

ellas, se le conoce precisamente como corriente de cortocircuito. Así, si conectamos una carga (resistencia) en los extremos de la celda iluminada, la corriente causará una caída de voltaje en la resistencia, por lo que habrá una auto-polarización que reducirá el campo eléctrico en la unión, es decir, causará un flujo de corriente pero en sentido opuesto al de la fotocorriente. Luego, la corriente total de una celda solar iluminada, con una resistencia de carga que produzca un voltaje de auto-polarización será:

$$I = I_{sc} - I_0[\exp(V/V_T) - 1] \quad (2.1)$$

Donde :

I_{sc} : es la corriente de corto circuito (causada por la luz incidente), que depende del material y de propiedades tales como la movilidad y el tiempo de vida medio de los portadores minoritarios.

I_0 : es la corriente de saturación del diodo, que depende de la intensidad del campo eléctrico en la unión (n-p), y éste, a su vez, de la concentración de impurezas introducidas en cada lado.

V_T es una constante definida como:

$$V_T = k_B T / q \quad (2.2)$$

k_B : constante de Boltzmann ($1.38064852(79) \times 10^{-23}$ J/K)

T : Temperatura (Kelvin)

q : carga del electrón ($q = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C)

Por otro lado, cuando la celda está iluminada pero en circuito abierto, la corriente neta será cero, luego, existe una corriente de igual magnitud pero en sentido contrario a la corriente de iluminación, es decir, habrá un fotovoltaje de circuito abierto (V_{oc}) dado por la expresión:

$$V_{oc} = V_T \log[(I_{sc}/I_0) + 1] \quad (2.3)$$

De este modo y teniendo en cuenta las expresiones anteriores, podemos determinar las características I-V de una celda en oscuridad e iluminada donde en un punto de máxima potencia ($P_{m\acute{a}x} = I_{m\acute{a}x} \cdot V_{m\acute{a}x}$), que está estrechamente vinculado con la eficiencia (η) de dicha celda y cuyo valor viene dado por la expresión:

$$\eta = \frac{V_{m\acute{a}x} I_{m\acute{a}x}}{P_{inc}} = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{inc}} \quad (2.4)$$

$$FF = \frac{V_{m\acute{a}x} I_{m\acute{a}x}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (2.5)$$

Donde:

FF : factor de llenado

$V_{m\acute{a}x}$: voltaje máximo

$I_{m\acute{a}x}$: corriente máxima

P_{inc} : Potencia incidente

Siendo así, la eficiencia es una función indirecta del valor del band gap del semiconductor donde se produce la absorción, o sea, para materiales con pequeños valores de band gap, V_{oc} disminuye mientras que valores grandes de gap determinarán la disminución de la fotocorriente, debido a que la absorción fundamental ocurre en la región ultravioleta del espectro solar, donde la intensidad de la radiación es pequeña. El máximo de eficiencia calculado en función del gap, corresponde a semiconductores cuyos valores oscilan alrededor de los 1.35 eV según el límite de Shockley-Queisser [32].

2.1.3 Estructura de la celda

La Figura 2.1 ilustra una celda solar del tipo CZTSSe donde además del material activo (en este caso CZTSSe), se requiere de otras capas de materiales semiconductores transparentes tales como la capa buffer (CdS, In_2S_3 , ZnS), el ZnO y ZnO:Al o $SnO_2:In$.

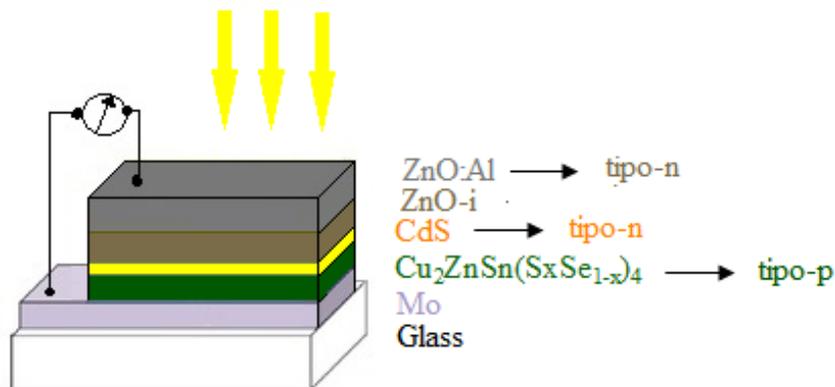


Figura 2.1. Estructura de una celda fotovoltaica de kesterita

La luz incidente entra desde el semiconductor ZnO de tipo n hasta el absorbedor $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ de tipo p, donde los fotones de energía $h\nu > E_g$ pueden ser absorbidos dando lugar a la generación de pares electrón-hueco. La capa buffer (CdS, In_2S_3 , ZnS) de

tipo n junto con la de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ de tipo p forman una heterounión p-n donde los pares electrón-hueco se pueden separar mediante un campo eléctrico y son transportados a los respectivos contactos. Por lo general, son utilizadas una capa muy delgada de CdS y una capa delgada de ZnO intrínseca como buffers entre el absorbedor $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ y la amplia brecha de banda del ZnO dopado con Aluminio utilizado como contacto frontal. El ZnO intrínseco (i-ZnO) se utiliza como una capa barrera que previene la conexión entre el contacto frontal (TCO) y el absorbedor en posibles zonas donde el CdS contenga poros. Una capa del orden 500 nm se utiliza como contacto posterior.

La Kesterita se obtiene reemplazando cada dos átomos del grupo III en la calcopirita por átomos del grupo II y el grupo IV, su ancho de banda prohibida se puede ajustar fácilmente entre 1,0 eV a 3,6 eV cambiando tanto, cationes (principalmente en los sitios de Sn) y aniones [22], presenta un alto coeficiente de absorción de la luz solar, es un material semiconductor tipo p, totalmente compatible con la tecnología CIGS ya establecida. La Figura 2.2 muestra la estructura cristalina de la calcopirita y la kesterita.

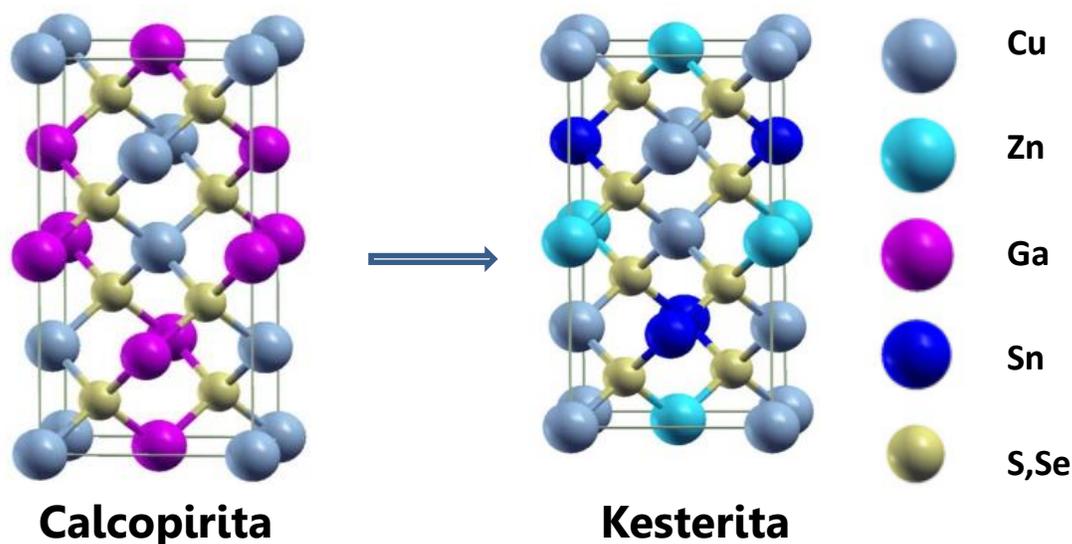


Figura 2.2. Estructuras cristalinas de la Calcopirita y la Kesterita [33]

2.1.4 Limitaciones de las celdas solares de Kesterita

El creciente interés actual en la investigación y desarrollo de las celdas solares en base a la heterounión de películas policristalinas CZTSSe/Buffer se sustenta en la posibilidad real de producir módulos fotovoltaicos de bajo costo partiendo de elementos abundantes en la tierra. La estructura cristalina kesterita del semiconductor CZTSSe es una estructura en equilibrio, pero su energía de formación es muy cercana a la estructura estannita. En este sentido pueden encontrarse ambas estructuras en la misma muestra, lo cual repercute negativamente en los parámetros opto-electrónicos de las celdas solares, significando un verdadero reto comparado con las calcopiritas, implicando que el control de las fases secundarias sea un verdadero reto.

En la Tabla 2.1 se muestra el déficit del V_{oc} y las eficiencias de las celdas de Silicio, CIGSe y CZTSe para su comparación [34]:

Tabla 2.1. Déficit del V_{oc} y eficiencias de Si, CIGSe y CZTSSe

Tipo de celda	Déficit del V_{oc} (mV)	V_{oc} (mV)	η (%)
Silicio monocristalino	512.2	607.8	14.1
CIGSe	553.1	619.9	14.7
CZTSSe	636.0	404.0	11.8

El alineamiento de bandas en la interfase absorbedor/CdS está siendo aún discutido por la comunidad científica. Para las celdas solares CZTSe la energía de activación iguala el band gap, mientras que para las CZTSSe la energía de activación es menor que el correspondiente band gap [35]. Esto se explica por el modelo que asume un alineamiento de banda tipo cliff en la interfase CZTSSe/CdS y para las interfaces CZTSe/CdS se propone un alineamiento tipo spike [36, 37]. Estos alineamientos se ilustran en la Figura 2.3, mostrando los dos tipos de absorbedores mencionados anteriormente (CZTSSe y CZTSe) con CdS como buffer. La calidad de la unión p-n depende del alineamiento de bandas entre el semiconductor tipo p y el semiconductor tipo n. El desplazamiento de bandas o CBO (Conduction Band Offset) puede dar lugar a la formación de un "spike" (también

conocido como Interface de tipo I) o a la formación de un "cliff" (o interface de tipo II) según sea su signo. Un buen candidato de capa buffer debe poseer un alineamiento óptimo de su banda de conducción con la del absorbedor.

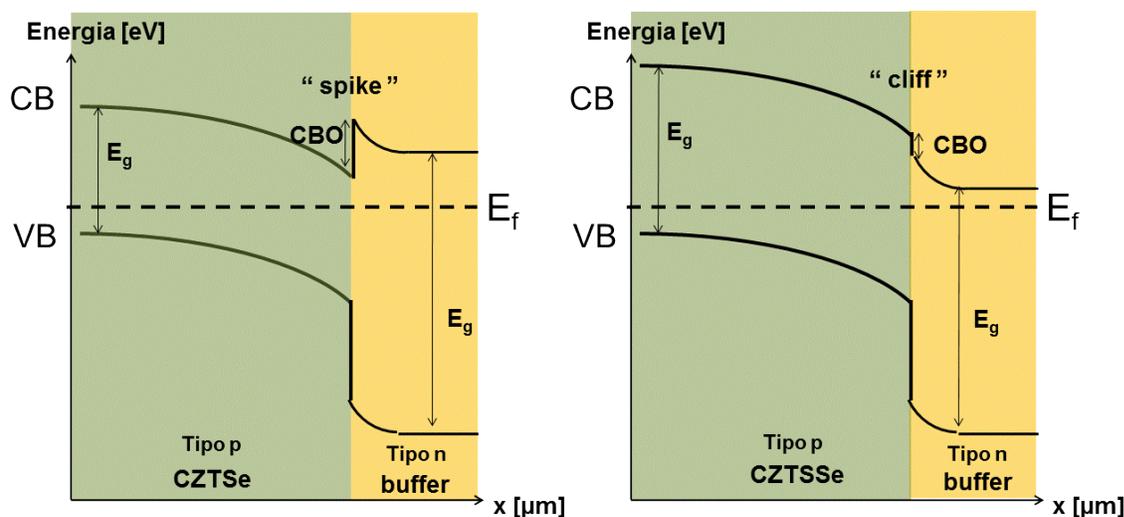


Figura 2.3. Alineamiento de bandas de una heteroestructura de Kesterita (CZTSSe/buffer y CZTSe/buffer

2.1.5 Características de la capa buffer

La capa buffer requiere ser muy delgada ($< 80\text{nm}$). Su función principal radica en Las celdas de película delgada utilizan una película delgada con un espesor entre $50\text{ nm} - 80\text{ nm}$ en su estructura, esta capa es conocida como capa buffer; la principal función de este recubrimiento es el de mejorar el acople mecánico entre el absorbedor y el contacto eléctrico superior. El acople mecánico entre la capa absorbente y el TCO se afecta mayormente por la presencia de enlaces incompletos y dislocaciones en la interface de estos dos materiales.

En la primera parte esta Tesis se discutirá sobre CdS como capa buffer de celdas solares de tipo CZTSe, para posteriormente, en el capítulo 5, discutir sobre diferentes alternativas de capas buffer libres de cadmio e buffer híbridos.

2.1.6 Métodos de obtención de las diferentes capas buffer

A pesar de las excelentes propiedades como capa buffer del CdS, se ha hecho énfasis en la búsqueda de buffer alternativos, libres de cadmio. Estas capas buffer requieren pasos de activación adicionales: como un suave recocido térmico [38], con la combinación del llamado light soaking [4, 39], (que consiste en la exposición de las celdas solares a la luz del simulador solar durante largos períodos de tiempo).

Tabla 2.2. Mejores eficiencias para buffers de CIGSe Y CZTSe

Absorbedor	Capa buffer	Método	η [%]	FF [%]	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [mV]	Ref.
CIGS	CdS	CBD	20.8	79.1	34.8	757	[40]
	Zn(O,S)	CBD	19.7	77.8	37.1	683	[41]
	Zn _{1-x} Sn _x O _y	ALD	18.2	75.3	35.07	688	[42]
	In _x S _y	Evaporación	17.1	74.9	34.8	655	[43]
CZTSe	CdS	CBD	11.6	67.3	40.6	423	[44]
	CdS	CBD	8.2	64.4	32.4	392	[45]
	ZnSe	MOCVD	11.0	62.2	36.3	488	[46]
	ZnS(O,OH)	CBD	18.6	78.1	36.105	660	[47]
CZTS	CdS	CBD	9.19	60	21.6	708	[48]
	ZnS	CBD	5.85	50.2	19.62	593	[49]
	Zn(O,S)	ALD	4.6	55.5	17.2	482	[50]
	ZnO	USP	4.29	48	13.8	650	[7]
CZTSSe	CdS	CBD	12.6	69.8	35.2	513	[25]
	In ₂ S ₃	CBD	7.59	55	32.3	424	[51]
	In ₂ S ₃ /CdS	CBD	12.7	69.8	38.9	466	[52]
	(Zn,Mg)O/CdS	Sputtering/CBD	10.9	63.7	36.2	470	[10]
	ZnS(O,OH)	CBD	5.8	52	29	389	[4]

CBD (Chemical bath deposition), **ALD** (Atomic layer deposition), **CVD** (Chemical vapor deposition)

2.2 Método de depósito por baño químico (CBD)

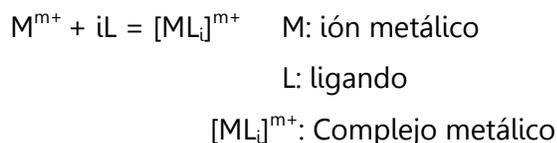
2.2.1 Historia de la técnica del depósito por baño químico (CBD)

La técnica de depósito por baño químico (CBD) comienza su desarrollo por Bruckman en 1933, y en sus inicios, se dedicó a la obtención de capas de PbS para aplicaciones en el infrarrojo. Ya por los años 60, se crecen las primeras películas delgadas de CdS con este mismo propósito y no es sino hasta 1989 que sus crecimientos se realizan con el fin de ser utilizados en la fabricación de celdas solares formadas por heterojunturas tales como el Cu(In,Ga)Se₂. Desde su comienzo han sido décadas donde se ha utilizado este método para depositar películas delgadas de diversos semiconductores [34].

2.3 Definición general de la técnica

De modo general, el CBD se basa esencialmente en las diferentes reacciones que ocurren sobre un sustrato inmerso en la mezcla de reacción. Se requiere una reacción de precipitación muy controlada del compuesto deseado sobre el sustrato. Lo cual se logra cuando el producto de las concentraciones de los iones (PI) a precipitar en disolución es sólo ligeramente superior al valor de la constante del producto de solubilidad (K_{ps}) ($PI \geq K_{ps}$), que es definido como el producto de las concentraciones iónicas en disolución saturada.

Para obtener un compuesto M_nX_m las reacciones ocurren a partir de soluciones acuosas diluidas de una sal del ión metálico, un agente acomplejante y un portador de iones calcogenuros. Al ocurrir la disolución en agua de los compuestos metálicos se presentan libres en la disolución los iones metálicos, para lo cual se requiere un agente acomplejante que "enlace" estos iones en la mezcla de reacción y de manera lenta los vaya liberando y esto ocurre mediante la siguiente reacción:



La concentración de los iones metálicos libres a una temperatura dada está determinada por la constante de equilibrio de la reacción representada por esta reacción y se denomina constante de estabilidad del ion complejo, siendo su valor un parámetro importante en la selección del agente acomplejante a utilizar, teniendo en cuenta que se requiere una liberación lenta de los iones metálicos, siendo factible para altos valores de dicha constante. Este procedimiento impide la inmediata precipitación del metal en disolución al generarse el anión calcogenuro (X^n)-mediante la hidrólisis del compuesto que lo contiene-, así como la precipitación de los hidróxidos correspondientes, lo cual es importante ya que en la mayor parte de los casos se trabaja en disoluciones alcalinas. Puesto que los equilibrios de formación de complejos son reversibles, en la medida que la precipitación vaya consumiendo los iones M^{m+} , se liberan gradualmente nuevos iones, de modo que se garantiza el suministro constante en bajos niveles de concentración.

Los iones metálicos y calcogenuros producidos de esta manera reaccionan ya sea en el volumen de la solución obteniendo un precipitado del producto, o bien en la superficie del sustrato mediante un proceso heterogéneo que permite la formación de la película.

2.3.1 Ventajas de la técnica

- No requiere de equipamiento sofisticado.
- Los parámetros del sistema son fácilmente controlables.
- Permite obtener un gran número de películas simultáneamente con un diseño adecuado del soporte de los sustratos.
- Los reactivos de partida son generalmente muy baratos y se emplean en muy pequeñas cantidades.
- Los sustratos no tienen que ser conductores eléctricos.
- Debido a las bajas temperaturas de trabajo, los sustratos metálicos no se oxidan ni corroen.
- Los procesos se realizan siempre a temperaturas menores de 100 °C y son de corta duración (desde 20 segundos hasta unas pocas horas).
- Es una técnica escalable que puede ser empleada para grandes áreas de procesamiento facilitando los depósitos continuos.

- Pueden ser obtenidas películas uniformes y libres de “pinholes” de modo relativamente fácil.
- Facilita la obtención de películas muy delgadas (menores de 1 μm).
- Es un proceso que no produce contaminación (siempre que se desechen correctamente sus residuos).

2.3.2 Composición del baño a sintetizar

Para la obtención de una capa buffer el baño químico requiere de los principales compuestos y requisitos de partida:

- Una sal metálica que tenga el catión del metal a depositar (ejemplo el Cd^{2+} , In^{3+} , Zn^{2+}). Se debe tener en cuenta su naturaleza, siendo necesario una alta solubilidad en agua.
- Un compuesto “buffer” que actúa como regulador del pH (ejemplo el NH_4Cl).
- Un agente acomplejante, el cual debe ser estable, permitiendo una lenta liberación del ión metálico (ejemplo el hidróxido de amonio (NH_4OH), el citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)).
- Un portador de iones calcogenuros (ejemplo la tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), la tioacetamida ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$)).

En la Tabla 2.3 citamos algunas condiciones de crecimiento por baño químico para obtener diferentes capas buffer.

Tabla 2.3. Precursores y propiedades del depósito de CdS reportados en la literatura

Fuente de Cadmio	Otros reactivos utilizados en la solución	pH	Temperatura de depósito ($^{\circ}\text{C}$)	Ref.
CdCl_2	$\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}/\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	11	80	[53]
CdSO_4	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	-	60-85	[54]
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NaOH}/\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	7.8 – 13.5	20	[55]
CdI_2	$\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NaOH}/\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	11.5	60	[56]
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}/\text{NH}_4\text{OH}/\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	-	88	[57]

2.3.3 Mecanismo de depósito de las películas (nucleación/crecimiento)

El mecanismo de depósito de esta técnica está gobernado por dos procesos fundamentalmente: nucleación y crecimiento de las partículas. El mecanismo de nucleación se fundamenta en la formación de núcleos creados en la superficie del sólido donde se deposita la película, estos núcleos parten de la adsorción en la superficie de iones metal- hidroxilo, las cuales se encadenan con otros iones adsorbidos formando dispersos aglomerados. Los aniones hidroxilo son reemplazados por aniones sulfuro o seleniuro donde se forma una primera capa metal- calcogenuro. Sobre esta película inicial ocurre el crecimiento de la película de interés partiendo de la condensación de iones metales y calcogenuros [58].

El proceso de nucleación puede producirse por asociación de los iones en la superficie del sustrato (en la literatura se refieren a este proceso como "ion por ion" y también como "reacción heterogénea"), o puede producirse en el seno de la disolución ("reacción homogénea"). La Figura 2.4 muestra un esquema descriptivo de los mecanismos de reacción que toman lugar en el proceso de nucleación de las películas.

Si la nucleación se produce en el seno de la disolución, se forman aglomerados de gran tamaño, que pueden conducir a la precipitación del material en el recipiente de reacción en vez de sobre el sustrato, lo cual disminuye la eficiencia del proceso. Aún en el caso de que estos aglomerados se adhieran a la superficie del sustrato, el depósito obtenido no es homogéneo ni tiene buena adherencia.

El mecanismo de nucleación puede ser controlado para que sea predominantemente heterogéneo, por medio de bajas velocidades de reacción, las cuales se pueden lograr empleando disoluciones diluidas (del orden de 10^{-3} mol/L) de los iones a precipitar, una alta concentración del ligando (uno o dos órdenes mayor), temperaturas bajas y agitación vigorosa en el sistema. Se estima que para obtener una buena película, el tamaño de las partículas en suspensión debe estar entre 0.01 y 0.1 μm .

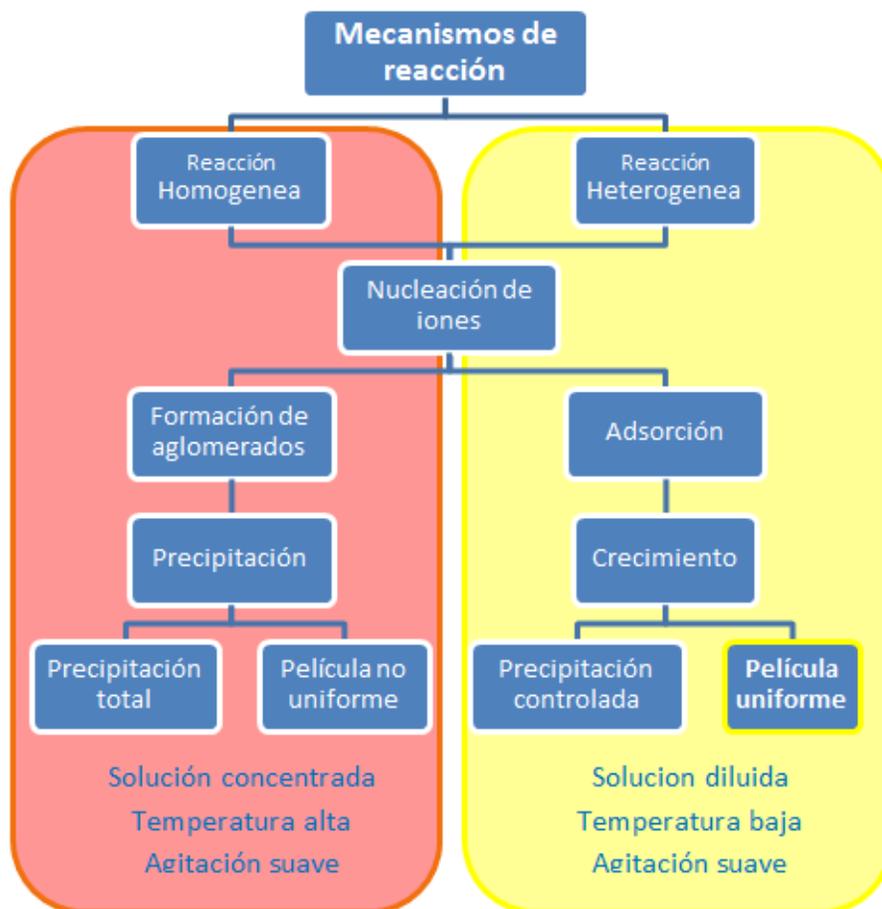


Figura 2.4. Mecanismo de crecimiento de las películas

2.3.4 Mecanismo de reacción aplicado específicamente al CdS

La disolución de trabajo que hemos utilizado inicialmente para la obtención del CdS está constituida por la mezcla de los compuestos CdSO_4 , NH_4Cl , NH_3 y $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$. El CdSO_4 y la $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ son usados como fuentes de iones Cd^{2+} y S^{2-} respectivamente. El NH_3 y el NH_4Cl forman un sistema buffer necesario para mantener el pH de la disolución en el valor requerido, de modo tal que se garantice el paso lento de la reacción.

También partimos de otras sales como el CdCl_2 , el $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y el $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en sustitución del CdSO_4 , siendo similar el análisis al que se mostrará en esquema mostrado

en la Figura 2.5, donde se puede observar una descripción de las reacciones químicas durante el proceso de depósito del CdS mediante el CBD. Se demuestra de modo muy simple la contribución de cada componente (Cd^{2+} , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, NH_3 y OH^-) en el proceso principal de formación dicho compuesto y se tiene en consideración no solo la formación de sólido sobre la superficie del sustrato, sino también la formación de precipitado en el seno de la disolución, que posteriormente se incorpora a la película. En la siguiente figura mostramos un esquema general del proceso del baño químico [59].

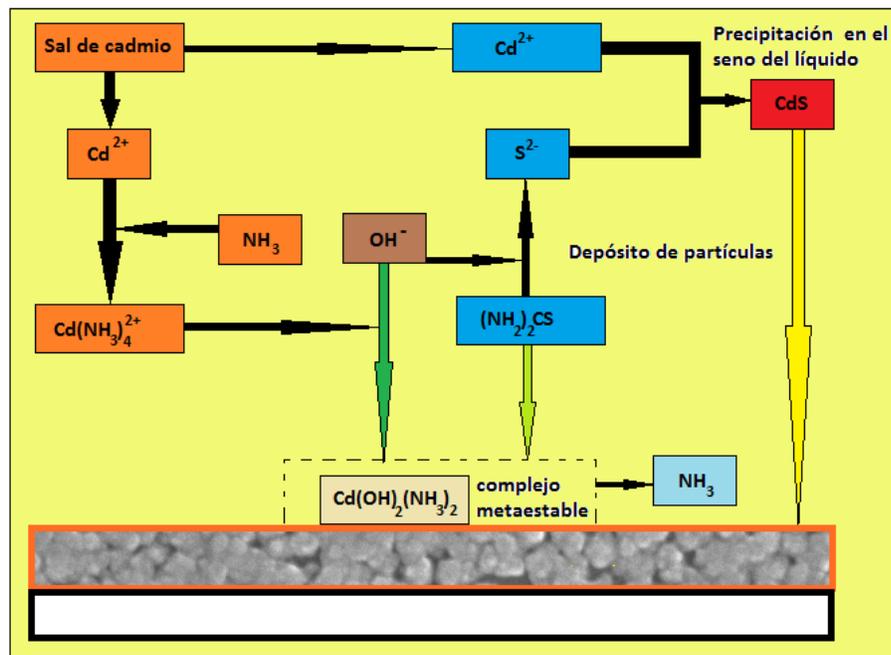
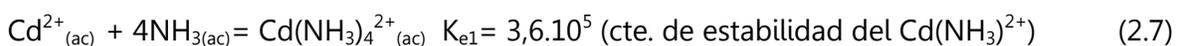
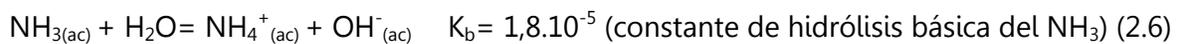
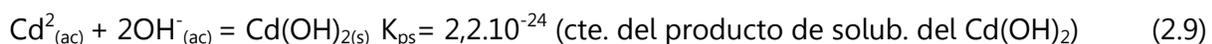
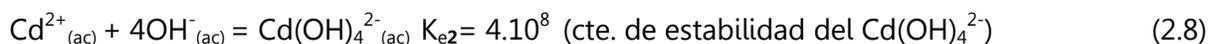


Figura 2.5. Diagrama de las reacciones químicas que ocurren durante el proceso de capas delgadas de CdS

En el sistema de estudio tienen lugar procesos de equilibrio que pueden ser descritos por medio de las siguientes reacciones:



De igual modo, existe la posibilidad de que para valores de $\text{pH} > 11$ ocurran las reacciones:

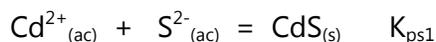


Estas reacciones son de gran importancia, lo mismo en el proceso de formación del sólido a partir del precipitado formado en el seno del líquido como en el de formación del sólido en la superficie del sustrato.

Reacciones que tienen lugar en las etapas que simultáneamente resultan en el proceso de crecimiento:

- **Formación del sólido en el seno de la disolución :**

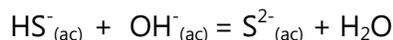
La reacción fundamental en esta etapa se representa por la ecuación



Donde los iones Cd^{2+} resultan de la descomposición gradual del complejo tetraamíncadmio (II):



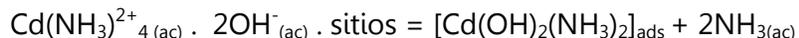
Y los iones S^{2-} del proceso de hidrólisis de la tiourea:



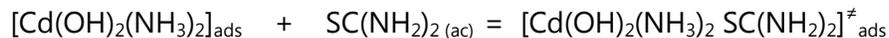
- **Formación del sólido en la superficie del sustrato:**

Entre los procesos que se consideran en esta etapa, tiene un papel fundamental, la existencia de sitios de recombinación que favorecen el desarrollo de las siguientes reacciones:

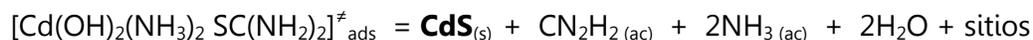
- adsorción reversible del complejo tetraamíncadmio (II):



- adsorción de tiourea con formación del complejo metaestable:



- formación del CdS regeneración de sitios por la descomposición del complejo metaestable



Donde esta última reacción resulta ser el factor limitante, y por tanto, el determinante de la cinética de crecimiento.

2.4 Cinética de crecimiento

Para la comprensión de los procesos químicos que conforman la cinética de crecimiento se requiere de un modo experimental conformado por parámetros como la velocidad con la cual se desarrollan las reacciones de las especies involucradas, su dependencia con las concentraciones de las especies reaccionantes y la temperatura del sistema. Un completo entendimiento debe partir de conceptos químicos importantes como [60]:

- El producto iónico (PI), es el producto de las concentraciones de los iones en una disolución de un compuesto débilmente soluble. Para el CdS sería: $PI = c(Cd^{2+})c(S^{2-})$.
- La constante del producto de solubilidad (K_{ps}), es el producto iónico de las concentraciones de los iones de una solución saturada que está en equilibrio con el sólido y depende de la temperatura. Para el CdS sería $K_{ps} = c(Cd^{2+})c(S^{2-})$, donde su valor para el CdS disuelto en agua a 25°C es $1.2 \cdot 10^{-28}$.
- Para que se produzca la precipitación debe cumplirse que $PI \geq K_{ps}$.

Es notable que al comenzar el proceso de crecimiento, el espesor de la capa aumente más o menos rápidamente durante un cierto tiempo y a partir de un momento determinado detiene su desarrollo, siendo este último instante el que determina el espesor de saturación y el cual está estrechamente ligado con las condiciones experimentales de crecimiento.

La cinética de crecimiento de estas capas finas está determinada, fundamentalmente, por la deposición ion por ion en los sitios de nucleación de la superficie inmersa en la disolución. Inicialmente, la velocidad de crecimiento es pequeña, pues es necesario un período determinado para la formación de un número crítico de centros de nucleación sobre la superficie de depósito y además las concentraciones iniciales de los iones libres son muy bajas, pero se cumple que PI es ligeramente superior a K_{ps} . Cuando están dadas las condiciones cinéticas y termodinámicas adecuadas (número de centros de nucleación y valores de concentración apropiados) la velocidad de depósito aumenta rápidamente, aumentando la formación de CdS.

En la medida en que los iones (aniones y cationes) reaccionan, las concentraciones de éstos en la disolución disminuyen, provocando una disminución del PI en el tiempo. Esto trae como consecuencia que los equilibrios en los cuales se involucran los iones Cd^{2+} y S^{2-} se desplazan en el sentido de restablecer nuevamente las concentraciones anteriores (principio de Le-Châtelier), de modo que se garantiza la precipitación de CdS. Estos procesos se repetirán continuamente mientras los valores de las constantes de equilibrio lo permitan. Llegado este punto, no habrá más depósito y se alcanzará el espesor de saturación mencionado.

La velocidad de depósito y el espesor de saturación dependen del número de centros de nucleación, la supersaturación de la disolución (la cual se define como la relación existente entre el PI y la K_{ps}), la agitación, y la naturaleza de la sal empleada. Luego, la cinética de crecimiento depende de la concentración de los iones, sus movilidades y de los procesos de nucleación y crecimiento sobre la superficie del sustrato.

Los factores que influyen directamente en la velocidad de crecimiento son la temperatura del baño, la concentración de los reaccionante y el pH de la disolución.

i) Temperatura del baño

Un aumento de la temperatura del baño conlleva a una mayor concentración de los iones reaccionantes en la disolución y a un aumento de la movilidad de los iones, por lo que aumentan los choques efectivos y por tanto, la velocidad de depósito, o sea, el espesor crece rápidamente. El espesor final puede aumentar o disminuir con el aumento de la temperatura en dependencia del grado de supersaturación, pues, para un incremento de la supersaturación hasta un determinado valor, se produce un aumento de espesor, mientras que para valores de supersaturación superiores, disminuye debido a que se favorece la precipitación del compuesto en el seno de la disolución. La supersaturación puede, no obstante, ser regulada mediante el control de la temperatura de depósito como de la concentración del agente acomplejante en la disolución, el cual tiene marcado efecto sobre la estructura de la capa depositada, pues en dependencia de su naturaleza, la muestra puede exhibirse estructuralmente de un modo u otro.

ii) Concentración OH^-

Un aumento de la concentración de los iones OH^- , tiende a acelerar el proceso de crecimiento a través de la reacción de hidrólisis, disminuyendo así el tiempo de formación de la capa. De este modo se precisa de un cierto compromiso entre ambos parámetros, pues un aumento excesivo de la concentración de iones OH^- traería como consecuencia no solo una mayor precipitación del compuesto y con ello la disminución del espesor de la capa, sino también daría la posibilidad de formación del hidróxido de cadmio.

iii) Influencia del pH

Una variación del pH modificaría la concentración de iones OH^- en la disolución, de modo que las porciones tanto de Cd^{2+} como de S^{2-} destinados a la formación de CdS se alterarían, pues éstas se obtienen a través de equilibrios en donde los iones OH^- están muy involucrados. Como resultados de estos hechos, se producirá una variación en el producto iónico, y con esto, en la formación final del sólido. Según estudios ya realizados el pH óptimo para los crecimientos de CdS es de aproximadamente 10.5, pues para este valor la relación entre el PI y la K_{ps} es tal que se propicia el paso lento de la reacción de modo que se garantiza el depósito.

Otro factor importante en el proceso de crecimiento de las capas delgadas de CdS es el control de su espesor y la influencia del mismo en la optimización de los parámetros de la celda fotovoltaica, específicamente en la respuesta espectral. Para grandes espesores, la absorción de fotones con altas energías es elevada, mientras que con espesores menores se propiciaría la mínima absorción, garantizando que mayores cantidades de fotones con altas energías lleguen a la capa de material activo y que la respuesta espectral sea más eficiente, evitándose un aumento de la corriente de cortocircuito (J_{sc}). De igual manera, una excesiva disminución del espesor crearía "pinholes" en la capa entorpeciendo su funcionamiento como parte de la celda, de modo que se hace necesario su control a través de los parámetros velocidad de crecimiento y tiempo de depósito.

2.5 Montaje experimental

El sistema experimental de depósito por Baño químico (CBD) está constituido esencialmente por una plancha de calentamiento con control de temperatura y agitación magnética. El control de temperatura acoplado con el termómetro de contacto garantiza una estabilidad de la temperatura en las que se llevan a cabo los depósitos y la agitación magnética garantizando la homogeneidad del medio en que se realizan dichos depósitos. Utilizamos para los baños vasos de precipitado de 600 y 1000 ml con el soporte correspondiente a la cantidad de muestras a utilizar. A continuación mostramos el diagrama de flujo (Figura 2.6) utilizado en este trabajo para el depósito de las capas buffer.

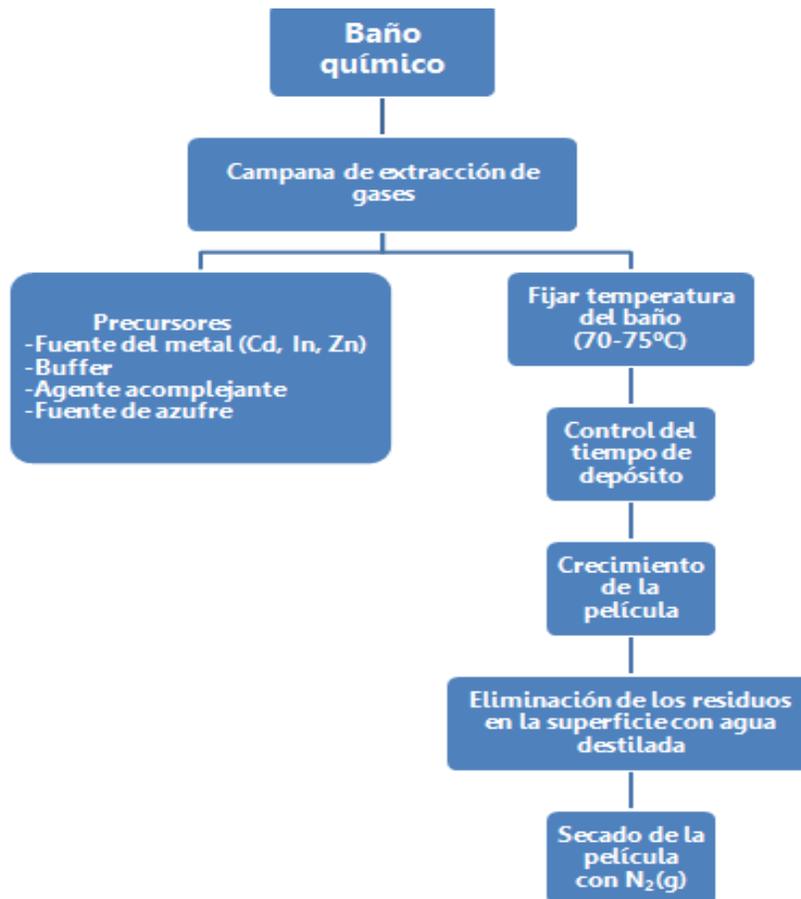


Figura 2.6. Diagrama de flujo utilizado para el crecimiento de las capas buffer

3. Las celdas solares y el CdS

En este capítulo se presentan los principios fundamentales y estructura de las celdas solares de capa delgada, así como también los factores que limitan la eficiencia de estos dispositivos fotovoltaicos.

El presente capítulo se centra en la descripción de los procesos experimentales empleados para la preparación de las celdas solares de CZTSe. Además, se detalla la estructura fundamental de todas las celdas fabricadas durante la realización de este trabajo de Tesis. Finalmente, se describen los detalles y conceptos básicos de las técnicas de caracterización estructural y optoelectrónica utilizadas para el análisis de los materiales y dispositivos fabricados.

3.1 Preparación de Dispositivos Fotovoltaicos

3.1.1 Procedimiento experimental

En este apartado se describe en detalle los pasos experimentales llevados a cabo para la síntesis de materiales y preparación de celdas solares basadas en CZTSe. Se presentará el procedimiento estándar realizado para la mayoría de los dispositivos presentados en este trabajo de Tesis. Cabe destacar que todas las variaciones realizadas en el proceso de preparación de las capas buffer serán descritas en profundidad en los sucesivos capítulos de esta tesis. Así, todas las capas que forman parte de los dispositivos, exceptuando la capa buffer, fueron elaboradas siempre de la misma manera, siguiendo el procedimiento que se describirá en este capítulo y que forma parte de la "base-line" de IREC. La Figura 3.1 muestra un esquema de todos los pasos experimentales realizados para la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos basados en CZTSe, partiendo del sustrato de vidrio y terminando en la celda solar completa.

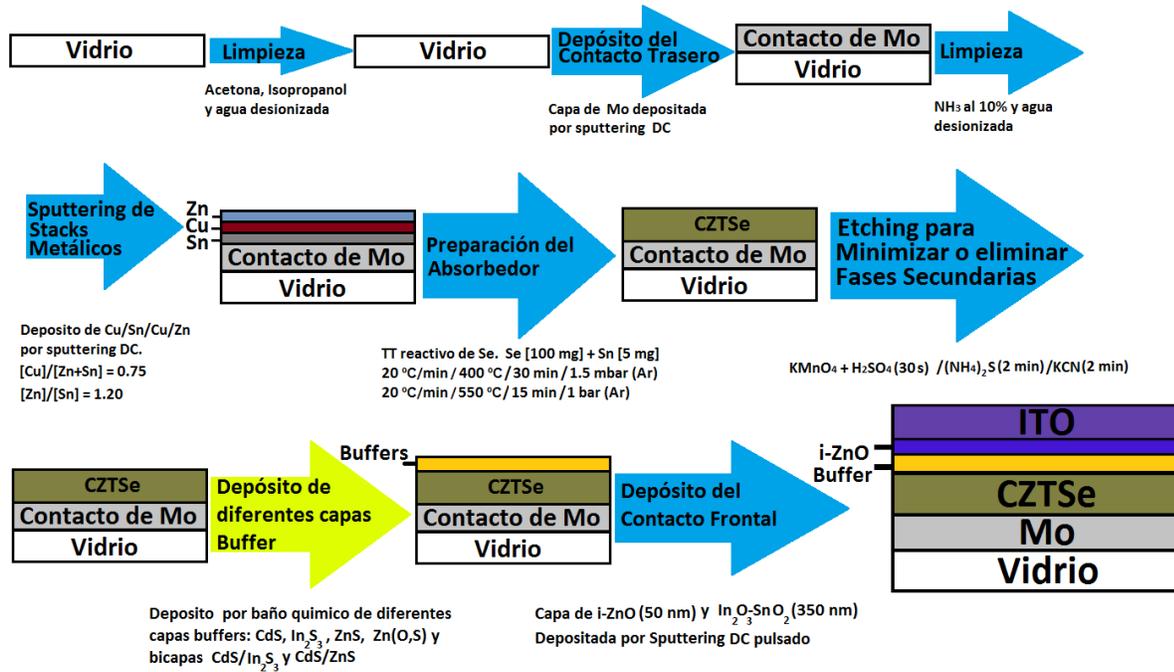


Figura 3.1 Esquema mostrando los pasos experimentales llevados a cabo para la fabricación de las celdas solares en este trabajo de Tesis

En la Figura 3.1 se incluyen también los procesos de limpieza llevados a cabo antes del depósito de cada capa. Observando en detalle cada paso experimental, se puede destacar que previo al depósito del contacto trasero de la celda, es necesaria la limpieza del sustrato de vidrio, la cual se realiza mediante el lavado del sustrato en acetona, isopropanol y agua. Cada lavado se lleva a cabo durante aproximadamente 10 min bajo ultrasonido en un baño térmico 42°C de temperatura. Adicionalmente, justo antes de depositar el contacto trasero de Molibdeno, se realiza un plasma etching de Ar con radiofrecuencia sobre el vidrio dentro del reactor de pulverización catódica o sputtering. Debido a que en la mayoría de los casos los sustratos con el Molibdeno depositado son guardados por varias semanas, justo antes de depositar las capas precursoras metálicas, se hace necesario un segundo plasma etching sobre el molibdeno, a fin de quitar el posible óxido formado sobre la superficie. En la siguiente sección se describirá con cierto detalle el proceso de depósito del molibdeno mediante sputtering.

3.2 Contacto posterior de molibdeno (Mo)

En primer lugar, se debe resaltar que para todos los dispositivos elaborados en el marco de este trabajo de tesis, se usaron substratos de vidrio sódico-cálcico. Como ya fue mencionado en el apartado anterior, el material utilizado como contacto posterior es molibdeno, el cual fue depositado mediante pulverización catódica o sputtering. Para el depósito del molibdeno se empleó el equipo de Sputtering D.C que se ilustra en la Figura 3.2, diseñado y fabricado por ALLIANCE CONCEPT modelo AC450 especialmente para el depósito de capas metálicas. Éste consta de una cámara de carga y una de depósito; el substrato es cargado en un porta-muestras con un área activa de $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Se usó un blanco metálico de molibdeno para la pulverización catódica de una pureza de 99.99 %. Este equipo además cuenta con un sistema RF que se emplea para la limpieza de substratos por medio de erosión por un plasma de Ar-H₂.



Figura 3.2. Equipo de sputtering utilizado para el depósito de capas de molibdeno

El molibdeno debe presentar las propiedades eléctricas y estructurales adecuadas para permitir la formación de un contacto eléctrico óhmico adecuado y por consiguiente la correcta extracción de los portadores de carga fotogenerados. Así, la resistencia cuadro de las capas de Mo empleadas en esta Tesis varió en el rango de $0.5\text{-}0.8\Omega/\square$. La estructura del contacto trasero consistió siempre de una tri-capa de Mo. Cada una de esas capas se deposita bajo distintas condiciones de potencia y presión de del sistema que confieren distintas propiedades al Mo. La Figura 3.3 presenta esquemáticamente las condiciones de presión de depósito y el espesor necesario de cada tipo de Mo utilizado para la formación

de un contacto posterior con características eléctricas y morfológicas adecuadas. La combinación de estas capas con distintas propiedades, ha permitido la obtención de un contacto trasero lo suficientemente denso para no permitir la sobre selenización del molibdeno y lo suficientemente conductor para cumplir con los requerimientos de baja resistencia laminar del contacto trasero de las celdas.

En particular el contacto eléctrico consta de una primera capa de MoA que presenta excelentes propiedades eléctricas pero es fácilmente selenizable, seguido de una capa de MoB cuyas propiedades eléctricas no son óptimas pero es poroso y altamente resistente a la selenización. Finalmente se deposita una capa de MoA de espesor entre 50-70 nm, llamada capa sacrificial ya que se seleniza completamente durante el tratamiento térmico reactivo y permite la formación de MoSe₂ para asegurar un contacto eléctrico óhmico. En este punto se debe aclarar que la optimización del contacto trasero escapa del alcance de este trabajo de Tesis, por lo que los experimentos y caracterizaciones que dieron lugar a esta optimización no serán presentados aquí [61-64]. Finalmente, cabe puntualizar que el rango de espesores de contacto traseros utilizados en todos los dispositivos que permitieron la optimización de las capas buffers estuvo en el orden de 700 a 800 nm.



Figura 3.3. Características de las diferentes capas de Mo empleadas para evitar la sobre selenización del contacto trasero. Estructura de contacto trasero finalmente empleada en las celdas solares de este trabajo de Tesis

3.3 Preparación de Precursores Metálicos para la síntesis de CZTSe

Los precursores metálicos fueron realizados en el mismo sistema de sputtering utilizado para el depósito del Mo. Como fuera mencionado anteriormente, el substrato de vidrio recubierto con molibdeno se limpia mediante un plasma de RF dentro del mismo reactor de sputtering. El material precursor consiste en un conjunto de capas de tres metales (Cu,Zn,Sn) depositados en el siguiente orden sobre el substrato: Cu(10nm)/Sn(280nm)/Cu(170nm)/Zn(150nm). Los espesores de cada material fueron siempre ajustados para formar un espesor total de aproximadamente 500 nm cumpliendo con una relación de ratios Cu/(Zn+Sn) (0.75-0.80) y Zn/Sn (1.1 a 1.3) de acuerdo a la composición que suele usarse para los dispositivos de alta eficiencia [44, 65-69]. Las relaciones entre los metales fueron verificadas mediante fluorescencia de rayos X (XRF), mientras que el espesor fue verificado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Una vez depositados los precursores, éstos se selenizan en la etapa que se ha llamado en este capítulo síntesis del absorbedor. En este punto se debe remarcar que, para garantizar reproducibilidad en el estudio de los efectos provocados por las variaciones de la capa buffer, los precursores utilizados presentan composición y espesores que se consideran comparables dentro del error experimental. En el caso de la relación Cu/(Zn+Sn) el rango de valores aceptables es de 0.77 ± 0.05 , mientras que para Zn/Sn es 1.21 ± 0.08 (determinado mediante XRF) [45, 70]. Finalmente, un rango de espesores entre 480 y 520 nm para el precursor metálico, fueron calificados como adecuados para la finalización de los dispositivos.

3.3.1 Síntesis del absorbedor CZTSe

Para la síntesis de absorbedores de kesteritas se partió de precursores de multi-stacks metálicos depositados por sputtering como se describiera anteriormente. Dicho precursor es convertido en una capa policristalina mediante un proceso térmico que recibe el nombre en inglés de "reactive annealing" o tratamiento térmico reactivo. Mediante este proceso térmico se somete la capa precursora a una atmósfera de Se a relativamente alta temperatura, formándose el compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Dicho tratamiento térmico se realiza en un horno tubular, cuya imagen se presenta en la Figura 3.4, el cual consta de diferentes

resistencias dispuestas alrededor de un tubo de cuarzo donde se introduce las muestras a recocer. Tres controladores de temperaturas distribuidos de forma equi-espaciada a lo largo del tubo de cuarzo tienen la función de aumentar la temperatura usando una rampa previamente programada.



Figura 3.4. Vista frontal del horno tubular empleado para la síntesis de los absorbedores de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Para la síntesis de los absorbedores se realizó el proceso de recocido no sólo en presencia del elemento calcógeno (Se) sino también de polvo de Sn. Una de las características principales de las kesteritas es que a altas temperaturas existe un alto riesgo de pérdida de Sn por volatilización de fases secundarias formadas con el calcógeno (en este caso Sn-Se) [71]. Por esta razón se incorpora una pequeña cantidad de estaño durante el recocido para compensar una posible deficiencia de este elemento en el compuesto final, saturando la atmósfera con una sobrepresión de compuestos Sn-Se.

Las condiciones experimentales a controlar en el proceso de selenización o recocido reactivo son: la temperatura, la rampa de calentamiento, la masa de selenio, la masa de estaño, la presión total, el tipo de atmósfera, el tiempo y el lugar donde se lleva a cabo la reacción. Todos los procesos de selenización que se desarrollaron en el presente estudio se realizaron en cajas semi-cerradas de grafito en donde se alberga la muestra y la masa correspondiente de selenio y estaño. En la Figura 3.5 se muestra una fotografía de estas piezas.



Figura 3.5. Caja de grafito utilizada para procesos de selenización

La caja de grafito consta de tres piezas: inferior, superior y lateral. Éstas se unen y se aseguran con tornillos del mismo material. En la pieza inferior se encuentran los lugares donde se alberga la muestra y la masa de selenio. El precursor se dispone en su respectiva ranura que se encuentra en el centro de la caja, tal y como lo muestra la fotografía presentada en la Figura 3.5. La masa de selenio es pesada equitativamente en dos crisoles de grafito que se encuentran a ambos lados de la muestra. Las proporciones usadas en este estudio fueron de 50 mg de selenio y 5 mg de estaño; seguidamente se procede a sellar la caja. Una vez preparada la caja de grafito, se lleva al tubo de cuarzo del horno y ésta es desplazada hasta el centro. El tubo del horno es sellado con sus respectivos cabezales. Seguidamente, se evacua el aire mediante el sistema de vacío y se procede con el protocolo de limpieza respectivo que en este caso consiste de dos enjuagues con argón y bombeos con una bomba mecánica.

El proceso térmico se realiza en 2 etapas: la primera a baja presión (1.5 mbar) y una temperatura de 400°C; mientras que la segunda se realiza a alta presión (1 bar) y a 550°C. En ambos casos la rampa de calentamiento ha sido de 20°C/min. La duración de estos tratamientos fue de 30 y 15 minutos respectivamente. La Figura 3.6 muestra una representación gráfica de los pasos térmicos realizados para la síntesis de las kesteritas empleadas en esta Tesis.

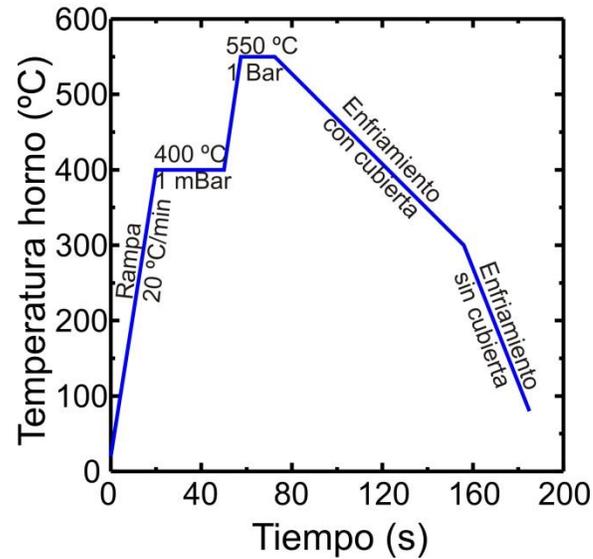


Figura 3.6. Pasos térmicos realizados en el horno tubular en atmosfera de Se-Sn empleados para la síntesis de los absorbedores de kesteritas

Una vez obtenido el absorbedor, se realizan varios ataques químicos que permiten la eliminación de las fases secundarias y un mejor pasivado de la superficie del absorbedor [45, 72]. Los detalles experimentales de los mencionados ataques químicos son descritos por S. Marino et al. [72] y H. Xie et al. [73].

3.3.2 Depósito por baño químico

El estudio y depósito de una capa buffer óptima es el objetivo fundamental de esta Tesis. Para ello se utilizaron varios reactivos químicos con una alta pureza y en la Tabla 3.1 se presenta una descripción de los reactivos empleados.

El montaje experimental para el depósito de capas de la capa buffer por baño químico (CBD) se presenta en la Figura 3.7.

Tabla 3.1. Reactivos usados en la preparación del baño químico para el depósito de las distintas capas buffer

Nombre Químico	Fórmula	Marca	Pureza	Función química en el CBD
Sulfato de cadmio (anhidro)	CdSO_4	Alfa Aesar	99.999 %	sal precursora de cadmio
Hidróxido de amonio	NH_4OH	Alfa Aesar	50 y 28-30 % v/v aq. soln.	Acompleja los iones Cd^{2+} y mantiene el PH básico
Cloruro de Amonio	NH_4Cl	Sigma Aldrich	99.99 %	Sal utilizada como buffer (reguladora de pH)
Sulfato de cobre pentahidratado	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	99.999%	Sal utilizada para el dopaje con cobre
Nitrato de cadmio tetra-hidratado	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	99.99%	Fuente de iones Cd^{2+}
Tiourea	H_2NCSNH_2	Alfa Aesar	99.99 %	Fuente de iones S^{2-}
Cloruro de Indio	In_2Cl_3	Alfa Aesar	99.99%	Fuente de iones In^{3+}
Tioacetamida	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$	Alfa Aesar	99.8%	Sal precursora de azufre
Ácido acético	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Sigma Aldrich	99.7%	Acomplejar los iones In^{3+} y mantener el pH 2-3
Ácido clorhídrico	HCl	Sigma Aldrich	37%	pH ácido
Sulfato de Zinc heptahidratado	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99.99%	Fuente de iones Zn^{2+}

Para el montaje del sistema de depósito de baño químico se emplea una plancha calefactora con un control digital de calentamiento. Sobre ésta se dispone un baño María para asegurar una temperatura uniforme al vaso de reacción. Sobre el vaso de reacción se pone el termopar que controla la temperatura en la reacción y se añaden con un orden específico las disoluciones preparadas individualmente para formar la mezcla de reacción. Las muestras sobre las cuales se quiere depositar la capa buffer se colocan en un porta-substratos de teflón de manera vertical como se observa en la figura central.

Se prepararon disoluciones independientemente con cada uno de los reactivos mostrados en la Tabla 3.1. Todas las disoluciones fueron preparadas con H_2O Mili-Q.

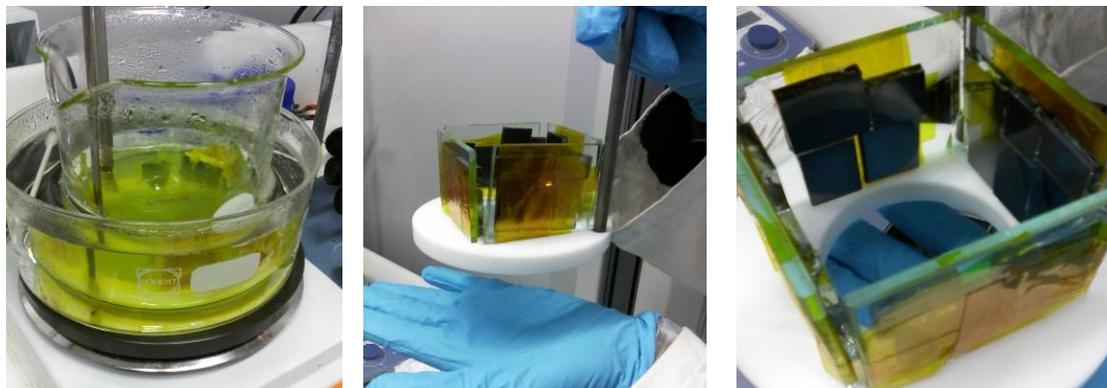


Figura 3.7. Imagen del sistema utilizado para el depósito de capas buffer de CdS por baño químico

Los reactivos son añadidos en el siguiente orden: inicialmente la sal precursora del metal, seguido por el agente acomplejante y una sal buffer. Por último se añade la sal precursora de azufre y es a partir de este momento cuando se cronometra el tiempo de reacción, manteniendo el sistema a una temperatura fija de trabajo. Cuando se ha cumplido el tiempo de depósito se retiran las muestras, se enjuagan con abundante agua Mili-Q y se limpia la superficie con un algodón suave para eliminar los aglomerados.

3.3.3 Capa Ventana (i-ZnO) y Contacto frontal (ITO)

Como paso final en la fabricación de la celda solar se realiza el depósito de un contacto frontal transparente. Para ello, se usó el sistema de depósito por sputtering que se muestra en la Figura 3.8, fabricado por ALLIANCE CONCEPT de la serie CT100. Éste se emplea para el depósito de capas de óxidos conductores y aislantes transparentes (TCO's), en particular óxido de zinc intrínseco (i-ZnO), y óxido de estaño dopado con indio (ITO).



Figura 3.8. Sistema de sputtering para el depósito de óxidos conductores transparentes i-ZnO/ITO

La primera capa de i-ZnO tiene un espesor aproximado de 50 nm en todos los dispositivos fotovoltaicos de este trabajo. Esta capa entre otros tiene el objetivo de aislar los huecos en donde no se deposite uniformemente la capa buffer y por donde puede llegar a cortocircuitarse el dispositivo, además sirve de barrera de difusión para que el indio de la capa de ITO no difunda hacia el absorbedor. Una vez terminado el proceso de depósito de la capa de i-ZnO se deposita el ITO como contacto frontal. Las condiciones de la pulverización catódica para las capas de ITO son las siguientes: 8×10^{-4} mbar de presión total, 130 W a 200°C , 20 sccm de Ar, para un tiempo de depósito de 35 minutos de depósito.

3.3.4 Tratamiento térmico mediante el horno de procesamiento térmico rápido (RTP)

Una alternativa para mejorar las propiedades del material es someterlo a tratamientos térmicos rápidos (en inglés RTA, rapid thermal annealing). Estos tratamientos se realizan sobre las celdas con el depósito de la capa buffer (específicamente con buffer híbridas) sin haber completado el contacto frontal. El proceso de recocido rápido permite someter a las muestras a elevadas temperaturas, capaces de inducir cambios estructurales, durante periodos de tiempo muy cortos, manteniendo una carga térmica del proceso pequeña. En este trabajo se presentará el efecto de los procesos de RTA en las capas buffer híbridas

para diferentes tiempos y diferentes temperaturas de recocido. Los tratamientos de RTA se llevaron a cabo en un horno modelo RTP AS-ONE, de la Compañía Annealsys. La Figura 3.9 muestra una fotografía del horno de RTA utilizado.



Figura 3.9. Horno de procesamiento rápido (RTP) utilizado en este trabajo

Inicialmente se realizan dos limpiezas con argón (Ar) hasta $5 \cdot 10^{-2}$ para evitar cualquier contaminante y se trabajó con una rampa de calentamiento de 2°C/s . La rampa de calentamiento del proceso dependió del experimento entre 200 y 300°C y un tiempo de tratamiento entre 5 y 300 segundos.

3.4 Técnicas de Caracterización

En este apartado se describirán los fundamentos de las diferentes técnicas de análisis óptico, estructural y morfológico, así como también las de caracterización eléctrica que se han empleado para la optimización de las capas buffer sujetos de esta investigación.

3.4.1 Técnicas de caracterización óptica estructural

3.4.1.1 Fluorescencia de Rayos-X (XRF)

La Fluorescencia de rayos-X se fundamenta en las posibles transiciones electrónicas entre los distintos niveles de energía atómicos. El fenómeno de fluorescencia de rayos-X se puede describir en dos etapas:

- **Excitación**

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

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

- **Emisión**

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

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

Para determinar la relación en composición elemental y el espesor de las capas usadas en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos en este trabajo se usó un equipo de fluorescencia Fisherscope x-ray XVD de alto rendimiento con un sistema de medición programable en los ejes X, Y, Z para mediciones automatizadas de las capas. Las medidas por XRF permitieron la optimización de espesores y relaciones entre elementos de las diferentes capas que componen las celdas solares fabricadas para este trabajo. Para cada muestra se realizaron 9 puntos de medidas con 45s como tiempo de integración.

3.4.1.2 Difracción de rayos-X (XRD)

Es una técnica de caracterización primaria, es versátil y no destructiva. Se utiliza principalmente para determinar la estructura, fase y distancias interplanares de los materiales. Su fundamento físico consiste en la dispersión elástica de los rayos-X por los átomos que componen un material. Cuando los átomos tienen un arreglo definido, como es el caso de un material cristalino; las ondas regulares resultantes se cancelan unas a las otras, sumándose únicamente en direcciones específicas determinadas por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.1)$$

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

La medición consiste en hacer incidir sobre una muestra rayos-X de una longitud de onda fija (por ejemplo Cu-K α) y registrar la intensidad de la radiación difractada usando un goniómetro. Esta información se analiza en función del ángulo de difracción y sirve para calcular el espaciamiento inter-atómico. La intensidad es medida para discriminar distintos valores de espaciamiento inter-atómico y los resultados son comparados con los patrones registrados en una base de datos para identificar las posibles coincidencias. Para su utilización en películas delgadas se utiliza al método de incidencia a bajo ángulo de manera tal que se elimina la contribución del sustrato y se puede realizar la identificación de fases, deformación de la red, estudios en perfil y cálculo del tamaño de grano [74, 75].

3.4.1.3 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX)

Cuando un haz de electrones (proveniente del microscopio electrónico) incide sobre una muestra existe la probabilidad de emisión de rayos X característicos debido a las transiciones de los electrones excitados por el haz primario. Si se utiliza algún espectrómetro apropiado, y un detector tipo Geiger o un fotomultiplicador, se puede construir un perfil de intensidades y conocer tanto los elementos que componen la muestra, así como su concentración; pudiéndose efectuar un análisis químico. A esta técnica de caracterización química de materiales se le conoce como EDX (del inglés Energy Dispersive X ray spectroscopy).

La sensibilidad de ésta técnica es limitada, generalmente del 1 % (m/m) por lo que es útil solamente para identificar y clasificar diferentes tipos de morfologías presentes en una muestra de manera micrométrica. En el marco de este trabajo de Tesis, esta técnica permitió clasificar y detectar la presencia de aglomerados en los precursores y de distintas formaciones cristalinas en las capas absorbedoras y en los dispositivos vistos en sección transversal. Para esto se empleó un detector de EDX acoplado al microscopio FESEM. En este análisis se empleó un voltaje de aceleración de 20 kV con el cual es posible detectar los principales elementos de los cuales se cree que compongan la muestras (Cd, Zn, In, Cu, S, O).

3.4.1.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica analítica óptica no destructiva basada en la interacción inelástica de los fotones con la materia [76]. La interacción de un fotón con la materia da lugar a la formación de fonones (modos Stokes), a la destrucción de fonones (modos Anti-Estokes) o a la remisión de fotón con la misma energía. Debido a que a temperatura ambiente la densidad de estados mayoritarios está poblando el nivel de mínima excitación, la formación de fonones es más probable que la destrucción de éstos. Por este motivo, los modos Stokes son de mayor intensidad que los modos Anti-Stokes [77].

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

En los calcogenuros metálicos los modos de vibración a excepción de los de simetría A2 son activos por espectroscopia Raman. Sin embargo, debido a la interacción fotón-fonón de estos materiales, junto a la superposición de muchas de las bandas asociadas a los diferentes modos, es difícil su identificación completa mediante la caracterización a temperatura ambiente. Afortunadamente, el modo asociado a la simetría A1 da lugar a una banda intensa y característica en el espectro Raman que permite obtener información útil sobre las propiedades del material. A una longitud de excitación laser de 532 nm (2.33 eV) el CdS presenta una intensidad asociada a los modos vibracionales S-S aproximadamente a 300 cm^{-1} lo cual es suficiente para caracterizar estas delgadas capas buffer en los dispositivos fotovoltaicos. En todos los casos, los espectros se caracterizan por un pico dominante con simetría A1, acompañado de picos de intensidad menor, correspondiente a la diferente superposición de modos con simetría E y B.

Las medidas de espectroscopia Raman fueron realizadas usando una sonda desarrollada en el IREC acoplada mediante una fibra óptica a un espectrómetro iH320 Horiba Jovin Yvon. Todas las mediciones presentadas fueron realizadas en configuración back-scattering focalizando el haz de excitación láser directamente sobre las superficies de las muestras. El diámetro del spot del haz y la densidad de potencia láser dependió de cada experimento.

3.4.2 Espectroscopia por Plasma de Acoplamiento Inductivo con espectrómetro de masas (ICP-MS)

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP), también conocido como ICP-AES (espectrometría de emisión atómica) se utiliza para analizar simultáneamente muchos elementos y en niveles tan bajos como 1-10 partes por mil millones o ppb. El ICP funciona usando un plasma de argón en el que se inyecta una muestra líquida atomizada. La muestra se ioniza en el plasma y los iones emiten luz a diferentes longitudes de onda características que posteriormente se miden.

En el ICP con espectrómetro de masas o ICP-MS, los iones producidos en el plasma de argón se inyectan en el espectrómetro de masas, separando así los iones en función de su relación de masa y carga. La sensibilidad de esta técnica para la mayoría de los elementos que se pueden cuantificar es del orden de las partes por billón (ppb).

Los experimentos de ICP-MS llevados a cabo en el marco de esta tesis, se realizaron en un equipo Perkin Elmer Optima 3200RL, que consta de dos partes, el atomizador de la muestra y el espectrómetro de masas. Para el análisis de la muestra el primer requerimiento es que la misma se encuentre diluida en solución acuosa, por lo que debido a que las muestras en este estudio son películas delgadas de las capas buffer sobre substratos de vidrio, se requiere un primer paso de disolución de las mismas. Tal proceso se lleva a cabo mediante el tratamiento de la muestra en agua regia. Para hacer este análisis se utiliza un área fija de la capas buffers y con el espesor aproximado de ésta se calcula el volumen. Con este valor del volumen es posible determinar las masas que idealmente corresponderían a cada elemento. Estos datos son importantes porque para cada cantidad aproximada de un elemento, el equipo debe contar una calibración respectiva. El equipo utilizado sólo es capaz de analizar iones positivos, por lo que elementos como el C, N, O y los halógenos no pueden ser cuantificados. Mediante esta técnica fue posible determinar la relaciones elementales [Cd]/[S], y detectar el dopaje realizado con Cobre al CdS.

3.4.2.1 Espectroscopia de transmitancia Ultravioleta-Visible

La transmitancia óptica se refiere a la cantidad de luz que atraviesa un cuerpo, en una determinada longitud de onda. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo translúcido, una parte de esa luz es reflejada, otra es absorbida, y el resto es transmitida a través del cuerpo. La transmitancia (T) es una medida de la atenuación de la luz basada en la comparación entre la intensidad transmitida (I) y la intensidad incidente (I_0) cuando la muestra está situada en el trayecto óptico entre la fuente y el detector.

La transmitancia se expresa por un cociente o como porcentaje:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad T\% = \frac{I}{I_0} * 100\% \quad (3.2)$$

La absorción de la luz por la materia entre el ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano (longitudes de onda entre 180 y 1100nm) ha sido frecuentemente estudiada desde un punto de vista físico. El origen de la absorción luminosa se debe a la interacción de los fotones incidentes con la muestra. De este modo, cuando una molécula aislada absorbe un fotón de la región UV-Vis, la energía de uno o varios electrones de valencia aumenta. La región UV-Vis engloba las radiaciones perceptibles por el ojo humano y presenta multitud de aplicaciones en análisis cuantitativo dentro del análisis químico. La respuesta óptica de las capas buffer en lo que respecta a las propiedades de transmitancia y absorbancia en el rango de longitudes de onda UV-VIS tiene una importancia crucial de cara a conseguir capas buffer ópticamente optimizadas.

La región espectral de la radiación UV-Vis está dividida en tres zonas denominadas UV cercano (185-400 nm), visible (400-700 nm) e infrarrojo cercano (700-1100 nm). La mayoría de los espectrómetros comerciales cubren la región comprendida entre 185 y 900 nm. El límite inferior de los instrumentos depende al mismo tiempo de la naturaleza de los materiales ópticos utilizados y de la presencia o ausencia en la trayectoria luminosa de oxígeno molecular y de vapor de agua, presentes en el ambiente, que absorben fuertemente por debajo de los 190 nm. Algunos instrumentos pueden alcanzar 150 nm con muestras gaseosas. Los espectrómetros UV-Vis permiten obtener espectros de compuestos a modo de curva que representa la transmitancia o la absorción en función

de la longitud de onda, expresada en nm. Para la caracterización de las capas buffer utilizadas en el presente trabajo, se utilizó un espectrofotómetro de UV-Vis de doble haz permitiéndonos conocer la transmitancia de las películas (Perkin Elmer Lambda).

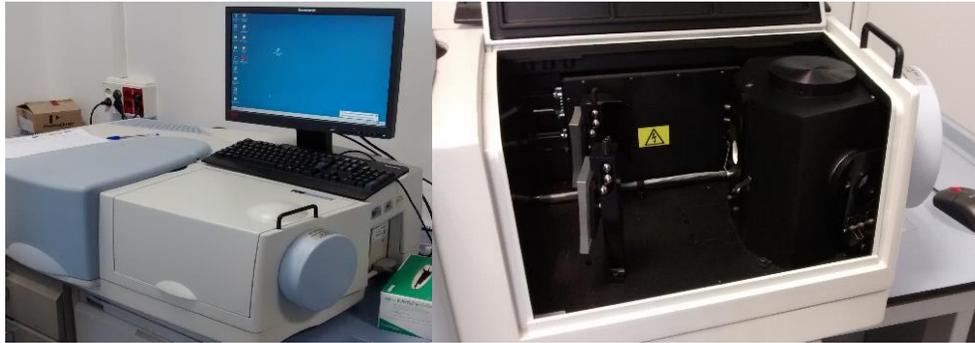


Figura 3.10. Espectrofotómetro de UV-Visible de doble haz

En los espectrómetros de doble haz, la luz pasa alternadamente por una celda de muestra y otra de referencia. Esto se realiza mediante un motor que hace girar un espejo dentro y fuera de la trayectoria de la luz. Cuando el espejo obturador intermitente no desvía el haz, la luz pasa a través de la muestra y el detector mide la potencia radiante. Cuando dicho espejo desvía el haz a través de la celda de referencia el detector mide nuevamente la potencia radiante. De esta forma la luz es desviada varias veces por segundo y el circuito compara automáticamente la potencia radiante de la muestra con la referencia para obtener la absorbancia. Este procedimiento proporciona una corrección automática de fluctuaciones en la intensidad de la fuente o en la respuesta del detector, dado que la potencia que sale de las dos muestras se compara a cada frecuencia.

3.4.3 Técnicas de caracterización morfológica

3.4.3.1 Microscopía electrónica de barrido (FESEM)

Cuando un haz de electrones incide sobre un material pueden ocurrir varios procesos. Entre los procesos más importantes se encuentran: la emisión de electrones

retrodispersados, electrones secundarios, electrones absorbidos, rayos-X característico, electrones Auger, electrones transmitidos y difractados.

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

Los electrones retrodispersados son aquellos que se desvían del haz hacia atrás debido a la dispersión elástica causada por la interacción con los átomos de la red; por lo tanto, su energía es muy próxima a la del haz incidente. Estos eventos se llevan a cabo muy cerca de la superficie de incidencia, por lo que el número de electrones dispersados a un ángulo dependerá de la posición del área donde incide el haz (ángulo de incidencia). Si se barren distintas zonas de la muestra se obtendrán variaciones en la intensidad de electrones retrodispersados a un ángulo (ángulo de observación), y el resultado será una fotografía de la topografía superficial de la muestra.

Además, la intensidad del haz retrodispersado está determinada principalmente por la probabilidad de que un electrón sea absorbido; entonces se puede esperar que la intensidad del haz retrodispersado aumente cuando se incrementa el número atómico de los elementos que forman el sólido. Esto nos permite detectar zonas de diferente composición en el material. La orientación cristalina influye también en la probabilidad de retrodispersión de un electrón a través de la variación de la sección transversal efectiva que este ve en el sólido; por lo que es posible la visualización de los granos.

Los electrones secundarios son originados en el sólido y emitidos como el resultado de excitación atómica por el haz primario y se caracterizan por tener un espectro de energías comparativamente bajo (<50 eV) en relación al haz inicial. No todos los electrones secundarios son emitidos por el sólido, sino que existen también electrones de baja energía originados por colisiones inelásticas, aunque no existe manera de distinguir uno de los otros, por lo que todos los electrones de baja energía son clasificados como electrones secundarios. La emisión de electrones secundarios depende tanto de la

densidad como de la topografía del sólido (y un poco de la cristalografía), por lo que podemos formar con ellos imágenes parecidas a las de electrones retrodispersados.

Los nuevos microscopios SEM trabajan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (Field Emission Gun, FEG) que proporcionan haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial, minimizar cargas sobre el espécimen a observar, causando además menos daños en muestras sensibles.

Para el estudio morfológico de las diferentes capas buffer (CdS, In_2S_3 , y ZnS) de los dispositivos fotovoltaicos, se empleó un equipo FESEM de la marca ZEISS. Este equipo contiene un detector con el que es posible estudiar la topografía y su composición simultáneamente (EsB®-technology). Es posible obtener imágenes de alta resolución trabajando a bajo vacío y muy bajos kV sin necesidad de metalizar las muestras, lo que permite visualizar incluso a escala nanométrica.

3.4.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica, conocida como AFM por sus siglas en inglés (Atomic Force Microscopy), es una técnica mecano-óptica que se utiliza para estudiar la superficie de los materiales. El microscopio consta esencialmente de una punta de Si_3N_4 montada sobre una lámina. Mediante la misma se realiza un barrido sobre la superficie de la muestra, la cual se sitúa sobre un escáner piezoeléctrico. Cuando la punta se acerca a la superficie del material es cuando se detectan las fuerzas atómicas. El fleje acoplado registra la flexión que produce a partir de la interacción de entre la punta y la muestra mediante un láser reflejado en la parte posterior. Un sistema auxiliar desplaza la muestra mientras la punta recorre ordenadamente la superficie.

Mediante este microscopio se pueden obtener imágenes tridimensionales de la superficie de muestras tanto conductoras como aislantes sin ninguna preparación especial de las muestras. Es capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewtons.

En la Figura 3.11 se muestra el equipo Park Systems XE-100 utilizado. Se realizaron las medidas mediante el modo "tapping" o contacto intermitente y el modo no-contacto,

facilitándonos el cuidado de las películas, pudiendo obtenerse unas imágenes de alta resolución sin dañar la superficie.



Figura 3.11. Microscopio de fuerza atómica (AFM) utilizado en este trabajo

3.4.4 Técnicas de caracterización eléctrica

3.4.4.1 Característica Voltaje-Corriente en Iluminación y Oscuridad

La caracterización fundamental de un dispositivo fotovoltaico es la medida de las curvas características corriente-voltaje. Para obtener los datos que caracterizan la respuesta eléctrica de la celda solar, se realiza la medida tanto en oscuridad como en iluminación bajo condiciones de iluminación estándar a 25°C, una irradiación de 1000 W/m² con un filtro AM 1.5. Para esto se usó un simulador solar ABET TECHNOLOGIES de la serie Sun 3000. En la Figura 3.12 se muestra una imagen de este equipo.

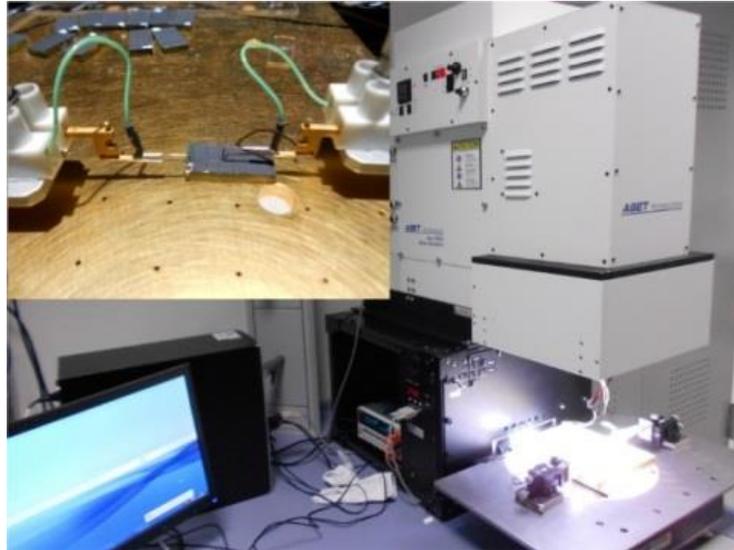


Figura 3.12. Simulador solar ABET TECHNOLOGIES de la serie Sun 3000, para la caracterización de celdas solares

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

3.4.4.2 Respuesta Espectral

Para medir la respuesta espectral se usa la misma configuración que en las medidas de las curvas I-V bajo iluminación, con la diferencia de que la lámpara incandescente se sustituye por una fuente de luz monocromada calibrada en intensidad. Se empleó el sistema PVE300 de BENTHAM que permite la determinación de la respuesta espectral de los dispositivos, con la cual se puede determinar la eficiencia cuántica externa (EQE). Este sistema cuenta con un monocromador BENTHAM TMc300 que usa una fuente de luz halógena de xenón/cuarzo, dando una cobertura en un rango espectral de 350-2500 nm. En la Figura 3.13 se presenta una fotografía de este sistema de medición.

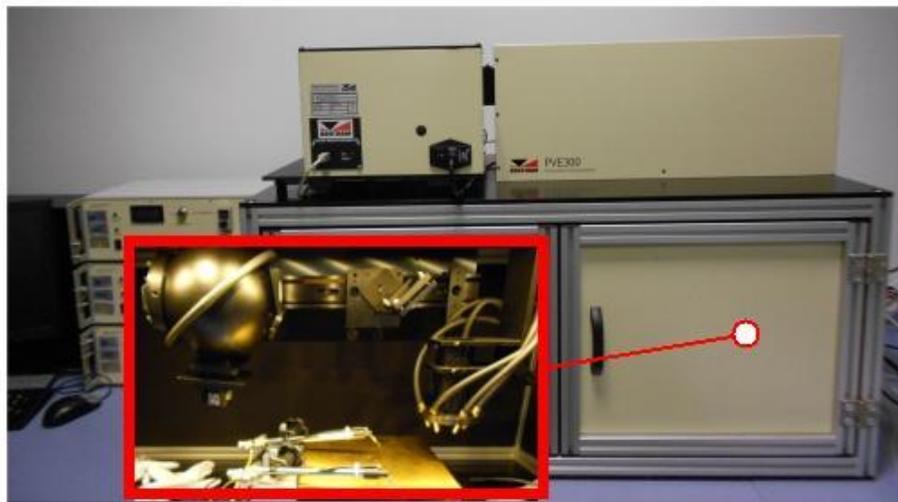


Figura 3.13. Sistema PVE300 de BENTHAM para realizar medidas de respuesta espectral

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

4. CdS como capa buffer para absorbedores del tipo CZTSe

La tecnología fotovoltaica basada en $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ha alcanzado un grado de madurez suficiente como para que la investigación y optimización de las propiedades de la heterounión que forma con posibles candidatos como capas buffer sea de fundamental importancia para obtener dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia. Esta necesidad se fundamenta además en el escaso trabajo que existe en la literatura, donde el tema no ha sido sistemáticamente analizado ya que fundamentalmente se ha transferido a grandes rasgos el conocimiento desarrollado para el CIGS. En este Capítulo se presentan los resultados experimentales más relevantes del estudio sistemático del CdS como capa buffer convencional para las tecnologías CZTSe. En primera instancia se estudia el efecto del precursor de Cd y de los tratamientos térmicos posteriores a la heterounión CZTSe-CdS. Seguidamente se presenta y estudia la posibilidad de dopar CdS con Cu, como una forma sistemática de cambiar y controlar las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas del CdS, mostrando su impacto en los dispositivos fotovoltaicos resultantes.

4.1 Influencia del precursor de Cd y tratamientos térmicos en la celda solar.

Como se ha explicado en el Capítulo 2, una de las ventajas del método de depósito por baño químico es que es posible conseguir el recubrimiento total de la superficie del sustrato con un espesor mínimo y altamente controlado. Este aspecto es de gran relevancia en el procesamiento de celdas solares de películas delgadas. La cinética de crecimiento y las propiedades intrínsecas de las películas de CdS tales como el espesor,

estructura cristalina, morfología, composición y propiedades ópticas y eléctricas dependen principalmente de los reactivos utilizados en la solución (en particular de la fuente de cadmio utilizada), además de factores relacionados con el sistema de crecimiento como son la temperatura del depósito, la agitación, el tiempo, etc. Diferentes fuentes de cadmio se han utilizado en esta tesis con el objetivo de entender su impacto en las propiedades de la heterounión CZTSe-CdS, tales como el sulfato de cadmio [78, 79], acetato de cadmio [80-84], yoduro de cadmio, nitrato de cadmio [85-88], y cloruro de cadmio [81, 88, 89].

El efecto de la fuente de Cd en las propiedades de la película ha sido un tema de interés desde el comienzo del desarrollo de las tecnologías que dependen de este material como capa buffer, es decir el CdTe y el CIGS. En el uso de esta tecnología, Kitaev y colaboradores [86] encontraron que cuando se utilizó el CdCl_2 como fuente Cd, el espesor de la película de CdS fue mayor que cuando fueron utilizados otras fuentes como CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ o $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Resultados similares fueron obtenidos por Ortega-Borges y Lincot [87] estudiando la dependencia de la tasa de crecimiento del CdS en función de la sal de Cadmio. En este trabajo se clasificó a las sales de Cd en base al espesor mínimo de la película, obteniéndose un espesor creciente en el siguiente orden: CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CdCl_2 . Sin embargo, aparte del espesor de la película, muy pocos detalles fueron mencionados en los dos estudios sobre el efecto de la fuente de Cd en otras propiedades relevantes de la película.

Dado el interés de la influencia de la fuente de Cadmio en las propiedades de las películas de CdS depositadas por CBD y de éstas en las propiedades de las celdas solares, en este Capítulo se ha realizado un amplio estudio sobre el efecto de las fuentes de Cd en las propiedades físicas de las películas delgadas de CdS, y por ende, en las propiedades de los dispositivos fotovoltaicos fabricados utilizando CZTSe como capa absorbidora.

4.1.1 Desarrollo de capas buffer utilizando CdSO_4 como precursor.

Los depósitos de CdS por CBD partiendo de sulfato de cadmio (CdSO_4) fueron realizados sobre sustratos de vidrio soda-lima comerciales (SLG del inglés soda-lime glass). Para cada crecimiento se prepararon soluciones madre de partida, y de acuerdo a la cantidad de muestras a estudiar preparamos un volumen final de solución total que resulta

diferente de acuerdo a la concentraciones requeridas para cada baño. Por ejemplo un volumen de 400 ml es utilizado para el crecimiento de 4 muestras de absorbedor CZTSe de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ de área cada una.

Como resultado de un amplio estudio previo, para determinar la temperatura adecuada del baño se trabajó con valores en el rango de $60\text{-}80^\circ\text{C}$, de acuerdo a las condiciones requeridas para un crecimiento del material en el menor tiempo posible y manteniendo un recubrimiento óptimo, como se explicara en el Capítulo 2. Fijamos como temperatura de trabajo en el CBD 75°C , mientras que se varió el tiempo de crecimiento para el estudio de las propiedades de las películas depositadas.

4.1.1.1 Optimización del tiempo de crecimiento de CdS.

Relación tiempo-espesor:

En la tabla 4.1 se presentan los valores de los espesores determinados por XRF en función del tiempo de depósito, utilizando en particular en este caso CdSO_4 como precursor de Cd. Los resultados de la transmisión óptica y los espectros Raman que se presentan posteriormente se corresponden con lo reportado en esta tabla. A partir de la Figura 4.1 en la que se representan gráficamente los valores de la Tabla 4.1, se pueden distinguir claramente dos regiones de crecimiento diferentes; una región denominada 'región de crecimiento lineal' (en los primeros minutos de la reacción) y una región de saturación (en los últimos minutos del crecimiento). Este tipo de comportamiento es típico en los procesos de crecimiento por CBD. Previo a la zona de crecimiento lineal existe un periodo denominado "periodo de inducción" (en los primeros segundos) siendo éste el paso inicial en el proceso de formación de la película. Durante esta etapa, se establecen los primeros equilibrios entre las diferentes especies y ocurren los fenómenos de nucleación para la generación de la película. Después del periodo de inducción, se observa la zona de crecimiento lineal. En esta etapa ocurre el crecimiento de los núcleos del CdS, mientras aumenta de manera lineal el espesor de las películas con el tiempo de crecimiento. Finalmente en la región de saturación la velocidad de crecimiento disminuye

drásticamente debido a la disminución en la concentración de los precursores en el medio de reacción [60], es decir el agotamiento de los reactivos. La velocidad de depósito calculada en la región lineal a partir de la Figura 4.1 es de 10 nm/min aproximadamente.

Tabla 4.1. Dependencia del espesor de las películas con el tiempo de crecimiento

Tiempo de crecimiento	Espesor (nm)
20s	19 ± 5
30s	22 ± 5
50s	26 ± 3
2min	33 ± 5
3min	42 ± 3
5min	49 ± 3
7min	70 ± 2
10min	99 ± 5
15min	101 ± 4
20min	123 ± 5

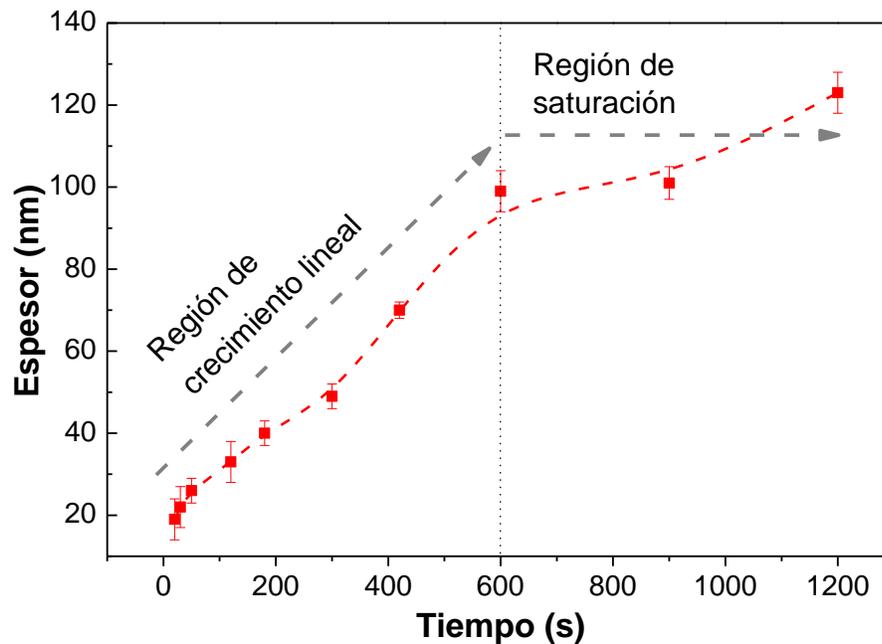


Figura 4.1. Variación del espesor (nm) en función del tiempo (s) de crecimiento del CdS

Las propiedades morfológicas superficiales de las películas depositadas a diferentes tiempos se muestran en la Figura 4.2. Como se observa a cortos tiempos de depósito (3 minutos) la película de CdS crece en forma de islas sin cubrir completamente la superficie del sustrato. Al aumentar el tiempo a 5 minutos hay un mejor recubrimiento del sustrato, pero se observan algunos agujeros en la superficie (genéricamente llamados en inglés pinholes). Un aumento del tiempo de depósito a 7 minutos garantiza un total recubrimiento del sustrato sin observar en principio la presencia al menos en esta escala de pinholes. En este sentido, aparentemente, un tiempo de entre 5 y 7 minutos sería el óptimo para obtener capas conformales con ausencia de pinholes, lo que corresponde a un espesor aproximado del CdS de entre 50-70 nm. Estos espesores se encuentran entre los típicamente utilizados para el CdS en la tecnología de CIGS [90]

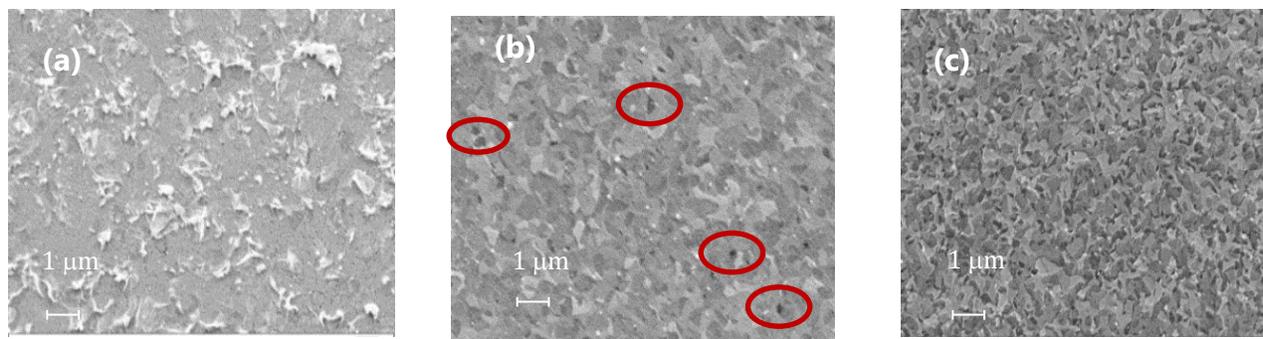


Figura 4.2. Imágenes de SEM de las muestras depositadas a diferentes tiempos de crecimiento: (a) 3 min, (b) 5 min, (c) 7 min

Propiedades ópticas:

La Figura 4.3 muestra los espectros de transmisión óptica de cuatro películas de CdS, depositadas a diferentes tiempos. Como cabía esperar, todas las películas tienen una alta transmisión (por encima del 80%) en el rango de longitudes de onda que comprende 550-1200 nm. A partir de los espectros de transmisión puede estimarse el ancho de banda prohibida de las diferentes películas, donde se observa que éste parámetro disminuye monótona y suavemente con el tiempo de crecimiento desde valores de 2.50 eV para 3 min de crecimiento, hasta valores de aproximadamente 2.46 eV para 15 min de crecimiento. Este rango de valores se considera altamente adecuado para una capa buffer, pero deberá tenerse en cuenta a la hora de comprender su impacto en los dispositivos fotovoltaicos. A mayores tiempos de crecimiento las capas de CdS son más gruesas como se mostrara anteriormente, pero también presentan un ancho de banda prohibida menor, implicando que probablemente absorban más y que por lo tanto pueden en principio, contribuir a la disminución de la corriente de cortocircuito de los dispositivos.

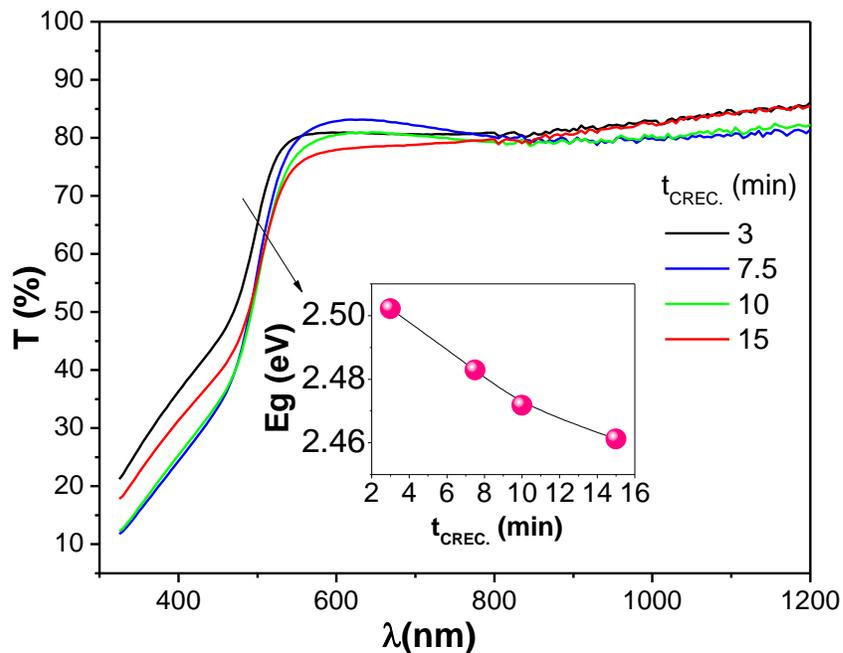


Figura 4.3. Espectros de transmitancia óptica de películas de CdS, depositadas a diferentes tiempos de crecimiento

Los espectros Raman de las mismas muestras estudiadas anteriormente se muestran en la Figura 4.4. El espectro está dominado por el modo principal de vibración del CdS a 300 cm^{-1} aproximadamente [91]. Además se observa claramente el modo Raman de segundo orden a 600 cm^{-1} aproximadamente, debido a las condiciones de pre-resonancia utilizadas en la medida (longitud de onda de excitación de 532 nm equivalente a 2.33 eV). El análisis de estos espectros, donde se ha obtenido la posición del pico Raman principal y su correspondiente ancho a mitad de altura se presenta en la Tabla 4.2. Claramente, la intensidad del pico principal y concomitantemente del de segundo orden aumenta monótonamente con el tiempo de crecimiento. Esto puede deberse a dos factores combinados. En primera instancia al espesor de las capas, ya que cuanto mayor el tiempo de crecimiento, mayor es el grosor y por lo tanto un aumento de la intensidad de la señal Raman podría esperarse. En segundo término, como se mostrara anteriormente el ancho de banda prohibida del CdS disminuye con el tiempo de crecimiento, aproximándose más al valor de energía de excitación que está precisamente justo por debajo de los valores de ancho de banda prohibida reportados. Esto haría que las capas más gruesas tuvieran un ancho de banda prohibida más ajustado para potenciar los posibles efectos de resonancia Raman, contribuyendo también a incrementar la intensidad de la señal.

Adicionalmente, en la Tabla 4.2 se observa un desplazamiento Raman hacia frecuencias menores conforme el espesor de la capa aumenta, y un incremento del ancho a mitad de altura de los picos. Esto puede deberse a varios fenómenos, en particular a la acumulación de un estrés residual en las capas de CdS más gruesas, aunque también puede deberse a sutiles modificaciones en la composición y morfología de la capa. Finalmente el ancho a mitad de altura aumenta monótonamente con el espesor. Esto implica que la calidad del material aparentemente se deteriora con el espesor de la capa, y que por lo tanto requerirá de algún tipo de tratamiento posterior para poder mejorar su calidad cristalina.

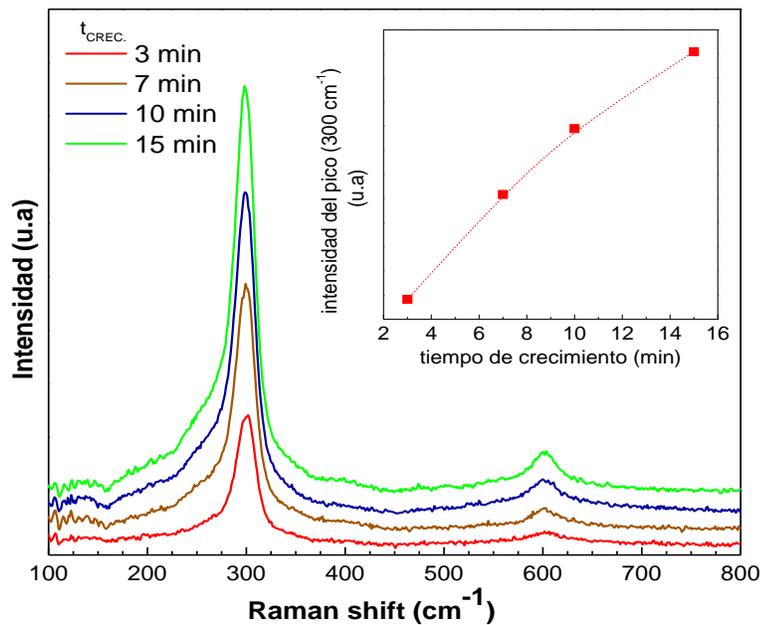


Figura 4.4. Espectros Raman de películas delgadas de CdS crecidas a diferentes tiempos de crecimiento

Tabla 4.2. Resumen de los parámetros obtenidos del análisis de los espectro Raman presentados en la Figura 4.4

Tiempo de crecimiento (min)	Posición del modo Raman de CdS (cm^{-1})	FWHM* (cm^{-1})
3min	299.69	27.11
7min	299.09	31.02
10min	298.54	34.37
15min	298.45	35.68

*FWHM – Full width at half maximum (anchura a media altura).

4.1.1.2 Tratamientos térmicos a las películas de CdS depositadas sobre vidrio.

Vista la importancia de mejorar la calidad cristalina del CdS, en el presente apartado se estudian diferentes procesos térmicos post crecimiento. Existen trabajos reportados sobre el estudio de la influencia de tratamientos térmicos en diferentes atmósferas sobre las propiedades físicas de las películas delgadas de CdS [92-101].

A pesar de que el CdS se ha investigado ampliamente como capa buffer en celdas solares tanto de CIGS como de CdTe, y en especial la influencia de tratamientos térmicos, hay varios aspectos que todavía tienen que ser entendidos, en particular aquellos que nos ocupan, es decir, las propiedades de estas películas en las condiciones específicas para ser usadas como capas buffer en el procesamiento de celdas solares basadas en kesteritas.

Con el objetivo de estudiar la influencia del efecto de la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico en el CdS, se caracterizaron las muestras mediante transmitancia, SEM y fotoluminiscencia (PL). Una vez depositado el CdS sobre absorbedores estándar de CZTSe se ha completado el estudio mediante la caracterización de los parámetros optoelectrónicos de las celdas solares. En la Figura 4.5 se muestra el espectro de transmitancia de las muestras en las diferentes condiciones del tratamiento térmico donde el espectro de transmitancia de la muestra sin tratar se muestra como referencia.

Se utilizó un rango de temperaturas entre 150°C hasta 250°C y un tiempo de tratamiento de entre 5 min hasta 55 min. Cabe acotar que todas las capas fueron depositadas con un tiempo de crecimiento de 7 min.

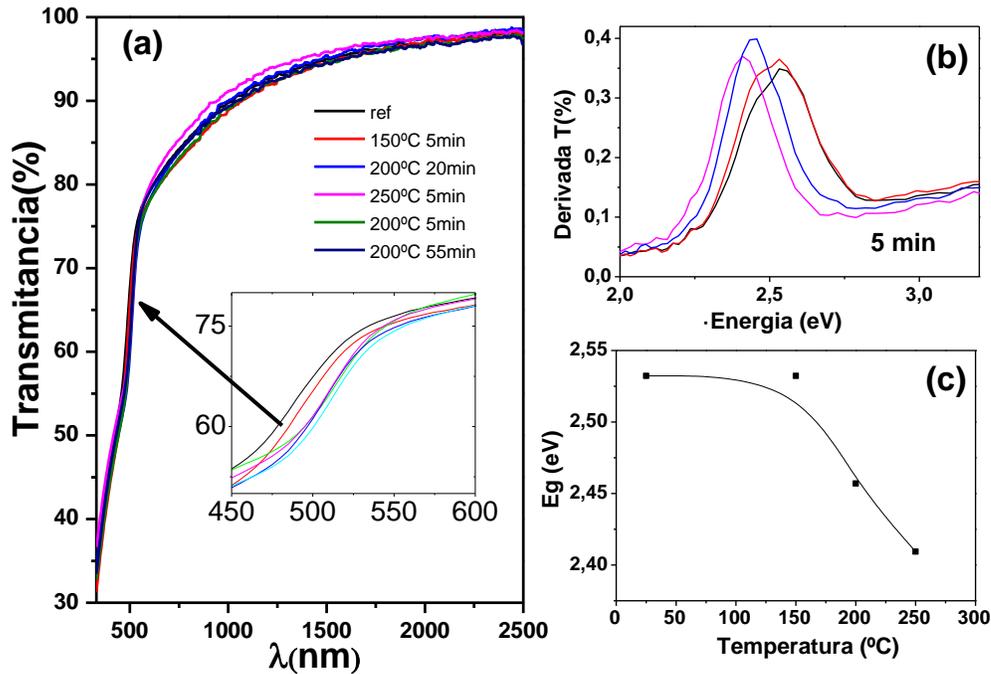


Figura 4.5. Espectros de transmitancia de las muestras de CdS bajo distintas condiciones de tratamiento térmico. En los recuadros se muestra una ampliación de la región ultravioleta de los espectros, la primera derivada de la transmitancia y la variación de la banda de energía prohibida con la temperatura del tratamiento térmico

En todos los casos las películas presentan un alto valor de transmitancia ($>70\%$), que no es afectado significativamente por ninguna de las variables del tratamiento térmico. Como se observa en la propia Figura 4.5 para un tiempo de tratamiento de 5 minutos la banda de energía prohibida disminuye con la temperatura del tratamiento. El CdS de referencia y la muestra tratada a 150°C presentan un valor de $E_g=2.53$ eV, mientras que un incremento de la temperatura hasta valores de 250°C conlleva una disminución de E_g lo cual puede ser atribuido a efectos de confinamiento cuántico debido a la disminución de los granos en dichas muestras. Un incremento de la temperatura hasta 250°C produce una disminución de E_g .

Los parámetros y procesos que pueden afectar al valor de la banda de energía prohibida son el tamaño de grano, el estrés en la capa, la densidad de dislocaciones, cambio de fase cristalina de cúbico a hexagonal o variaciones en la composición. Consideramos que en nuestro caso la variación observada debe estar fundamentalmente debida al incremento en el tamaño del grano debido al tratamiento térmico en ese rango de temperatura y/o posibles variaciones en la composición por difusión de los distintos elementos. Este efecto es típico en el uso de los tratamientos térmicos al CdS como ha sido reportado en las referencias anteriores [92-101]. Se observa que en 5 min de tratamiento térmico a 200 °C el valor de E_g se corresponde al reportado ampliamente para el CdS [102]. Teniendo en cuenta lo anterior se procedió a la variación del tiempo del tratamiento térmico fijando la temperatura del tratamiento térmico a 200°C.

Para corroborar los resultados de las curvas de transmisión se realizaron medidas de fotoluminiscencia (PL) a temperatura ambiente sobre todas las muestras, cuyos resultados se presentan en la Figura 4.6. De manera análoga a los resultados de la transmitancia los picos de fotoluminiscencia de la muestra de CdS-referencia y la tratada a 150°C durante 5 min se localizan a 2.49 y 2.45 eV respectivamente. Al aumentar la temperatura a 200°C la calidad cristalina de la película aumenta considerablemente, mientras que un posterior aumento de temperatura a 250°C produce un deterioro de la calidad cristalina y/o un cambio significativo en las propiedades de la capa buffer. La influencia de la temperatura para un tiempo de tratamiento térmico constante (5 min) muestra que por encima de los 200°C aparentemente la calidad cristalina disminuye, por lo cual, de los resultados de las mediciones de transmitancia y PL, se concluye que las condiciones óptimas para el tratamiento térmico de la película de CdS corresponden a una temperatura de 200°C durante un tiempo de 20 min. Tiempos más largos que 20 min tienen poco efecto en las propiedades del CdS.

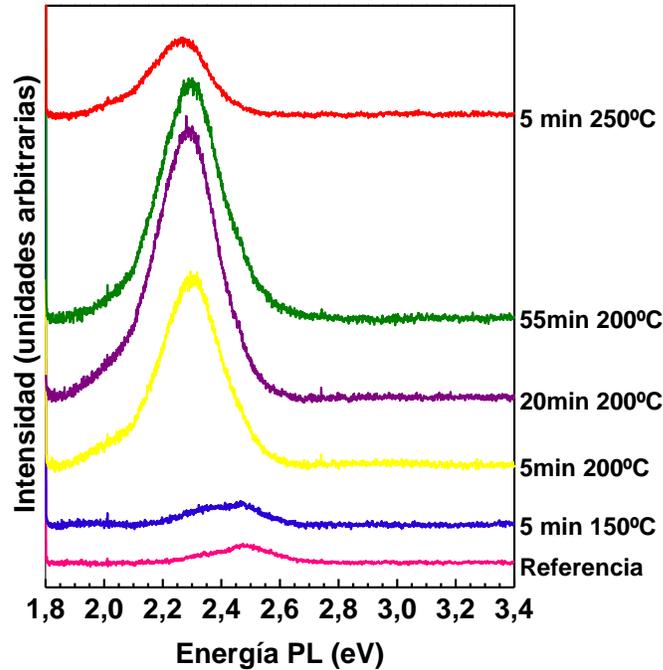


Figura 4.6. Espectro de fotoluminiscencia de CdS con fuente de excitación $\lambda=325\text{nm}$

Complementariamente, las muestras más representativas se analizaron mediante espectroscopia Raman, para tratar de identificar posibles cambios estructurales. Se evidenció que los tratamientos térmicos variando la temperatura por encima de los 200°C no producen cambios estructurales remarcables en el absorbedor CZTSe como se muestra en la Figura 4.7. Esto implica que los tratamientos térmicos realizados sobre las películas del CdS a 200°C no afectan de forma significativa las propiedades estructurales del absorbedor, es decir, no existe un cambio de fase del mismo, ni aparentemente una variación importante en la estequiometría del material.

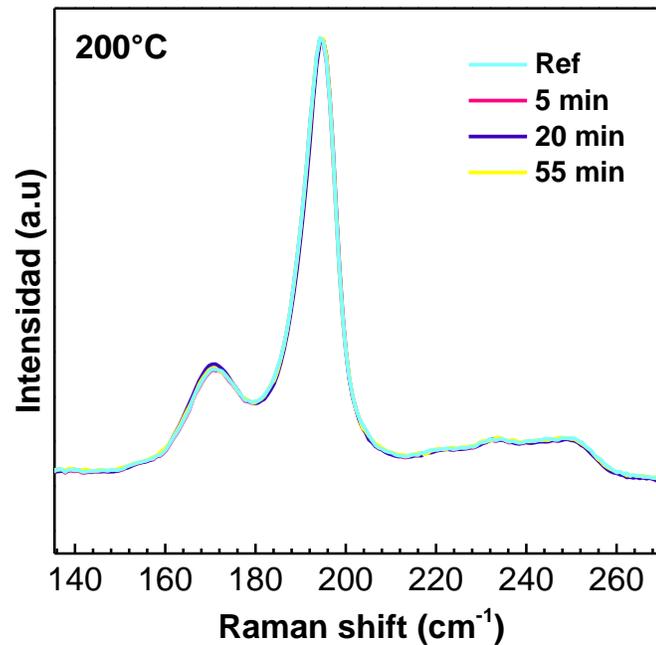


Figura 4.7. Espectros Raman del sistema CZTSe/CdS realizados a una longitud de onda de excitación de 632nm para evitar la interferencia de la señal del CdS. Claramente, el tratamiento térmico no afecta de forma remarcable las propiedades del absorbedor

Para corroborar lo anterior, en la Figura 4.8 se presentan las curvas de composición en profundidad, obtenido por mediciones XPS de muestras CZTSe/CdS variando la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico. Si bien la resolución en profundidad no es la óptima, no se observan cambios notables en la concentración de los distintos elementos, lo cual nos indica que el tratamiento térmico efectuado por debajo de 250°C tiene poca influencia en la difusión al menos en los elementos mayoritarios del sistema dentro del límite de detección y la resolución de la medida.

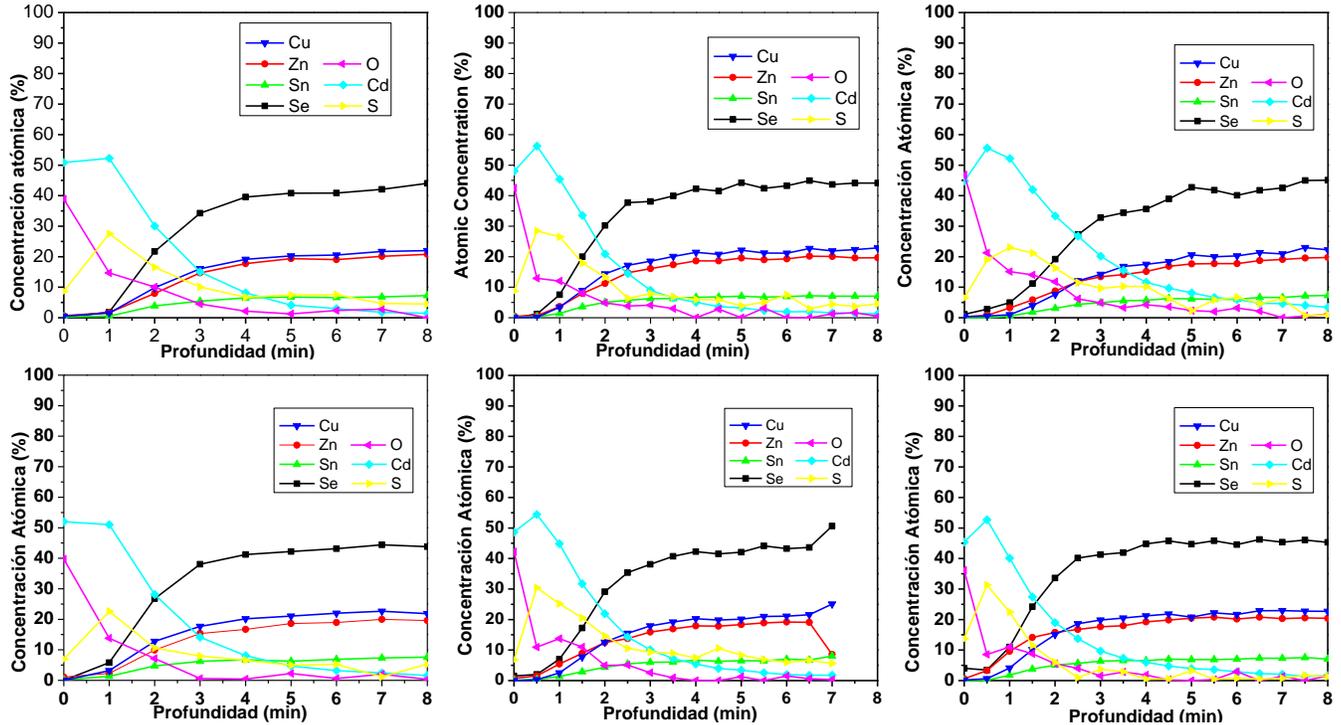


Figura 4.8. XPS de CZTSe/CdS variando el tiempo y temperatura del tratamiento térmico.

(a) Referencia; (b) 150°C 5min; (c) 200°C 5min; (d) 200°C 20min; (e) 200°C 55min; (f) 250°C 5 min

El tratamiento térmico puede además afectar la morfología de las capas involucradas. La Figura 4.9 muestra las imágenes SEM de capas de CdS depositadas directamente sobre vidrio, que han sido sometidas a procesos térmicos similares a los explicados previamente. Se observa como tendencia general un incremento del tamaño de cristales para el tratamiento térmico a 200°C durante 20 minutos. Además aparentemente las capas resultan más compactas. Por el contrario el tratamiento a 250°C durante 5min, revela un progresivo deterioro de la capa de CdS, la cual es previsiblemente más rugosa y presenta los primeros signos de formación de huecos en la superficie que podrían deteriorar los dispositivos debido a la posible formación de cortocircuitos.

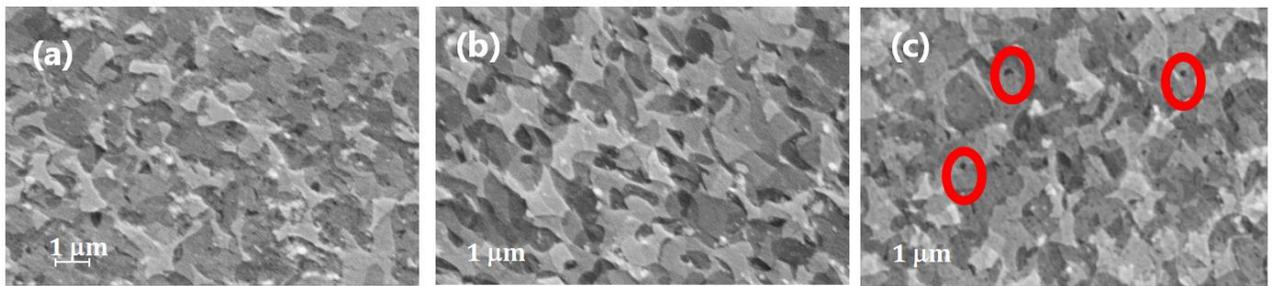


Figura 4.9. Imágenes SEM de Vidrio/CdS (a) Vidrio/CdS a 200°C por 20min (b) Vidrio/CdS a 250°C por 5 min(c). En la figura (c) se han señalado con un círculo rojo algunos posibles agujeros formados en la superficie de la capa de CdS durante el proceso de tratamiento térmico

4.1.1.3 Tratamientos térmicos a la heterounión CZTSe/CdS

Una vez se establecieron los límites lógicos de temperatura y tiempo para el tratamiento térmico de la capa de CdS, y se comprendió a gran escala el efecto sobre las propiedades fundamentales de esta capa, en este apartado se estudia el efecto del tratamiento directamente sobre la heterounión. En este apartado nos enfocamos mayoritariamente en las propiedades de los dispositivos resultantes. La Figura 4.10 (a) muestra los parámetros opto-electrónicos de las celdas solares CZTSe variando la temperatura del tratamiento térmico para un tiempo constante de 5 min en todos los casos.

Cabe acotar que el absorbedor utilizado para estos experimentos fue producido en el mismo proceso, es decir, podemos asumir que las variaciones observadas no se deben a cambios en el absorbedor de una muestra a la otra. Claramente cuando la temperatura de tratamiento se incrementa desde 150°C hasta 200°C existe una mejora significativa de las propiedades del dispositivo, y un aumento considerable de todos los parámetros opto-electrónicos. En este experimento, la temperatura óptima que se obtiene es 200°C. Claramente, el tratamiento térmico a 250°C deteriora significativamente la heterounión CZTSe/CdS, disminuyendo la eficiencia a valores prácticamente de cero. Esto correlaciona con todo lo presentado anteriormente donde se concluía que 250°C era una temperatura muy alta para los procesos térmicos sobre el CdS, y donde se observaba claramente un deterioro de las propiedades ópticas y morfológicas de esta capa.

La Figura 4.10 (b) muestra un experimento complementario donde se presentan los parámetros optoelectrónicos de las celdas solares de CZTSe en las que se varió el tiempo del tratamiento térmico de la heterounión CZTSe/CdS, a una temperatura constante de 200°C. En una primera aproximación se puede concluir que el rango de tiempo comprendido entre 5-20 min es el óptimo. Tiempos más largos de tratamiento también inducen a un deterioro general de las propiedades del dispositivo.

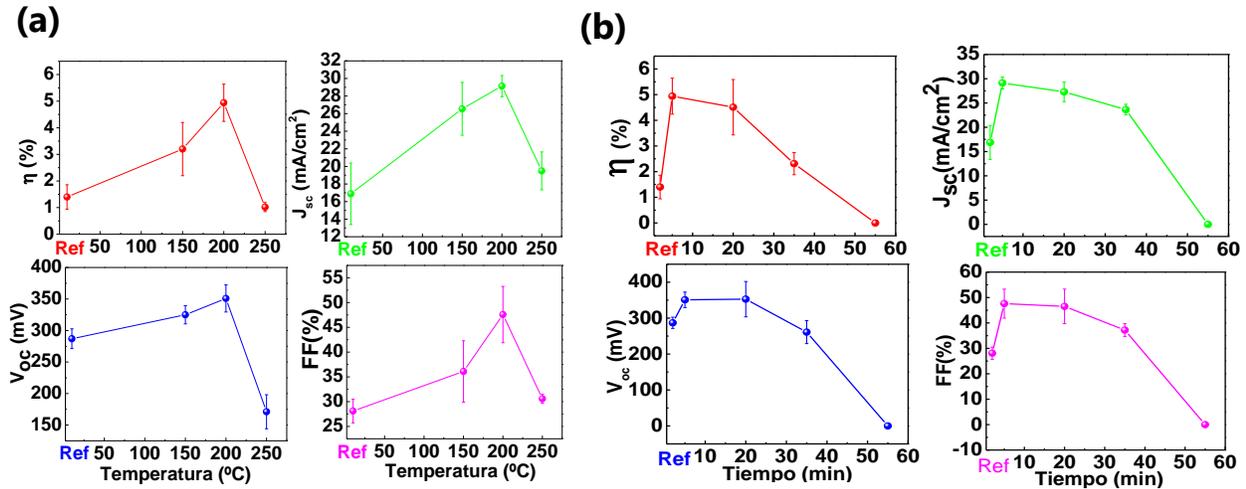


Figura 4.10. Parámetros opto-electrónicos de celdas solares de CZTSe como función del tratamiento térmico de la heterounión CZTSe/CdS. (a) Variación de la temperatura del para un tiempo constante de 5 min. (b) Variación del tiempo del tratamiento térmico para una temperatura constante de 200°C

Sin embargo, los resultados anteriores donde el tratamiento térmico se realizó directamente sobre la heterounión podrían implicar que se está deteriorando el CdS incluso a temperaturas bajas o tiempos cortos, dado que está directamente expuesto a la atmósfera. Para investigar si esta exposición directa es importante, se completó la celda solar incluyendo la capa ventana doble (i-ZnO/ITO) que puede actuar como un protector natural de la heterounión, y sobre todo del CdS a las condiciones de tratamiento térmicos en aire. En las Figuras 4.11 (a) y (b) se muestran las características J-V bajo iluminación y la curva de EQE para un dispositivo completo (incluyendo la capa ventana), antes y después de un tratamiento térmico a 200°C durante 25 min.

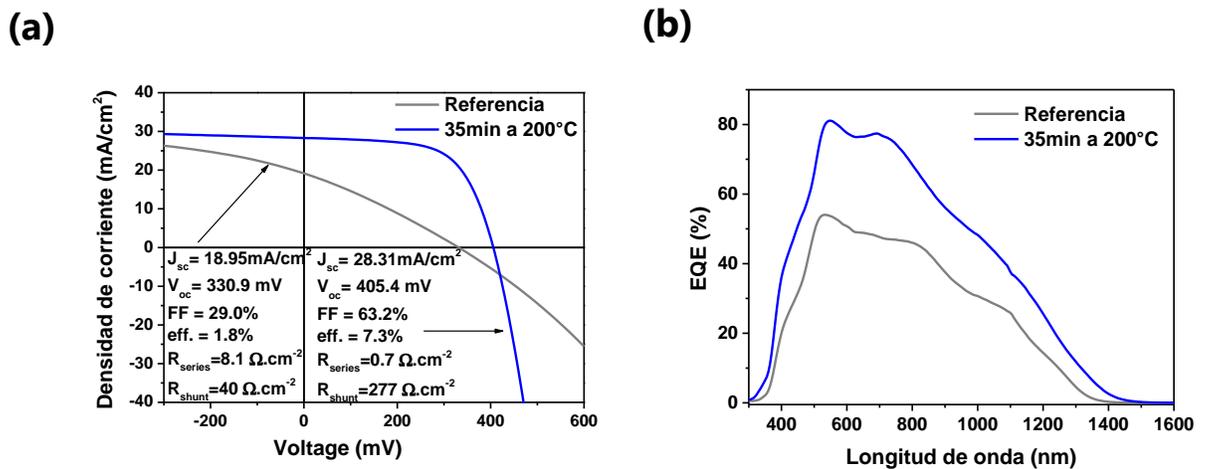


Figura 4.11. (a) J-V bajo iluminación, (b) EQE para la muestra de referencia y para la muestra con tratamiento térmico

En la Tabla 4.3 se resumen los resultados de los parámetros optoelectrónicos de los dispositivos solares, variando la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico de CZTSe/CdS. Nuevamente cabe acotar que estos resultados son totalmente comparables con los presentados anteriormente donde el tratamiento térmico se realizó únicamente sobre la heterounión, ya que todas estas muestras fueron producidas en las mismas condiciones.

Tabla 4.3. Parámetros opto-electrónicos para diferentes tiempos y temperatura de tratamiento térmicos a las celdas solares

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	η (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)
0	Referencia	1.8	18.9	331	29.0
20	200	7.1	29.4	391	62.0
35		7.3	28.3	405	63.2
55		7.2	27.9	415	62.1

Notablemente, el incremento de eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos es aún mayor cuando el tratamiento térmico se realiza sobre el propio dispositivo completo, y no sobre la heterounión desprotegida. La corriente de cortocircuito se incrementa hasta más de un 50%, el voltaje de circuito abierto hasta un 25% y el factor de llenado hasta más de un 110%. Esto repercute en un incremento de la eficiencia de los dispositivos desde un modesto 1.8% de eficiencia antes del tratamiento térmico, a valores que fácilmente exceden el 7% de eficiencia. Indudablemente, el tratamiento térmico sobre los propios dispositivos es más efectivo que sobre la heterounión desprotegida, confirmando la alta sensibilidad de la capa de CdS a los tratamientos térmicos en general, y a los realizados en aire en particular.

Estos resultados se corresponden con los obtenidos en la caracterización de las películas de CdS y corroboran la necesidad de un tratamiento térmico de activación en los dispositivos basados en CZTSe cuando se utiliza CdS como capa buffer. El posible, o mejor dicho, los posibles orígenes de esta mejora no están del todo entendidos, pero sin duda en parte se deben a las mejoras en las propiedades del CdS como se mostrara anteriormente, en particular a las mejores propiedades ópticas, cristalinas y morfológicas de esta capa luego del tratamiento térmico. Actualmente estos tratamientos térmicos son ampliamente utilizados en la literatura para obtener eficiencias decentes en esta tecnología, y su efectividad es el resultado combinado de las mejoras de las propiedades de la capa buffer, de la interface CZTSe/CdS y posibles cambios asociados en el absorbedor, relacionados fundamentalmente con la re-distribución del Na. Sin embargo todos estos aspectos sobrepasan los objetivos de la Tesis, donde el objetivo fundamental ha sido demostrar y validar por primera vez los tratamientos térmicos sobre celdas solares de CZTSe, mostrando su importancia y relacionándolos al menos en parte con los cambios producidos sobre la capa buffer de CdS.

4.2 CdS:Cu

Todo lo anteriormente expuesto ha servido para mostrar la importancia de controlar las propiedades fundamentales del CdS para su aplicación como capa buffer ideal en las tecnologías de kesteritas. Sin embargo, un control más reproducible y controlable es deseable en estas capas. Además, el uso de CdS entraña cierto peligro para el medio ambiente, ya que estas capas contienen Cd, un elemento altamente tóxico sobre todo para los medios acuáticos. Por lo tanto, la eliminación total o minimización del uso de este material es de alto interés para la tecnología fotovoltaica de capa fina en particular, y para el cuidado del medio ambiente en general. Una de las estrategias más interesantes para poder controlar las propiedades de un material, y poder diseñarlo "a la carta" intentando minimizar el posible impacto ambiental cuando se trata de elementos tóxicos, es mediante el dopado extrínseco.

El dopaje de películas de CdS durante el proceso de CBD con otros elementos químicos, se ha utilizado relativamente bastante para variar las propiedades físico-químicas de este material, en particular cabe destacar la energía de banda prohibida, la resistividad eléctrica, la transmisión óptica y la estructura cristalina [103-109]. Por lo tanto, la capacidad de controlar las propiedades físicas CdS mediante estrategias de dopaje se convierte en un tópico importante para investigar, con el fin de optimizar las propiedades del CdS para su aplicación en los dispositivos fotovoltaicos.

En este apartado se presenta un estudio físico-químico del dopaje de películas de CdS utilizando el Cu como elemento dopante. El proceso químico utilizado fue el descrito para la obtención del CdS utilizando sulfato de cadmio como precursor de cadmio, donde al baño se le agregan distintas cantidades de Cu en forma de sulfato de cobre.

Además se incluye una amplia caracterización de películas delgadas de CdS dopadas con Cu (CdS:Cu) y su impacto en el procesamiento de celdas solares basadas en CZTSe y CIGSe.

4.2.1 Crecimiento y caracterización de películas de CdS:Cu crecidas sobre vidrio.

Para los depósitos de CdS:Cu por el método de CBD, el baño se ha diseñado con los mismos precursores de partida reportados en el Capítulo 3 para la obtención de CdS utilizando sulfato como sal precursora de Cd. Las muestras fueron depositadas en configuración vertical y en todos los casos el tiempo de crecimiento fue de 420s.

Adicionalmente se parte del sulfato de cobre como sal precursora del agente dopante debido a la similitud con el anión sulfato en el baño químico. Las capas de CdS se crecieron sobre vidrio, vidrio/Mo/CIGSe y vidrio/Mo/CZTSe.

Para el dopaje de Cu se añade a la solución madre como precursor la sal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, usando seis concentraciones nominales diferentes de Cu para las que se utiliza la siguiente nomenclatura: Cu1= $1 \times 10^{-4}\text{M}$, Cu2= $4 \times 10^{-4}\text{M}$, Cu3= $8 \times 10^{-4}\text{M}$, Cu4= $1,2 \times 10^{-3}\text{M}$, Cu5= $2 \times 10^{-3}\text{M}$ y Cu6= $5 \times 10^{-3}\text{M}$ (las concentraciones molares se corresponden con la concentración de Cu en la solución final de crecimiento).

Una vez depositadas todas estas capas en los distintos sustratos se ha procedido a la caracterización de las mismas. En particular, utilizando ICP-MS se ha determinado la concentración de Cu en las distintas capas, disolviendo muestras de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$, para poder determinar el nivel de dopado de Cu con una muy alta sensibilidad. Además, utilizando la técnica de XRF se procedió a determinar el espesor de las mismas como parámetro muy relevante para su utilización como capa buffer en los dispositivos fotovoltaicos. En la Tabla 4.4 se resumen las concentraciones nominales de Cu en la solución, los valores de estas concentraciones en las muestras determinados mediante ICP-MS y los espesores finales obtenidos mediante XRF. Además, en la Figura 4.12 se presentan dos fotografías comparando el baño convencional de CdS utilizando CdSO_4 como precursor de Cd, y el aspecto del baño de la muestra correspondiente a Cu6 (ambos tomados luego de 30 segundos de transcurrida la reacción). Claramente, la presencia de Cu afecta notablemente la cinética del baño, favoreciendo una precipitación mucho más rápida del CdS, y probablemente, debido al cambio de color del precipitado, acompañada de sales de Cu, más específicamente de Cu_xS ($1 \leq x \leq 2$).

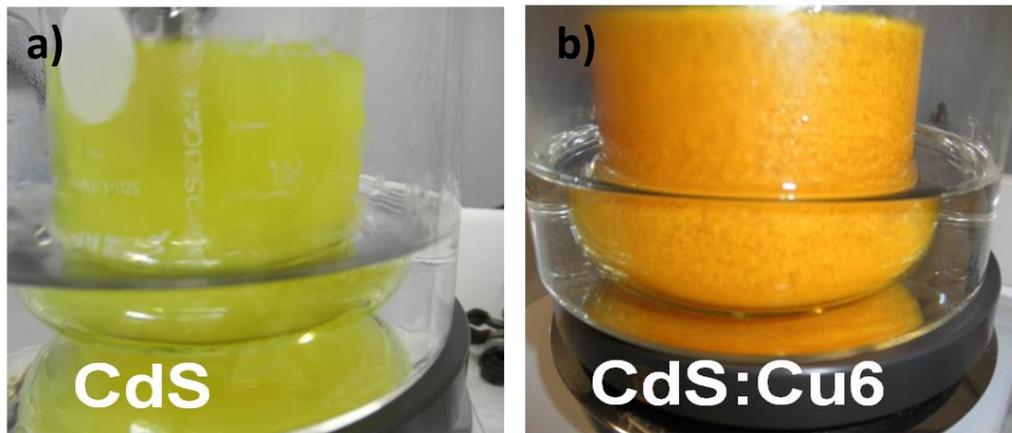


Figura 4.12. Aspecto del baño químico de CdS sin dopar (a) y el baño con la introducción de la sal de Cu para la muestra Cu6 (b). Ambas fotografías fueron tomadas dejando transcurrir el mismo tiempo desde el inicio de la reacción (30 segundos)

Tabla 4.4. Concentraciones nominales de Cu en la solución y las correspondientes concentraciones medidas en las muestras

Buffer	Nombre de la muestra	[Cu] _{NOM} (M)	[Cu] _{ICP-M} (ppb)	Espesor (nm) (XRF)
CdS:Cu	Cu1	1×10^{-4}	ND	50
	Cu2	4×10^{-4}	6	39
	Cu3	8×10^{-4}	7	37
	Cu4	1.2×10^{-3}	18	34
	Cu5	2×10^{-3}	11	27
	Cu6	5×10^{-3}	9	21

*ND: por debajo del límite detección del elemento Cu por ICP-M

4.2.2 Resultados de las caracterizaciones de las películas de CdS:Cu y su impacto en las celdas solares.

Como se observa en la Tabla 4.4, variando la concentración de cobre desde [Cu]**1**= 1×10^{-4} M hasta [Cu]**6**= 5×10^{-3} M en la solución, se observa una disminución monótona en el espesor de la capa de CdS desde 50 nm hasta 21 nm, lo cual es resultado de una modificación en la cinética del proceso de crecimiento (cabe recordar que todos los tiempos de crecimiento han sido los mismos, y se han fijado en 7 minutos).

La Tabla 4.4 también muestra que la concentración de Cu en las capas (determinada por ICP-MS), la cual evidentemente no sigue la concentración nominal de Cu en el baño de CBD. Mientras que la concentración de Cu se incrementa en el baño, la concentración medida en las capas tiene su máximo valor para la muestra crecida con una concentración nominal de Cu de $1,2 \times 10^{-3}$ M (Cu**4**). Un incremento posterior en la concentración nominal de Cu en la solución conlleva a una brusca precipitación de los iones en solución debido a la baja solubilidad del sulfuro de cobre ($K_{ps} = 8 \cdot 10^{-37}$), lo cual reduce la cantidad detectada por ICP-M en las películas, pero en todos los casos el nivel de dopaje está en el orden de ppb, es decir una concentración muy baja del dopante. Esto se corresponde con los cambios observados en el baño, como se muestra en la Figura 4.12. Se observó que mientras mayor es la concentración de Cu en el baño, más oscuro es el color de la solución y cúmulos más grandes se forman en su seno, lo que sugiere una precipitación incontrolada de Cu_xS que limita la disponibilidad de este elemento para su incorporación en la capa buffer. Mediante una caracterización preliminar de las muestras por espectroscopia Raman, no se detectó Cu_xS en las capas de CdS:Cu (incluso para la concentración más alta de Cu en la solución). Dada la alta sensibilidad de la espectroscopia Raman para detectar Cu_xS , esto indica que esta fase precipita en el baño y no se incorpora efectivamente en la capa buffer.

Adicionalmente a lo señalado anteriormente, respecto al impacto del dopado en los espesores y en el dopaje real de las capas, la introducción de Cu en la solución también tiene efectos notables sobre la morfología de las mismas. Como se observa en la Figura 4.13, la capa de CdS sin dopar (Fig. 4.13 (a)) muestra algunos agujeros muy pequeños (pinholes) en la superficie (identificados con círculos en la figura), mientras que la capa de CdS:Cu**6** (Fig.13 (b)) exhibe una notable mejora en la morfología de la superficie, lo que

sugiere que estas capas pueden tener mejores propiedades para cubrir más eficazmente los absorbedores de CIGSe y CZTSe. En particular, cuando el Cu se utiliza como dopante, la densidad y tamaño de los pinholes aparentemente se eliminan. Como se mostrará más adelante, esto tiene un impacto positivo en las propiedades de las hetero-uniones CIGSe/CdS:Cu y CZTSe/CdS:Cu. La Figura 4.13 donde se muestra la capa Cu6 (capa con la mayor concentración del sulfato de cobre nominal, utilizado como agente dopante) exhibe una superficie totalmente recubierta, mientras que las capas sin dopar exhiben siempre algunos pinholes.

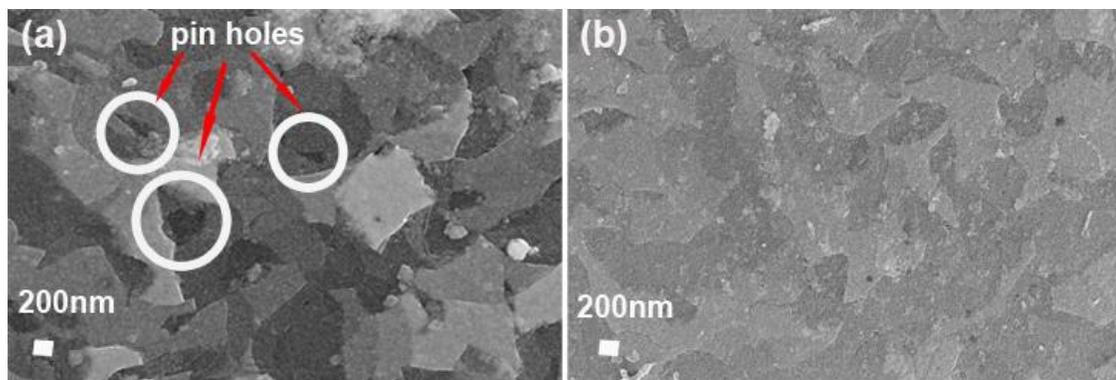


Figura 4.13. Imágenes de SEM de las capas de CdS depositadas sobre vidrio. CdS sin dopar (a) y CdS:Cu (b) (muestra Cu6). Para ambas capas del tiempo de depósito fue 420s

Para evaluar el impacto del dopado con Cu en las propiedades ópticas del CdS, la Figura 4.14 muestra las curvas de transmitancia de una capa sin dopar (CdS) y de las diferentes capas de CdS:Cu, y en el recuadro se muestra la evolución de la banda de energía prohibida como función de la concentración nominal de Cu en el baño. La transmitancia de las capas se incrementa monótonamente con la concentración de Cu en el baño para todo el rango de longitudes de onda estudiado. Esto correlaciona con el menor espesor de las capas obtenido mediante XRF. Además, se observa un incremento del valor de la banda de energía prohibida con el incremento del Cu nominal (y la concomitante disminución del espesor de las películas) puede ser explicado debido a los efectos del confinamiento cuántico que tienen lugar en películas de espesores nanométrico como las de este estudio [102].

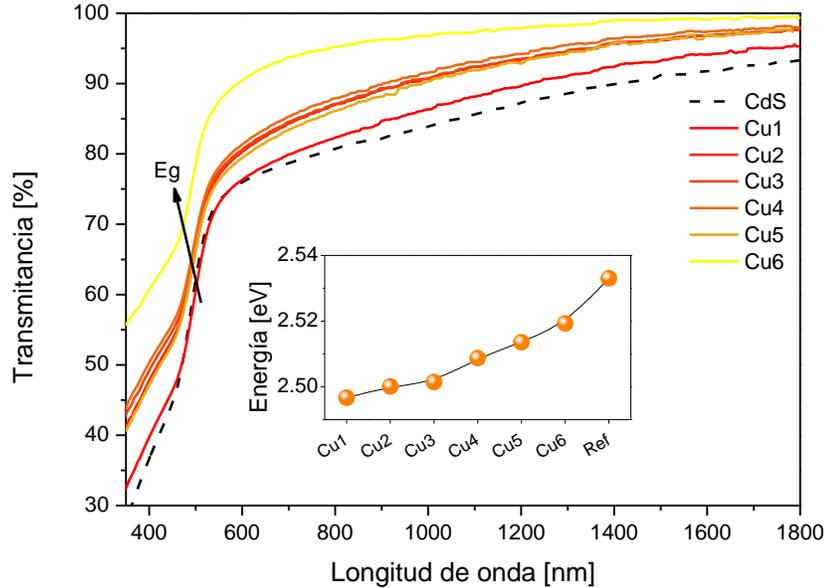


Figura 4.14. Transmitancia de las diferentes capas de CdS:Cu, y la evolución de la banda de energía prohibida como función de la concentración nominal de Cu en el baño (recuadro)

Este último efecto, es decir el cambio en el ancho de banda prohibida, no está todavía bien entendido, pero podría estar relacionado con cambios en la relación S/Cd que conlleva a cambios en los parámetros ópticos fundamentales (n , k) de las diferentes capas, y/o a la reducción del tamaño de grano como se observa en las imágenes de AFM (Atomic Force Microscopic por sus siglas en inglés) de la Fig. 4.15). Esta tendencia es muy similar a las reportadas previamente para el CdS dopado con Ga [110], Sn [111] y Ag [112].

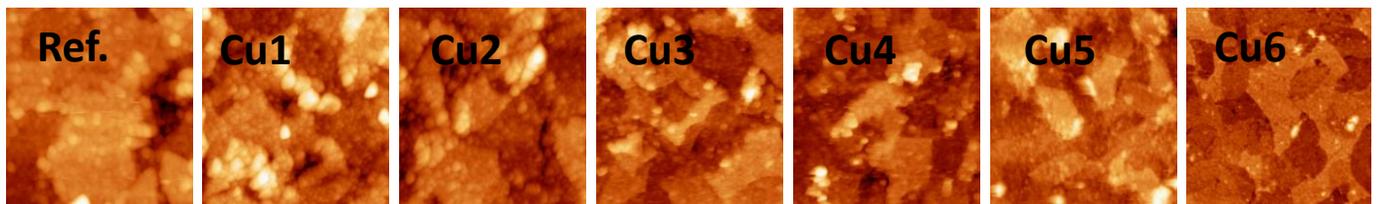


Figura 4.15. Imágenes AFM de películas delgadas de CdS:Cu sobre sustrato de vidrio para las diferentes concentraciones de Cu

La Tabla 4.5 se resume el efecto de la variación de la concentración de cobre en la muestra en los valores de resistividad, espesor, ganancia fotoconduktiva, energía de banda prohibida, rugosidad y figura de mérito.

Tabla 4.5. Resistividad, ganancia fotoconduktiva, figura de mérito, banda de energía prohibida, rms y detección de pinholes en función de las concentraciones de Cu medidas por ICP en las muestras de CdS:Cu

Buffer	[Cu] _{ICP} (ppb)	ρ_{dark} (Ωcm)	Espesor (nm)	β	E_g (eV)	rms (nm)	FM ($\Omega\text{cm}/\text{nm}^2$)
Cu2	6	$6,0 \times 10^4$	39	315	2.50	16.79	1.2×10^4
Cu3	7	$9,0 \times 10^4$	37	1,5	2.50	17.12	9.9×10^2
Cu4	18	$2,3 \times 10^5$	34	23	2.51	15.63	4.6×10^3
Cu5	11	1.1×10^5	27	25	2.51	18.17	3.8×10^3
Cu6	9	$9,3 \times 10^4$	21	8	2.52	5.02	1.7×10^3

De la tabla se observa que el valor máximo de la figura de mérito corresponde a la Cu2 seguido de las muestras Cu4 y Cu5, sin embargo de acuerdo con los resultados de las propiedades morfológicas de la superficie las muestras Cu5 y Cu6 mostraron un mejor recubrimiento que la Cu2, cuestión esta que también hay que tener en cuenta independientemente de la FM.

Existen varias evidencias experimentales en celdas solares a películas delgadas basadas en el CdTe, CIGSe y CZTSe donde a partir de la figura de mérito (FM) se basan para entender y poder explicar el comportamiento de estas celdas solares. Si se parte de considerar estos dispositivos como una unión p-n, para el caso en que el absorbedor presente una resistividad mucho menor que la capa buffer, la región de carga espacial estaría desplazada hacia esta última, lo cual determinaría dispositivos de muy baja eficiencia. Para superar esta contradicción entonces es asumido que los dispositivos tienen un

comportamiento del tipo MIS, donde el metal está constituido por el TCO, el semiconductor por el absorbedor y la capa aislante por la capa buffer de CdS. La condición que debe cumplir la estructura MIS debe tener en cuenta que espesor mínimo de la capa buffer debe obtenerse sin que existan pinholes. Por otra parte, debemos aspirar a que bajo condiciones de iluminación la capa buffer presente la menor resistencia volumétrica posible (menor resistencia en serie), la única condición que permite aplicar el concepto de estructura MIS al CdS y al mismo tiempo que su contribución sea mínima, es que sea una capa lo más fotoconductoras posible. Para tener en cuenta todos los factores anteriormente mencionados se define la siguiente figura de mérito:

$$FM = \frac{\rho_{osc} \beta}{d^2}$$

ρ_{osc} : Resistividad en oscuridad

β : Ganancia fotoconductoras, definida como $\rho_{osc} / \rho_{illum}$

ρ_{illum} : Resistividad medida bajo iluminación por 100mW/cm²

d: Espesor de la capa (el exponente 2 es el resultado de sopesar tanto la contribución del espesor como de la resistividad).

De la definición anterior se observa que el máximo de la FM define las condiciones óptimas para que la capa buffer de CdS cumpla con las condiciones de la estructura MIS y por lo tanto con su uso en las celdas solares que nos ocupan.

Teniendo en cuenta el valor de la figura de mérito, la banda de energía prohibida, la rugosidad y la no existencia de pinholes, las películas denominadas como Cu4 y Cu5 son los mejores candidatos para ser utilizadas como capas buffer.

En la Figura 4.16 se muestra los espectros Raman cuasi-resonante obtenidos en las muestras dopadas de CdS con Cu, depositadas sobre vidrio (SLG) con una longitud de onda de excitación de 532 nm (2.33 eV).

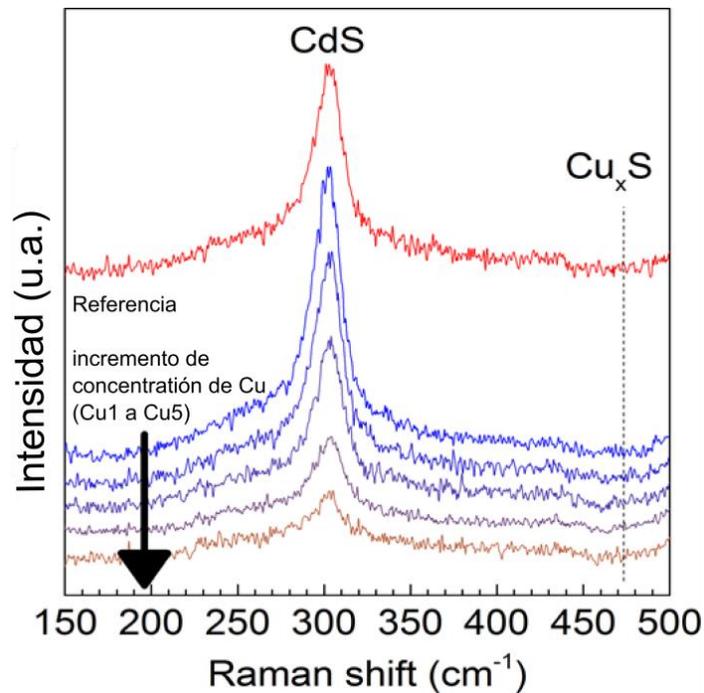


Figura 4.16. Espectros Raman de muestras CdS:Cu con diferentes concentraciones de Cu depositadas sobre sustratos de vidrio (SLG)

Tal y como se observa en la Figura 4.16, la intensidad de los picos está dominada por el modo de vibración S-S del CdS a 300 cm^{-1} aproximadamente [113] y disminuye monótonamente con el aumento del dopaje de Cu.

Esta evolución, no puede asociarse con el incremento de la banda prohibida con la concentración de Cu, porque cuanto mayor es el contenido de Cu, más próximo es este valor al de la longitud de excitación, como se ve en el recuadro de la Figura 4.14. Presumiblemente, la disminución de la intensidad del modo Raman principal del CdS está relacionada principalmente con la reducción del espesor de la capa, más que asociado a otras características estructurales. Los espectros no muestran picos asociados al Cu_xS (incluso para la concentración más alta de Cu en la solución), lo cual indica que esta fase precipita en el baño y no se incorpora efectivamente en la película como fue descrito previamente.

Complementariamente a la caracterización Raman realizada en las muestras depositadas sobre vidrio, se presenta un estudio similar en la Figura 4.17 del CdS dopado con Cu sobre depositado sobre CZTSe. Claramente, se puede considerar que el dopaje con Cu en

el CdS tiene un impacto insignificante sobre la superficie del CZTSe. Esto implica que no estamos modificando el absorbedor mediante la introducción de Cu en el baño de crecimiento de CdS, donde aparecen los modos característicos de CZTSe a 173, 196, 233 y 244) cm^{-1} [69].

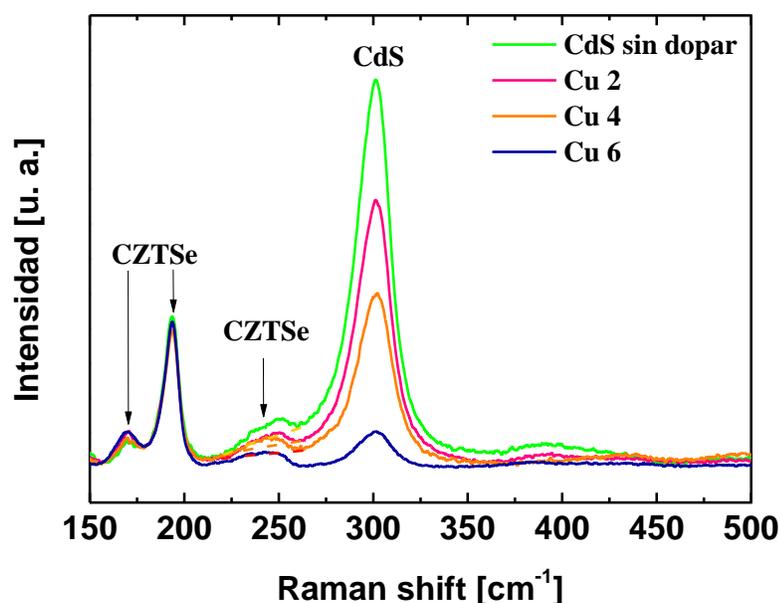


Figura 4.17. Espectros Raman de la heterounión CZTSe/CdS:Cu con diferente concentración de dopante

Para finalizar el estudio estructural de las capas dopadas, se ha realizado un estudio adicional mediante difracción de rayos X. Mediante un estudio detallado de los difractogramas de distintas capas como se presenta en la Figura 4.18, se observa un ligero desplazamiento del pico de difracción a aproximadamente 27° hacia valores mayores de 2θ en las muestras dopadas respecto a la referencia, lo que implica una ligera disminución de la constante de red. El Cu tiene un radio iónico atómico menor que el Cd (0.157 y 0.171 nm, respectivamente) y por lo tanto lo anterior puede interpretarse como una ocupación del Cu en sitios del Cd, es decir el Cu estaría ocupando sitios de Cd en la red del CdS. Esto corrobora el hecho de que existe un ligero dopaje de Cu con carácter aceptor, lo cual implicaría una compensación de niveles donores en el CdS tipo n, y el consiguiente aumento de la resistividad en buena correlación con los parámetros presentados en la Tabla 4.5. Esto confirma que el Cu actúa como dopante compensador, y

Síntesis química de capas buffer para nuevas tecnologías de calcogenuros con aplicaciones fotovoltaicas

que puede por lo tanto contribuir a controlar efectivamente las propiedades eléctricas del CdS.

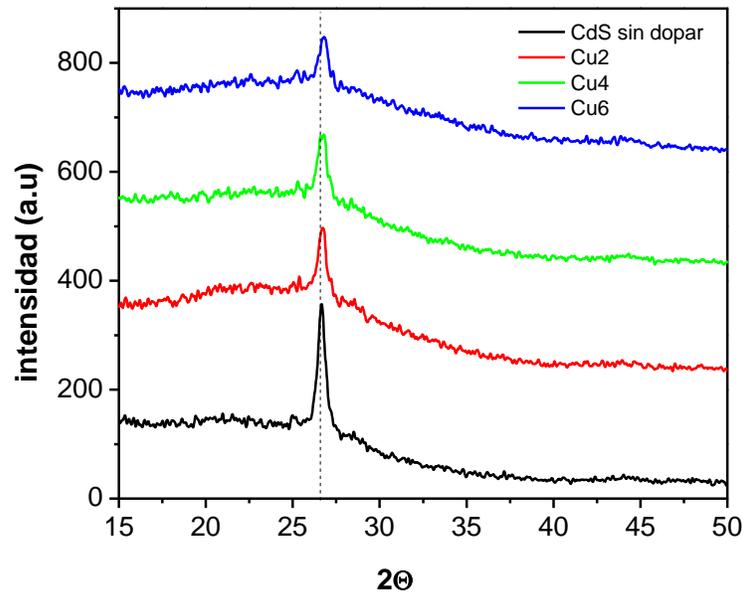


Figura 4.18. Difracción de rayos X con diferente concentración de dopaje con Cu

4.2.3 Caracterizaciones de las celdas solares del tipo CdS:Cu/CIGSe y CdS:Cu/CZTSe

Varias cuestiones tienen que ser abordadas para incrementar la eficiencia de las celdas solares basadas en el CZTSe comparable con las tecnologías de película delgada convencionales. Entre los aspectos a tener en cuenta para el logro de tal objetivo pueden mencionarse: la optimización de la composición, la reducción o eliminación de las fases secundarias, mejorar los contactos frontal y trasero, el control de dopaje, y por supuesto, la optimización de la unión, entre otros [114]. En este último aspecto, pocos trabajos han sido publicados, requiriéndose un profundo estudio de las propiedades de unión CZTSe /buffer, así como su optimización. Es generalmente aceptado que la eficiencia en los dispositivos basados en las Kesteritas está limitada por el voltaje, y esto se relaciona

principalmente con el carácter recombinativo de la heterounión CZTSe/CdS entre otros [115].

En esta sección se presenta un análisis detallado de los efectos del dopaje de CdS con Cu en las propiedades de la heterounión, y su consecuencia en las propiedades optoelectrónicas de las celdas solares basadas en el CZTSe/CdS:Cu y CIGSe/CdS:Cu. Se ha introducido en este caso el CIGSe como tecnología referencia, dado el poco estudio que ha tenido el buffer de CdS:Cu en la literatura. Durante el desarrollo de este trabajo, se logró una eficiencia máxima de conversión de 6.1%, con un V_{oc} de 432 mV mediante la optimización de la concentración de Cu en la película de CdS depositada por CBD, sin necesidad de ningún tratamiento térmico adicional. Esto conlleva una ventaja tecnológica de futuro, ya que si teniendo en cuenta que hasta ahora el CdS ha demostrado poseer propiedades únicas como capa buffer, y no está prevista su sustitución a medio plazo, una estrategia para minimizar el contenido de Cd en los dispositivos finales es depositar películas más delgadas de CdS (películas ultra-finas), manteniendo el mismo nivel de eficiencia. Actualmente, espesores entre 50-80 nm de CdS pueden ser considerados como un buen estándar para las tecnologías CIGS y CZTSSe.

Estos espesores parecen ser el límite más bajo aceptable para permitir una buena combinación entre eficiencia y buena cobertura de la superficie sin orificios. Hasta hace muy poco, una reducción de espesor de CdS se relacionaba a una dramática disminución de eficiencia del dispositivo, debido a problemas de homogeneidad y la formación de agujeros utilizando el método CBD en los depósitos de películas delgadas de CdS extremadamente finas [95]. Sin embargo, los recientes avances en la modificación de la superficie de CIGS a través del pos-tratamiento utilizando sales de potasio han permitido una considerable reducción de espesor [116], disminuyendo considerablemente el impacto ambiental del CdS.

Los detalles experimentales de los depósitos del CdS:Cu han sido explicados previamente. Las películas de CIGSe y CZTSe fueron depositados sobre sustratos de vidrio recubiertos de Mo seguido de un pos-tratamiento térmico en atmósfera de Se para CIGSe y atmósferas de Se+Sn para CZTSe, como ha sido explicado con mayor detalle en el Capítulo 3. Las composiciones finales fueron: $Cu/(In+Ga)=0.90$ e $In/(In+Ga)=0.72$ para la CIGSe y $Cu/(Zn+Sn)=0.76$ y $Zn/Sn=1.15$ para el CZTSe, que se mantuvieron constantes en este estudio. Antes del montaje de las celdas solares, los absorbedores vidrio/Mo/CZTSe

y vidrio/Mo/CIGSe fueron atacados usando $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{S}$ y KCN respectivamente, como ha sido descrito anteriormente [117, 118].

En la Figura 4.19 se muestra la evolución de los parámetros optoelectrónicos más relevantes de celdas solares de CIGS en función de la concentración del dopaje de CdS con Cu (los valores se obtuvieron promediando los obtenidos en 9 celdas correspondientes a la misma concentración nominal de Cu en la solución). Notablemente, la eficiencia disminuye 2-3% en promedio cuando se reduce para las concentraciones más altas de Cu (Cu1 y Cu2), y luego comienza a recuperarse nuevamente alcanzando valores similares o incluso mayores a los obtenidos con la capa de referencia de 70 nm y sin dopado. Este comportamiento en la eficiencia está gobernado por la evolución del V_{oc} y el FF ya que ambos siguen la misma tendencia.

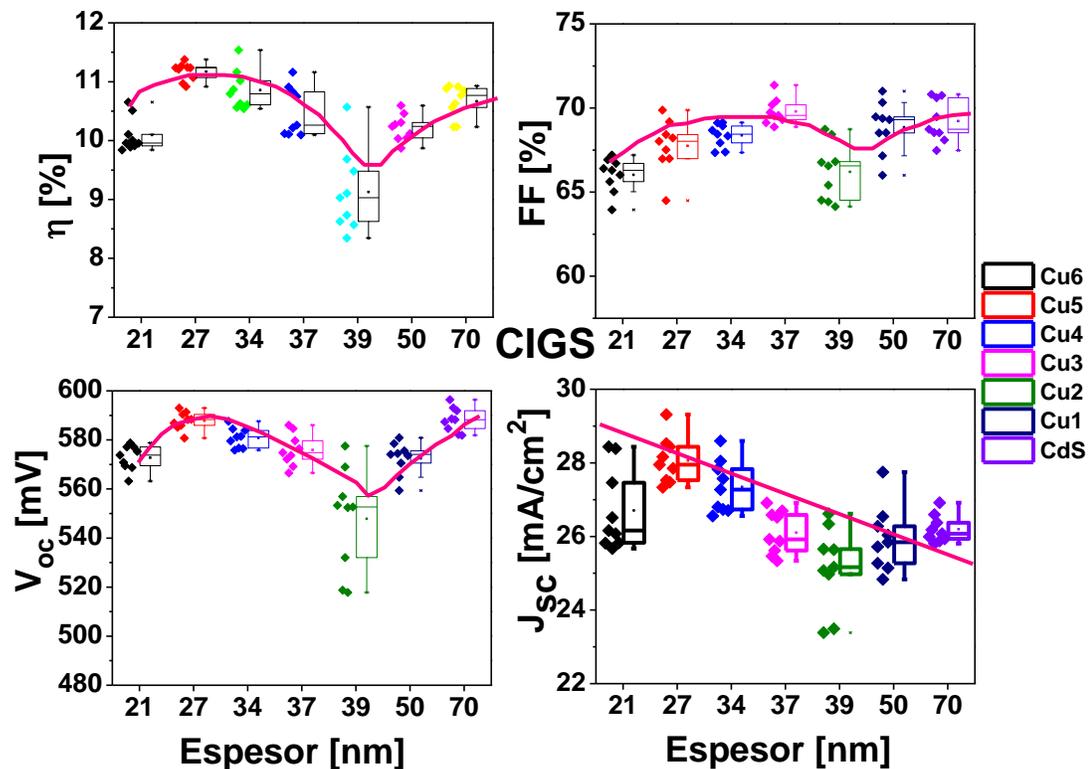


Figura 4.19. Parámetros opto-electrónicos de las celdas solares de CIGS preparadas con las 6 concentraciones de Cu en las capas de CdS

La corriente de los dispositivos muestra una evolución diferente ya que aumenta monótonamente conforme se incrementa la concentración de Cu, es decir disminuye el espesor de la capa de CdS como cabía esperar. Esto muestra claramente la posibilidad de disminuir el espesor de la capa de CdS hasta valores entre los 20-30 nm (es decir una reducción de más del 50%), sin afectar significativamente las propiedades del dispositivo. Aunque la utilización de capas de CdS dopadas con Cu conlleva una pequeña reducción en el V_{oc} y FF, se compensa por el incremento de la J_{sc} en 2 mA/cm^2 aproximadamente.

En la Figura 4.20 se muestran los parámetros optoelectrónicos de las celdas solares para el caso del CZTSe usando también como capas buffer el CdS:Cu con diferentes concentraciones de Cu. Se observa un comportamiento relativamente similar al reportado en la Figura 4.19 para el CIGS, donde para espesores intermedios tanto el V_{oc} como el FF se ven deteriorados, para luego prácticamente recuperar los valores obtenidos con la capa de CdS de referencia, para espesores cercanos a los 30 nm.

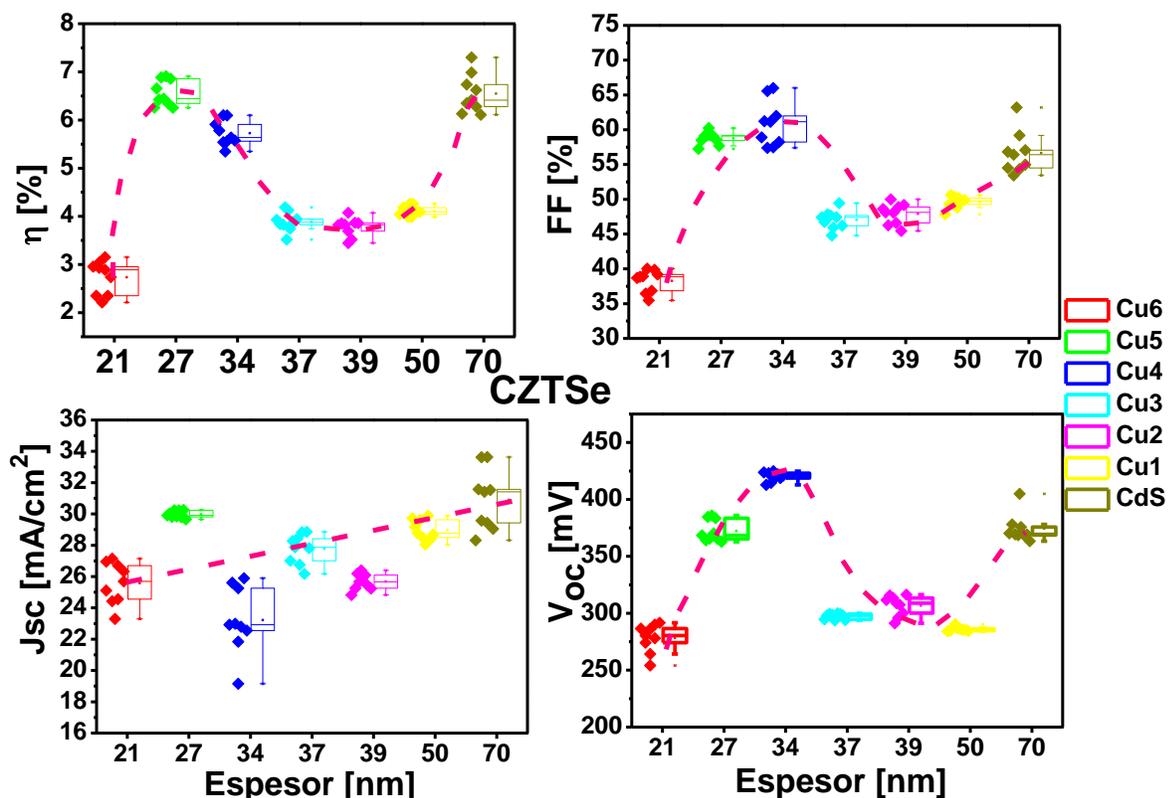


Figura 4.20. Parámetros opto-electrónicos de las celdas solares del tipo CZTSe preparadas con las 6 concentraciones de Cu en la capa buffer

En este caso sin embargo se observa una disminución bastante drástica para espesores cercanos a los 20 nm probablemente debida a la mayor rugosidad de la superficie de kesterita con respecto a la calcopirita. Esta mayor rugosidad impactaría en la cobertura de la superficie de la kesterita con el CdS, con la correspondiente formación incontrolada de "pinholes" y el deterioro de las propiedades del dispositivo.

Este tipo de comportamiento en ambos casos puede explicarse por la formación de una estructura de dispositivo tipo MIS, donde el "Metal" correspondería al TCO, el Semiconductor al CZTSe o CIGSe y el aislante (Insulator) a la capa de CdS dopado con Cu. Cuando la capa es demasiado gruesa (entre 40-50 nm) aparentemente podría introducir una resistencia en serie considerable deteriorando el V_{oc} y FF. Al disminuir el espesor de la capa a valores entre 20-30 nm y a pesar que la resistencia del CdS es aún mayor, su peso en la resistencia total es menos importante, probablemente también debido a que se observa un incremento adicional de la foto-respuesta de esta capa. Debido a estas características, las propiedades del dispositivo mejoran, y esto puede asociarse a la formación de una estructura de celda tipo MIS.

De acuerdo con los resultados de las Tabla 4.4 y las Figuras 4.19 y 4.20 vemos que existe una completa correspondencia entre los mejores valores de la figura de mérito definida para las capas buffer de CdS:Cu y los mejores valores de eficiencia obtenidos en celdas solares de CIGSe y CZTSe.

La Figura 4.21 muestra la eficiencia cuántica espectral de dos dispositivos seleccionados

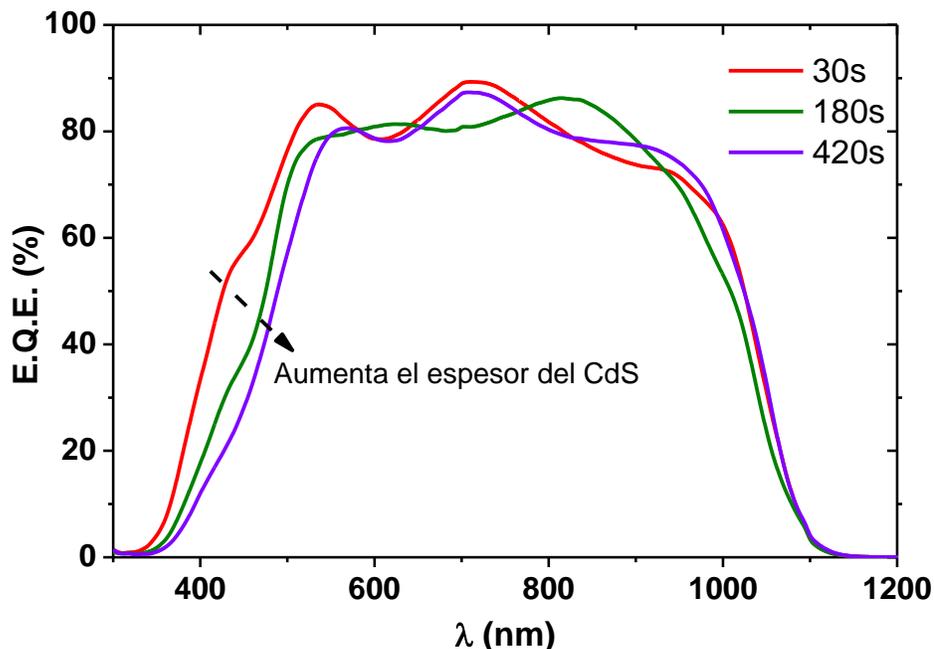


Figura 4.21 Dependencia espectral de la respuesta cuántica de dos celdas solares de CdS:Cu/CZTSe (30s y 180s) y CdS/CZTSe como referencia (420s)

Los dispositivos de la Figura 4.21 tienen diferentes concentraciones de Cu, en comparación con el CdS de referencia, donde se evidencia la influencia del espesor de la capa buffer en la respuesta de la celda en la región de longitudes de onda cortas. La EQE denominada 420 s corresponde precisamente a la de una celda solar procesada con CdS sin dopar.

La disminución del espesor de la capa buffer (hasta 27nm aprox.) mediante el dopado de CdS con Cu, es una estrategia prometedora para incrementar la densidad de corriente de cortocircuito de los dispositivos (J_{sc}). Además, los dispositivos fabricados utilizando CdS:Cu, presentan la ventaja adicional de que el espesor reducido de las capas buffer no afecta de forma significativa sus propiedades morfológicas, y por lo tanto no impactan de forma remarcable en los valores de V_{oc} y en el FF.

4.2.4 Conclusiones de la sección

Se ha estudiado de manera sistemática el dopaje con Cu de las capas buffer de CdS preparadas por la técnica de baño químico y su impacto en las propiedades de las celdas solares basadas en los compuestos CZTSe y CIGSe. El dopaje con Cu impacta notablemente en las propiedades del CdS. En particular, con el aumento de la concentración de Cu: (a) el espesor de la capa de CdS se reduce, (b) la homogeneidad de la capa mejora, desapareciendo los conocidos pinholes, (c) los parámetros opto-electrónicos de las celdas solares pueden ser mejorados, y en particular se observa un incremento en la eficiencia de los dispositivos para las celdas que contienen las capas buffer denominadas como Cu4 y Cu5. Esto correlaciona con las propiedades eléctricas y ópticas de las capas de CdS:Cu, y sugiere que con esta estrategia se obtiene un dispositivo del tipo MIS, donde el CdS:Cu se comporta como un aislante. Se propone entonces el uso de CdS dopados con Cu, para poder emplear capas de CdS de espesor reducido sin impactar notablemente en las parámetros opto-electrónicos de los dispositivos. Esto puede tener un impacto muy positivo en la sostenibilidad de las tecnologías de capa delgada, lo que contribuye a una reducción de los costes y los riesgos asociados a la producción de dispositivos de CIGS y CZTSe.

4.3 Influencia del precursor de cadmio: Estudio comparativo del CdSO₄ y Cd(NO₃)₂

Hasta este apartado se han presentado resultados del crecimiento de capas delgadas de CdS como capa buffer partiendo del sulfato de cadmio como precursor. El uso del CdSO₄ implica una cinética relativamente rápida, que permite crecimientos en tiempos de entre 5-7 min, pero que generalmente tienen ciertos inconvenientes en cuanto a una cobertura óptima de la superficie del absorbedor. En la siguiente sección se estudia la influencia del tipo de precursor de Cd, sustituyéndolo por el nitrato de cadmio, lo cual impacta notablemente en la cinética de crecimiento del baño químico y por lo tanto en las propiedades del CdS como capa buffer.

4.3.1 Optimización del tiempo del baño de nitrato

Partiendo de las características determinantes en el CBD se estudió inicialmente el tiempo de crecimiento como uno de los parámetros relevantes para poder controlar el espesor de la capa de CdS. En la Figura 4.22 se presentan los parámetros optoelectrónicos de las celdas solares de CZTSe resultantes, utilizando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ como fuente precursora de cadmio para 10, 20, 40 y 60 minutos de crecimiento, utilizando 75°C como temperatura del baño químico. En una primera aproximación, 10 min como tiempo de crecimiento aparentemente es un tiempo muy corto ya que todos los parámetros opto-electrónicos presentan valores relativamente bajos. Esto puede deberse a que para dicho tiempo de crecimiento las capas no son extremadamente finas y no cubren por completo la superficie del absorbedor. Para 20 min de crecimiento se observa un incremento notable de todos los parámetros y finalmente se puede observar que a 40 minutos se obtiene un máximo en la eficiencia, V_{oc} y FF, mientras que la densidad de corriente de los dispositivos es igual o levemente menor que para 20 min.

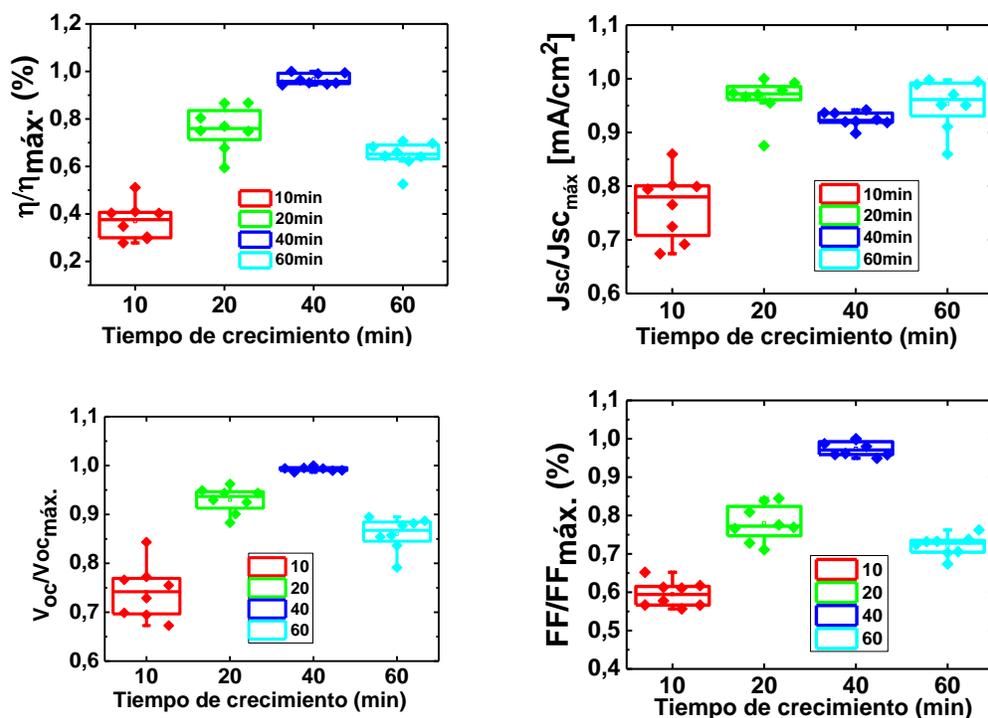


Figura 4.22 Curvas J-V para varios tiempos de crecimientos del CdS utilizando nitrato de cadmio como precursor

Un incremento posterior del tiempo de crecimiento deteriora la eficiencia de los dispositivos sugiriendo que probablemente el proceso de depósito de CdS ha alcanzado su equilibrio previamente, y que para tiempos tan largos puede producirse un deterioro de las propiedades de la capa buffer por estar expuesta tanto tiempo a un baño alcalino a relativamente alta temperatura. Por lo tanto, se concluye que 40 min es el tiempo óptimo de crecimiento en este caso. En la siguiente sección se presenta un estudio comparativo del CdS partiendo de nitrato de cadmio como sal precursora (con un tiempo de crecimiento de 40 minutos) y se compara con el CdS obtenido a partir de sulfato de cadmio reportado previamente.

4.3.2 Comparación sulfato de cadmio-nitrato de cadmio como sales precursoras para la preparación de capas buffer de CdS

Teniendo en cuenta un estudio previo de la concentración de las sales precursoras de Cd, el agente complejante, la temperatura del baño y el pH resultante en cada caso, en esta sección se realiza una evaluación de la dependencia de las propiedades eléctricas, ópticas y morfológicas de las películas resultantes usando como precursores de cadmio sus correspondientes sales de sulfato (CdSO₄) y nitrato (Cd(NO₃)₂), que a través de los resultados previamente presentados mostraron las mejores propiedades en términos de materiales y dispositivos. Para el estudio del dispositivo fueron procesadas celdas solares basadas en el compuesto CZTSe como absorbedor.

Las películas delgadas de CdS fueron depositadas sobre sustratos de vidrio comerciales soda lima. Para cada crecimiento se prepararon soluciones madres de partida y de acuerdo a la cantidad de muestras a estudiar se preparó un volumen final de solución diferente de acuerdo a las concentraciones requeridas para cada baño. Como resultado de un amplio estudio previo, para determinar la temperatura del baño adecuada, se trabajó con temperaturas en el rango de 60-80°C, de acuerdo a las condiciones requeridas para un crecimiento del material en el menor tiempo posible, intentando obtener un recubrimiento óptimo, como se explicó en el capítulo 2. Se determinó que 75°C es la

temperatura ideal para el depósito de películas de CdS utilizando como precursores de cadmio el sulfato y el nitrato (CdS1 y CdS2 respectivamente).

En la Tabla 4.6 se muestra las condiciones utilizadas en el CBD para el depósito de las películas CdS1 y CdS2.

Tabla 4.6 Condiciones químicas para el crecimiento de las películas

Muestra	Precursor de Cd	c(precursor de Cd) (mol/L)	Reactivos	concentración (mol/L)	pH
CdS1	CdSO ₄	0.1	NH ₄ Cl	0.5	10.5
			CH ₄ N ₂ S	0.3	
			NH ₄ OH	1.6	
CdS2	Cd(NO ₃) ₂	0.01	Na ₃ H ₂ (C ₃ H ₅ O(COO) ₃)	0.1	9.5
			CH ₄ N ₂ S	0.1	
			NH ₄ OH	7	

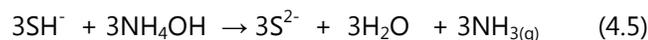
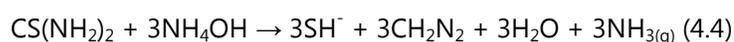
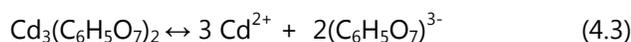
En el primer proceso de los depósitos de CdS por CBD (denominado CdS1), el sulfato de cadmio (CdSO₄) se utilizó como la fuente de cadmio [119, 120]. En este proceso se empleó 7 minutos para depositar una capa de CdS con un espesor estimado de 70 nm (calibrado por ICP-MS), es decir con una velocidad de depósito promedio estimada de 10 nm/min. En el segundo proceso el nitrato de cadmio (Cd(NO₃)₂) se utilizó como la fuente de cadmio y las muestras fueron denominadas como CdS2 [121, 122]. En este caso, de acuerdo al estudio previo del tiempo de crecimiento, el proceso tardó 40 minutos en alcanzar un espesor del CdS de 50 nm. Es decir, la velocidad de depósito promedio estimada es de 1.25 nm/min, un orden de magnitud menor que en el caso anterior. Por lo tanto, el uso del Cd(NO₃)₂ tiene una cinética de crecimiento mucho más lenta del CdS, lo que permite la preparación de capas más delgadas debido a la adsorción más lenta de los

iones en la superficie, debido al uso agente acomplejante utilizado en dicho baño. En la tabla 6 se resume estos diferentes resultados.

Tabla 4.7. Parámetros obtenidos a partir del baño químico de CdS1 (sulfato) y CdS2 (nitrato)

Muestra	Tiempo de depósito (min)	Espesor (nm)	Velocidad de crecimiento (nm/min)
CdS1	7	70	10
CdS2	40	50	1.25

La velocidad de crecimiento obtenida en el caso de CdSO₄ (CdS1), se puede entender considerando dos de los factores que influye en las propiedades de la solución: el valor de la constante de estabilidad del agente acomplejante y el valor de la constante de estabilidad del complejo de Cd [123], donde la cinética de crecimiento está directamente relacionada con las constante de estabilidad del complejo de cadmio formado. El mecanismo de crecimiento utilizado para el CdS2 (utilizando citrato sódico como acomplejante) es muy semejante a los crecimientos con NH₃, a continuación se presenta las reacciones involucradas en el dicho proceso:



El citrato sódico no participa directamente en ésta reacción, ya que no se consume ni se genera durante la misma. El medio alcalino utilizado en ambos baños es el medio ideal

para el uso de la tiourea como precursor de azufre, donde da lugar a iones sulfuro (HS^-) y cianamidas (CN_2H_2). Por otro lado la hidrólisis de la tiourea en medio ácido favorece la formación de iones tiocianatos y esto implica una reducción de los iones sulfuros necesarios para reaccionar con cadmio y formar la película, por ello es vital mantener el pH en un rango de 9-11.

4.3.3 Caracterización estructural de las películas depositadas.

4.3.3.1 Trasmisión óptica:

En la Figura 4.23 se muestran los espectros de transmisión óptica de las dos películas estudiadas en este capítulo. La película CdS2 tiene una transmisión promedio mayor que la CdS1, en el rango de longitudes de onda medido (400-1800 nm), en correspondencia con los espesores medidos en ambas capas.

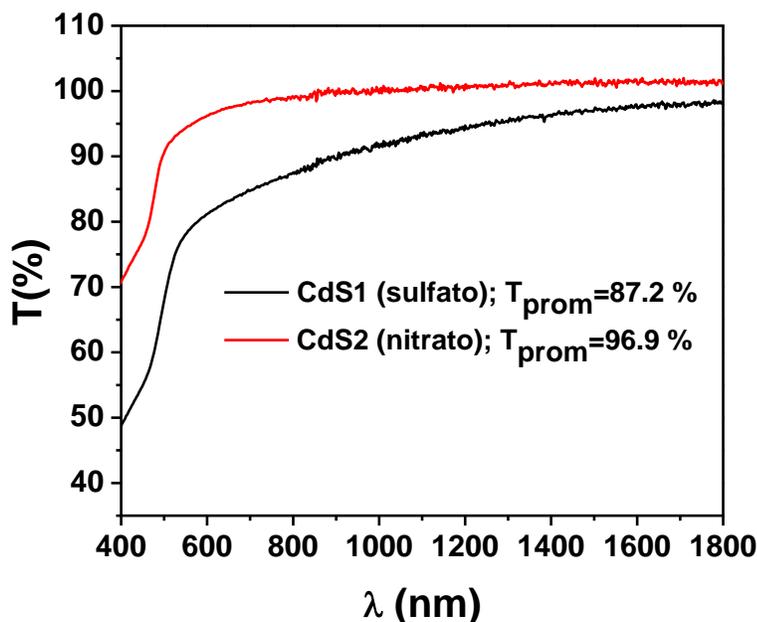


Figura 4.23. Espectros de transmisión de películas de CdS utilizando dos diferentes fuentes de cadmio (CdS1 y CdS2)

4.3.3.2 Morfología (SEM):

Las micrografías SEM mostradas en la Figura 4.24 evidencian que la película depositada partiendo del CdSO₄ muestra irregularidades en la superficie, con capas superpuestas que podrían incrementar la reflexión de la luz incidente, reduciendo su transmitancia. Además, estas películas por ser más gruesas son intrínsecamente menos transmisoras.

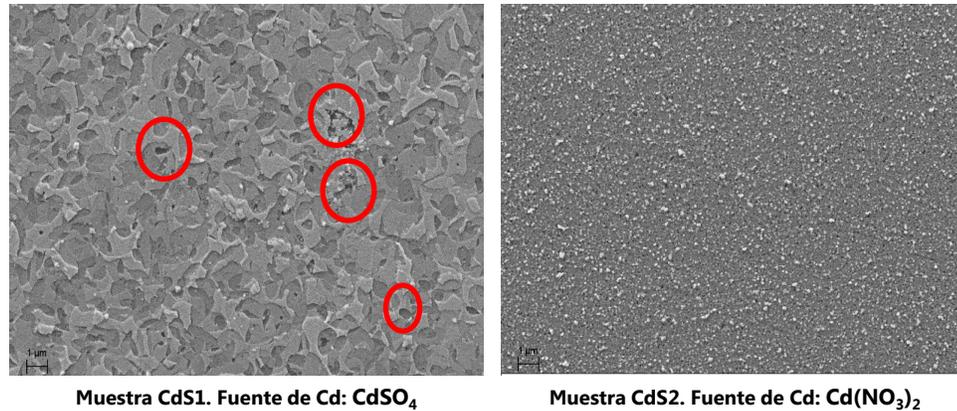


Figura 4.24. Imagen SEM de películas CdS depositadas utilizando dos fuentes precursoras de Cd (CdS1 y CdS2)

En la figura también se observa claramente la presencia de “pinholes” en la superficie (algunos de ellos se han marcado con un círculo rojo), como ya se había presentado anteriormente. Estos “pinholes” en la superficie pueden deteriorar severamente las propiedades de los dispositivos fotovoltaicos. Por el contrario la muestra depositada partiendo del Cd(NO₃)₂ muestra una superficie mucho más homogéneamente cubierta, en correspondencia con la cinética de crecimiento más lenta que se ha observado. Esta capa presenta una excelente cobertura y puede considerarse que está prácticamente libre de “pinholes”.

4.3.3.3 Espectroscopia RAMAN:

Los espectros Raman de las muestras estudiadas en este capítulo son mostrados en la Figura 4.25. Se observa que la intensidad de los picos Raman asociados al CdS (a 300 cm⁻¹ aproximadamente), es remarcablemente mayor en la muestra CdS1. Esto puede estar relacionado con el mayor espesor de las películas correspondientes como se comentara

anteriormente. Adicionalmente, puede también deberse a fenómenos de resonancia Raman. Las capas preparadas a partir de CdSO_4 exhiben sistemáticamente valores de band-gap menores (en torno a 2.50 eV) que las preparadas a partir de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (en torno a 2.60 eV e incluso mayores). La longitud de onda utilizada en el presente estudio es 532 nm (equivalentes a 2.33 eV), lo que explica condiciones de cuasi-resonancia para el caso de las capas CdS1 y la mayor intensidad observada. En el caso de las capas CdS2, el valor de band-gap es relativamente mayor implicando que los fenómenos de resonancia no son tan relevantes y que por lo tanto no existe un incremento significativo de la señal Raman debido a este fenómeno. Aparentemente, la kesterita no se ve significativamente modificada por el depósito de ambas capas de CdS, al menos dentro de la sensibilidad que la técnica Raman permite alcanzar. Por lo tanto, mediante espectroscopia Raman se constata que ambos CdS presentan la misma estructura cristalina ya que no se observa cambios significativos en los modos Raman asociados a este material, confirmándose que el CdS preparado a partir de nitrato como precursor de Cd presenta un band gap mayor y un espesor menor que el preparado a partir del sulfato. Esto demuestra la versatilidad de la estrategia de cambiar el precursor de Cd para modificar las propiedades morfológicas y ópticas del CdS.

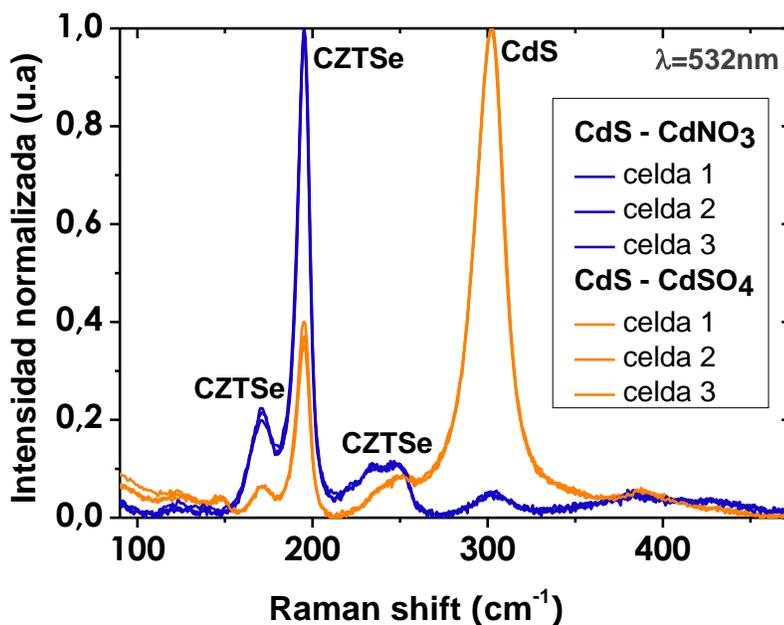


Figura 4.25. Espectros Raman de películas delgadas de CdS crecidas con diferentes precursores de cadmio (CdS1 y CdS2)

4.3.3.4 Propiedades eléctricas de los CdS:

Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente para las películas de CdS dopadas con Cu, se estudiaron las propiedades eléctricas básicas de las dos capas de CdS (incluyendo la resistividad en oscuridad y bajo iluminación) y se calculó la figura de mérito para ambos materiales depositados sobre vidrio, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.8, junto con las propiedades ópticas fundamentales

Tabla 4.8. Espesor, resistividad en oscuro (ρ_{dark}), ganancia fotoconductor ($\rho_{\text{dark}}/\rho_{\text{illum}}$), figura de mérito (FM), transmitancia promedio (T_{ave}) y banda de energía prohibida (E_g) de las películas buffer (CdS1 y CdS2)

Muestra	Espesor (nm)	ρ_{dark} (Ωcm)	$\rho_{\text{dark}}/\rho_{\text{illum}}$	FM ($\Omega\text{cm}/\text{nm}^2$)	T_{ave} (%) (500-1100nm)	E_g (eV)
CdS1 (sulfato)	70	1.1×10^5	2.3×10^3	5.2×10^4	89	2.48
CdS2 (nitrato)	50	8.0×10^4	7.3×10^3	2.3×10^5	86	2.49

La capa CdS2 exhibe una menor resistividad en oscuridad (a pesar que tiene un espesor menor). Esto puede deberse a dos factores: que tenga un mayor dopaje o que tenga una mayor movilidad. Debido a las características de las capas de CdS es extremadamente complejo y poco fiable realizar estudios más profundos de las propiedades eléctricas del material, por métodos más avanzados como caracterización por la técnica Hall. Sin embargo, y en vista de los estudios adicionales realizados sobre estas capas, se puede inferir que probablemente la capa CdS2 presente unas propiedades de transporte de carga mejores que la CdS1. Esto influye muy positivamente en mejorar sus propiedades eléctricas, y en particular en potenciar sus propiedades fotoconductoras. La capa CdS2 presenta una mayor respuesta a la iluminación, y un valor de Figura de Mérito más alto

(ver Sección 4.2.2 para la definición de la FM). En este sentido, con todo lo presentado anteriormente, es evidente que la capa CdS2 preparada a partir de precursores de nitrato presenta propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas óptimas para su aplicación como capa buffer en tecnologías de kesteritas. En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos en los dispositivos preparados con CdS1 y CdS2 como capas buffer y su correspondiente estudio comparativo.

4.3.4 Procesamiento de celdas solares basadas en CZTSe/CdS1 y CZTSe/CdS2

Las películas de CZTSe fueron depositadas mediante el depósito secuencial de los precursores metálicos Cu/Sn/Cu/Zn por DC-magnetron sputtering sobre sustratos de vidrio/Mo/ZnO. Posteriormente se realiza un tratamiento térmico reactivo en atmósfera de selenio y estaño para sintetizar el CZTSe e inducir su cristalización como se ha descrito en el Capítulo 3 de la presente Tesis.

Las celdas solares de CZTSe/CdS1 y CZTSe/CdS2 fueron sometidas en primera instancia a un tratamiento térmico en aire a 200°C durante 30 min (ver sección 4.1.1.3 de este capítulo) y posteriormente a un tratamiento con luz (light soaking-LS), utilizando la luz del simulador solar (100 mW/cm² de intensidad) durante 60 min. En la Tabla 4.8 se muestran los parámetros opto-electrónicos de estos dispositivos extraídos de las correspondientes curvas J-V tanto en oscuridad como bajo iluminación, antes y después del LS. La resistencia en serie (R_s), resistencia en paralelo (R_p), factor de calidad del diodo (A), y la densidad de corriente inversa J_0 se obtuvieron utilizando el método descrito por Sites et al. para curvas bajo iluminación y para curvas en oscuridad [124]. Las curvas en oscuridad se midieron inmediatamente después de la medición de las curvas iluminadas. Los valores de la banda de energía prohibida fueron calculados a partir de las curvas de EQE.

Como se observa de la tabla el LS mejora todos los parámetros optoelectrónicos de las dos celdas solares; sin embargo la CZTSe/CdS2 mejora sus propiedades después de este tratamiento sensiblemente respecto a la CZTSe/CdS1, obteniéndose para la primera un incremento en la eficiencia del 17% en relativo respecto a la segunda. Los procesos físicos que tienen lugar en estos dispositivos para explicar los resultados antes mencionados fueron descritos en una previa publicación [125]. Cabe destacar que luego del tratamiento

con luz (LS) se observa una mejora considerable del FF de las celdas, mientras que la J_{sc} y el V_{oc} se ven bastante menos afectados. Comparando los demás parámetros optoelectrónicos, se constata una reducción significativa de la resistencia en serie de los dispositivos y mientras que la resistencia en paralelo no presenta un comportamiento claro. Claramente estos efectos están asociados a una mejora considerable de la calidad de la unión p-n. Luego del LS, tanto el factor de calidad de los diodos en ambos casos como la corriente de saturación mejoran considerablemente. Probablemente, durante el LS algún centro o centros de recombinación superficial se satura/saturan, y por lo tanto dejan de ser eléctricamente activos, mejorando notablemente las propiedades de la unión. El efecto del LS no es completamente permanente, pero después de la iluminación repetida de las celdas, estas parecen evolucionar hacia una eficiencia mayor y estabilizarse en aproximadamente 2-3 semanas, aunque un estudio más profundo de la meta-estabilidad de las mismas está fuera de los objetivos de la presente Tesis.

Tabla 4.9. Comparación de los parámetros eléctricos de las celdas solares preparadas con CdS1 y CdS2

Muestras		η (%)	FF (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	R_s (Ω cm ²)	R_p (Ω cm ²)	A	J_o (mA/cm ²)	E_g (eV)	$E_q/q-V_{oc}$ (V)
CdS1 Antes del LS	Ilum.	6.4	52.3	31.6	387	0.89	154	2.38	8.2×10^{-2}	1.01	0.623
	Osc.										
Después del LS	Ilum.	7.0	57.9	31.9	377	0.40	225	2.02	2.2×10^{-2}	1.01	0.633
	Osc.										
CdS2 Antes del LS	Ilum.	7.6	61.8	31.9	386	0.46	313	1.66	4.9×10^{-3}	1.02	0.634
	Osc.										
Después del LS	Ilum.	8.2	64.4	32.4	392	0.32	302	1.52	2.1×10^{-3}	1.02	0.628
	Osc.										

*Ilum = Iluminada 1sol, osc. = Medida en oscuridad

Por último, en la Figura 4.26 se muestra la dependencia espectral de la EQE de las dos muestras objeto de análisis. Como se observa hay una mejor respuesta de la celda solar en la región de longitudes de onda corta en el caso del uso de la capa buffer CdS₂ que la correspondiente al de la capa buffer CdS₁, sin afectar el V_{oc} . Este resultado se corresponde con los de las caracterizaciones morfológicas y de espesor en que se

demonstró que el uso del nitrato de cadmio permite obtener películas más delgadas y homogéneas.

Los valores de $E_g/q-V_{oc}$ mostrados en la Tabla 4.9 son comparables con las celdas solares de CZTSe de mayores eficiencias reportadas como dispositivos, y solamente el valor de la J_{sc} es inferior debido a las pérdidas por reflexión como se muestra en la Figura 4.26. Lo anterior puede ser al menos en parte mejorado empleando contactos metálicos sobre el TCO y una capa antirreflejante.

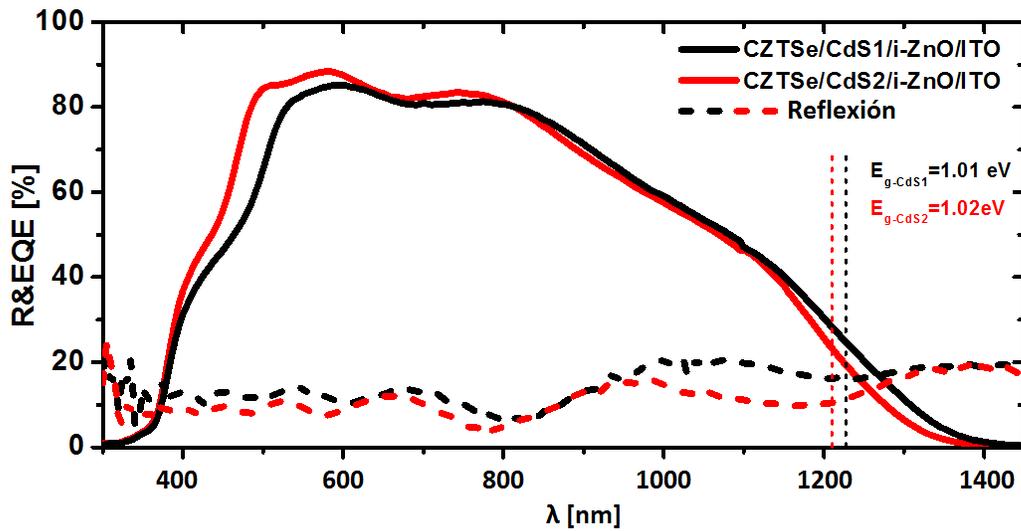


Figura 4.26. Curvas EQE de las celdas procesadas con las capas buffer CdS1 y CdS2

4.4 Conclusiones de la sección

En resumen, hemos demostrado que la optimización de la capa buffer de CdS es un importante paso en la obtención de celdas solares basadas en el compuesto CZTSe.

Un proceso de crecimiento más lento sin duda reduce la cantidad de defectos sensibles a la luz lo que resulta en una mejora considerable de los parámetros opto-electrónicos de los dispositivos, reduciendo la resistencia en serie que es considerada como una de las limitaciones principales en la eficiencia de estos dispositivos basados en las Kesteritas, relacionados con el llamado déficit del V_{oc} . Los depósitos de una capa buffer de CdS por baño químico partiendo del nitrato de cadmio, como fuente de cadmio en la solución, conjuntamente con los procesos de iluminación de las celdas ("light soaking") permiten obtener una eficiencia del 8.2% con resistencia en serie baja y un valor FF del 64.4%, que constituye uno de los valores más altos reportados hasta el momento para Kesteritas de Se puro (CZTSe). Estrategias alternativas para reducir el impacto medioambiental del CdS, que incluyen el dopado con Cu de estas capas buffer han demostrado tener un gran potencial, abriendo nuevas perspectivas para el desarrollo de dispositivos con cantidades reducidas de este elemento contaminante y tóxico.

5. Capas buffer libres de Cadmio

En la última década se han hecho grandes esfuerzos para sustituir la capa "buffer" de CdS en tecnologías fotovoltaica de capa fina por otros materiales no tóxicos por dos razones fundamentales: (a) los riesgos ambientales que pueden derivarse en los procesos de producción continua de módulos PV mediante la técnica de CBD para los depósitos de películas de CdS, y (b) la posibilidad de mejorar la respuesta espectral de estas celdas solares en la región ultravioleta-azul del espectro solar y por tanto la densidad de corriente de cortocircuito, a través del uso de materiales con una banda de energía prohibida mayor en comparación con la del CdS. Un gran número de estos buffer alternativos han sido estudiados para CIGS mostrando resultados prometedores, tales como ZnMg(O), Zn(O,OH,S), ZnS y In_2S_3 [126].

En este capítulo se presentan los estudios realizados para el desarrollo de capas buffer alternativas, tales como In_2S_3 , ZnS y sus correspondientes capas híbridas CdS/ In_2S_3 , CdS/ In_2S_3 , ZnS/CdS y CdS/ZnS. En estas últimas se redujo el tiempo de depósito con el objetivo de ajustar el espesor total del buffer híbrido a los valores normalmente utilizados en estas tecnologías, entre 50 y 70 nm. En las siguientes secciones se presentan los resultados más relevantes obtenidos en el desarrollo de estos buffer alternativos.

5.1 Depósito por CBD de In_2S_3

Es un hecho conocido que el sulfuro de indio es un material prometedor para sustituir al CdS. Para llevar a cabo esta sustitución se han realizado varios estudios de este material sintetizado por varias técnicas y variando diferentes parámetros para su obtención [127-133], fundamentalmente trabajando en tecnologías CIGS.

En esta sección se presentan los estudios de optimización para la obtención de capas de In_2S_3 con calidad suficiente para ser empleada como buffer en celdas solares del tipo CZTSe. Tales estudios dieron lugar al establecimiento de condiciones de depósito óptimas para conseguir una capa buffer de calidad fotovoltaica. Además, se presentan y discuten los resultados de la caracterización optoelectrónica de celdas solares $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CZTSe}$ fabricadas después de la optimización del buffer.

El sustrato de vidrio tiende a ser hidrolizado en una solución acuosa y la concentración de los iones en su superficie depende del pH. Por lo tanto en un proceso químico como el CBD, la adhesión de las capas depende no solo de las condiciones de depósito, sino también de la naturaleza del sustrato. La reproducibilidad de los crecimientos pueden dar una idea general de que tan fuerte o tan débil es la adhesión del compuesto a los sustratos utilizados [34]. En este sentido, los sustratos utilizados para este estudio fueron $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO) y molibdeno, debido a la poca adherencia de este material sobre vidrio [134, 135].

5.1.1 Descripción del proceso de depósito de capas de In_2S_3 por CBD.

La composición de los baños para este estudio, estuvo formada por cloruro de indio (InCl_3), como fuente de iones de indio (In^{3+}), utilizando una concentración constante de 0.025 M. Como fuente de iones azufre (S^{2-}) se utilizó la tioacetamida (TA) cuya concentración fue variada de la siguiente manera: 0.025, 0.15, 0.25, 0.50 y 0.75 M. Las muestras producidas para este análisis fueron nombradas como In_2S_3 -**1**, In_2S_3 -**2**, In_2S_3 -**3**, In_2S_3 -**4** y In_2S_3 -**5**, respectivamente.

El pH de la solución se controló en el rango de 2-3, siendo este el medio idóneo para la hidrólisis de la tioacetamida, favoreciéndose así la concentración de iones azufre en el baño químico y evitando reacciones colaterales del In^{3+} . Las cuales conducen a la formación de óxidos e hidróxidos [136, 137] Para facilitar el control del pH, se añaden en la mezcla de reacción, ácido acético con una concentración de 0.5 M y unas gotas de HCl concentrado (37% w/v.). El tiempo de depósito utilizado fue de 60 min para una temperatura del baño de 70°C. A partir de este tiempo se detiene el crecimiento de la película. Utilizando estas condiciones de crecimiento se garantiza la formación de

películas con el espesor y recubrimiento adecuados para la posterior caracterización como capa buffer.

Concluido el tiempo de depósito las películas se extrajeron del baño. Mediante un algodón suave y mojado con agua destilada, se limpió la superficie para quitar el exceso de precipitado, y posteriormente se secaron utilizando un flujo de N₂.

5.1.1.1 Descripción química del proceso de depósito:

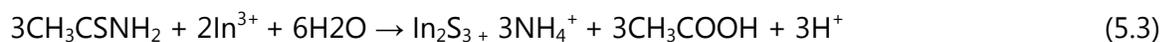
Para la formación del In₂S₃ la tioacetamida sufre una reacción de descomposición en medio fuertemente ácido, formando como resultado el H₂S, el cual reacciona con los iones In³⁺ para formar el compuesto de interés. Estas reacciones se muestran a continuación:



Formación del sulfuro de indio en medio ácido:



Donde la ecuación química general se representa como:



En la Tabla 5.1 se resume las condiciones de los depósitos y el espesor de las películas obtenidas utilizando distintas concentraciones de tioacetamida. Cabe destacar que para la más baja concentración de TA, correspondiente a la muestra In₂S₃-1 no se obtuvo depósito (primer resultado de la Tabla 5.1).

Tabla.5.1 Concentración, composición y espesor de las muestras de In₂S₃ crecidas por CBD

Muestra	[C ₂ H ₅ NS] (m/L)	In (% atómico)	S (% atómico)	Espesor (nm)
In ₂ S ₃ -1	0.025	-	-	-
In ₂ S ₃ -2	0.15	66.49	33.51	70
In ₂ S ₃ -3	0.25	60.21	39.79	59
In ₂ S ₃ -4	0.50	60.56	39.44	60
In ₂ S ₃ -5	0.75	60.14	39.86	66

[InCl₃]_{constante} en el baño 0.025 mol/L, T_{constante} a 70 °C, Agitación magnética controlada a 250 rpm

Hasta este punto se ha descrito la reacción que toma lugar en el CBD para lograr el depósito del In₂S₃. Además, se han presentado las condiciones del baño químico empleado en las diferentes muestras realizadas para la optimización del mismo. A continuación se presentaran los resultados de la caracterización estructural y óptica de las capas de In₂S₃ descritas en la Tabla 5.1.

5.1.2 Caracterización del In₂S₃ como capa buffer

5.1.2.1 Caracterización por XRD

El In₂S₃ crecido por CBD, y en general todas las capas crecidas por esta técnica, tiene una estructura quasi amorfa y debe ser sometido generalmente a un tratamiento térmico para mejorar su cristalinidad [138]. En la figura 5.1 se muestran los difractogramas de rayos X de las películas depositadas con diferentes relaciones S/In. En este punto, se recuerda que la más baja concentración de azufre (In₂S₃-1) no dio lugar a depósito.

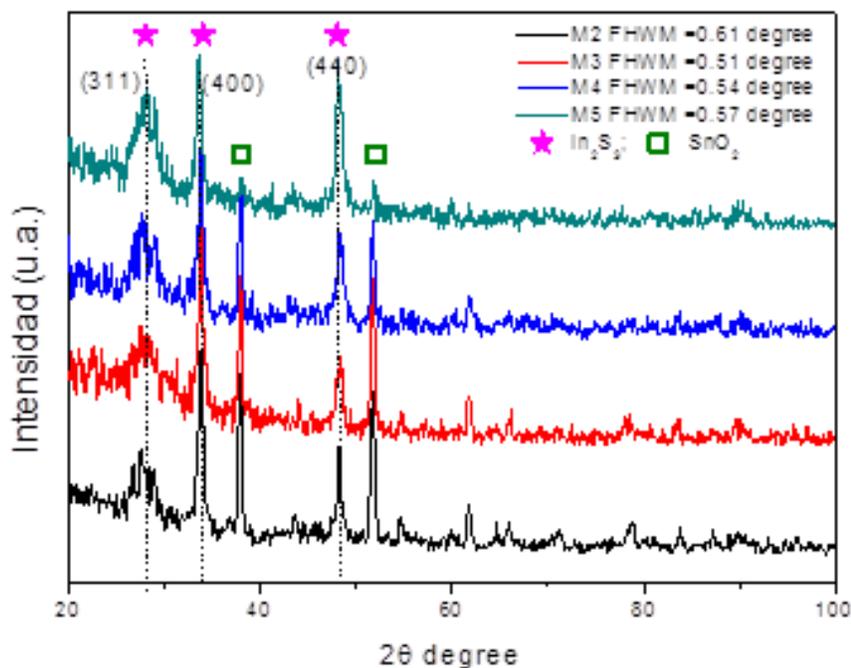


Figura 5.1. Diagramas de difracción de rayos X de las películas de In_2S_3 depositadas con diversas concentraciones nominales de las sales en la solución (Los planos cristalográficos del In_2S_3 se representan en líneas punteadas)

El primer resultado a destacar es que todas las películas "as-grown" son policristalinas, favoreciéndose la formación del compuesto tetragonal $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (JCPDS tarjeta. No 65-0459). Este hecho, muestra que bajo las condiciones de crecimiento descritas anteriormente, se pueden obtener películas con una calidad cristalina adecuada sin la necesidad de un posterior tratamiento térmico. Todas las películas mostraron la presencia del pico de difracción (311) asociado al compuesto $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$. Además, se observaron también otros picos relacionados con la fase In_2S_3 correspondientes a los planos (400), (222), (511), (440), (533) y (444).

Comparando los diagramas de difracción de rayos X obtenidos experimentalmente con el patrón de In_2S_3 en polvo, la intensidad relativa del plano (400) es mucho más alta, lo que indica que los granos cristalinos tienen una orientación preferencial. De cada difractograma experimental se calculó el FWHM, donde el valor más bajo se obtuvo para las muestras $\text{In}_2\text{S}_3\text{-3}$ y $\text{In}_2\text{S}_3\text{-4}$, lo que significa que estas muestras exhiben una mejor calidad cristalina. Finalmente, la intensidad del pico correspondiente al plano (400) se incrementa en la muestra $\text{In}_2\text{S}_3\text{-3}$, lo cual indica una mayor contribución de la fase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$.

en esta muestra. Los resultados del análisis cristalográfico indican que la muestra In_2S_3 -**3** tiene la mejor calidad cristalina, lo que puede dar lugar a un mejor rendimiento como capa buffer en comparación con las otras muestras preparadas con diferentes relaciones S/In.

5.1.2.2 Caracterización Morfológica mediante SEM

La dependencia de las propiedades morfológicas con la concentración de la sal precursora de azufre se muestra en la Figura 5.2. Este estudio muestra que la morfología de las películas está influenciada por la relación S/In. La muestra con relación nominal $[\text{S}]/[\text{In}] = 10$ (In_2S_3 -**3**) (Fig. 2b) parece presentar menor densidad de granos que el resto de muestras, distribuyéndose uniformemente sobre la superficie del sustrato. También se intuye que las muestras In_2S_3 -**3** e In_2S_3 -**4** tienen un mayor tamaño de grano, lo cual puede corresponderse con la mejor cristalinidad detectada mediante DRX. Todas las películas muestran tamaños de granos considerablemente inferiores a $1\mu\text{m}$, lo cual es característico de la técnica CBD.

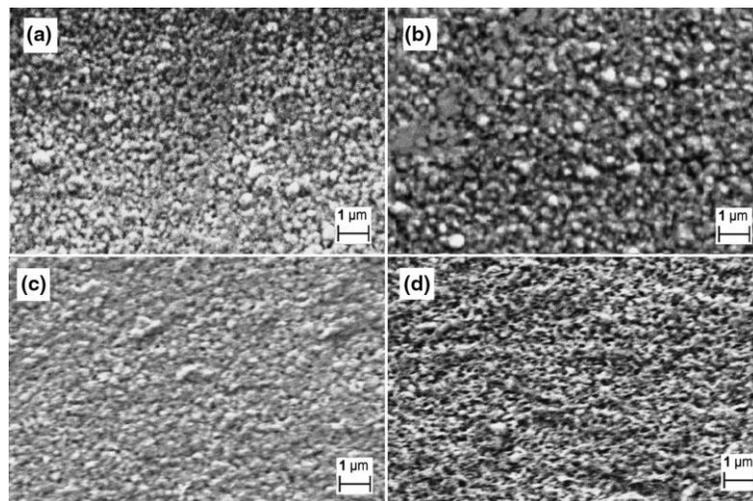


Figura 5.2 Imágenes de SEM de las capas de In_2S_3 depositadas con 4 concentraciones nominales de tioacetamida en la solución: In_2S_3 -2 (a), In_2S_3 -3 (b), In_2S_3 -4 (c) y In_2S_3 -5 (d)

5.1.2.3 Trasmisión óptica

En la Figura 5.3 se presentan los espectros de transmitancia óptica de las películas In_2S_3 , depositadas con diferentes relaciones S/In y los correspondientes valores de las bandas de energías prohibidas (calculada a partir de la primera derivada de la transmitancia óptica).

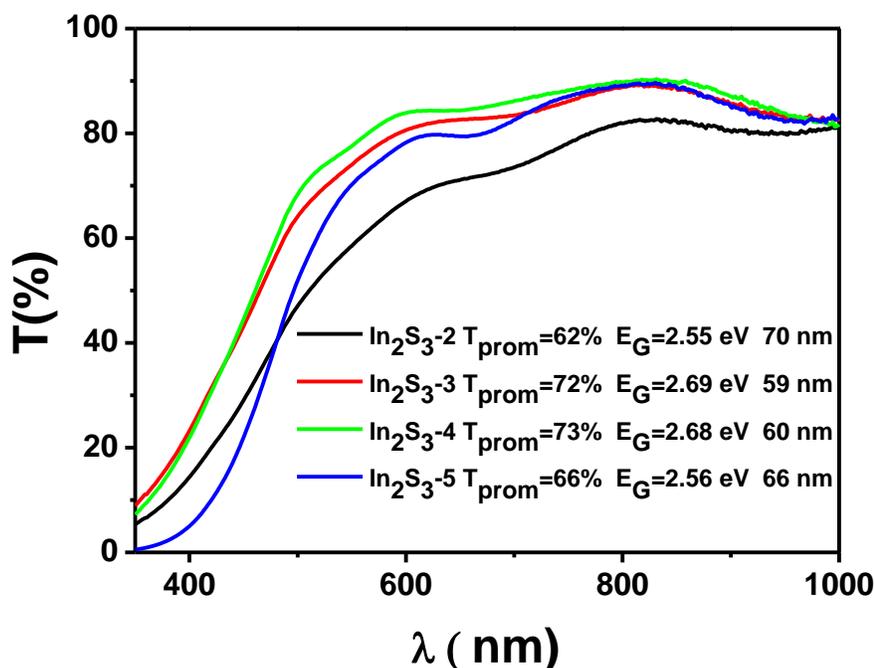


Figura 5.3 Curvas de transmitancia de las diferentes películas delgadas de In_2S_3

Las transmitancia promedios de todas las películas evaluadas están por encima del 60%. El valor más bajo de transmitancia corresponde a la película In_2S_3 -2. Este hecho puede estar relacionado con una desviación considerable en la estequiometría de la película. A modo general, todas las películas mostraron un aumento notable de la transmitancia cerca del borde de absorción, lo cual es indicativo de transiciones ópticas directas. La mejor combinación de transmitancia promedio y banda de energía prohibida es la obtenida para las películas In_2S_3 -3 y In_2S_3 -4, que se corresponden a la mejor cristalinidad observada en los difractogramas de XRD y mejor morfología observada por SEM.

Comparando los espesores obtenidos (Tabla 5.1) y los valores de energía de banda prohibida del recuadro de la Figura 5.3, se observa que el valor de la energía del gap (E_g)

disminuye con el incremento del espesor. Resultados análogos fueron obtenidos por F. Mesa y colaboradores [139]. Este resultado pone en evidencia el hecho de que controlando el espesor de la muestra, ya sea a través de cambios en la relación $[\text{S}]/[\text{In}]$ o mediante la variación del tiempo de depósito, pueden ser obtenidas capas buffer de In_2S_3 con espesores y valor de E_g adecuados para el uso de las mismas en dispositivos fotovoltaicos. Los valores de E_g encontrados son mayores que los reportados para el material volumétrico, comprendido entre 2.00 y 2.20 eV [140].

5.1.2.4 Espectroscopia Raman

En la Figura 5.4 se presenta el espectro Raman para las muestras de In_2S_3 con diferentes ratios de S/In usando 442 nm como longitud de onda de análisis. Debido a que el band gap del In_2S_3 corresponde a una longitud menor que la de excitación, probablemente la penetración de ésta última es mayor a 60-70 nm y por lo tanto la información que se obtiene corresponde a todo el volumen de la muestra.

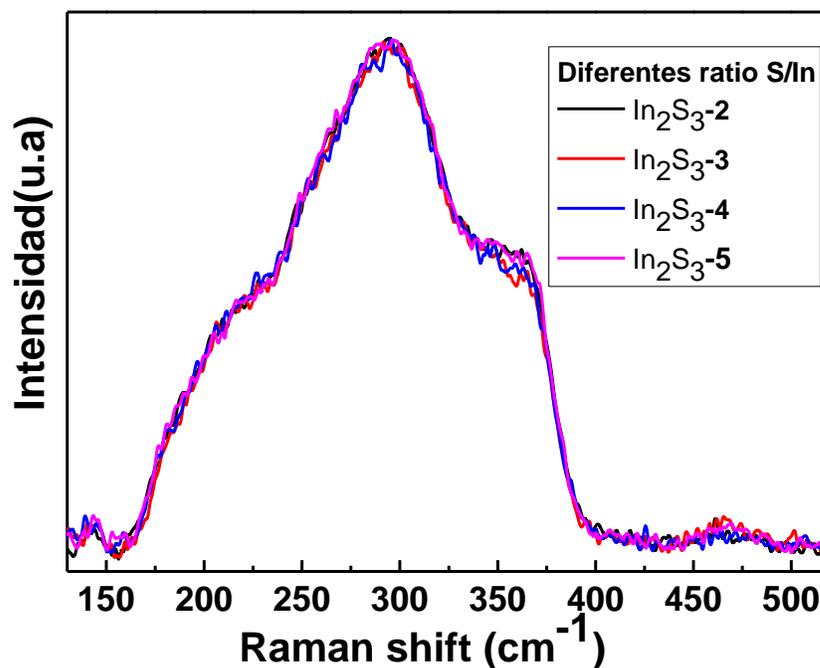


Figura 5.4. Espectro de Raman para las muestras de In_2S_3 con diferentes ratio de In/S

Según los resultados aportados por la espectroscopia Raman, se observa una banda ancha centrada en 300 cm^{-1} . No se aprecian variaciones significativas entre las cuatro muestras de In_2S_3 analizadas. Se observa una banda localizada a 362 cm^{-1} relacionada con la fase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ [141, 142]. Los espectros Raman corroboran que no existe una variación notable en la estructura del In_2S_3 en función de la relación S/In, en correspondencia con los resultados de DRX. El tipo de espectros obtenidos corresponde a materiales nanocristalinos o quasi-amorfos.

Por lo tanto, la caracterización óptica, estructural y morfológica de estas películas permitió hacer una valoración de cada una de ellas. En este sentido la muestra $\text{In}_2\text{S}_3\text{-3}$ resultó tener las mejores propiedades como capa buffer para continuar con el estudio de este material. Para ello, manteniendo la relación S/In y la temperatura del baño se efectuó un estudio del tiempo de crecimiento de la misma. A continuación se presenta el espectro Raman para tres tiempos diferentes de crecimientos.

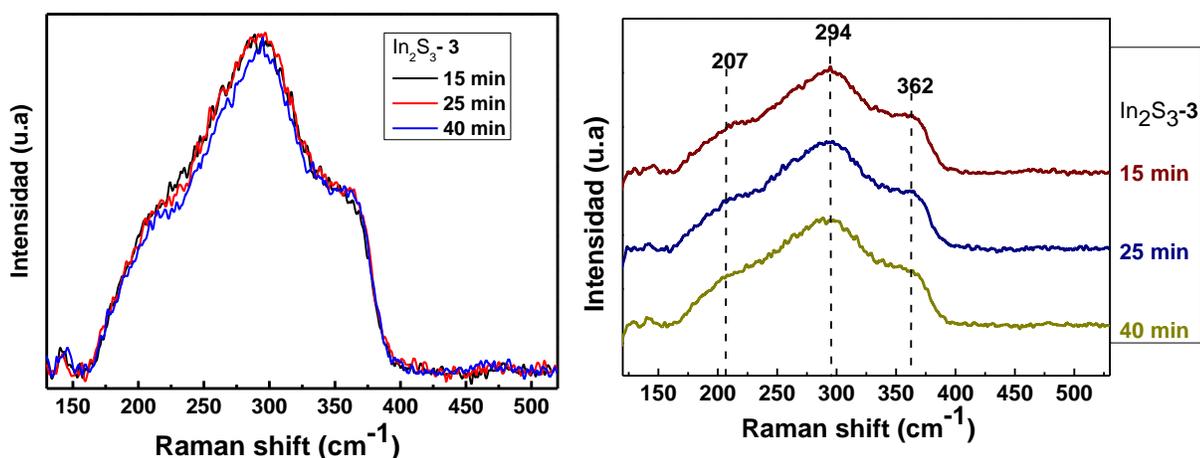


Figura 5.5. Espectros Raman de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-3}$ para diferentes tiempos de crecimientos en el CBD

Se observa una banda ancha localizada 362 cm^{-1} con una relativa baja intensidad, lo cual puede ser atribuida a la naturaleza nanocristalina de la película, en correspondencia con valores de E_g mostrados en la Figura 5.3. Esta banda está relacionada a la fase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ [141, 142]. La banda poco intensa que aparece a 475 cm^{-1} puede estar relacionada con el modo de vibración S-S de azufre elemental, lo que podría sugerir que el azufre libre está presente en la muestra a la temperatura de depósito de la misma [142]. No se observa un impacto notable tampoco del tiempo de crecimiento en los espectros Raman de las distintas muestras de In_2S_3 , lo que sugiere que es necesario realizar una optimización más

detallada directamente estudiando el depósito del material sobre absorbedores CZTSe y analizando las propiedades de los dispositivos resultantes.

5.1.3 Caracterización de celdas solares del tipo $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CZTSe}$

5.1.3.1 Variación S/In

En la literatura especializada en el procesamiento de celdas solares basadas en compuestos de kesteritas, pocos trabajos son reportados en el uso de capas buffer alternativas al CdS y menos aún el depósito de sulfuro de indio mediante el método CBD. De acuerdo a los reportes encontrados en la literatura, han sido publicados parámetros en celdas solares del tipo CZTSSe/ In_2S_3 , donde el In_2S_3 fue depositado por spin coating, con eficiencia del 7.19 % [143], CZTSe/ In_2S_3 donde el In_2S_3 fue depositado por rocío químico pirolítico con 2.39 % de eficiencia [144] y 5.74% de eficiencia [145]. También en forma de capa híbrida unido al CdS (CZTSSe/CdS/ In_2S_3) depositadas por CBD con 12.7% de eficiencia [66].

Utilizando el mismo procedimiento explicado en capítulos anteriores fueron fabricadas varias celdas solares del tipo CZTSe/ In_2S_3 . En esta ocasión las películas In_2S_3 se depositaron bajo las condiciones mostradas en la Tabla 5.1. En la Figura 5.6 se muestran los resultados de la caracterización de las celdas bajo iluminación y la comparación con la celda de referencia con la capa buffer de CdS, utilizando CdSO_4 como precursor de Cd. Como se observa en la Figura 5.6, las eficiencias obtenidas con el In_2S_3 como capa buffer no alcanzan el valor de la celda de referencia con CdS. Notablemente, se obtiene un valor de V_{oc} superior al obtenido en la referencia de CdS para la muestra $\text{In}_2\text{S}_3\text{-3}$ (la Tabla 5.1 muestra las condiciones de crecimientos de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-3}$). Sin embargo, los valores de J_{sc} y FF no logran sobrepasar los de la celda de referencia. Este resultado podría deberse a un mejor alineamiento de bandas entre el CdS y el absorbedor de CZTSe.

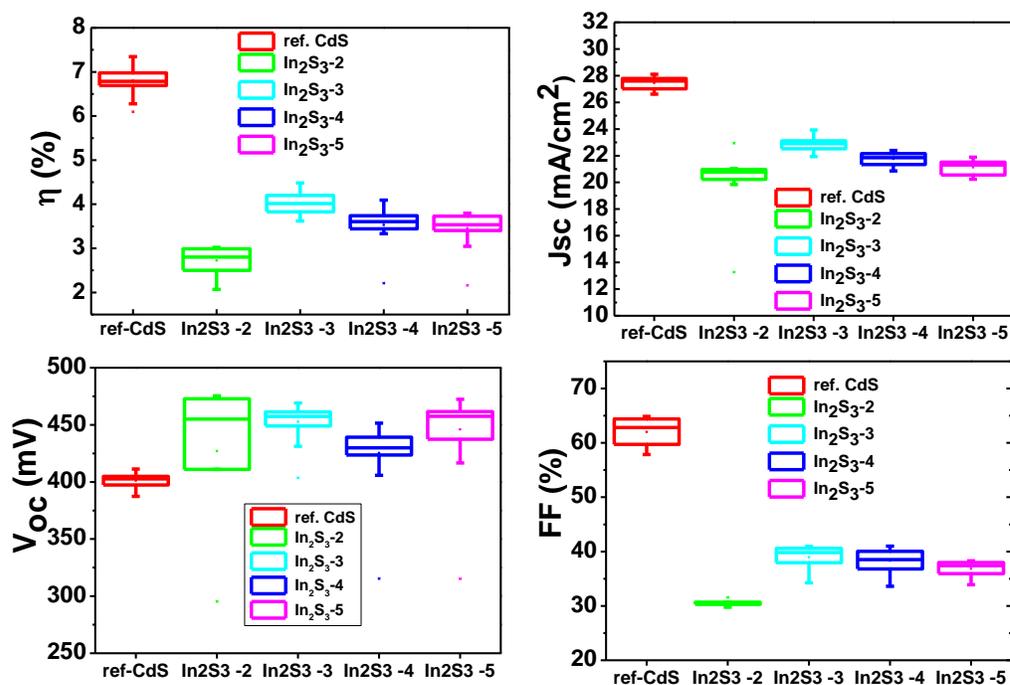


Figura 5.6 Parámetros optoelectrónicos de CZTSe/In₂S₃ para diferentes ratios de S/In

El desplazamiento de la banda de conducción en el caso del In₂S₃ ha sido medido por D. Aaron y colaboradores mediante Espectroscopia Fotoelectrónica Ultravioleta (UPS) y Espectroscopia Fotovoltage Superficial (SPS) [143], con un valor de 0.15 eV, resultando en un "spike" menor en la interface de las bandas de conducción en comparación con el valor de 0.20-0.40 eV normalmente aceptado para el CdS [146]. Esto evidentemente no correlaciona con los resultados presentados aquí, ya que sistemáticamente utilizando In₂S₃ como capa buffer se obtiene un voltaje considerablemente mejor que con CdS, mientras que la corriente y el FF de los dispositivos se deteriora, sugiriendo que con el In₂S₃ probablemente existe un alineamiento de banda del tipo "spike-like", pero con una diferencia en la posición de las bandas de conducción entre el CZTSe y el In₂S₃ mayor de lo reportado. Posiblemente esta diferencia tendría que ser mayor a 0.5 eV para explicar los resultados obtenidos.

Las curvas de eficiencia cuántica frente a longitud de onda de las celdas se obtuvieron a partir de las medidas de su respuesta espectral (Capítulo 3). Como se observa, existe una mayor colección de corriente en bajas longitudes de onda para la muestra In_2S_3 -3, siendo ésta la muestra con mejor comportamiento como capa buffer. Esto correlaciona con el mayor band-gap del In_2S_3 con respecto al CdS, lo que permite transmitir una mayor cantidad de luz incidente en la zona del azul y UV cercano. El posible bloqueo de portadores generados mediante absorción de las longitudes de onda mayores apoya nuestra hipótesis de un alineamiento tipo spike con un gran desalineamiento de bandas (> 0.5 eV).

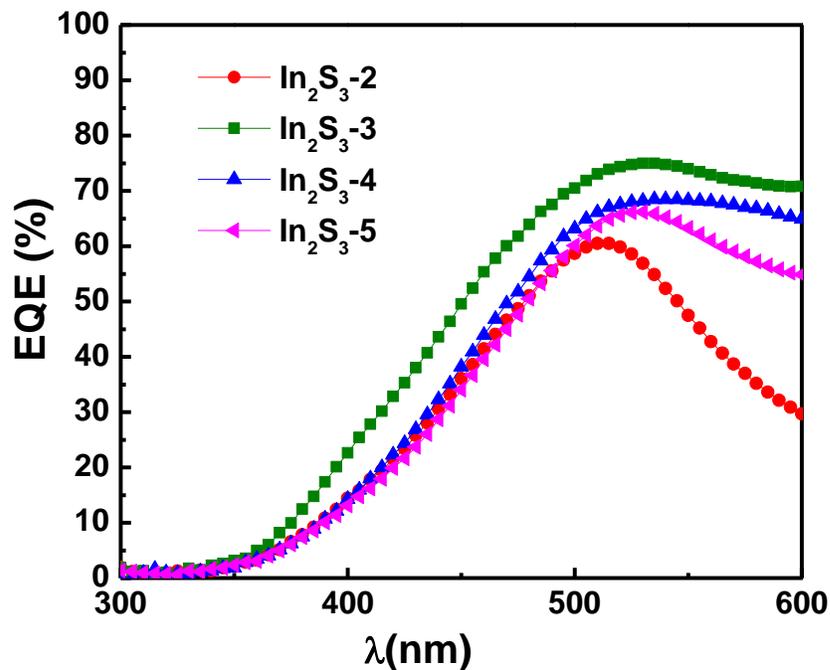


Figura 5.7. Curvas de EQE para las celdas solares CZTSe/ In_2S_3 variando el ratio de S/In

1. Variación de tiempo de depósito de la capa buffer de In_2S_3 -3

Una vez obtenida la mejor relación S/In para las celdas solares de CZTSe/ In_2S_3 , se realizaron experimentos de variación de tiempo de depósito como se comentara

anteriormente. Partiendo de la necesidad de procesos eficientes de corta duración, se evaluaron 6 tiempos de crecimiento diferentes (10, 15, 25, 30, 40, 60 min).

La Figura 5.8 muestra los resultados de las mediciones de eficiencia, FF, voltaje de circuito abierto y corriente de cortocircuito de celdas procesadas variando el tiempo de depósito de la capa de In_2S_3 -3. A 10 minutos de tiempo de depósito se obtiene el valor más bajo de eficiencia de la celda solar, lo cual es atribuido a que no se logra un completo recubrimiento de la superficie de del absorbedor. A 40 minutos de depósito se alcanza un aumento del V_{oc} hasta un valor de 495 mV, siendo éste el valor más elevado reportado para un dispositivo de kesterita con una capa buffer libre de Cd [147].

Sin embargo, también ocurre una degradación de la J_{sc} y el FF es considerablemente menor al valor obtenido para el CdS. Estos bajos valores de J_{sc} y FF son atribuidos a la existencia de altas corriente de fugas (baja R_p) y alta concentración de defectos en la interface (alta R_s) para estas celdas, probablemente debido a la incorrecta alineación de bandas. Resultados similares han sido obtenidos por B. Dhruba y colaboradores mediante el depósito por rocío químico pirolítico del In_2S_3 [145]. Aparentemente la capa de In_2S_3 por sí misma no es una buena opción como capa buffer para el CZTSe, ya que no presenta una configuración de bandas adecuada y por lo tanto sería extremadamente complejo modificar la estructura de la celda en este sentido. Sin embargo, los altos voltajes obtenidos con el In_2S_3 resultan de alto interés, abriendo perspectivas de combinar esta capa buffer con otras para crear conceptos híbridos.

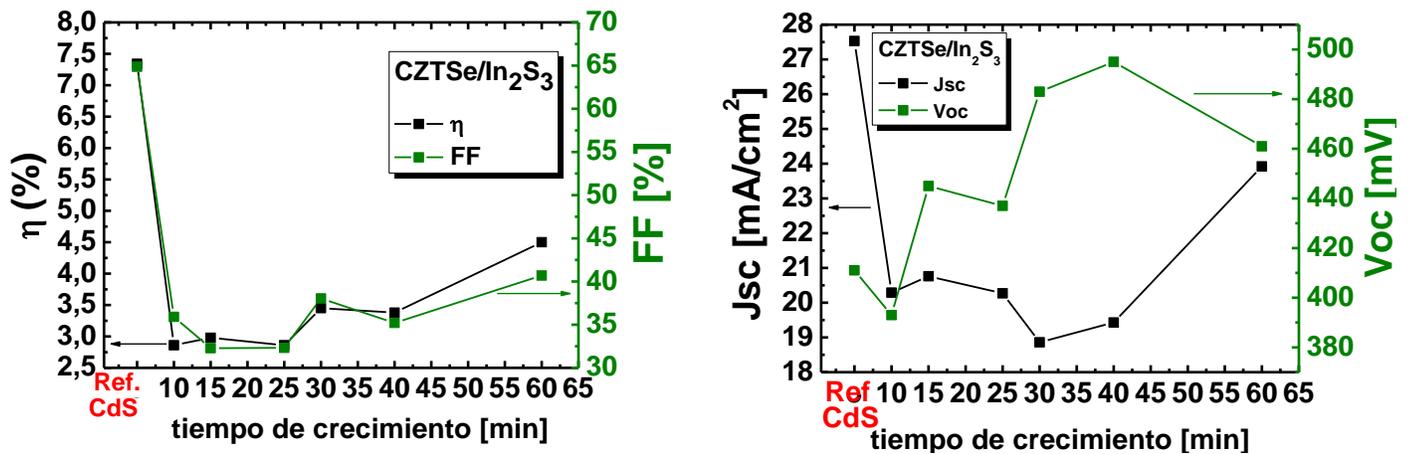


Figura 5.8. Parámetros optoelectrónicos del In₂S₃-3 variando el tiempo de crecimiento

La Figura 5.9 muestra una imagen realizada mediante SEM-EDX de una estructura de kesterita a la que se le ha depositado la capa buffer de In₂S₃, para 40 min de tiempo de depósito. Esta estructura dio lugar al mencionado record del V_{oc} . El mapping de EDX superpuesto a la imagen de SEM muestra claramente la capa de In₂S₃, con un espesor menor a 100 nm que se corresponde con lo presentado anteriormente.

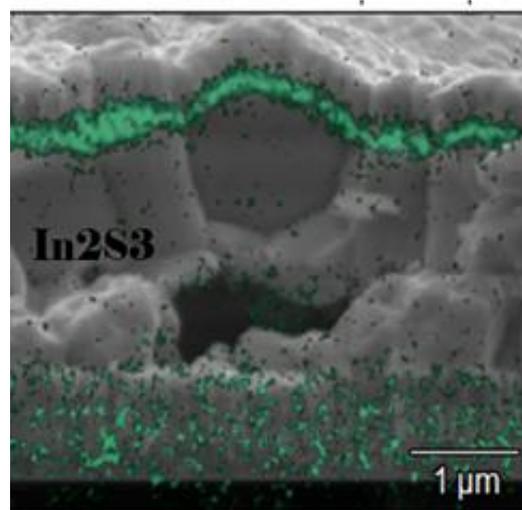


Figura 5.9. Imagen obtenida mediante SEM-EDX de la estructura CZTSe/In₂S₃ (40min) que dio lugar al record de V_{oc} (495mV)

De lo anterior se puede concluir que las mejores condiciones de depósito para la capa buffer de In_2S_3 -3 corresponden a una relación $[\text{S}]/[\text{In}]=10$ en la solución con un tiempo de depósito de 60 minutos.

5.2 Estudios preliminares del ZnS como capa buffer en configuración estándar.

El ZnS es un material que despierta mucho interés en el ámbito fotovoltaico, principalmente por su elevado ancho de la banda de energía prohibida ($E_g \sim 3.7$ eV), lo que propicia una transmisión de fotones de alta energía hacia la región de la unión favoreciéndose el aumento de la eficiencia cuántica de la celda solar [148]. Mediante el depósito de ZnS por CBD se han obtenido altos valores de eficiencia en dispositivos de CIGS [149-151].

Se han reportado estudios donde se deposita el ZnS como capa buffer en CZTSSe, mediante CBD [152, 153] y en celdas solares del tipo CZTS donde el ZnS es depositado mediante RF-sputtering [154] y usando la técnica de depósito por capas atómicas (ALD) [50]. Sin embargo, no ha sido reportado ningún trabajo donde obtengan esta capa buffer para absorbedores del tipo CZTSe.

En este apartado se presenta un estudio de optimización de capas buffer de ZnS. También se muestran los resultados del uso de estas capas como buffer de celdas solares del tipo CZTSe/ZnS usando el mejor ZnS obtenido de acuerdo al estudio previo del material. Los sustratos utilizados para este estudio fueron Vidrio soda lime-glass y molibdeno, los cuales fueron sometidos previamente a una limpieza con acetona-isopropanol y agua.

5.2.1 Descripción del proceso de depósito de monocapas de ZnS.

La capa buffer de ZnS fue depositada químicamente mediante CBD usando la ruta reportada en [155-157]. Se partió de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como fuente de iones de Zn (Zn^{2+}), utilizando una concentración constante de 0.16 M. Como fuente de iones azufre (S^{2-}) se utilizó la tiourea (TU) cuya concentración fue variada de la siguiente manera: 0.3; 0.4; 0.5;

0.6 M. Las muestras fueron nombradas como ZnS-1, ZnS-2, ZnS-3 y ZnS-4 respectivamente.

El pH de la solución se controló en el rango de 10-11 favoreciéndose la hidrólisis de la tiourea. Para ello, se usó el amoníaco con una concentración de 15 M, el cual también tiene la función de evitar la formación y precipitación del Zn(OH)₂. El tiempo de depósito fue de 20 min para una temperatura constante de 80°C.

5.2.1.1 Descripción química del proceso de depósito

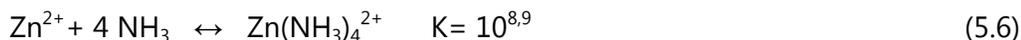
Inicialmente, cuando se disuelve la sal de Zn, ocurre la disociación de los iones Zn²⁺ y SO₄²⁻:



Seguidamente se añade la tiourea manteniendo el baño en constante agitación, donde ocurre la formación del complejo Zn(NH₂CSNH₂)₃SO₄ (zinc tris-tiourea)



Una vez obtenido este complejo semi-orgánico se añade la suficiente cantidad de amoníaco que permita acomplejar los iones de Zn-no enlazados a la tiourea-formando el complejo Zn(NH₃)₄²⁺ mediante la siguiente reacción en equilibrio:



Al añadir el amoníaco aparece un precipitado blanco que inmediatamente es re-disuelto con el exceso del mismo en solución.

En este proceso se favorece el mecanismo de reacción ion por ion (ver Capítulo 2), mediante la descomposición del complejo Zn(NH₂CSNH₂)₃SO₄ donde se liberan los iones Zn²⁺ libres y reaccionan con el S²⁻ originados por la descomposición de la tiourea.

Concluido el tiempo de depósito se sacaron las películas y se sumergieron por 2 segundos en una solución diluida de amoníaco (1.6 M), con el objetivo de eliminar residuos de Zn(OH)₂. Posteriormente se enjuagaron con agua destilada y mediante un algodón suave y mojado, se limpió la superficie para quitar el exceso de precipitado. Seguidamente, fue limpiado uno de los lados depositados de la película con HCl diluido, conservando el otro lado para medir las propiedades ópticas y morfológicas de las películas.

5.2.2 Caracterización del ZnS como capa buffer.

5.2.2.1 Caracterización Morfológica mediante SEM

En la Figura 5.10 se muestra la dependencia de las propiedades morfológicas de la capa de ZnS con la concentración de tiourea para un tiempo de crecimiento de 20 min. Para todas las concentraciones se observan granos pequeños ($\sim 100\text{nm}$) y circulares con recubrimiento total del sustrato (vidrio). Cabe destacar que la muestra ZnS-2 muestra pequeñas estructuras en forma de red entre los granos. En las muestras ZnS-3 ($[\text{S}]/[\text{Zn}]=3.125$) y ZnS-4 ($[\text{S}]/[\text{Zn}]=3.75$) se aprecia una mayor densidad de granos, especialmente en la ZnS-4 donde además, se detectan pequeñas fracturas. Este hecho se debe a que al utilizar una mayor concentración de tiourea, la velocidad de crecimiento aumenta y con ello el espesor de película, lo cual puede degenerar en tensiones que desencadenan las fracturas de las capas.

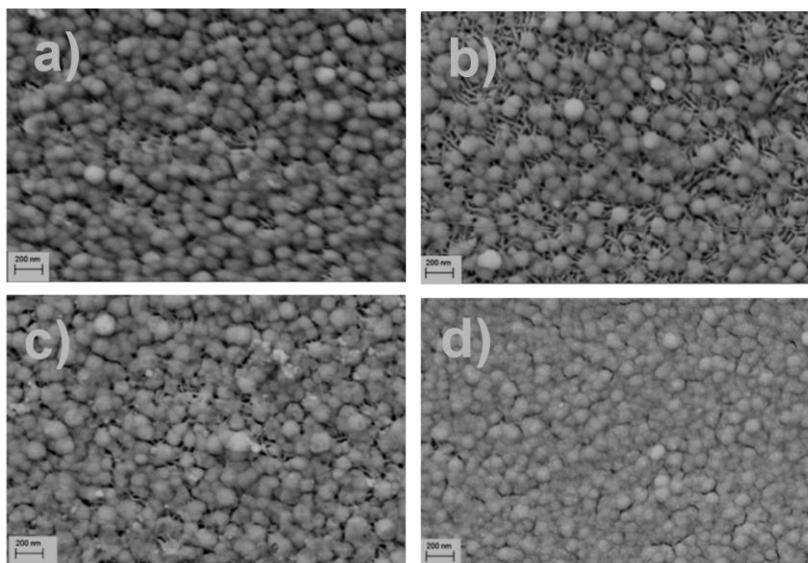


Figura 5.10. Imágenes de SEM de las capas de ZnS depositadas con 4 concentraciones nominales de tiourea: ZnS.1 (a), ZnS-2 (b), ZnS-3 (c) y ZnS-4 (d)

Para la caracterización estructural del ZnS se diseñó un experimento de variación de tiempo de depósito, manteniendo las condiciones de depósito de ZnS-2. Se investigaron 4 diferentes tiempos (15, 20, 30, 40 min) de depósito sobre sustratos de vidrio. Todas las

muestras fueron evaluadas mediante espectroscopia Raman con una longitud de onda de 325 nm, la cual permite obtener condiciones de resonancia (señal Raman más alta y entonces mayor resolución). Los resultados se muestran en la Figura 5.11, donde además, se representan los espectros característicos de las referencias de ZnS y Zn(O,S) [158-160]. La muestra de referencia de ZnS tiene dos picos localizados a 348 y 697 cm^{-1} mientras el espectro de Zn(O,S) presenta una mezcla de los modos de ZnS y ZnO con modos a 333, 455 y 519 cm^{-1} . Estos resultados son resumidos en la tabla incluida en la Figura 5.11 (c). En relación a las muestras evaluadas crecidas a diferentes tiempos, se observa un pico en el espectro Raman a 346 cm^{-1} independientemente del tiempo de crecimiento. Este pico tiene una anchura a media altura (FWHM) mayor al de la referencia de ZnS, lo que parece indicar que el material crecido es más amorfo que las referencias reportadas o que sus granos son de un tamaño mucho más pequeño. Además, aparece una banda entre 285 y 309 cm^{-1} que parece ser más pronunciada en la muestra con 15 minutos de crecimiento. Esta banda podría indicar una composición de la muestra cerca de la fase ZnS pero con algunos cambios (defectos) que pueden ser consecuencia de una pequeña incorporación de oxígeno en la malla cristalina o una malla cristalina muy desordenada. Comparando los espectros Raman de las diferentes muestras de ZnS crecidas a distintos tiempos con el espectro de referencia de Zn(O,S) se puede afirmar que no estamos en presencia de este compuesto.

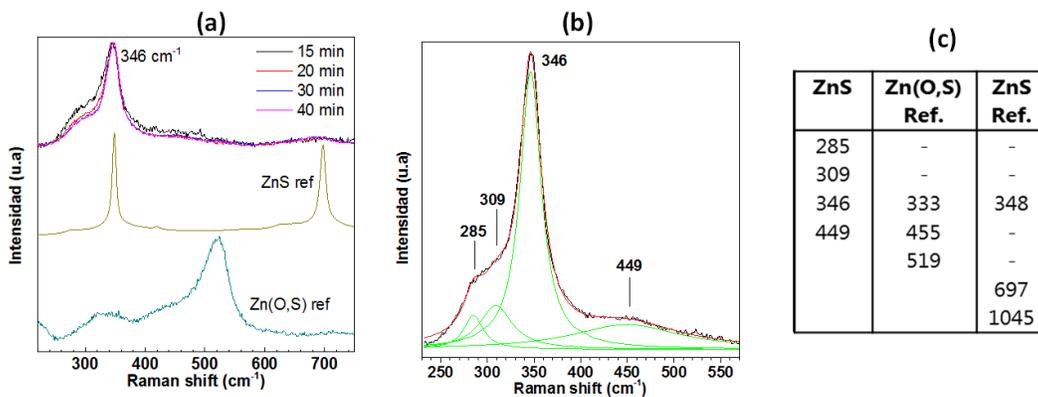


Figura 5.11. Espectros Raman de las muestras de ZnS crecidas a diferentes tiempos de depósito: (a) espectros de referencia de Zn(O,S) y ZnS, (b) ajuste de los diferentes picos encontrados en las muestras de ZnS y (c) tabla con las posiciones de los picos de las referencias y muestras crecidas

Adicionalmente, se realizó un segundo experimento empleando 20 minutos como tiempo de depósito para crecer ZnS sobre vidrio y FTO con el objetivo de evaluar el efecto de un tratamiento térmico (T.T.). Este tratamiento consistió en colocar la muestra en una placa calefactora durante 10 min a 200°C. El efecto de este tratamiento sobre las propiedades estructurales de la película de ZnS fue estudiado también mediante Raman con excitación en el ultravioleta (325nm). La Figura 5.12 muestra los resultados del análisis mediante Raman de las muestras de ZnS sometidas a T.T. En primer lugar, se observa un pico atribuido a ZnS en 346 cm^{-1} , el cual presenta una FWHM mayor que la referencia por lo que se cree que el material crecido es más amorfo. Se observa nuevamente una banda entre $285\text{ y }309\text{ cm}^{-1}$, la cual se minimiza al aplicar el T.T., independientemente del sustrato utilizado. Esta bajada indica una mejora de la calidad cristalina de la capa y una redistribución de los átomos en la malla cristalina. Además, el segundo y el tercer orden reportado para el ZnS no aparecen en las muestras crecidas en este experimento. De acuerdo a los resultados encontrados se puede concluir que el T.T. tiene un efecto positivo sobre el material acercándose más al espectro de referencia. Por lo tanto el T.T. realizado mejora la calidad cristalina de las muestras de ZnS.

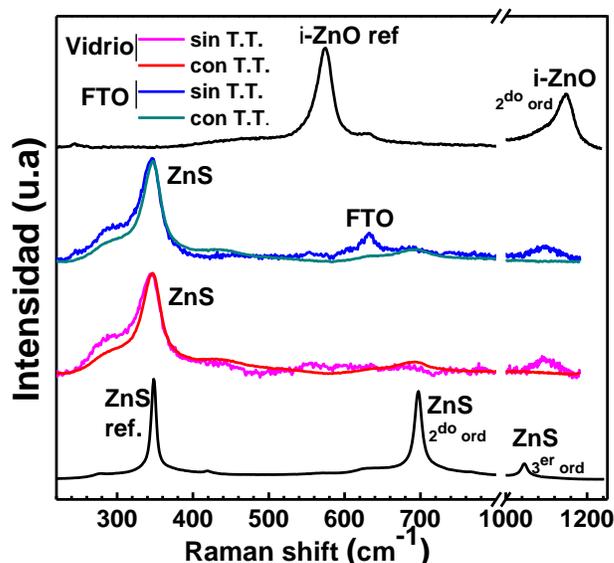


Figura 5.12. Espectros Raman de muestras de ZnS crecidas sobre vidrio y FTO con y sin T.T. A modo comparativo se muestran los espectros del i-ZnO y de la referencia del ZnS

5.3 Caracterización de celdas solares del tipo ZnS/CZTSe

De acuerdo a la caracterización previa del material se escogieron 4 tiempos de crecimientos, manteniendo constante la concentración de tiourea (0.4 M-ZnS-2), para fabricar celdas solares. Las celdas fabricadas con ZnS fueron sometidas al tratamiento térmico convencional (200°C durante 30 min) explicado en el Capítulo 3 de esta tesis. Después de este T.T. fueron medidas las propiedades optoelectrónicas de todas las celdas. En un principio todas las curvas J-V medidas exhibieron un comportamiento de resistencia (no diodo). Es un hecho conocido que el ZnS como capa buffer requiere un tratamiento adicional de light soaking. Este tratamiento consistió en someter las celdas bajo una intensidad de 1 sol durante 1h 30 min. Una vez sometidas a este T.T. las celdas solares mostraron un comportamiento de diodo. La Figura 5.13 muestra los parámetros opto-electrónicos de las celdas fabricadas con ZnS como buffer después del tratamiento del light soaking en comparación con una muestra de referencia donde se utilizó CdS como capa buffer. Este tratamiento es conocido por neutralizar los estados de tipo aceptor (defectos) que se encuentran localizados en la banda prohibida [45]

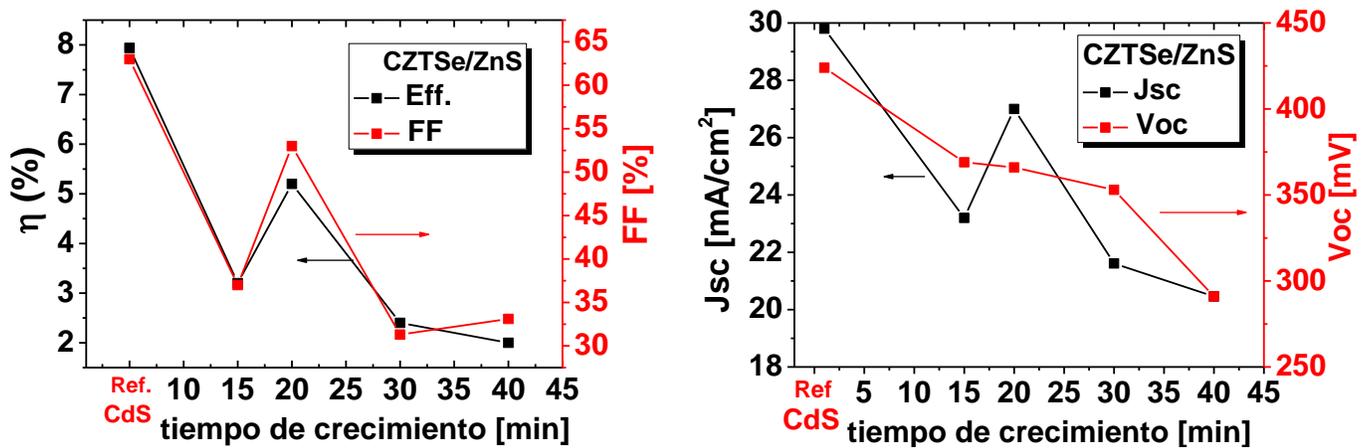


Figura 5.13. Parámetros optoelectrónicos del ZnS-2 variando el tiempo de crecimiento

Los resultados optoelectrónicos indican que existe un tiempo de depósito óptimo correspondiente a 20 min, donde se observó una eficiencia de dispositivo de 5.20%. Éste resultado corresponde al récord de eficiencia de CZTSe con ZnS como capa buffer. Adicionalmente, se observan tendencias similares tanto en eficiencia como en el FF en

función del tiempo de crecimiento. Para el tiempo de crecimiento de 40 min la eficiencia disminuye hasta un 2%, lo cual es coherente con el resultado observado mediante las imágenes SEM, donde se apreciaban grietas al aumentar el espesor de ZnS. Paralelamente, se observa que el V_{oc} disminuye en función del tiempo de crecimiento. Esta disminución no es proporcional al espesor, existe una pequeña región entre 15 y 30 min de depósito, donde el V_{oc} disminuye con un ritmo menos pronunciado. Finalmente, la J_{sc} presenta un máximo en 20min, lo cual concuerda con los resultados mostrados mediante SEM donde la capa parecía uniformemente distribuida sobre el sustrato con pequeñas ramificaciones entre los granos (ver Fig.5.10). Posiblemente estas ramificaciones facilitarían la extracción de la corriente.

La figura 5.14 muestra una imagen SEM-EDX de una celda solar de CZTSe/ZnS, donde se aplicó un tiempo de depósito de 20 min para el recubrimiento de la capa de ZnS con una relación [S]/[Zn] de 2.5. Claramente la concentración de Zn es mayor en la capa buffer, pudiendo diferenciarse del absorbedor. Este estudio preliminar muestra el potencial del ZnS como capa buffer en tecnologías de kesteritas, aunque estudios más profundos se requerirán para entender como en el futuro se pueden mejorar estos dispositivos. El material también resulta ser muy interesante para su combinación con otros materiales y su posible aplicación en conceptos híbridos.

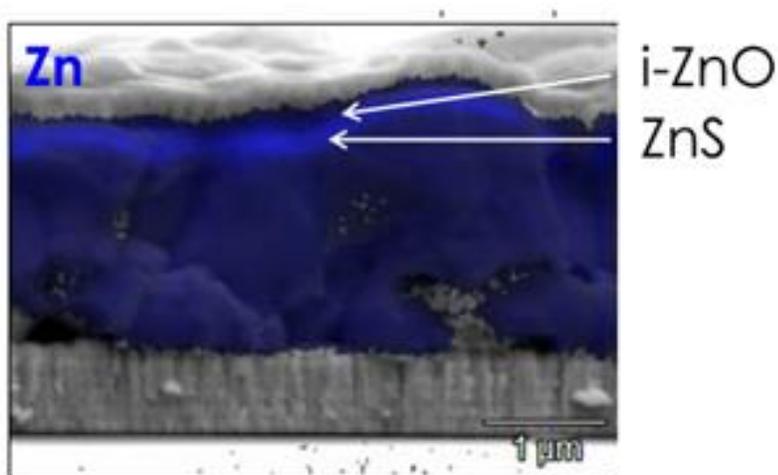


Figura 5.14. Imagen SEM-EDX de una celda solar CZTSe/ZnS

5.4 Estudios preliminares de otras capas buffer en configuración estándar e híbrida con CdS

En este apartado se presentan los estudios preliminares realizados para la obtención de celdas solares basadas en CZTSe, utilizando capas híbridas del tipo CdS/ In_2S_3 . El objetivo de este estudio es intentar obtener un mayor rendimiento fotovoltaico reduciendo la cantidad de Cd, a través de la inclusión de una capa alternativa Cd-free (In_2S_3 , ZnS). Siendo esta vía una forma alternativa para reducir la cantidad de cadmio en las celdas solares.

Con el objetivo de evaluar de forma preliminar el comportamiento de las celdas solares, utilizando diversas capas buffer fueron depositadas películas de ZnS y bicapas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$, CdS / In_2S_3 y ZnS/CdS sobre sustrato de CZTSe y las celdas fueron completadas con los depósitos de i-ZnO e ITO.

Para la fabricación de las bicapas se llevaron a cabo dos baños consecutivos, donde el tiempo de depósito del baño del CdS fue reducido a 1 min cuando se combina con In_2S_3 y 3 min cuando se combina con ZnS. Las condiciones de depósito de ZnS e In_2S_3 empleadas correspondieron a las optimizadas según los dos estudios de optimización presentados anteriormente.

A continuación se muestran los diagramas representativos de cada una de las celdas solares formados con los buffer depositados en forma de bicapas.

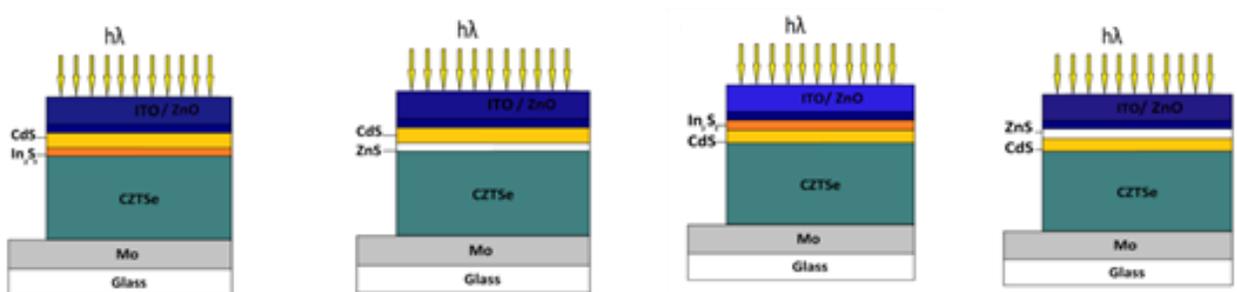


Figura 5.15. Configuración de las celdas solares con el depósito de buffer en forma de bicapas

En la Tabla 5.2 se resume los resultados de las mediciones J-V de las celdas solares bajo condiciones AM1.5 (100 mA/cm^2) utilizando diversa capas buffer, así como de la celda de referencia, fabricada usando una capa buffer de CdS. Todas las capas buffer fueron depositadas por CBD.

Tabla 5.2. Parámetros opto-electrónicos de celdas solares con diferentes capas buffer: monocapas y bicapas.

Capas buffer en estructura de monocapas y bicapas*	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	R_p (Ωcm^2)	R_s (Ωcm^2)
CZTSe/In_2S_3/CdS(30nm)	28.50	422	60.70	7.30	571.40	2.79
CZTSe/In_2S_3	23.92	460	40.69	4.50	71.68	5.99
CZTSe/CdS (70nm)	29.74	424	62.91	7.94	341.30	1.98
CZTSe/CdS(30nm)/In_2S_3	26.13	393	58.78	6.00	383.14	5.19
CZTSe/CdS(42nm)/ZnS	27.50	382	63.03	6.62	457.14	1.91
CZTSe/ZnS	27.00	366	53.00	5.20	65.01	9.24
CZTSe/ZnS/CdS(42nm)	24.88	351	51.73	4.52	207.03	3.62

* Entre paréntesis se incluye el espesor del CdS utilizado.

En general, las celdas fabricadas con monocapas buffer, alternativas al CdS se caracterizan por bajos valores de eficiencia, determinada por el deterioro en el FF, provocado por una drástica reducción de la resistencia en paralelo. Una posible causa para esta disminución de R_p es el desacople de las bandas de la capa buffer y el CZTSe, como ha sido señalado anteriormente.

Se muestra que las mejores capas buffer alternativas al CdS son las bicapas In_2S_3 /CdS y CdS/ZnS, obteniéndose valores de eficiencia de 7.30 y 6.62% respectivamente. Se obtienen claras mejoras en la densidad de corriente de cortocircuito, J_{sc} , respecto a las capas buffer libres de cadmio, lo que concuerda con sustituir parte del CdS por alguno de los materiales con mayor energía de banda prohibida. Sin embargo, la celda con CdS exhibe un valor de J_{sc} y eficiencia más alto en comparación con todas las muestras (29.74 mA/cm^2 y 7.94%). Respecto al voltaje en circuito abierto (V_{oc}) el valor más alto obtenido fue de 460 mV correspondiente a la celda con buffer de In_2S_3 . Los valores de V_{oc} inmediatamente inferiores correspondieron a 424 y 422 mV, los cuales fueron obtenidos en las celdas con buffer de CdS y configuración híbrida CZTSe/ In_2S_3 /CdS. Todos los valores de V_{oc} obtenidos son claramente menores a los reportados para celdas solares de

Síntesis química de capas buffer para nuevas tecnologías de calcogenuros con aplicaciones fotovoltaicas

CIGS con buffer de CdS (~610 mV). Ésta marcada diferencia puede estar relacionada con mecanismos de recombinación presentes en la interface entre el buffer y el absorbedor [161].

La Figura 5.16 muestra la curva de eficiencia cuántica externa de las celdas solares con In_2S_3 , $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ y CdS como capa buffer.

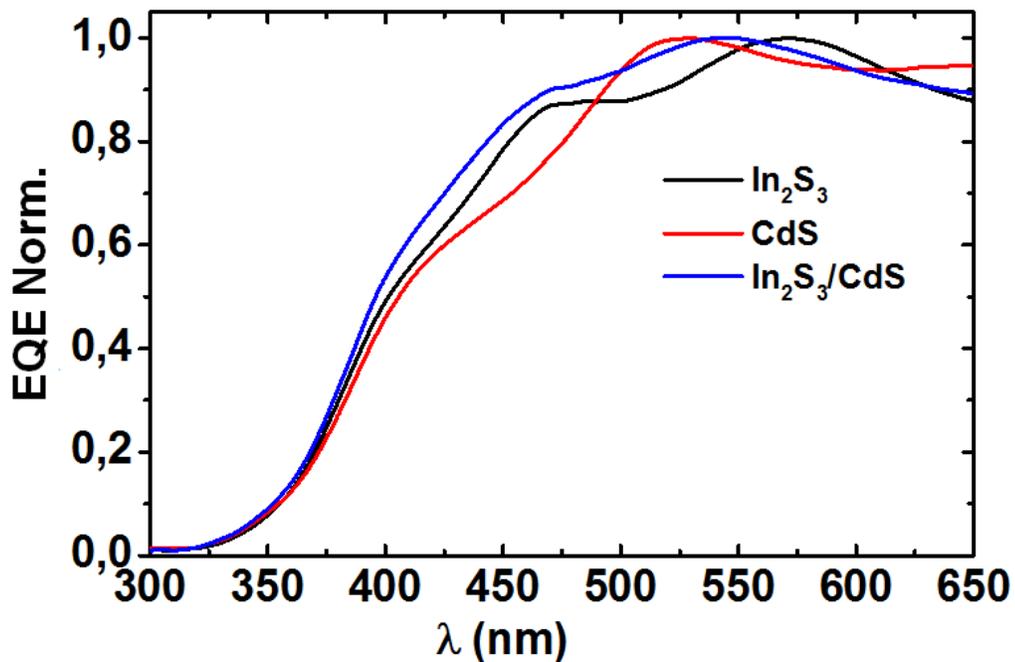


Figura 5.16. Espectros de eficiencia cuántica normalizada para las celdas solares CZTSe/CdS, CZTSe/ In_2S_3 , y CZTSe/ $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$

En la Figura 5.16 se observa una mayor colección de portadores fotogenerados en la región del espectro de 300 a 500 nm para la celda con la capa híbrida. Esto podría indicar un mejor acoplamiento de bandas entre la capa híbrida y el absorbedor en comparación con el resto de las celdas.

El desplazamiento hacia longitudes de onda pequeñas es consecuencia de los valores de energía de la banda prohibida, que como evaluamos anteriormente en el caso del In_2S_3 resultaron altos para todas las muestras, debido presumiblemente a efecto de confinamiento cuántico. La figura se puede utilizar para determinar el ancho de la banda de energía prohibida (E_G) de la capa absorbente graficando $[E \ln(1-EQE)]^2$ vs. E , donde:

$$E = hc/\lambda$$

h: Constante de Planck

c: Velocidad de la luz

λ : Longitud de onda de la luz incidente

Los valores calculados de E_g para estas celdas fueron del orden de 1 eV. Los espectros de eficiencia cuántica externa se corresponden con las propiedades eléctricas de las celdas solares reportadas en la Tabla 5.2.

La capa híbrida formada por las bicapas CdS/ In_2S_3 representa una potencial opción. La reducción del espesor CdS, utilizando bicapas buffer, alternativas a la monocapa de CdS tiene un impacto positivo en la tecnología de celdas solares de películas delgadas por la reducción del espesor de esta última en los procesos de escalado industrial.

Por esta razón se ha realizado un estudio más completo usando la configuración (buffer híbrido $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$) que reportó eficiencias más cercanas a la referencia con buffer de CdS, cuyos resultados mostramos a continuación.

5.4.1 Celdas solares procesadas con capas buffer híbridas $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ bajo pos-tratamiento térmico

En este apartado se describirán los resultados experimentales derivados de la sustitución del tratamiento convencional en la placa calefactora (hot-plate) por un tratamiento térmico en horno de procesamiento rápido.

En la figura 5.15 se presentan los parámetros optoelectrónicos de las celdas sometidas a tratamiento térmico realizado en el RTP a 250°C en función del tiempo de tratamiento. Los puntos experimentales presentados en 0 segundos corresponden a la muestra sin habersele sometido a T. T. en el RTP. Todos los parámetros opto-electrónicos mejoran tras la aplicación de 5 segundos de T.T. Se observa un valor de eficiencia de 6.3% en 5 segundos de T.T., superando en un 2% a la eficiencia alcanzada sin tratamiento térmico. A partir de los 5 segundos de tratamiento se observa una disminución en todos los parámetros fotovoltaicos. Así, se evidencia un efecto positivo como consecuencia de la aplicación del tratamiento térmico, habiéndose también optimizado el tiempo de exposición de las celdas a este tratamiento.

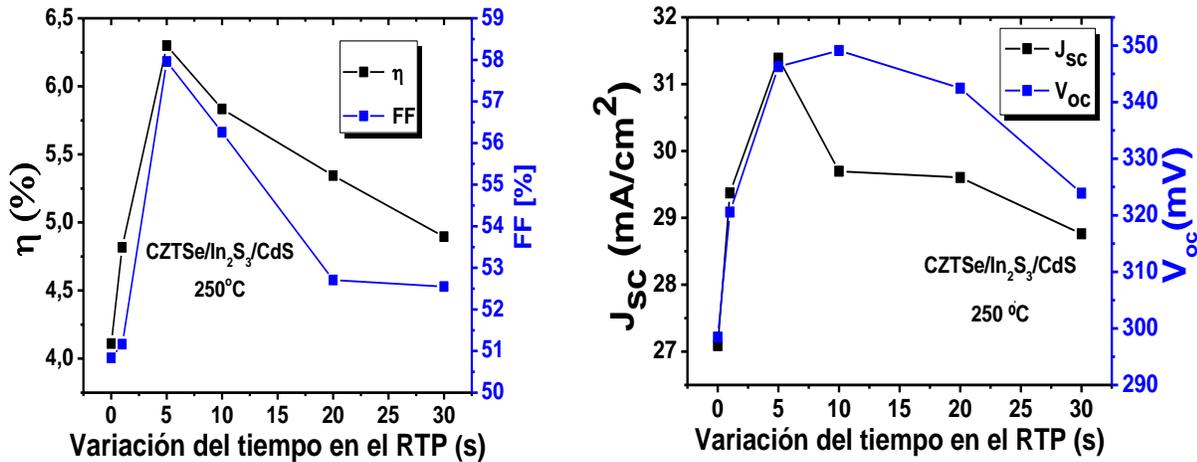


Figura 5.17. Parámetros optoelectrónicos usando $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ como capa buffer, variando el tiempo de T.T. en el RTP a una temperatura constante

Adicionalmente, se realizaron variaciones de la temperatura de tratamiento térmico, fijando el tiempo a 5 segundos, en el rango de 50 a 300°C. Se observa una mejora de todos los parámetros fotovoltaicos exceptuando la J_{sc} alrededor de la temperatura de 200°C. Esto abre nuevas perspectivas para la optimización de capas híbridas en el futuro, con alto interés tecnológico.

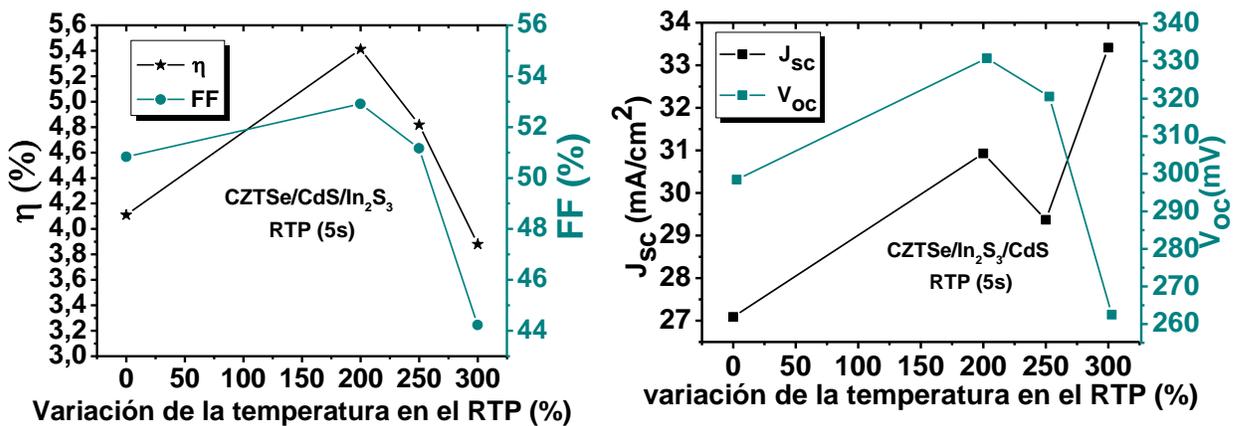


Figura 5.18. Parámetros optoelectrónicos usando $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ como capa buffer, variando la temperatura de T.T. en el RTP para un tiempo de T.T. constante

5.5 Conclusiones de la sección

Diferentes capas buffer han sido depositadas por el método de CBD como alternativa a la capa de CdS. La capa buffer In_2S_3 presenta los mejores resultados tanto como capa simple como en forma de un sistema híbrido con el CdS. En este sentido se ha obtenido el mejor V_{oc} hasta ahora reportado para las celdas solares de CZTSe. Los resultados de tratamiento térmico en el RTP indican que un T.T a 200°C durante 5 segundos da lugar a una mejora en todos los parámetros opto-electrónicos de la celda de configuración híbrida $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$. Los resultados preliminares reportados en este capítulo muestran el alto interés y el potencial de estas capas libres de Cd (en el caso del In_2S_3 y ZnS) y con cantidades reducidas de Cd (en el caso de las capas híbridas). Esto puede despertar un alto interés en el futuro en el desarrollo de estos sistemas, ampliando su aplicación a kesteritas con otras composiciones, es decir, kesteritas formadas por S-Se o formadas solo por S.

6. Conclusiones

En el presente trabajo se ha abordado el estudio de capas buffer sintetizadas mediante la técnica de baño químico para la obtención de dispositivos fotovoltaicos de CZTSe. A continuación se presentan las conclusiones más significativas derivadas de este trabajo de tesis:

❖ Se ha demostrado que la optimización de la capa buffer de CdS es un paso fundamental en la obtención de celdas solares basadas en el compuesto CZTSe. La síntesis del CdS partiendo del nitrato de cadmio como fuente de cadmio en la solución, conjuntamente con los procesos de iluminación de las celdas ("light soaking"), han permitido obtener una eficiencia del 8.2% con un valor bajo de resistencia en serie y un valor de FF de 64.4%, siendo este último uno de los valores más altos reportados hasta el momento para Kesteritas de Se puro (CZTSe). Además estos valores de eficiencia son considerablemente mayores respecto a los valores conseguidos utilizando sulfato de cadmio como sal precursora de Cd en el baño químico ($\eta=7.0\%$, FF= 57.9%). Se ratifica la necesidad de un proceso lento de crecimiento del CdS, disminuyendo en gran medida la cantidad de defectos sensibles a la luz lo que resulta en una mejora considerable de los parámetros opto-electrónicos de las celdas solares del tipo CZTSe.

❖ En búsqueda de incrementar la eficiencia, se ha demostrado la necesidad de un tratamiento térmico (T.T.) de activación en los dispositivos basados en CZTSe cuando se utiliza CdS como capa buffer. Se ha demostrado la notable mejoría de las propiedades ópticas, cristalinas y morfológicas del CdS después del tratamiento térmico, repercutiendo en el aumento de la eficiencia del dispositivo solar (sin T.T. $\eta=1.8\%$ a $\eta=7.3\%$ con T.T.) Las condiciones óptimas para el T.T. de la película de CdS definidas en esta tesis, corresponden a una temperatura de 200°C durante un tiempo de 20 min en aire.

- ❖ Teniendo en cuenta la inquietud global de reducir el impacto ambiental de estas nuevas tecnologías fotovoltaicas, en ésta Tesis se estudió el efecto de reducir el espesor de la capa de CdS mediante el dopado con Cu, demostrándose una influencia positiva en las propiedades del CdS y en las celdas solares. En particular, con el incremento de la concentración del cobre: i) se reduce el espesor del CdS de 70 nm a 27 nm, ii) aumenta la homogeneidad de las capas y se reduce la presencia de los pinholes, iii) la eficiencia de las celdas solares producidas alcanzó un valor de 6.9% para una concentración de cobre de 11 ppb en la capa. Este comportamiento puede estar asociado con la formación de un dispositivo de tipo de estructura MIS (Metal Insulator Semiconductor), debido a la naturaleza del Cu como impureza aceptora dentro del CdS o debido a la difusión del Cu en las fronteras de grano.
- ❖ Se estudiaron capas alternativas al CdS como capa buffer para los dispositivos basados CZTSe tales como In_2S_3 y ZnS. Así, los parámetros opto-electrónicos resultantes variaron según la capa alternativa utilizada:
- La capa de In_2S_3 no da lugar a un alineamiento de bandas adecuado, por lo tanto por sí misma no sería una buena opción como capa buffer para el CZTSe. Sin embargo, sistemáticamente se ha observado que para esta capa buffer se obtienen valores de V_{oc} mucho más elevados (hasta 495 mV) que los obtenidos utilizando el CdS (424 mV), resultando esto de gran interés para combinar esta capa buffer con otras, creando el concepto de capas híbridas.
 - Utilizando ZnS como capa buffer, reportamos por primera vez una eficiencia record de 5.20% sobre CZTSe. Este estudio muestra el potencial del ZnS como capa buffer en tecnologías de kesteritas, aunque se requerirán estudios más profundos para mejorar estos dispositivos libres de Cadmio. El material también resulta ser muy interesante para su combinación con otros absorbedores y su posible aplicación en conceptos híbridos.
- ❖ Finalmente, se estudiaron capas alternativas híbridas combinando el clásico CdS con In_2S_3 y ZnS. Este estudio permitió obtener mejores valores de eficiencia de dispositivo en comparación con los obtenidos usando capas buffer libres de cadmio. En este sentido, el empleo de bicapas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ dio lugar a una eficiencia de 7.30%, mientras que el uso de la bicapa ZnS/CdS arrojó como mejor resultado una eficiencia de 6.62%. Los resultados de tratamiento térmico en el RTP

(Rapid Thermal Process) indican que un tratamiento térmico a 200°C durante 5 segundos da lugar a una mejora en todos los parámetros opto-electrónicos de la celda de configuración híbrida utilizando un menor espesor de CdS. Por ejemplo, el valor del V_{oc} para el CdS de referencia de 70 nm fue de 424 mV mientras que con la segunda capa de In_2S_3 este valor se mantuvo constante a 422 mV, pero para un espesor de CdS de 30 nm. Además, para las estructuras híbridas el orden de cada capa buffer representa un parámetro importante al tener una relación directa con la eficiencia del dispositivo (ZnS/CdS $\eta=4.52\%$ y CdS/ZnS $\eta=6.62\%$). Estos resultados preliminares nos muestran la probabilidad de un efecto sinérgico entre el In_2S_3 , ZnS y el CdS, donde estas capas probablemente tienen un comportamiento propio y diferente respecto al CdS.

Trabajos futuros:

- Realizar diferentes estudios con otros precursores en el baño químico (sustitución de NH_4OH , y utilización de otras sales de cadmio) utilizando absorbedores del tipo CZTS y CZTSSe depositados por diferentes técnicas (sputtering, tinta depositada por método de Doctor blade coating y electro-depósito) sobre diferentes tipos de sustratos (cerámicos, aceros y poliamidas flexibles). Este estudio es muy importante ya que para cada tipo sustrato utilizado como para cada técnica de depósito se requieren condiciones específicas para el depósito de la capa buffer en términos de lograr un buen acoplamiento buffer/absorbedor.
- Continuar con el estudio de capas buffer alternativas al CdS, así como el efecto del tratamiento térmico y del dopaje en estas capas libres de cadmio.
- Profundizar en el estudio químico-físico de las capas híbridas para entender cuáles son los parámetros del material adecuados para mejorar de manera relevante la eficiencia del dispositivo.

Bibliografía

1. Minami, T. and T. Miyata, *Present status and future prospects for development of non- or reduced-indium transparent conducting oxide thin films*. Thin Solid Films, 2008. **517**(4): p. 1474-1477.
2. Bremaud, D., et al. *Towards the development of flexible CIGS solar cells on polymer films with efficiency exceeding 15%*. in *Photovoltaic Specialists Conference, 2005. Conference Record of the Thirty-first IEEE*. 2005.
3. Appelbaum, J., *Bifacial photovoltaic panels field*. Renewable Energy, 2016. **85**: p. 338-343.
4. https://es.wikipedia.org/wiki/Energ%C3%ADa_renovable.
5. Alatorre, F.C., *Energías Renovables para el Desarrollo Sustentable en México*, Secretaría de Energía de México: México, D.F. p. 14.
6. Archer, D., *Global Warming: Understanding the Forecast*. 2012.
7. <http://www.greenpeace.org/espana/es/news/2010/November/la-energ-a-solar-puede-dar-ele/>.
8. https://es.wikipedia.org/wiki/Energ%C3%ADa_solar.
9. Singh, J.P., et al., *Comparison of Glass/Glass and Glass/Backsheet PV Modules Using Bifacial Silicon Solar Cells*. Photovoltaics, IEEE Journal of, 2015. **5**(3): p. 783-791.
10. http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/ihs--454-gw-of-solar-to-be-added-globally-in-2014_100016732/#axzz3FflMdUs5.
11. <http://www.solarpowereurope.org/news/publications/>.
12. *Cost and LCOE by Generation Technology". 2009-2020 © GTM Research 2010*.
13. Yuan, Z.-K., et al., *Engineering Solar Cell Absorbers by Exploring the Band Alignment and Defect Disparity: The Case of Cu- and Ag-Based Kesterite Compounds*. Advanced Functional Materials, 2015. **25**(43): p. 6733-6743.
14. Geiger, F., C.A. Busse, and R.I. Loehrke, *The vapor pressure of indium, silver, gallium, copper, tin, and gold between 0.1 and 3.0 bar*. International Journal of Thermophysics, 1987. **8**(4): p. 425-436.
15. Olekseyuk, I.D., I.V. Dudchak, and L.V. Piskach, *Phase equilibria in the Cu₂S–ZnS–SnS₂ system*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **368**(1–2): p. 135-143.
16. Masaru, M., et al., *Crystallographic and optical properties of Cu₂Zn(Sn_{1-x}Ge_x)Se₄ solid solution*. Japanese Journal of Applied Physics, 2014. **53**(4S): p. 04ER09.
17. Bag, S., et al., *Hydrazine-Processed Ge-Substituted CZTSe Solar Cells*. Chemistry of Materials, 2012. **24**(23): p. 4588-4593.
18. Kim, I., et al., *Bandgap-Graded Cu₂Zn(Sn_{1-x}Ge_x)S₄ Thin-Film Solar Cells Derived from Metal Chalcogenide Complex Ligand Capped Nanocrystals*. Chemistry of Materials, 2014. **26**(13): p. 3957-3965.
19. Hages, C.J., et al., *Improved performance of Ge-alloyed CZTGeSSe thin-film solar cells through control of elemental losses*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2015. **23**(3): p. 376-384.

20. Green, M.A., et al., *Solar cell efficiency tables (Version 45)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2015. **23**(1): p. 1-9.
21. David B. Mitzi, O.G., Teodor K. Todorov, Kejia Wang, Supratik Guha, *The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell* Solar Energy. Mat. and Solar Cells, 2011. **95**(6): p. 1421-1436.
22. <http://www.udel.edu/iec/Resumes/Birkmire/Pubs/RWB80.pdf>
23. Poulek, V., A. Khudysh, and M. Libra, *Innovative low concentration PV systems with bifacial solar panels*. Solar Energy, 2015. **120**: p. 113-116.
24. Huang, L., et al., *Multi-step slow annealing perovskite films for high performance planar perovskite solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015. **141**: p. 377-382.
25. Wang, W., et al., *Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency*. Advanced Energy Materials, 2014. **4**(7).
26. Lee, K., et al., *The impact of oxygen incorporation during intrinsic ZnO sputtering on the performance of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells*. Applied Physics Letters, 2014. **105**(8): p. 083906.
27. Abou-Ras, D., et al., *Structural and chemical investigations of CBD- and PVD-CdS buffer layers and interfaces in Cu(In,Ga)Se₂-based thin film solar cells*. Thin Solid Films, 2005. **480-481**: p. 118-123.
28. Werner, M., et al., *Enhanced carrier collection from CdS passivated grains in solution processed Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015.
29. Rajeshmon, V.G., et al., *Effect of copper concentration and spray rate on the properties Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited using spray pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014. **110**(0): p. 448-454.
30. Shinde, N.M., R.J. Deokate, and C.D. Lokhande, *Properties of spray deposited Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013. **100**(0): p. 12-16.
31. Zoppi, G., et al., *Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cells produced by selenisation of magnetron sputtered precursors*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2009. **17**(5): p. 315-319.
32. Shockley, W. and H.J. Queisser, *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(3): p. 510.
33. Chen, S., et al., *Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI₂ compounds*. Physical Review B, 2009. **79**(16): p. 165211.
34. Wei, H.M., et al., *Photovoltaic Efficiency Enhancement of Cu₂O Solar Cells Achieved by Controlling Homojunction Orientation and Surface Microstructure*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(19): p. 10510-10515.
35. Siebentritt, S., *Why are kesterite solar cells not 20% efficient?* Thin Solid Films, 2013. **535**(0): p. 1-4.
36. Nishi, Y., et al., *Influence of Cu₂O surface treatment on the photovoltaic properties of Al-doped ZnO/Cu₂O solar cells*. Thin Solid Films, 2012. **520**(10): p. 3819-3822.
37. Nishi, Y., T. Miyata, and T. Minami, *The impact of heterojunction formation temperature on obtainable conversion efficiency in n-ZnO/p-Cu₂O solar cells*. Thin Solid Films, 2013. **528**: p. 72-76.
38. Minami, T., Y. Nishi, and T. Miyata, *Effect of the thin Ga₂O₃ layer in n+-ZnO/n-Ga₂O₃/p-Cu₂O heterojunction solar cells*. Thin Solid Films, 2013. **549**: p. 65-69.

39. Minami, T., T. Miyata, and Y. Nishi, *Cu₂O-based heterojunction solar cells with an Al-doped ZnO/oxide semiconductor/thermally oxidized Cu₂O sheet structure*. Solar Energy, 2014. **105**: p. 206-217.
40. Hegedus, S.S. and W.N. Shafarman, *Thin-film solar cells: device measurements and analysis*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2004. **12**(2-3): p. 155-176.
41. Furuta, K., et al., *Improvement of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cell efficiency by surface treatment*. physica status solidi (c), 2015: p. n/a-n/a.
42. Shafarman, W.N., R. Klenk, and B.E. McCandless, *Device and material characterization of Cu(InGa)Se₂ solar cells with increasing band gap*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**(9): p. 7324.
43. Nadenau, V., et al., *Electronic properties of CuGaSe₂-based heterojunction solar cells. Part I. Transport analysis*. Journal of Applied Physics, 2000. **87**(1): p. 584.
44. Jackson, P., et al., *Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%*. physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters, 2015. **9**(1): p. 28-31.
45. Neuschitzer, M., et al., *Optimization of CdS buffer layer for high-performance Cu₂ZnSnSe₄ solar cells and the effects of light soaking: elimination of crossover and red kink*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2015: p. n/a-n/a.
46. S Susanne Siebentritt, T.K., Andreas Bauknecht, Ulf Blieske, Wolfgang Harnett, Ulrich Fiedeler, Martha Lux-Steiner, *Cd-free buffer layers for CIGS solar cells prepared by a dry process*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2002. **70**: p. 447– 457.
47. Topič, M., F. Smole, and J. Furlan, *Band-gap engineering in CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**(11): p. 8537.
48. Yin, W.-J., et al., *Engineering Grain Boundaries in Cu₂ZnSnSe₄ for Better Cell Performance: A First-Principle Study*. Advanced Energy Materials, 2014. **4**(1): p. n/a-n/a.
49. Singh, J.P., T.M. Walsh, and A.G. Aberle, *A new method to characterize bifacial solar cells*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2014. **22**(8): p. 903-909.
50. <http://eliseosebastian.com/elementos-de-un-panel-solar-fotovoltaico/>.
51. Green, M.A., et al., *Solar cell efficiency tables (version 46)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2015. **23**(7): p. 805-812.
52. Kim, J., et al., *High Efficiency Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Solar Cells by Applying a Double In₂S₃/CdS Emitter*. Advanced Materials, 2014. **26**(44): p. 7427-7431.
53. Pavan, M., et al., *TiO₂/Cu₂O all-oxide heterojunction solar cells produced by spray pyrolysis*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015. **132**: p. 549-556.
54. Werner, J., et al., *Sputtered rear electrode with broadband transparency for perovskite solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015. **141**: p. 407-413.
55. Tadatsugu, M., N. Yuki, and M. Toshihiro, *High-Efficiency Cu₂O-Based Heterojunction Solar Cells Fabricated Using a Ga₂O₃ Thin Film as N-Type Layer*. Applied Physics Express, 2013. **6**(4): p. 044101.
56. Chen, L.-C., *Review of preparation and optoelectronic characteristics of Cu₂O-based solar cells with nanostructure*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013. **16**(5): p. 1172-1185.
57. Chander, S., et al., *A study on photovoltaic parameters of mono-crystalline silicon solar cell with cell temperature*. Energy Reports, 2015. **1**: p. 104-109.

58. Woo, K., et al., *Band-gap-graded Cu₂ZnSn(S_{1-x}Se_x)₄ Solar Cells Fabricated by an Ethanol-based, Particulate Precursor Ink Route*. Scientific Reports, 2013. **3**: p. 3069.
59. Minami, T., T. Miyata, and Y. Nishi, *Efficiency improvement of Cu₂O-based heterojunction solar cells fabricated using thermally oxidized copper sheets*. Thin Solid Films, 2014. **559**: p. 105-111.
60. Zhu, Y., K. Mimura, and M. Isshiki, *Oxidation Mechanism of Cu₂O to CuO at 600–1050°C*. Oxidation of Metals, 2004. **62**(3-4): p. 207-222.
61. Roger, C., et al., *Characteristics of molybdenum bilayer back contacts for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on Ti foils*. Thin Solid Films, 2013. **548**: p. 608-616.
62. Salomé, P.M.P., et al., *Mo bilayer for thin film photovoltaics revisited*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. **43**(34): p. 345501.
63. Scofield, J.H., et al., *Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells*. Thin Solid Films, 1995. **260**(1): p. 26-31.
64. Vink, T.J., et al., *Stress, strain, and microstructure of sputter-deposited Mo thin films*. Journal of Applied Physics, 1991. **70**(8): p. 4301-4308.
65. Bao, W. and M. Ichimura, *Influence of Secondary Phases in Kesterite-Cu₂ZnSnS₄ Absorber Material Based on the First Principles Calculation*. International Journal of Photoenergy, 2015. **2015**: p. 6.
66. J. Kim, H., H. Todorov, T. K. Gunawan, O. Kuwahara, M. Gokmen, T. Nair, D. Hopstaken, M. Shin, B. Lee, Y. S. et al. , *High Efficiency Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Solar Cells by Applying a Double In₂S₃/CdS Emitter*. Adv. Mater., 2014. **26**: p. 7427–7431.
67. S. Oueslati, G.B., M. Buffière, H. ElAnzeery, O. Touayar, C. Köble, J. Bekaert, M. Meuris, J. Poortmans., *Physical and electrical characterization of high-performance Cu₂ZnSnSe₄ based thin film solar cells*. Thin Solid Films, 2015. **582**: p. 224-228.
68. Repins, C.B., N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W.-C. Hsu, A. Goodrich and R. Noufi., *Co-evaporated Cu₂ZnSnSe₄ films and devices*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2012. **101**: p. 154–159.
69. Fairbrother, A., et al., *Secondary phase formation in Zn-rich Cu₂ZnSnSe₄-based solar cells annealed in low pressure and temperature conditions*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2014. **22**(4): p. 479-487.
70. Fairbrother, A., et al., *Compositional paradigms in multinary compound systems for photovoltaic applications: a case study of kesterites*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(18): p. 9451-9455.
71. Scragg, J.J., et al., *A Detrimental Reaction at the Molybdenum Back Contact in Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Thin-Film Solar Cells*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(47): p. 19330-19333.
72. López-Marino, S., et al., *ZnSe Etching of Zn-Rich Cu₂ZnSnSe₄: An Oxidation Route for Improved Solar-Cell Efficiency*. Chemistry – A European Journal, 2013. **19**(44): p. 14814-14822.
73. Haibing Xie, Y.S., Simón López-Marino, Moisés Espíndola-Rodríguez, Markus Neuschitzer, Diouldé Sylla, Andrew Fairbrother, Victor Izquierdo-Roca, Alejandro Pérez-Rodríguez, Edgardo Saucedo, *Impact of Sn(S,Se) Secondary Phases in Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Solar Cells: a Chemical Route for Their Selective Removal and Absorber Surface Passivation*. ACS applied materials & interfaces, 2014. **6**(15): p. 12744-12751.

74. Theodore L. Brown, H.E.L., Bruce E. Brusten, Julia R. Burdge, *Química la ciencia central*. Ed. Pearson, 2003. **novena edición**: p. 473-475.
75. Martín, J.M.A., *Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones*. Ed. CSCI, Madrid, España., 2003.
76. Krishnan., K.S.R.a.C.V., *A new type of secondary radiation*. Nature, 1928. **121**: p. 501-502.
77. Klenk., R., *Characterisation and modelling of chalcopyrite solar cells*. Thin Solid Films, 2001. **387**(1-2): p. 135-140.
78. Dona, J.M., and J. Herrero, *Chemical bath deposition of CdS thin films: Electrochemical in situ kinetic studies*. Journal of the Electrochemical Society 139, 1992. **10**: p. 2810-2814.
79. Metin, H., and R. Esen, *Annealing effects on optical and crystallographic properties of CBD grown CdS films*. Semiconductor science and technology 18, 2003. **7**: p. 647.
80. Oladeji, I.O., and Lee Chow, *Optimization of chemical bath deposited cadmium sulfide thin films*. Journal of the Electrochemical Society, 1997. **144**(7): p. 2342-2346.
81. Rami, M., E. Benamar, M. Fahoume, F. Chraïbi, and A. Ennaoui., *Effect of the cadmium ion source on the structural and optical properties of chemical bath deposited CdS thin films* Solid state sciences, 1999(4): p. 179-188.
82. Nair, P.K., J. Campos, and M. T. S. Nair., *Opto-electronic characteristics of chemically deposited cadmium sulphide thin films*. Semiconductor science and technology, 1988. **3**(2): p. 134.
83. O'Brien, P., and Tahir Saeed. , *Deposition and characterization of cadmium sulfide thin films by chemical bath deposition*. Journal of Crystal growth, 1996. **158**(4): p. 497-504.
84. Kaur, I., D. K. Pandya, and K. L. Chopra., *Growth kinetics and polymorphism of chemically deposited CdS films*. Journal of the Electrochemical Society 1980. **127**(4): p. 943-948.
85. Nagao, M., and Saburo Watanabe. , *Chemically Deposited Thick CdS Films and Their Properties*. Japanese Journal of Applied Physics 1968. **7**(6): p. 684.
86. G. Kitaev, S.M.a.A.U., *Conditions for the chemical deposition of thin films of cadmium sulfide on a solid surface*. Russ. J. Phys. Chem., 1965. **39**: p. 1101-1102.
87. Ortega-Borges, R., and Daniel Lincot, *Mechanism of Chemical Bath Deposition of Cadmium Sulfide Thin Films in the Ammonia-Thiourea System In Situ Kinetic Study and Modelization*. Journal of the Electrochemical Society, 1993. **140**(12): p. 3464-3473.
88. Nakanishi, I.K., *Properties of chemical bath deposited CdS thin films*. Solar energy materials and solar cells 1994. **35**: p. 171-178.
89. T. Nakanishi, I.K., *Properties of chemical bath deposited CdS thin films*. Solar energy materials and solar cells, 1994. **35** (171-178).
90. Miguel A. Contreras, M.J.R., Bobby To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward, K. Ramanathan, *Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ -based solar cells*. Thin Solid Films 2002. **403-404** p. 204-211.
91. Insignares-Cuello, C., et al., *Raman scattering analysis of electrodeposited Cu(In,Ga)Se₂ solar cells: Impact of ordered vacancy compounds on cell efficiency*. Applied Physics Letters, 2014. **105**(2): p. 021905.

92. Metin, H., and R. Esen. , *Annealing studies on CBD grown CdS thin films* Journal of Crystal Growth, 2003. **258**(1): p. 141-148.
93. Sasikala, G., P. Thilakan, and C. Subramanian. , *Modification in the chemical bath deposition apparatus, growth and characterization of CdS semiconducting thin films for photovoltaic applications*. Solar energy materials and solar cells, 2000. **62**(3): p. 275-293.
94. Han, J., Cheng Liao, Tao Jiang, Ganhua Fu, V. Krishnakumar, C. Spanheimer, G. Haindl, Kui Zhao, A. Klein, and W. Jaegermann. , *Annealing effects on the chemical deposited CdS films and the electrical properties of CdS/CdTe solar cells*. Materials Research Bulletin, 2011. **46**(2): p. 194-198.
95. Kim, H., and Donghwan Kim. , *Influence of CdS heat treatment on the microstructure of CdS and the performance of CdS/CdTe solar cells*. Solar energy materials and solar cells 2001. **67**(1): p. 297-304.
96. Zinoviev, K.V., and O. Zelaya-Angel., *Influence of low temperature thermal annealing on the dark resistivity of chemical bath deposited CdS films*. Materials Chemistry and Physics, 2001. **70**(1): p. 100-102.
97. Metin, H., S. Erat, S. Durmuş, and M. Ari., *Annealing effect on CdS/SnO₂ films grown by chemical bath deposition*. Applied Surface Science, 2010. **256**(16): p. 5076-5081.
98. Hiie, J., K. Muska, V. Valdna, V. Mikli, A. Taklaja, and A. Gavrilov. , *Thermal annealing effect on structural and electrical properties of chemical bath-deposited CdS films*. Thin Solid Films, 2008. **516**(20): p. 7008-7012.
99. Wan, L., Zhizhong Bai, Zerong Hou, Deliang Wang, Hao Sun, and Limin Xiong. , *Effect of CdCl₂ annealing treatment on thin CdS films prepared by chemical bath deposition*. Thin Solid Films, 2010. **518**(23): p. 6858-6865.
100. Desale, D.J., Shaeed Shaikh, Farha Siddiqui, Arindam Ghosh, Ravikiran Birajdar, Anil Ghuleb, and Ramphal Sharma., *Effect of annealing on structural and optoelectronic properties of CdS thin film by SILAR method*. Adv. Appl. Sci. Res, 2011. **2**(4): p. 417.
101. Park, W.-D., *Structural and Optical Properties of Thermally Annealed Nanocrystalline CdS Thin Films*. Journal of the Korean Physical Society, (2009. **54**(5): p. 1793-1797.
102. Kumar, V., Sachin Kr Sharma, T. P. Sharma, and V. Singh. , *Band gap determination in thick films from reflectance measurements*. Optical Materials, 1999. **12**(1): p. 115-119.
103. Sebastian, P.J., *p-type CdS thin films formed by insitu Cu doping in the chemical bath*. Appl. Phys. Lett. , 1993. **62**(23): p. 2956.
104. O. Portillo-Moreno, H.L.-L., V. Ramírez-Falcon et al. , *Growth of CdS:Cu nanocrystals by chemical synthesis*. Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**(10): p. G926–G930.
105. Lee Y H, K.J.H.a.P.Y.K., Jpn. J. Appl. Phys 2000 **Part 1**(39): p. 1669.
106. Hani Khallaf, G.C., Oleg Lupan, Lee Chow, S Park and Alfons Schulte *Investigation of aluminium and indium in situ doping of chemical bath deposited CdS thin films*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008. **41**(18).
107. Srivastava, P.R.a.S.K., *In situ Sn-doped CdS thin films by chemical bath deposition method*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006. **39**: p. 4771-4776.

108. al., D.-P.e., *Electrical properties of Er-doped CdS thin films*. Journal of applied physics, 2007. **101**(013712).
109. al., J.e., *Effect of Low Concentration Sn Doping on Optical Properties of CdS Films Grown by CBD Technique*. Int. J. Mol. Sci., 2011. **12**: p. 6320-6328.
110. Khallaf, H., Guangyu Chai, Oleg Lupan, Lee Chow, S. Park, and Alfons Schulte, *Characterization of gallium-doped CdS thin films grown by chemical bath deposition*. Applied surface science 2009 **255**(7): p. 4129-4134.
111. Rizwan, Z., Azmi Zakaria, Mohd Sabri Mohd Ghazali, Atefeh Jafari, Fasih Ud Din, and Reza Zamiri, *Effect of Annealing Temperature on the Optical Spectra of CdS Thin Films Deposited at Low Solution Concentrations by Chemical Bath Deposition (CBD) Technique* International journal of molecular sciences, 2011. **12**(2): p. 1293-1305.
112. Ferrá-González, S.R., et al., *Optical and structural properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition doped with Ag by ion exchange* Optik-International Journal for Light and Electron Optics 2014. **125.4**: p. 1533-1536.
113. Insignares-Cuello, C., C. Broussillou, V. Bermúdez, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, and V. Izquierdo-Roca, *Raman scattering analysis of electrodeposited Cu (In, Ga) Se₂ solar cells: Impact of ordered vacancy compounds on cell efficiency*. Applied Physics Letters, 2014. **105**(2): p. 021905.
114. Schorr, S.S.a.S., *Kesterites-a challenging material for solar cells*. Prog. Photovolt. Res. Appl, 2012. **20**: p. 512-519.
115. D.B. Mitzi, O.G., T.K. Todorov, D.A.R. Barkhouse, *Prospects and performance limitations for Cu-Zn-Sn-S-Se photovoltaic technology*. Phil. Trans. R. Soc. A, 2013. **371**.
116. A. Chirilă, P.R., F. Pianezzi, P. Bloesch, A.R. Uhl, C. Fella, et al., *Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells*. Nat. Mater. , 2013. **12** p. 1107–1111.
117. B. Canava, O.R., J.F. Guillemoles, D. Lincot, and A. Etcheberry, *Increasing solar cell efficiencies based on Cu(In,Ga)Se₂ after a specific chemical and oxidant treatment*. phys. stat. sol. , 2006. **3**: p. 2551– 2554.
118. S. López-Marino, Y.S., M. Placidi, A. Fairbrother, M. Espindola-Rodriguez, X .Fontane, V.Izquierdo-Roca, J. López-García, L.Calvo-Barrio, A.Perez-Rodriguez, E. Saucedo., *ZnSe etching of Zn-rich Cu₂ZnSnSe₄: an oxidation route for improved solar-cell efficiency*. Chem. Eur. J., 2013. **19**: p. 14814–14822.
119. J. Dona, J.H., J. Electrochem. Soc. , 1992 **139** p. 2810.
120. C. Guillén, M.M., J. Herrero, Thin Solid Films 1998. **335**: p. 37.
121. Nair, M.T.S., et al., *Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction*. p. 1557-1564.
122. Nair, M.T.S., et al., *Enhancement of photosensitivity in chemically deposited CdSe thin films by air annealing*. p. 1879-1884.
123. L.G. Sillén, A.E.M., *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*. 1964.
124. J.R. Sites, P.H.M., *Diode quality factor determination for thin-film solar cells*., Sol. cells, 1989. **27**: p. 411-417.
125. Neuschitzer, M., et al., *Complex Surface Chemistry of Kesterites: Cu/Zn Reordering after Low Temperature Postdeposition Annealing and Its Role in High Performance Devices*. Chemistry of Materials, 2015.

126. Naghavi, N., Abou-Ras, D., Allsop, N., Barreau, N., Bücheler, S., Ennaoui, A., Fischer, C.-H., Guillen, C., Hariskos, D., Herrero, J., Klenk, R., Kushiya, K., Lincot, D., Menner, R., Nakada, T., Platzer-Björkman, C., Spiering, S., Tiwari, A.N. and Törndahl, T.. Prog., *Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)₂ based thin film photovoltaics: present status and current developments*. Photovolt: Res. Appl., 2010. **18**: p. 411–433.
127. M. G. Sandoval-Paz, M.S.-L., J. J. Valenzuela-Jáuregui, M. Flores-Acosta, R. Ramírez-Bon, *Structural and optical studies on thermal-Annealed In₂S₃ films prepared by chemical bath deposition technique*. Thin Solid Films 2005. **472**(5-10).
128. A.M. Abdel Haleem, M.I., *Electrochemical deposition of indium Sulfide thin films using two-step pulse biasing*. Thin Solid Films, 2008. **516**(7783–7789).
129. Matthew Zervos, P.P., Andreas Othonos, *High yield–low temperature growth of indium sulphide nanowires via chemical vapor Deposition*. Journal of Crystal Growth 2010. **312**: p. 656–661.
130. J. F. Trigo, B.A., J. Herrero, M.T. Gutiérrez, *Optical characterization of In₂S₃ solar cell buffer layers grown by chemical bath and physical Vapor deposition*. Solar Energy Materials & Solar Cells 2008. **92**(1145– 1148).
131. B. Asenjo, C.S., C. Guillén, A.M. Chaparro, M.T. Gutiérrez, J. Herrero, *Indium sulfide buffer layers deposited by dry and wet methods*. Thin Solid Films 2007. **515**(6041–6044).
132. B. Yahmadi, N.K., R. Bennaceur, M. Mnari, M. Dachraoui, K. Abdelkrim, *Structural analysis of indium sulphide thin films elaborated By chemical bath deposition*. Thin Solid Films, 2005. **473**: p. 201– 207.
133. T.T. John, C.S.K.K.P.V., T. Abe, Y. Kashiwaba, *Preparation of indium sulfide thin films by spray pyrolysis using a new precursor indium nitrate*. Applied Surface Science 2005. **252**.
134. Herrero, R.B.a.J., *Structure and Morphology of the indium hydroxy sulphide thin films*. Applied Surface Science, 2000. **158**: p. 49-57.
135. C. D. Lokhande, A.E., P.S. Patil, M. Giersig, K. Muller, H. Tributsch, *Chemical bath deposition of indium sulphide thin films : preparation and characterization*. Thin Solid Films, 1999. **340**(1): p. 18-23.
136. J. Klaer, J.B., R. Henninger, K. Siemer, R. Klenk, K. Ellmer, D. Bräunig, *Efficient thin-film solar cells prepared by a sequential process*. 1998. **13**(12): p. 1456.
137. Asenjo, B., et al., *Study of the electrodeposition of In₂S₃ thin films*. Thin Solid Films, 2005. **480–481**: p. 151-156.
138. Asenjo, B.G., C. Chaparro, A. M. Saucedo, E. Bermudez, V. Lincot, D. Herrero, J. Gutiérrez, M. T., *Properties of In₂S₃ thin films deposited onto ITO/glass substrates by chemical bath deposition*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010. **71**(12): p. 1629-1633.
139. Mesa, F.C., W. Hurtado, M., *Optical and structural study of In₂S₃ thin films growth by co-evaporation and chemical bath deposition (CBD) on Cu₃BiS₃*. Applied Surface Science, 2015. **350**: p. 38-42.
140. Yujie Xiong, Y.X., Guoan Du, Xiaobo Tian, Yitai Qian., *A Novel in Situ Oxidization–Sulfidation Growth Route via self-Purification Process to β-In₂S₃ Dendrites*. Journal of Solid State Chemistry, 2002. **166**(2): p. 336-340.
141. Trigo JF, A.B., Herrero J, Gutierrez MT., *Optical characterization of In₂S₃ solar cell buffer layers grown by chemical bath and physical vapor deposition*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2008. **92**: p. 1145-8.

142. Gopinath, G.R., R.W. Miles, and K.T.R. Reddy, *Influence of Bath Temperature on the Properties of In₂S₃ Films Grown by Chemical Bath Deposition*. Energy Procedia, 2013. **34**: p. 399-406.
143. D. A. R. Barkhouse, R.H., N. Sakai, H. Hiroi, H. Sugimoto, D. B. Mitzi., *Cd-Free Buffer Materials on Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ : Band Alignment with ZnO, ZnS and In₂S₃*. Appl. Phys. Lett., 2012. **100**: p. 1939041–1939045
144. S. Y. Kim, J.H.K., *Effect of Selenization on Sprayed Cu₂ZnSnSe₄ Thin Film Solar Cell*, 2013. **547**: p. 178–180.
145. Dhruva B. Khadka, S.K., and JunHo Kim, *A Non-Vacuum Approach for Fabrication of Cu₂ZnSnSe₄ /In₂ S₃ Thin Film Solar Cell and Opto-Electronic Characterization*. Journal of Physical Chemistry C, 2015 **15**: p. 12226–12235.
146. Richard Haight, A.B., Oki Gunawan, Byungha Shin, Matt Copel, Marinus Hopstaken, and David B. Mitzi. Applied Physics Letters., *Band alignment at the Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄/CdS interface*. 2011. **98**(25): p. 253502.
147. Khadka, D.B., S. Kim, and J. Kim, *A Nonvacuum Approach for Fabrication of Cu₂ZnSnSe₄/In₂S₃ Thin Film Solar Cell and Optoelectronic Characterization*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(22): p. 12226-12235.
148. Göde, F., C. Gümüş, and M. Zor, *Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method*. Journal of Crystal Growth, 2007. **299**(1): p. 136-141.
149. T. Nakada, M.M., *18% Efficiency Cd-free Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells fabricated using CBD-ZnS buffer layers*. Japanese Journal of Applied Physics, 2002. **41** p. L165–L167.
150. M.A. Contreras, T.N., M. Hongo, A.O. Pudov, J.R. Sites, , , and p. 570-573., *ZnO/ZnS(O,OH)/Cu(In,Ga)Se₂ /Mo Solar Cell with 18.6% Efficiency*, . Proc. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. , 2003, Osaka.
151. T. Nakada, M.M., Y. Hagiwara, and A. Kunioka, *High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells with a CBD-ZnS buffer layer*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2001. **67**: p. 255–260.
152. Nguyen, M., et al., *ZnS buffer layer for Cu₂ZnSn(SSe)₄ monograin layer solar cell*. Solar Energy, 2015. **111**: p. 344-349.
153. Barkhouse, D.A.R., et al., *Cd-free buffer layer materials on Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄: Band alignments with ZnO, ZnS, and In₂S₃*. Applied Physics Letters, 2012. **100**(19): p. 193904.
154. Kim, J., et al., *Optimization of sputtered ZnS buffer for Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells*. Thin Solid Films, 2014. **566**: p. 88-92.
155. Sartale, S.D., et al., *Preparation of nanocrystalline ZnS by a new chemical bath deposition route*. Thin Solid Films, 2005. **480–481**: p. 168-172.
156. A Ennaoui, M.B., J Klaer, T Kropp, R Sáez-Araoz, M Ch Lux-Steiner, *Highly-efficient Cd-free CuInS₂ thin-film solar cells and mini-modules with Zn (S, O) buffer layers prepared by an alternative chemical bath process*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2006. **14**(6): p. 499-511.
157. A. Ennaoui, T.K., M. Ch. Lux-Steiner. , German Patent Publication number: WO/2006/018013, 2006.
158. Yamamoto, T., Kishimoto, S., & Iida, S., *Control of valence states for ZnS by triple-codoping method*. Physica B: Condensed Matter, 2001. **308-310**: p. 916–919.

159. Fairbrother, A., et al., *ZnS grain size effects on near-resonant Raman scattering: optical non-destructive grain size estimation*. CrystEngComm, 2014. **16**(20): p. 4120-4125.
160. Mai Nguyen, K.E., Kong Fai Tai, Chin Fan Ng, Stevin Snellius Pramana, Wardhana A. Sasangka, Sudip K. Batabyal, Timo Holopainen, Dieter Meissner, Axel Neisser, Lydia H.Wong, *ZnS buffer layer for $Cu_2ZnSn(SSe)_4$ monograin layer solar cell*. Solar Energy, 2015. **111**: p. 344-349.
161. Mitzi, D.B., et al., *The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(6): p. 1421-1436.