



**UNIVERSITAT  
JAUME·I**

**UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y ORGÁNICA  
PROGRAMA DE DOCTORADO  
EN CIENCIAS**

**OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS CALCOPIRITA  
(CIGS) Y KESTERITA (CZTS) COMO ABSORBENTES  
PARA DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS DE CAPA  
FINA MEDIANTE MÉTODOS DE SÍNTESIS DE BAJO  
COSTE**

**MEMORIA PRESENTADA POR**

**RAFAEL MARTÍ VALLS**

**DIRECTORES**

**Profesor: JUAN BAUTISTA CARDA CASTELLÓ  
Doctora: TEODORA STOYANOVA LYUBENOVA**





**Prof. JUAN BAUTISTA CARDA CASTELLÓ**, Catedrático del área de Química Inorgánica del Departamento Química Inorgánica y Orgánica de la Universitat JAUME I y  
**Dra. TEODORA STOYANOVA LYUBENOVA**, Personal investigador contratado doctor (PICD) del área de Química Inorgánica de la Universitat JAUME I.

**CERTIFICAN:**

Que **D. Rafael Martí Valls**, Licenciado en Química por la Universitat JAUME I, ha desarrollado bajo nuestra dirección el trabajo titulado: “Obtención de estructuras calcopirita (CIGS) y kesterita (CZTS) como absorbentes para dispositivos fotovoltaicos de capa fina mediante métodos de síntesis de bajo coste.”, para aspirar al grado de Doctor en Química por la Universitat JAUME I.

Y para que conste a los efectos oportunos firmamos el presente certificado en Castellón de la Plana a 19 de Diciembre de 2016.

Prof. Juan B. Carda Castelló

Dra. Teodora Stoyanova Lyubenova



## **AGRADECIMIENTOS**

En este apartado me gustaría ser capaz de citar a todo el mundo que me ha ayudado, aconsejado o apoyado porque sin ellos esta tesis no estaría en vuestras manos ahora mismo. ¿Por dónde empezar? Lo haré por el principio, por mis directores de tesis. Al Dr Juan B. Carda Castelló (Juan), por abrirme las puertas del grupo de investigación, por tu apoyo a lo largo de los años y por animarme a hacer la tesis, todo y saber mis reticencias respecto a ella al principio. A la Dra Teodora Stoyanova Lyubenova (Tedy) gracias por tu supervisión, por tu ayuda y por tu obstinación en llevarme por el camino correcto de la organización y la corrección en la redacción de esta tesis. Ambos sabéis que las palabras “director de tesis” son pocas para expresar lo que significáis para mí.

Expresar mi gratitud al Dr Leonardo Ladeira de Oliveira (Leo) por mostrarme el mundo de la fotovoltaica, por su colaboración y sobre todo por su amistad.

Al Dr Alejandro Perez Rodriguez y al Dr Edgardo Saucedo del Institut de Recerca Energètica de Catalunya (IREC) por permitirme realizar estancias en su centro de investigación, las cuales han llevado a desarrollar diversos apartados de esta tesis. También a Dioulde, Yudenia, Marcel, Simon, Florian y todos los que me han ayudado en la preparación y caracterización de los dispositivos solares.

Al Dr. Daniel Lincot del Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque (IRDEP), por brindarme la oportunidad de realizar una estancia en su centro y por sus ideas brillantes aportadas a mi investigación. A la Dra. Elisabeth Chassaing y al Dr Aurélien Duchatelet por su inestimable ayuda dentro y fuera del laboratorio. A Julien, Laurent, Solange, Nicolas, Samuel y todos los que hicieron mi estancia más sencilla y altamente productiva.

A los miembros dels Serveis Centrals de Instrumentació Científica (SCIC), en especial a Maru, Jose, Javi y Lourdes por su ayuda en las diversas caracterizaciones realizadas.

A todos los miembros del grupo, Diego, Aitor, Ivan, Esther, Fernando, Noelia, Inma, Diana y Eugenia, gracias por vuestros consejos, ayuda y por los momentos pasados dentro y fuera de las paredes de la UJI. A Ana Peiró y Jose Pedro porque su colaboración y empeño han sido indispensable para realizar diversos apartados de esta tesis.

A los miembros del grupo de Química del Estado Sólido Dra Eloisa Cordoncillo Cordoncillo y al Dr Hector Beltran Mir por aportarme valiosas lecciones.

A Pepe Ribera por permitirme realizar las prácticas en su empresa y aportarme valiosos consejos.

A mi familia por su apoyo incondicional. A Ana por su comprensión y amor.

De nuevo gracias a todos por vuestra ayuda y porque *“los colores son más colores cuando hay otros colores con los que contrastar”*.

Finalmente agradecer a la Universitat Jaume I su apoyo económico para la realización de esta tesis mediante las ayudas para la formación de personal investigador (FPI-UJI) y el proyecto StartUJI (Pla 2014 de promoció de la investigació a l'UJI). Asimismo expresar agradecimiento por su financiación al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad mediante los proyectos ECOART (Programa Estatal de I+D+i, Retos-Colaboración 2014, RTC-2014-2294-3) y SUNBEAM (Programa Estatal de I+D+i, Retos de la Sociedad 2013, ENE2013-49136-C4).







# **TABLA DE CONTENIDOS**

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	v
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	ix
<b>ABREVIATURAS</b> .....	x
<b>SUMMARY</b> .....	xii
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>I. Demanda energética global. Perspectivas energía renovables en España</b> .....	1
<b>II. Energías renovables. Energía solar fotovoltaica</b> .....	5
<b>III. Dispositivos basados en Silicio frente a dispositivos de capa fina</b> .....	10
<b>IV. Tecnologías fotovoltaicas de capa delgada</b> .....	10
<b>1. Células solares basadas en calcopirita</b> .....	11
1.1. Capa fotoabsorbente CIGS.....	11
1.1.1. Estructura.....	11
1.1.2. Band GAP.....	13
1.1.3. Coeficiente de absorción.....	15
1.2. Métodos de síntesis y deposición.....	16
1.2.1. Métodos físicos.....	17
1.2.2. Métodos químicos.....	19
1.3. Estructura y características del dispositivo .....	22
1.3.1. Sustratos .....	23
1.3.2. Contacto inferior.....	25
1.3.3. Capa absorbente.....	26
1.3.4. Capa buffer .....	26
1.3.5. Contacto superior .....	27
<b>2. Células solares basadas en kesterita</b> .....	29
2.1. Capa fotoabsorbente CZTS.....	29
2.1.1. Estructura.....	29
2.1.2. Band GAP.....	30
2.1.3. Coeficiente de absorción.....	32
2.2. Métodos de síntesis y deposición.....	32
2.2.1. Métodos físicos.....	33
2.2.2. Métodos químicos.....	33
2.3. Estructura y características del dispositivo .....	36
2.3.1. Sustratos .....	37

2.3.2.	Contacto inferior.....	38
2.3.3.	Capa absorbente.....	39
2.3.4.	Capa buffer .....	39
2.3.5.	Contacto superior .....	40
<b>3.</b>	<b>Funcionamiento de un dispositivo solar fotovoltaico .....</b>	<b>41</b>
3.1	Parámetros eléctricos básicos de las células solares .....	43
	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
	<b>EXPERIMENTAL CIGS .....</b>	<b>7</b>
<b>I.</b>	<b>Obtención de capas fotoabsorbentes .....</b>	<b>7</b>
<b>1.</b>	<b>Metodología experimental .....</b>	<b>7</b>
1.1.	Reactivos de partida .....	8
1.2.	Métodos de obtención del absorbente.....	10
1.2.1.	Co-precipitación de selenitos metálicos.....	10
1.2.2.	Sol-Gel y Sol-gel Pechini.....	13
1.2.3.	Ruta solvotermal .....	17
1.3.	Métodos de deposición.....	19
1.3.1.	Dr Blade .....	20
1.4.	Sustratos empleados.....	21
1.5.	Tratamientos térmicos .....	22
1.5.1.	Horno tubular.....	22
1.5.2.	Horno RTP (Rapid thermal process).....	24
<b>II.</b>	<b>Ensamblaje del dispositivo fotovoltaico .....</b>	<b>24</b>
<b>III.</b>	<b>Técnicas de caracterización .....</b>	<b>25</b>
<b>IV.</b>	<b>Resultados y discusión.....</b>	<b>33</b>
<b>1.</b>	<b>Co-precipitación de selenitos metálicos .....</b>	<b>33</b>
1.1.	Obtención polvo precursor de selenitos metálicos .....	33
1.2.	Deposición de la capa fotoabsorbente. Pre-calentamiento.....	36
1.3.	Tratamiento térmico .....	37
1.4.	Ensamblaje dispositivo fotovoltaico .....	40
1.5.	Estudio de la influencia del sodio en las propiedades eléctricas de los dispositivos fotovoltaicos .....	43
1.6.	Conclusiones /Summary .....	52
<b>2.</b>	<b>Procesos Sol-Gel y Pechini.....</b>	<b>54</b>
2.1.	Resultados de los materiales obtenidos mediante Sol-gel .....	54
2.2.	Resultados obtenidos mediante método Pechini.....	56
2.3.	Conclusiones/Summary .....	58

<b>3. Ruta solvotermal</b> .....	60
3.1. Proceso solvotermal agua-etilendiamina (90:10).....	60
3.2. Proceso solvotermal agua-etilendiamina (50:50).....	66
3.3. Conclusiones/ Summary .....	68
<b>V. General Conclusions: Chalcopyrite</b> .....	70
<b>EXPERIMENTAL CZTS</b> .....	73
<b>I. Obtención de capas fotoabsorbentes</b> .....	73
<b>1. Metodología experimental</b> .....	73
1.1. Reactivos de partida .....	73
1.2. Métodos de obtención del absorbente .....	74
1.2.1. Co-precipitación de selenitos metálicos.....	74
1.2.2. Síntesis: Descomposición por calefacción (Non-Injection) vs Hot Injection	76
1.2.3. Ruta hidrotermal .....	79
1.3. Métodos de deposición.....	81
1.4. Sustratos empleados y contacto inferior de molibdeno.....	82
1.5. Tratamientos térmicos .....	82
1.5.1. Horno tubular.....	82
1.5.2. Horno RTP (Rapid thermal process).....	83
<b>II. Ensamblaje del dispositivo fotovoltaico.</b> .....	84
<b>III. Técnicas de caracterización</b> .....	84
<b>IV. Resultados</b> .....	85
<b>1. Co-precipitación selenitos</b> .....	85
1.1. Obtención polvo precursor de selenitos metálicos .....	85
1.2. Deposición de la capa absorbente. Pre-calentamiento .....	89
1.3. Tratamiento térmico para cristalización de la estructura CZTSSe.....	91
1.4. Ensamblaje dispositivo fotovoltaico .....	97
1.5. Conclusiones/ Summary .....	100
<b>2. Síntesis: Descomposición por calefacción (non-injection) vs Hot Injection...</b>	103
2.1. Non-injection.....	103
2.2. Hot injection .....	106
2.3. Conclusiones/Summary .....	109
<b>3. Ruta hidrotermal</b> .....	111
3.1. Síntesis estructura CZTSe .....	111
3.2. Deposición y tratamiento térmico estructura CZTSe.....	113
3.3. Síntesis estructura CZTS .....	117

3.4.	Deposición y tratamiento térmico estructura CZTS.....	118
3.5.	Conclusiones/ Summary .....	121
<b>V.</b>	<b>General Conclusions: Kesterite.....</b>	<b>123</b>
	<b>DOCTORAL THESIS CONCLUSIONS.....</b>	<b>127</b>
	<b>LISTADO DE PUBLICACIONES .....</b>	<b>129</b>
	<b>CONFERENCIAS NACIONALES.....</b>	<b>130</b>
	<b>CONFERENCIAS INTERNACIONALES.....</b>	<b>132</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>135</b>

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1. Consumo energético mundial histórico y proyectado en mil billones de Btu en IEO2013.....	1
Figura 2. Consumo y estimaciones de petróleo y otros combustibles líquidos(millones de barriles por día) en países OECD y no-OECD (1990-2040) en IEO2014. ....	2
Figura 3. Consumo y estimaciones de petróleo y otros combustibles líquidos (millones de barriles por día) en países no-OECD por regiones (1990-2040) en IEO2014. ....	2
Figura 4. Producción interior de energía primaria en España (2013).....	4
Figura 5. Consumo de energía en España (2013).....	5
Figura 6. Reservas energéticas de naturaleza no renovable frente a los fuentes renovables (2009).....	6
Figura 7. Análisis de los costes económicos de diferentes fuentes energéticas (Lazard Ltd, 2014). ....	7
Figura 8. Costes normalizados de energía solar fotovoltaica “utility scale” (2009-2014).....	8
Figura 9. Pronóstico de costes normalizados para energía solar PV en hogares, comercios e industrias (2014-2017). ....	9
Figura 10. Radiación solar global recibida en kWh/m <sup>2</sup> Europea.....	9
Figura 11. Estructura calcopirita Cu(In <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> )(S <sub>y</sub> Se <sub>1-y</sub> ) <sub>2</sub> .....	12
Figura 12. Representación del límite de Shockley-Queisser [24]. ....	13
Figura 13. Coeficiente de absorción $\alpha$ frente a energía del fotón (eV) y longitud de onda ( $\mu\text{m}$ ) de varios semiconductores [35].....	16
Figura 14. Ejemplo esquemático del proceso co- evaporación.....	17
Figura 15. Esquema semi-industrial de la obtención de dispositivos CIGS. ....	18
Figura 16. Esquema del proceso spray-pirólisis para obtención de estructura CIGS.....	21
Figura 17. Representación de las distintas técnicas de electrodeposición comparadas con las técnicas de alto coste. ....	21
Figura 18. Representación esquemática de la estructura de un dispositivo CIGS típico. ....	22
Figura 19. Estructuras kesterita y estanita CZTS. ....	30
Figura 20. Representación esquemática de la estructura de un dispositivo CZTS.....	36
Figura 21. Esquema unión p-n en equilibrio.....	41
Figura 22. Diagrama de bandas de los semiconductores p y n unidos. ....	42
Figura 23. Esquema dispositivo CIGS junto con su diagrama de bandas.....	43
Figura 24. Circuito eléctrico de una célula fotovoltaica. ....	43
Figura 25. Espectro solar bajo tres diferentes masas de aire (longitud relativa de la atmosfera que han de atravesar los rayos). ....	46
Figura 26. Representación de la variación de los parámetros $I_{SC}$ y $V_{OC}$ en función del band GAP sobre un espectro de la radiación solar.....	47
Figura 27. Curva J-V esquemática de una célula solar en la oscuridad y bajo iluminación..	48
Figura 28. a) Efecto del aumento de la resistencia de serie y b) efecto de la disminución de la resistencia paralela en la curva I-V (la curva exterior representa $R_S = 0$ y $R_{SH} = \infty$ para a) y b) respectivamente).....	50
Figura 29. Diagrama proceso de obtención dispositivo fotovoltaico CIGS a través del método de co-precipitación.....	12
Figura 30. Esquema del proceso sol-gel. ....	15
Figura 31. Metodología del proceso para la obtención de la capa absorbente CIGS a través del método sol-gel.....	15

Figura 32. Etapas de complejación metálica y transesterificación del proceso Pechini.....	16
Figura 33. Diagrama proceso de obtención capa absorbente CIGS a través del método Pechini. ....	17
Figura 34. Diagrama proceso de obtención polvo CIGS a través del método solvotermal.	19
Figura 35.-Muestra de las distintas técnicas de deposición. ....	20
Figura 36. Representación de la técnica de deposición Dr Blade. ....	21
Figura 37. Esquema del tratamiento térmico realizado en horno tubular convencional.....	23
Figura 38.- Horno RTP Jetfirst 100. ....	24
Figura 39. Imagen del precipitado desarrollado por co-precipitación.....	33
Figura 40. Micrografías del precipitado obtenido por co-precipitación: a) MEB, b) MET.	34
Figura 41. Difracción de Rayos X de 1) Polvo obtenido por co-precipitación y 2) Capa tratada a 350°C al aire. ....	35
Figura 42. Espectro XPS del polvo obtenido por co-precipitación (CIGS). ....	36
Figura 43. Capa CIGS pre-tratada a 350 °C: a) imagen superficial b) transversal. ....	37
Figura 44. Micrografía superficial (MEB) de capas absorbentes tras tratamiento: a) T2 y b) R5. ....	39
Figura 45. Difracción de Rayos X: 1) R5 y 2) T2. ....	40
Figura 46. Curva I-V y parámetros eléctricos de los dispositivos R5 y T2.....	41
Figura 47. Micrografías transversales de las células CIGS compactadas: a) R2 (RTP, 480°C) y b) R5 (RTP, 425°C).....	42
Figura 48. Micrografías MEB horno tubular: a) T0 (0% Na, SLG), b) TB0 (0% Na, BSG), c) T1 (1% Na, SLG) y d) TB1 (1% Na, BSG). ....	45
Figura 49. Micrografías MEB horno RTP: a) R0 (0% Na, SLG), b) RB0 (0% Na, BSG), c) R2 (1% Na, SLG), y d) RB1 (1% Na, BSG). ....	46
Figura 50. Espectros GDOES muestras: a) TB0 (horno tubular, BSG, 0% Na añadido) y b) TB2 (horno tubular, BSG, 2% Na añadido). ....	47
Figura 51. Medidas eléctricas para muestra RB2: 1) Eficiencia Cuántica y 2) curva I-V.....	49
Figura 52. Medidas eléctricas para muestra TB2: 1) Eficiencia Cuántica y 2) curva I-V.....	50
Figura 53. Micrografías transversales de las capas tratadas en horno tubular: a) TB0 (BSG, 0% Na añadido) y b) TB2 (BSG, 2% Na añadido). ....	51
Figura 54. DRX muestra obtenida por método sol-gel.....	54
Figura 55. Micrografía MEB de capa obtenida por Sol-gel. ....	55
Figura 56. Cálculos energía de band GAP para la muestra obtenida por Sol-Gel. ....	56
Figura 57. DRX muestra obtenida por proceso Pechini. ....	56
Figura 58. Micrografías MEB de capa obtenida por método Pechini, a) electrones retrodispersados y b) electrones secundarios.....	57
Figura 59. Cálculos energía de band GAP para la muestra obtenida por método Pechini. .	58
Figura 60. DRX muestras agua-etilendiamina (90:10). ....	61
Figura 61. Zona aumentada de la DRX de las muestras agua-etilendiamina (90:10).....	62
Figura 62. DRX muestras agua-etilendiamina (90:10) calcinadas. ....	62
Figura 63. Micrografías MEB: a) H1, b) H2, c) H3 y d) H4.....	64
Figura 64. Micrografía obetenida por MET de la muestra H4.....	64
Figura 65. Espectro Raman muestra H4 (excitación a 785nm).....	65
Figura 66. Cálculos energía de band GAP para la muestra H4.....	65
Figura 67. DRX muestra agua-etilendiamina 50:50 (S1). ....	66
Figura 68. Micrografía MEB muestra S1.....	66
Figura 69. Micrografía obtenida por MET de la muestra S1.....	67
Figura 70. Espectro Raman muestra S1 (excitación a 785nm).....	68

Figura 71. Cálculos energía de band GAP para la muestra S1. ....	68
Figura 72. Diagrama de flujo de proceso co-precipitación para la obtención de kesterita. .	76
Figura 73. Imagen antes y después del material tras el tratamiento por calefacción “non-injection” .....	77
Figura 74. Diagrama del proceso “non-injection” (calefacción-descomposición). ....	78
Figura 75. Montaje experimental del procedimiento “hot-injection”. ....	78
Figura 76. Diagrama del proceso “hot-injection”. ....	79
Figura 77. Diagrama del proceso hidrotermal. ....	81
Figura 78. Horno tubular empleado para los tratamientos de kesterita (IREC). ....	83
Figura 79. Ciclos termicos de selenización y sulfurización. ....	83
Figura 80. Diagrama equilibrio de fase de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{SeO}_3^{2-}$ (log Concentración frente a pH). ....	86
Figura 81. Micrografías del precursor precipitado: a) MEB y b) MET. ....	87
Figura 82. Espectro XPS del polvo Cu-Zn-Sn-Se tras la co-precipitación. Imagen interior: sección aumentada de los picos relacionados con $\text{Cu}2p$ . ....	88
Figura 83. Difracción de Rayos X: 1) Polvo obtenido por co-precipitación 2) Capa pre-calentamiento al aire. ....	89
Figura 84. Micrografías MEB superficie: a) Muestra D (pasta con DEA) y b) Muestra M (pasta con MEA). ....	90
Figura 85. Espectro Raman de la muestra D pre-calentada, a) 442 nm y b) 532 nm. ....	91
Figura 86. DRX de la muestra D (CZTSSe). ....	92
Figura 87. DRX muestra selenizada (CZTSe). ....	93
Figura 88. Espectro Raman a longitud de onda de excitación de 442, 532 y 633 nm de muestras kesterita sulfurizadas y selenizadas. ....	94
Figura 89. Micrografía MEB de capas kesterita tratadas térmicamente: a) muestra D sulfurizada y b) muestra D selenizada. ....	96
Figura 90. Cálculos de energía de band GAP para las muestras de kesterita sulfurizada y selenizada. ....	96
Figura 91. Sección transversal de una célula CZTSSe ensamblada. ....	97
Figura 92. Curva I-V muestra kesterita selenizada (B1) antes y después del post-calentamiento. ....	99
Figura 93. Curva I-V muestra kesterita sulfurizada (C1). ....	100
Figura 94. DRX del precipitado obtenido por non-injection: a) polvo sin tratar, b) capa tratada a 550 °C. ....	104
Figura 95. Micrografía MEB muestra N1. ....	104
Figura 96. Espectro XPS del polvo Cu-Zn-Sn-S. Imagen interior: sección aumentada de los picos $\text{Cu}2p$ . ....	105
Figura 97. Imagen aumentada espectro XPS de la muestra Cu-Zn-Sn-S. ....	106
Figura 98. DRX muestras en polvo: a) HI1, b) HI2 y c) HI3. ....	107
Figura 99. Espectros Raman muestras: a) HI2 y b) HI3. ....	108
Figura 100. Micrografías MEB polvo a) HI1, b) HI2 y c) HI3. ....	109
Figura 101. DRX muestra sintetizadas por hidrotermal: a) SE1, b) SE2 y c) SE3. ....	112
Figura 102. Micrografías MEB de las muestras obtenidas a) SE1, b) SE2 y c) SE3. ....	113
Figura 103. DRX capas polvo SE3 a) sin tratamiento previo, b) selenizada y c) sulfurizada). ....	114
Figura 104. Raman capas CZTSe (SE3): a) selenizada y b) sulfurizada. ....	114
Figura 105. Micrografía MEB superficial de la muestra CZTSe: a) Selenizada y b) Sulfurizada. ....	115

Figura 106. Micrografía MEB sección transversal muestra CZTSe: a) Selenizada y b) Sulfurizada.....	116
Figura 107. Cálculos energía de band GAP para la muestra CZTSe: a) selenizada y b) sulfurizada. ....	116
Figura 108. DRX síntesis hidrotermal CZTS: a) S1 y b) S2. ....	117
Figura 109. Micrografías MEB muestras síntesis hidrotermal CZTS: a) S1 y b) S2.....	117
Figura 110. DRX de lamuestra S2: a) sin tratamiento previo, b) sulfurizada) y c) selenizada. ....	118
Figura 111. Raman capas CZTSe (SE): a) capa sulfurizada y capa selenizada (S). ....	119
Figura 112. Micrografía MEB superficial de la muestra CZTS: a) Sulfurizada y b) Selenizada .....	120
Figura 113. Micrografía MEB sección transversal muestra CZTS: a) Sulfurizada y b) Selenizada.....	120
Figura 114. Cálculos energía de band GAP para la muestra CZTS: a) selenizada y b) sulfurizada. ....	121



## **LISTA DE TABLAS**

Tabla 1. Eficiencias récords para las diferentes compuestos de calcopirita. ....	15
Tabla 2. Eficiencias récords vs band GAPS para los diferentes compuestos de kesterita. .	32
Tabla 3. Reactivos utilizados en los procesos de obtención de CIGS. ....	8
Tabla 4. Resultados de FRX de muestras CIGS obtenidas a diferentes tiempos, temperaturas, cantidades de Se y equipos utilizados.....	38
Tabla 5. Parámetros eléctricos dispositivos con tratamientos en horno tubular y RTP.....	41
Tabla 6. Muestras CIGS preparadas en RTP (junto con %Se detectado por FRX).....	44
Tabla 7. Muestras CIGS preparadas en RTP (junto con %Se detectado por FRX).....	44
Tabla 8. Parámetros eléctricos dispositivos con tratamientos en horno RTP. ....	48
Tabla 9. Parámetros eléctricos dispositivos con tratamientos en horno tubular. ....	49
Tabla 10. Resistencias en serie ( $R_s$ ) y de deriva ( $R_{SH}$ ) de las muestras obtenidas en horno tubular sobre sustratos BSG.....	51
Tabla 11. Muestras preparadas a través del método solvotermal. ....	60
Tabla 13. Reactivos utilizados en los procesos de obtención de kesterita.....	74
Tabla 14. Métodos de eliminación de compuestos secundarios. ....	84
Tabla 15. Resumen de las reflexiones Raman presentes en la muestra kesterita selenizada y sulfurizada a 442,532 y 633 nm de longitud de onda de excitación (ordenadas de mayor a menor intensidad). ....	95
Tabla 16. Parámetros eléctricos dispositivos CZTS con diferentes tratamientos térmico, calcógeno y contacto inferior. ....	98
Tabla 17. Parámetros eléctricos muestra kesterita selenizada antes y después del tratamiento de post-calentamiento. ....	99
Tabla 18. Muestras preparadas a través de procedimientos en vía húmeda.....	103
Tabla 19. Muestras preparadas a través del método hidrotermal. ....	111

## **ABREVIATURAS**

CIS, CGS, CIGS, CIGSSe:  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ .

CZTS, CZTSe, CZTSSe:  $\text{CuZnSnS}_4$ ,  $\text{CuZnSnSe}_4$ ,  $\text{CuZnSn(S,Se)}_4$

CT:  $\text{CdTe}$

ITO, AZO:  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$

MEA, DEA, TEA: Monoetanolamina, Dietanolamina, Trietanolamina

EtOH: Etanol

en: Etilendiamina

EG: Etilenglicol

EDTA: Ácido etilendiaminotetraacético disódico

---

DRX: Difracción de Rayos X

FRX: Fluorescencia de Rayos X

MEB: Microscopio Electrónico de Barrido

EDX: Análisis por energía dispersiva de rayos X

MET: Microscopio Electrónico de Transmisión

UV/Vis/NIR: UltraVioleta/Visible/InfraRojo Cercano

XPS: Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

GDOES: Espectroscopia de emisión de descarga luminiscente

ICP/MS: Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente

---

$r_{\text{In}}$ ,  $r_{\text{Ga}}$ ,  $r_{\text{Se}}$ ,  $r_{\text{S}}$ : radio atómico Indio, radio atómico Galio, radio atómico Selenio, radio atómico

Azufre

$J_{\text{SC}}$ : Corriente en cortocircuito

$V_{\text{OC}}$ : Voltaje en circuito abierto

FF: Factor de llenado

Eff.: Eficiencia

$R_s$ : Resistencia en serie

$R_{\text{SH}}$ : Resistencia de deriva

QE: Eficiencia Cuántica

ZCE: Zona de Carga Espacial

CTE: Coeficiente de Expansión Térmica

TCO: Transparent-Conductive Oxides

ODC: Ordered Defect Compounds

RTP: Rapid Thermal Process

SLG, BSG: Soda-Lime Glass, Borosilicate Glass

T: Temperatura

t: Tiempo

---

ISET: International Solar Energy Technology

TW: terawattios

PV: fotovoltaico

LCOE: Levelized Costs of Electricity

ROI: Return on Investment

OECD: Organization for Economic Cooperation and Development

## **SUMMARY**

Our planet needs to find alternative energies to traditional fossil fuels. Solar energy has low environmental impact and is endless. Spain leads the ranking of received solar radiation in the European Union, putting the country in a privileged position to develop this technology. Our work was motivated by the possibility of obtaining thin-film based solar cells through low-cost and easily re-scalable routes. To this end, chemical methods to get photoabsorbent compounds have been developed.

The compounds to be developed require in-depth study towards a complete understanding of the mechanisms that govern their formation. The ternary and quaternary chalcogenic structures present in these compounds make it difficult to obtain them as active layers in photovoltaic devices.

We have studied several routes to generate these compounds, like precursor co-precipitation, solvothermal synthesis, sol-gel processes, hot-injection and non-injection methods. Only solar devices have been developed by co-precipitation method though. These devices have been intensively studied in order to improve their electrical characteristics. For this, fast and slow thermal treatments have been carried out, alkaline metals have been introduced in various proportions through the dispersion, rich and poor Na-substrates have been used and atmospheres with different calcogens have been applied. A broad characterization has also been described. An in-depth study of all the methods of production developed that includes generation of solar cells of each one is a too extensive task to be done in the present thesis. However, a good characterization of those powders and layers that we have obtained has been made, which is of interest for future research. Thus, the main objective of generating new low-cost production routes for these absorbent materials is fulfilled.

In this work, we study production routes for two photoabsorbent materials: chalcopyrite-(CIGS,  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$ ) and kesterite-(CZTS). Consequently the work is divided into two parts (one for each compound).

### **Part I: CIGS**

CIGS has been developed by a method based on co-precipitation of selenites, generating photovoltaic devices from the obtained layers. This compound has also been developed by Colloidal and Pechini sol gel routes as film and by solvothermal route as powder.

The *co-precipitation method* is based on the precipitation of metal selenites ( $\text{Cu-In-GaSeO}_3$ ) and its subsequent reduction ( $\text{Cu-In-Ga-Se}$ ). The obtained film is thermally treated for its crystallization in a slow treatment furnace (tubular) and a fast treatment furnace (RTP, Rapid Thermal Process). A maximum efficiency of 3.25% is achieved for RTP treatments. The study of the influence of Na on the electrical properties of the device yields better values for tubular processes on substrates poor in sodium (borosilicate glass, BSG) and with 2% Na added, reaching 4.39% efficiency. The characterizations performed show that improving properties depends on the thickness of the  $\text{MoSe}_2$  interface ( $\text{MoSe}_2$  acts as ohmic contact). This interface thickness depends on the heat treatment, the amounts of Se employed and the amount of sodium located under the CIGS absorber layer.

The *sol-gel method* has been studied through two routes: 1) Sol-gel and 2) Pechini. The characterization shows formation of heterogeneous and little compact layers, with presence of several secondary phases and with low crystallization degree.

The developed *solvothermal route* allows to obtain CIGS composition powder by processes that involve a high percentage of water. The solvent ratios studied are ( $\text{H}_2\text{O}$ : ethylenediamine): 50:50 and 90:10. The characterization shows a nanoparticulate powder of  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  for the sample 50:50. The powder obtained by 90:10 exhibits laminar morphologies of gallium-poor CIGS compositions. Its optimum sintering time is greater than at the 50:50 method. Secondary phases also appear in this.

## **Part II: CZTS**

CZTS has been studied by a method based on co-precipitation of selenites, generating photovoltaic devices from the layers obtained as in CIGS. CZTS has also been developed by non-injection and hot-injection routes as powder and by hydrothermal route as layer.

*Selenites co-precipitation* of CZTS is based on the same method studied for CIGS but with certain variants that lead to its crystallization only after thermal treatment. We have studied the type of amines introduced into the deposited paste, different substrates and chalcogens and fast and slow thermal treatments. The maximum efficiency reached was 4.89% and corresponds to  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  obtained with tubular furnace treatment.

The *non-injection and hot-injection methods* use a hot-amine medium to obtain kesterite. Non-injection shows the formation of an amorphous powder with the correct composition. This crystallizes in kesterite after thermal treatments. Hot-injection results show a Zn-poor

composition (CZTS) which prevents the formation of kesterite. This process requires further study.

The developed *hydrothermal route* allows to obtain powder of composition CZTS and CZTSe using water as solvent with the aid of EDTA. For CZTSe, compositional analysis reveals the presence of Cu-rich phases and the formation of secondary phases. The powder obtained from thiourea demonstrates the need for EDTA to obtain the compound CZTS. Both compounds decrease the secondary phases present after the heat treatment and increase their crystallinity.

In conclusion, three methods have been developed for obtaining CIGS and CZTS compounds, of which the best results have been shown by the co-precipitation method (in both cases). The developed solvothermal/hydrothermal processes have allowed us to obtain more sustainable processes for the generation of both structures. In general, the sol-gel, hot-injection and non-injection methods need further study to obtain optimal CIGS and CZTS compounds.

# INTRODUCCIÓN





# INTRODUCCIÓN

## I. Demanda energética global. Perspectivas energía renovables en España

Nuestro planeta se encuentra frente al reto de abastecer energéticamente a una población ascendente y por tanto creciente en demanda energética. El “*International Energy Outlook 2013 (IEO2013)*” publicado por EIA (U.S. Energy Information Administration) en 2013 proyecta que el consumo energético mundial crecería un 56% entre los años 2010 y 2040 (Figura 1) pasando de un consumo global para los miembros y no miembros de la OECD (Organization for Economic Cooperation and Development) de  $524 \times 10^{15}$  Btu a  $820 \times 10^{15}$  Btu (British thermal unit).

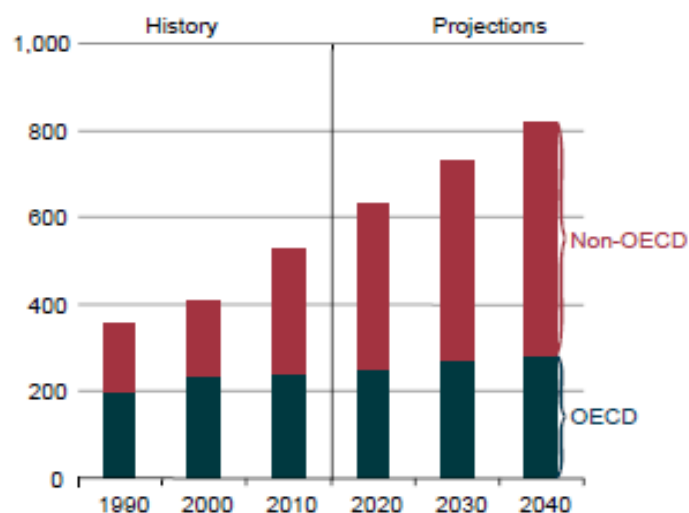


Figura 1. Consumo energético mundial histórico y proyectado en mil billones de Btu en IEO2013.

Las fuentes utilizadas tradicionalmente para proveer esta energía han sido mayoritariamente las derivadas de fuentes fósiles, como son el petróleo, el gas y el carbón. Con el paso de los años, el consumo de estas fuentes energéticas ha ido aumentando. Según se presenta en el IEO 2014 (Figura 2), el consumo de petróleo y otros líquidos combustibles sigue una tendencia creciente a escala global. Las proyecciones hasta el año 2040 muestran una estabilización del consumo para los países miembros de la OECD (alrededor de los 50 millones de barriles por día) y un crecimiento lineal del consumo de los países no miembros de la OECD hasta alcanzar una estimación cercana a los 75 millones de barriles por día en 2040.

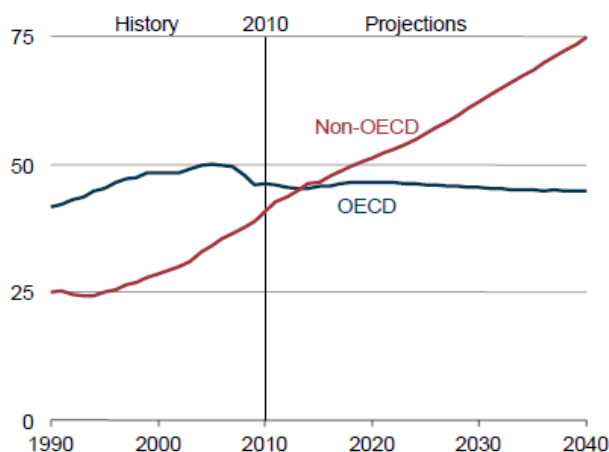


Figura 2. Consumo y estimaciones de petróleo y otros combustibles líquidos (millones de barriles por día) en países OECD y no-OECD (1990-2040) en IEO2014.

El aumento del consumo en los estados no-OECD estimado, el cual superará en las próximas décadas en más de un 50% al consumo OECD, es debido al futuro avance económico y social de estas naciones (conocidos como “países en vías de desarrollo”) unido esto a una población muy elevada y creciente. La Figura 3 expone que el consumo no-OECD es dominado mayoritariamente por Asia, donde se incluyen China e India, con una población conjunta superior a los 2500 millones de habitantes.

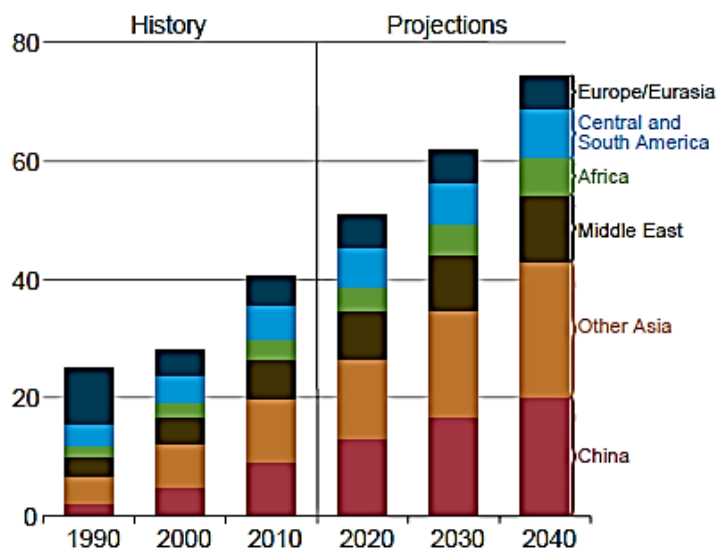


Figura 3. Consumo y estimaciones de petróleo y otros combustibles líquidos (millones de barriles por día) en países no-OECD por regiones (1990-2040) en IEO2014.

Por otro lado, el consumo de este tipo de recursos energéticos (combustibles de naturaleza fósil) conlleva la generación de gases de efecto invernadero (ej. CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub>), relacionados directamente con el aumento de la temperatura global y el deshielo paulatino de los polos

[1]. Personalidades importantes a nivel global han destacado la importancia de la lucha contra el cambio climático, provocado por estas emisiones, como un objetivo prioritario a nivel mundial:

*“El mundo debe unirse para hacerle frente al cambio climático. Pocos científicos discuten el hecho de que si no hacemos algo, enfrentaremos más sequías, hambrunas y desplazamientos masivos que generarán más conflictos durante décadas.”*

Barack Obama, Presidente de Estados Unidos

*“Hemos presenciado enormes transformaciones económicas a lo largo de la historia: la revolución industrial, la revolución tecnológica y la era de la globalización. Actualmente nos encontramos en el umbral de otro gran cambio: la edad de la economía verde.... si adoptamos las políticas correctas y un marco mundial para aplicarlas podremos generar crecimiento económico y hacer que tome el rumbo de una economía con bajas emisiones de carbono.*

*Lo que hagamos para hacer frente a la crisis financiera, manejado correctamente, podrá reforzar lo que hacemos para luchar contra el cambio climático. La crisis de hoy encierra la oportunidad de mañana: una oportunidad económica que se puede medir en generación de empleos y en crecimiento.”*

Ban ki-Moon, Secretario General de las Naciones Unidas.

Por tanto, si se une la creciente demanda energética mundial y el agotamiento de recursos fósiles, junto con los daños medioambientales que generan este tipo de combustibles, se alcanza la conclusión de que es de vital importancia el desarrollo de nuevas fuentes de energía capaces de subsanar los problemas de abastecimiento energético y que además no conlleven los inconvenientes adicionales de las fuentes tradicionales. Es por ello, que las nuevas fuentes energéticas deben de ser “amistosas” medioambientalmente y de naturaleza renovable. Entre este tipo de energías se encuentran, la energía solar, la eólica, la hidráulica o la geotérmica.

El desarrollo de estas fuentes alternativas para países de la Unión Europea es de gran importancia estratégica a nivel económico, puesto que estos no poseen recursos fósiles en grandes cantidades. En España, según el informe de los balances energéticos (*La Energía en España 2013*), publicados por la *secretaría de Estado de Energía* (Ministerio de Industria Energía y Turismo), la producción de energía primaria para el consumo interno basada en combustibles fósiles se encuentra por debajo del 7% (Figura 4), mientras que el consumo energético final de energías fósiles es superior al 70% (70,4%), como se observa en la Figura 5.

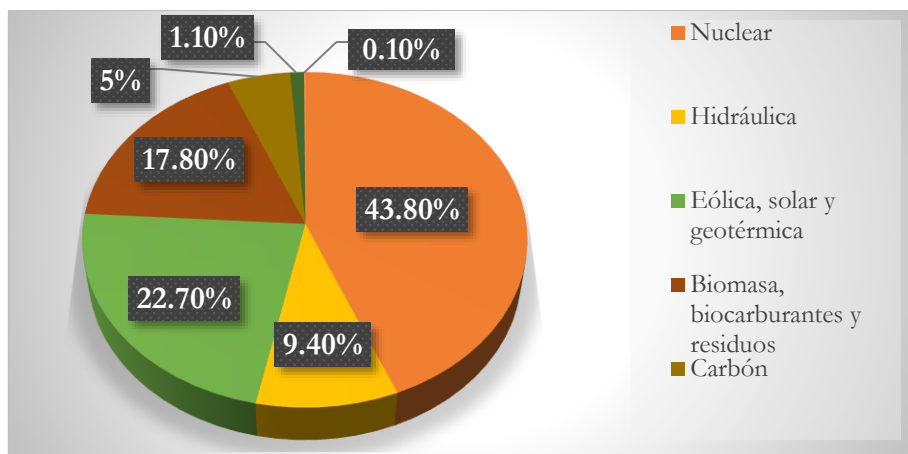


Figura 4. Producción interior de energía primaria en España (2013).

La energía renovable consumida corresponde a solo un 6,2% del total (Figura 5) incluyendo biocombustibles y biomasa (renovables, pero generadores de gases de efecto invernadero). Además, la actual legislación española no favorece ni fomenta la producción de este tipo de energías. Por ejemplo, el *Real Decreto 900/2015, de 9 de octubre, por el que se regulan las condiciones administrativas, técnicas y económicas de las modalidades de suministro de energía eléctrica con autoconsumo y de producción con autoconsumo* ponen muchas trabas al consumo de energías limpias como es la energía solar.

A la vista de estos hechos, que se repiten dentro de la Unión Europea, países como Alemania han decidido seguir una ruta energética distinta. En un artículo denominado “*En busca de El Dorado verde*” publicado en el periódico “El País” el 8 de octubre del 2015, el periodista *Michael Baumüller* explica que en Alemania han comenzado a cambiar la tendencia de la dependencia energética exterior, desarrollando inmensos campos eólicos marítimos o fomentando el autoconsumo energético a través de la instalación de paneles solares en 1,5 millones de hogares. Aun así, hoy en día, el consumo de renovables solo representa un tercio de la energía del país (6 veces más que España), pero en 2025 se espera que sea de entre un 40-45% [2].

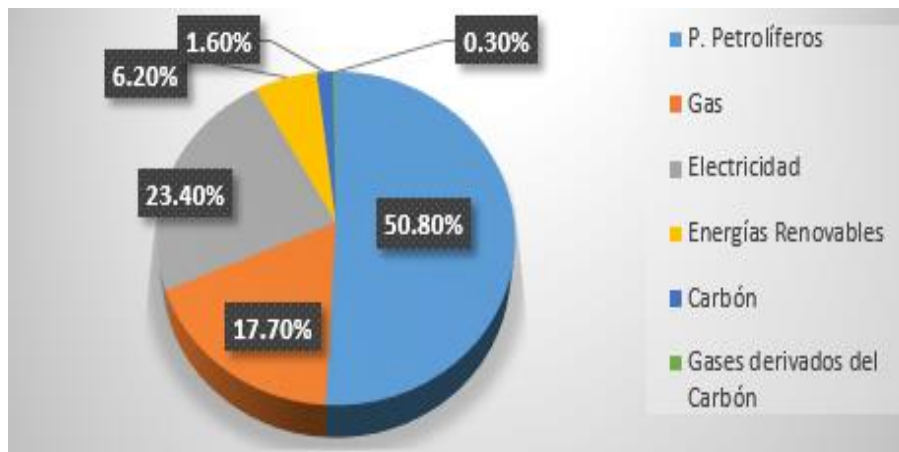


Figura 5. Consumo de energía en España (2013).

Este impulso a las renovables supone un elevado coste inicial, pero a la larga, la disminución de emisiones de gases perniciosos medioambientalmente y la reducción de la dependencia energética con otros países, aporta numerosos beneficios al ciudadano y por tanto al país.

En consecuencia, el estudio y desarrollo de energías alternativas a las tradicionales gas, petróleo, carbón y sus derivados, es de vital importancia para suplir las necesidades energéticas crecientes del planeta, reducir las emisiones de gases que afectan a la climatología terrestre y en clave nacional, para disminuir la dependencia energética y por tanto económica con terceros países productores.

## II. Energías renovables. Energía solar fotovoltaica

Las energías renovables son una pujante alternativa a los recursos fósiles. La Figura 6 extraída del trabajo titulado “*A fundamental look at supply side energy reserves for the planet*” [3] muestra un consumo energético mundial de 16 TW (año 2009). Las reservas energéticas de combustibles fósiles alcanzarían a suplir esta demanda solo durante algunas décadas, aproximadamente entre 50 y 100 años, dependiendo del incremento del consumo durante estos años y de la posible explotación de estas reservas, mientras que la energía solar podría suplir este consumo energético durante miles de años.

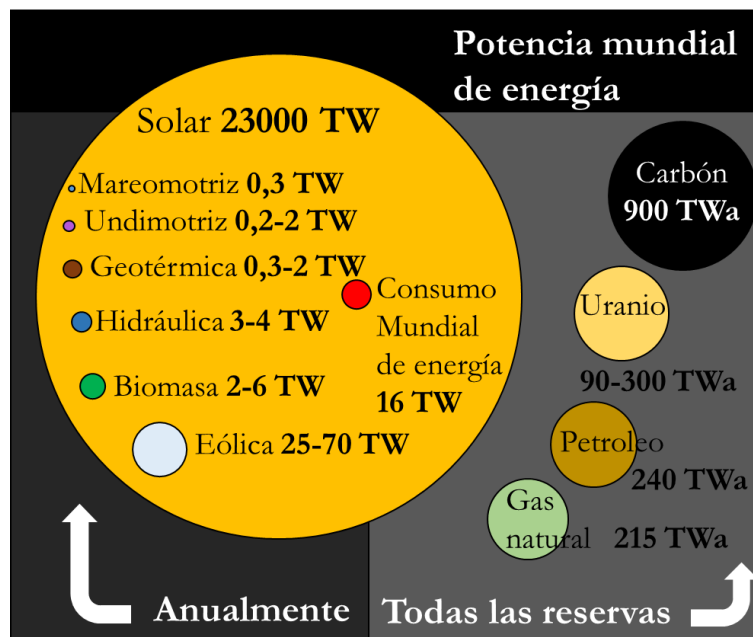


Figura 6. Reservas energéticas de naturaleza no renovable frente a los fuentes renovables (2009).

Además, en un año el planeta recibe una cantidad muy superior a todas las reservas de combustibles fósiles (23000 TW anuales, más de 1400 veces el consumo mundial anual). Esta energía tiene por tanto potencial para suplir con creces la demanda energética mundial, es limpia, disponible fácilmente, constante e inagotable. Otras ventajas que presenta, es que puede ser independiente, es decir, los dispositivos solares pueden ser instalados en áreas remotas e inaccesibles como bosques, desiertos, montañas, plataformas marinas o islas oceánicas. También, se puede usar directamente o en conjunción con otros sistemas suministradores de energía, ya sean convencionales o no y poseen un bajo coste de mantenimiento.

Por otro lado, esta tecnología presenta algunos inconvenientes como es el coste elevado de instalación de las plantas solares, por lo que el retorno de la inversión económica realizada (ROI) tarda entre 3 y 5 años. Otro problema, es el complicado almacenaje la energía, debido a la no existencia de baterías capaces de almacenar toda la energía generada. Además, los equipos pesados no pueden operar con este tipo de energía y su poder de generación por unidad de área es bajo.

A pesar de todas las desventajas, el inconveniente real para el sector de la industria es el mayor coste económico en comparación con las fuentes tradicionales, lo cual la hace menos competitiva en el mercado. El problema de los costes elevados de producción de esta energía se debe a su relativamente joven etapa de desarrollo. No obstante, los últimos datos

obtenidos de esta tecnología llevan al optimismo. Lazard Ltd, (empresa internacional de asesoría y gestión de activos financieros) ha realizado un estudio sobre los costes totales normalizados para diferentes plantas de energía renovable y no renovable. Dicho trabajo calcula los costes a través del LCOE (Levelized Costs of Electricity) [4], el cual se define como el cociente entre la suma de los costes económicos durante el tiempo de vida de la planta y la suma de la electricidad total producida durante el mismo periodo (Ecuación 1).

$$LCOE = \frac{\text{sum of costs over lifetime}}{\text{sum of electricity produced over lifetime}} = \frac{\sum_{t=1}^n \frac{I_t + M_t + F_t}{(1+r)^t}}{\sum_{t=1}^n \frac{E_t}{(1+r)^t}}$$

Ecuación 1. Cálculo de los costes totales (normalizados) de la electricidad (LCOE).

En el estudio se resumen los diferentes costes económicos de 16 fuentes de energía, de las cuales 10 son energías alternativas y 6 son energías convencionales que incluyen nuclear y fuentes fósiles (Figura 7) [5].

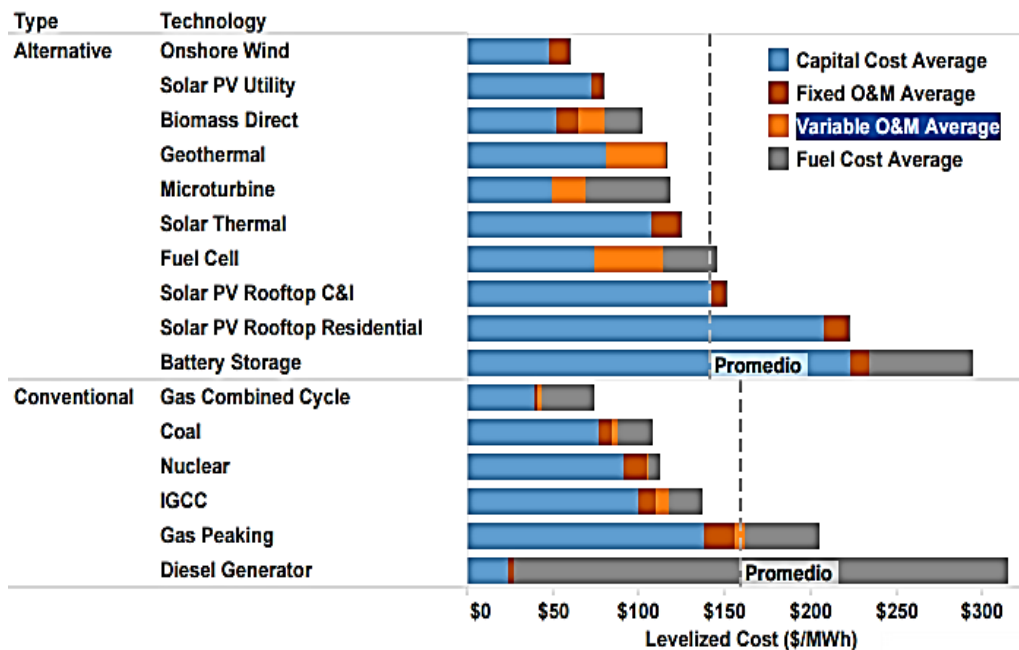


Figura 7. Análisis de los costes económicos de diferentes fuentes energéticas (Lazard Ltd, 2014).

El gráfico (Figura 7) ofrece un resumen de los costes de financiamiento, construcción, operación y mantenimiento de una planta energética (dólares por megavatio-hora). Los datos exponen que una planta fotovoltaica “utility-scale” (la energía que genera se inyecta directamente a la red eléctrica) no tiene gastos superiores a 79 dólares, mientras que las energías tradicionales cuestan 74 dólares (gas de ciclo combinado) y 109 dólares las plantas

de carbón. En resumen, se puede considerar que la energía renovable es ya competitiva a nivel de costes económicos con las tecnologías de generación convencionales. Además, los datos no tienen en cuenta otros costes no-económicos (sociales), asociados a las energías provenientes de recursos fósiles, como son la elevada polución o el impacto en el cambio climático que generan. Por otro lado, en este mismo estudio, se muestra que los gastos de la energía fotovoltaica han disminuido notablemente en los últimos años. El precio se ha reducido de 359 dólares por megavatio-hora (MWh) en 2009 a 79 dólares para 2014 (Figura 8), lo que le ha permitido ser competitiva frente al resto de las energías. La disminución se ha atribuido (según Lazard Ltd) a la rebaja en los costes de los componentes del sistema (como los paneles) y por una drástica mejora en la eficiencia.

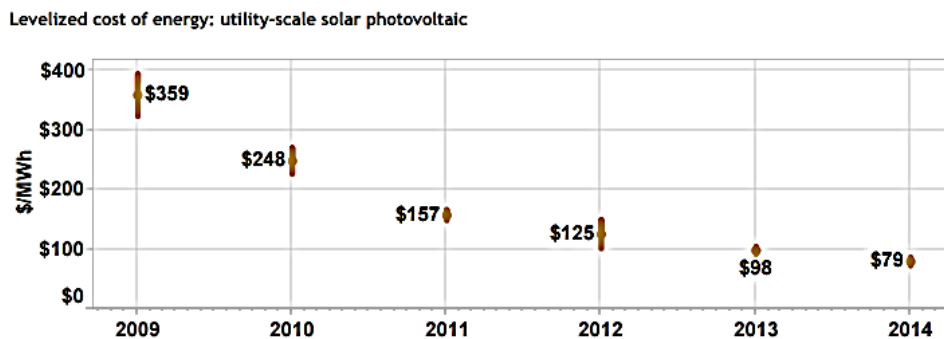


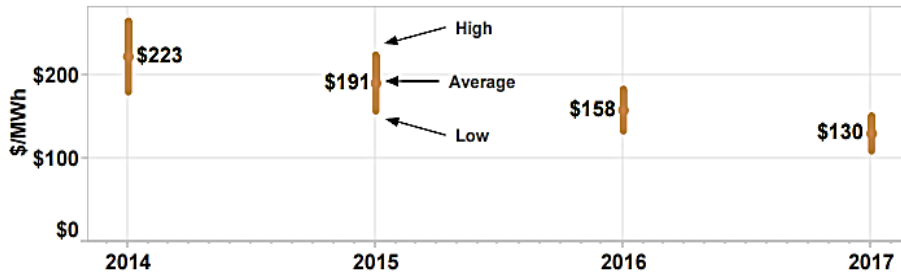
Figura 8. Costes normalizados de energía solar fotovoltaica “utility scale” (2009-2014).

Por otro lado, las otras formas de generación de energía solar fotovoltaica (PV), en azoteas comerciales e industriales (solar PV rooftop C&I) y en los hogares (solar PV rooftop residential) presentan unos costes económicos demasiado elevados. No obstante, se espera que en un futuro cercano (2017) el coste disminuya un 42% para la energía residencial y un 28% para la comercial e industrial (Figura 9). Esta reducción será debida a técnicas de instalación más eficientes, menores gastos de capital y a las cadenas de suministro.



### Cost of rooftop solar projected to fall further

#### Levelized Cost of Rooftop Residential Solar Photovoltaic



#### Levelized Cost of Commercial and Industrial Solar Photovoltaic

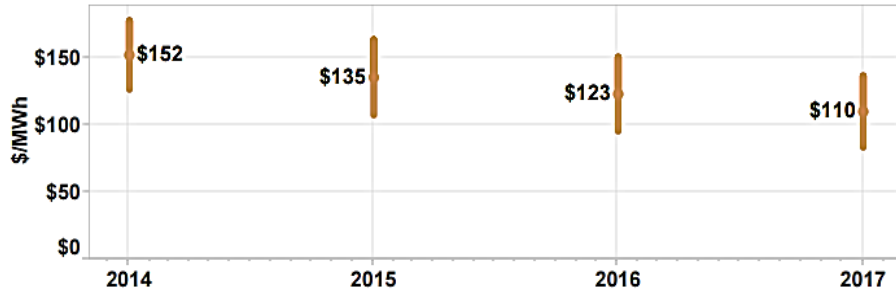


Figura 9. Pronóstico de costes normalizados para energía solar PV en hogares, comercios e industrias (2014-2017).

Las enormes perspectivas de la fotovoltaica dotan a esta fuente energética de un gran interés, sobretudo en localizaciones geográficas óptimas en lo referente a la luz solar, como es el caso de España. La irradiación solar recibida por el país es de las más elevadas en promedio dentro del marco de la Unión Europea [6] (Figura 10), alcanzando valores en algunas zonas de entre 1800-1900 kWh/m<sup>2</sup>. Por estos motivos, la energía solar fotovoltaica es una de las energías más atractivas para su estudio.

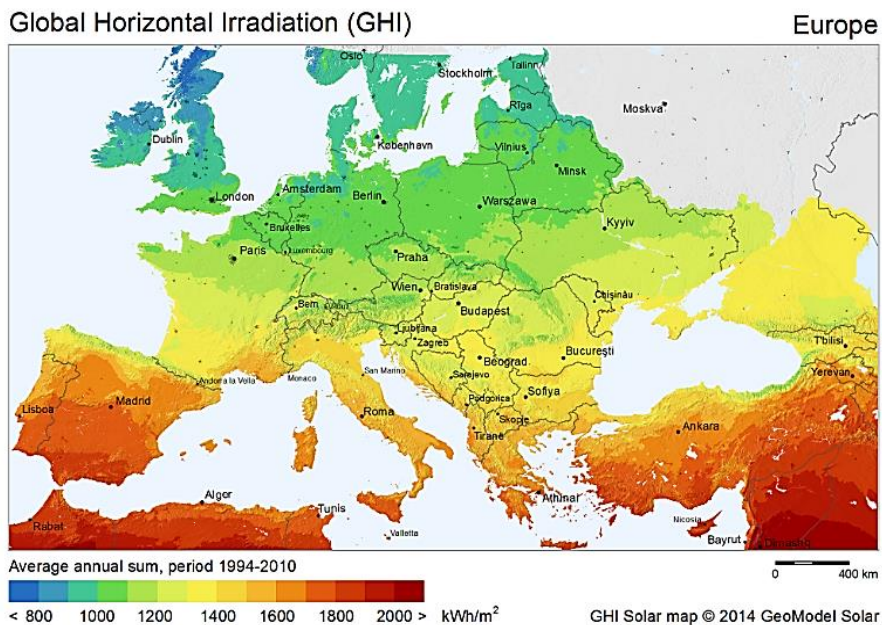


Figura 10. Radiación solar global recibida en kWh/m<sup>2</sup> Europea.

### **III. Dispositivos basados en Silicio frente a dispositivos de capa fina**

El mercado fotovoltaico actual está dominado por la tecnología de Silicio (más de 90%). Esta técnica ha sido ampliamente desarrollada a lo largo de los años y presenta una línea de producción muy optimizada. Existen dos tipos de dispositivos principales de silicio: 1) silicio monocristalino, caracterizados por un elevado tiempo de producción y buena eficiencia y 2) silicio policristalino, con un tiempo de producción menor, pero con eficiencia inferior. Ambos dispositivos, presentan como ventaja la abundancia de su elemento principal, el silicio. Una desventaja que conllevan es el elevado tiempo y precio de producción. Una alternativa son las tecnologías basadas en capa fina. Este tipo de dispositivos solares manifiestan un coeficiente de absorción  $>10^5 \text{ cm}^{-1}$  similar al de los dispositivos de silicio, pero con un espesor menor (200  $\mu\text{m}$  en células de Si frente a 4-5  $\mu\text{m}$  para células de capa fina). La reducción en el grosor se debe a la naturaleza de los materiales semiconductores que los componen, los cuales poseen un band GAP directo frente al indirecto de silicio. El menor espesor otorga a los dispositivos de capa delgada la componente de la flexibilidad, pudiendo depositar estos sobre sustratos no rígidos y adaptables a gran número de superficies. También, este factor genera una mayor sencillez en la manufactura, lo cual reduce los costes de producción [7]. No obstante, la optimización de los gastos más allá es difícil (como en el caso de la tecnología basada en calcopirita) por las características propias del material, lo cual no permite que sea competitivo dentro del mercado fotovoltaico. La tecnología basada en kesterita destaca como una alternativa para reducir estos costes, pero esta aun no ha alcanzado su etapa industrial [8].

La presente tesis doctoral enfoca el estudio y desarrollo de dispositivos solares fotovoltaicos de capa delgada basados en materiales fotoabsorbentes de calcopirita y kesterita obtenidos a través de métodos de bajo coste.

### **IV. Tecnologías fotovoltaicas de capa delgada**

La tecnología “thin film” (capa delgada) exhiben una amplia gama de propiedades: ópticas, eléctricas, magnéticas, magnetoelecticas, etc. Sus aplicaciones han tenido enorme repercusión en distintos campos de la Ciencia de Materiales como en: microelectrónica, recubrimientos resistentes al desgaste, recubrimientos ópticos, implantes biológicos, medios de almacenamiento de datos (CDs and DVDs), dispositivos de pantalla plana, células fotovoltaicas, sensores, etc. [9-13]. En los apartados posteriores se describe el “estado del arte” de las tecnologías fotovoltaicas objeto de estudio: calcopirita y kesterita.

## 1. Células solares basadas en calcopirita

Los dispositivos solares de capa delgada basan su actividad fotovoltaica en la presencia de un material de naturaleza semiconductor que permite absorber gran parte de los fotones procedentes de la luz solar, como en el caso de ciertos compuestos que cristalizan con la estructura calcopirita. Esta estructura ha sido estudiada desde 1970 como alternativa (junto con el CdTe) a la tecnología de silicio. La calcopirita es conocida como el mineral  $\text{CuFeS}_2$ . Los elementos que componen su estructura pueden variar. En los dispositivos PV se emplean principalmente los compuestos CIS ( $\text{CuInSe}_2$ ) y CIGS ( $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ ), cuyas características y propiedades se exponen a continuación. A su vez, se destacan los métodos más comúnmente utilizados para la obtención de capas delgadas de estos materiales (métodos físicos y químicos). Se evalúa el estado del arte del material, acentuando a los aspectos más relevantes de su desarrollo como son las eficiencias y parámetros eléctricos alcanzados, junto con las limitaciones del procesado para las distintas técnicas de obtención. Finalmente, se explica la composición de la estructura estándar del dispositivo fotovoltaico, así como algunas de las distintas alternativas estudiadas para la construcción de la fotocélula (p.ej substitución de CdS en la estructura por compuestos menos agresivos).

### 1.1. Capa fotoabsorbente CIGS

#### 1.1.1. Estructura

Los materiales que pertenecen a la estructura calcopirita son semiconductores de tipo p, cristalizan en el sistema cristalino tetragonal centrado en las caras y su grupo espacial es  $I\bar{4}2d$ . Los elementos formadores de red presentan una distribución de tipo  $A^I B^{III} X_2^{VI}$ , donde cada átomo  $A^{I+}$  (Cu, Ag) y  $B^{3+}$  (Al, Ga, Ta, In) está tetraédricamente coordinado con 4 átomos de  $X^{2-}$  (S, Se) (Figura 11). A su vez, cada átomo X ocupa la mitad de los huecos tetraédricos y se encuentra coordinado tetraédricamente a 2 átomos de A y 2 átomos de B de forma ordenada. Por sus características ópticas como: 1) band GAP directo y modulable (según el dopaje) que permite la captación de un elevado rango energético de los fotones irradiados sobre la superficie terrestre y 2) elevada absorción de estos fotones a espesores reducidos de capa, el compuesto más comúnmente estudiado es la disolución sólida  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ , ( $x, y= 0-1$ ) [14, 15].

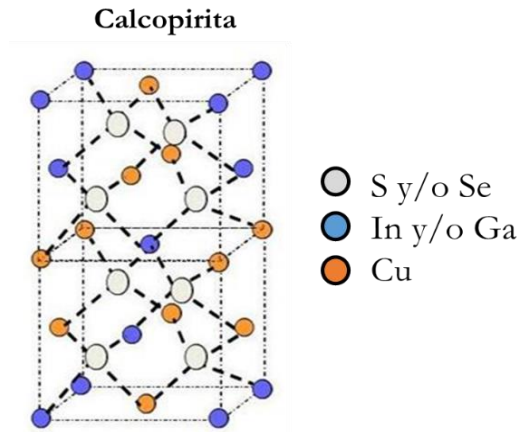


Figura 11. Estructura calcopirita  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ .

Los parámetros de red de esta estructura oscilan según los valores de  $x$  e  $y$ . Por tanto, para el compuesto  $\text{CuInSe}_2$  (CISE) los parámetros reticulares son  $a=5,76\text{\AA}$  y  $c=11,59\text{\AA}$ , mientras que para  $\text{CuGaSe}_2$  (CGSe) disminuyen ligeramente:  $a=5,61\text{\AA}$  y  $c=11,02\text{\AA}$ . La sustitución parcial del In por Ga en CISE da lugar a una estructura  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  con unos parámetros de red intermedios entre las dos estructuras  $a=5,74\text{\AA}$  y  $c=11,45\text{\AA}$  ( $r_{\text{In}}=81\text{ pm} > r_{\text{Ga}}=62\text{ pm}$  [16]). Esta última disolución sólida es la composición más ampliamente estudiada (In = 70% y Ga = 30%). Cabe destacar, en lo referente a la composición química, que el valor de los parámetros de red en la estructura calcopirita se encuentra directamente relacionado en sentido inverso con sus valores de band GAP (band GAP  $\propto$  parámetro de red<sup>-1</sup>) [17]. Por tanto, los valores de band GAP están directamente ligados con la composición elemental de la estructura calcopirita (p. ej. a mayor parámetro de red menor band GAP). Esta relación de proporcionalidad, es la que explica la elección de la composición de la solución sólida anteriormente citada como compuesto principal de estudio. Los distintos procesos químicos y físicos de obtención de este compuesto dan lugar a la formación de fases secundarias perjudiciales conocidos como ODC (“Ordered Defect Compounds”). Dichos compuestos, se forman en condiciones de composiciones deficientes en cobre ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga}<1$ ). Este defecto aumenta la concentración de huecos (electrón-aceptores), debido al aumento de las vacantes de cobre y disminuye la formación de fases Cu-Se (fases secundarias binarias perjudiciales), pero trae como consecuencia la formación de fases ODC como la fase  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ . Las ODC son semiconductores de tipo n que forman una homounión p-n en la interfase con CIGS, lo que provoca incremento en la recombinación en el “bulk” y en consecuencia pérdidas en el dispositivo (menores huecos alcanzan la heterounión CIGS-CdS) [18]. Para minimizar estas fases (ODC y Cu-Se) y optimizar los parámetros eléctricos, se han determinado estequiometrias como  $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 0,9$  y  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga} = 0,3$  [15].

Por otro lado, es importante destacar el beneficio de la incorporación de metales alcalinos en el dispositivo que optimizan su rendimiento eléctrico. En la literatura se ha reportado que la introducción de Na en cantidades alrededor del 0,1 % (p. ej. mediante el sustrato de vidrio sódico-cálcico o adición directa) es requerida para la obtención de dispositivos solares de alta eficiencia. El Na aumenta la conductividad de tipo p y el tamaño de grano. Además, su adición controlada conlleva mejoras sustanciales en la eficiencia (p. ej. de 9,5% sin Na a 14% con Na) [19]. Sin embargo, un alto contenido de este elemento puede disminuir la eficiencia del dispositivo, ya que genera defectos que aumentan la recombinación, por lo que su adición debe ser controlada [20-22].

### 1.1.2. Band GAP

Una de las características que determina la eficiencia de un dispositivo fotovoltaico es la separación energética entre las bandas de valencia y conducción de la estructura (conocida como band GAP). Según su valor de band GAP, el compuesto puede absorber fotones con mayor o menor longitud de onda. Según Shockley y Queisser, el límite de eficiencia teórico para un dispositivo fotovoltaico (límite Shockley-Queisser) con monounión p-n para un espectro solar con un coeficiente “*air mas*” AM1.5 se encuentra situado en 33,7% [23, 24]. Este máximo de eficiencia se alcanza a valores de band GAP cercanos a 1,35 eV (Figura 12). En la Figura 12 se puede observar que los valores más elevados de eficiencia teórica se encuentran comprendidos entre valores energéticos de 1,1-1,4 eV.

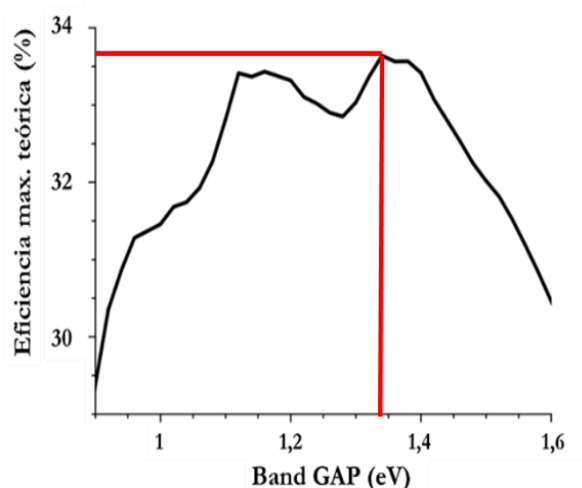


Figura 12. Representación del límite de Shockley-Queisser [24].

El band GAP de los distintos compuestos calcopirita se encuentra situado entre los valores de máxima eficiencia teórica. Así pues, el compuesto  $\text{CuInSe}_2$  tiene un band GAP de 1eV,

mientras que  $\text{CuInS}_2$  y  $\text{CuGaSe}_2$  exhiben un band GAP de 1,5 y 1,7eV y eficiencias récord de 11,4% [25] y 10,2% [26], respectivamente. Para alcanzar valores de band GAP cercanos a la máxima eficiencia teórica, se ha estudiado la introducción de elementos como Se, S y dopajes con Ga en dichos compuestos. Se introduce S en  $\text{CuInSe}_2$ , sustituyendo parcialmente al Se, para aumentar los valores de band GAP, dando lugar a disolución sólida  $\text{CuIn(S,Se)}_2$  [27, 28]. El Ga se adiciona para sustituir parcialmente al In, así pues se logran compuestos  $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)Se}_2$  [14, 29] o  $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)(S,Se)}_2$  [28, 30, 31]. El material más ampliamente estudiado es el  $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)Se}_2$ , debido a la fácil introducción del Ga en su red cristalina y su estabilidad composicional. Este compuesto posee también el récord de eficiencia con 22,6% [15]. Es destacable, la eficiencia lograda por la empresa “Solar Frontier” con el compuesto  $\text{CuInSe}_2$  alcanzando 22,3% [32]. La presencia de S y Se en  $\text{CuIn(S,Se)}_2$  y  $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)(S,Se)}_2$  dificulta el control composicional, debido a la volatilidad de los elementos calcógenos a altas temperaturas (el S presenta un punto de ebullición a 445°C y el Se una elevada presión de vapor a partir de 120°C). Las máximas eficiencias para  $\text{CuIn(S,Se)}_2$  y  $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)(S,Se)}_2$  son 13% [28] y 15,2% [31] respectivamente. En la Tabla 1 se resumen las eficiencias récords para las distintos compuestos que cristalizan en la estructura calcopirita.

Tabla 1. Eficiencias récords para las diferentes compuestos de calcopirita.

<b>Estructura</b>	<b>Eficiencia récord</b>
CuInS <sub>2</sub>	11,4% <sup>[25]</sup>
CuGaSe <sub>2</sub>	10,2% <sup>[26]</sup>
CuInSe <sub>2</sub>	22,3% <sup>[32]</sup>
CuIn(S,Se) <sub>2</sub>	13,0% <sup>[28]</sup>
Cu(In <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> )Se <sub>2</sub>	22,6% <sup>[15]</sup>
Cu(In <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> )(S,Se) <sub>2</sub>	15,2% <sup>[31]</sup>

### 1.1.3. Coeficiente de absorción

Un parámetro importante es la absorción de la capa, la cual se encuentra relacionado con la captación de fotones provenientes de la radiación solar. Una elevada absorción es necesaria para conseguir el máximo rendimiento de la luz solar. Diferentes materiales semiconductores tienen diferentes coeficientes de absorción. Los materiales con coeficientes de absorción superiores absorben más fácilmente los fotones, y estos excitan los electrones a la banda de conducción. El coeficiente de absorción determina hasta qué punto una luz de una longitud de onda particular puede penetrar en el material antes de ser absorbido. En un material con un bajo coeficiente de absorción, la luz se absorbe mal, y si el material es lo suficientemente delgado, parecerá transparente a esa longitud de onda. El coeficiente de absorción depende del material y también de la longitud de onda de la luz que está siendo absorbida. Los materiales semiconductores tienen un borde brusco en su coeficiente de absorción, ya que la luz que tiene una energía por debajo de la banda prohibida no tiene energía suficiente para excitar un electrón a la banda de conducción desde la banda de valencia. En consecuencia, esta luz no se absorbe.

El coeficiente de absorción,  $\alpha$ , está relacionado con el coeficiente de extinción,  $k$ , por la siguiente fórmula:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda. Si  $\lambda$  es en nm, se multiplica por  $10^7$  para obtener el coeficiente de absorción en las unidades de  $\text{cm}^{-1}$ . La relación del coeficiente de absorción con la generación de pares electrón-hueco se puede describir con la siguiente ecuación:

$$G = \alpha N_0 e^{-\alpha x}$$

En la que  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $N_0$  el flujo de fotones en la superficie (fotones por unidad de área y tiempo) y  $x$  la distancia dentro del material.

Los compuestos de calcopirita presentan elevados valores del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) (Figura 13)  $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$  a los rangos energéticos, donde el espectro solar es mayoritario (300-100 nm). Una de sus grandes ventajas es el poco espesor que necesita para alcanzar una elevada absorción del espectro solar ( $\sim 10^0 \mu\text{m}$ ), mientras que la tecnología de silicio cristalino necesitan espesores mayores ( $\sim 200\text{-}300 \mu\text{m}$ ), debido al band GAP indirecto que posee el material. El band GAP directo dota al material de una gran actividad de absorción, por lo que su espesor no tiene que ser muy elevado para conseguir absorber un mayor porcentaje de los fotones disponibles. Es por ello, que el espesor de las capas calcopirita dentro de los dispositivos fotovoltaicos suele variar entre 2 y 3  $\mu\text{m}$  incluso en los dispositivos de mayores eficiencias [31, 33], aunque se han estudiado también espesores por debajo de 1  $\mu\text{m}$  [34].

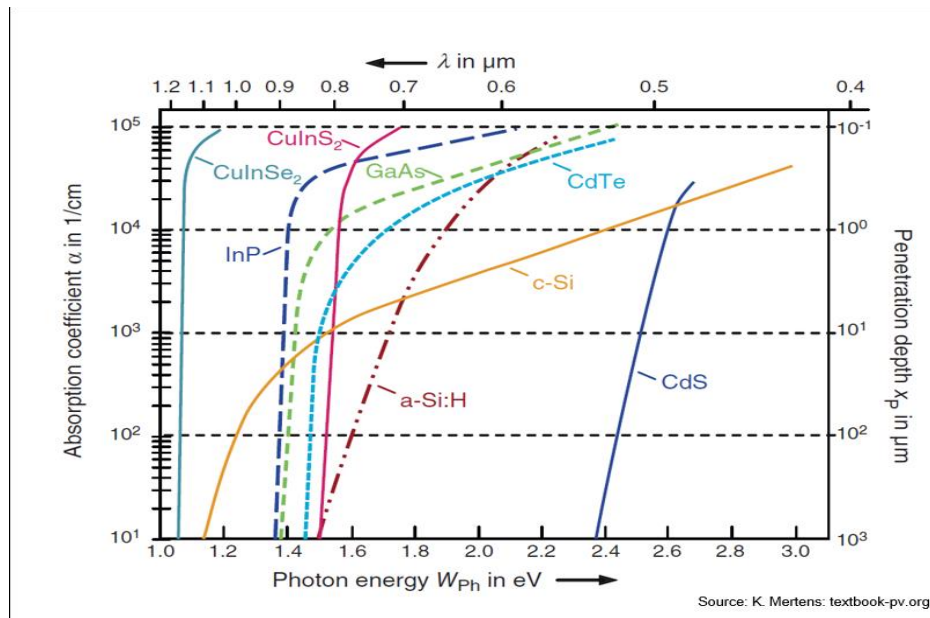


Figura 13. Coeficiente de absorción  $\alpha$  frente a energía del fotón (eV) y longitud de onda ( $\mu\text{m}$ ) de varios semiconductores [35].

## 1.2. Métodos de síntesis y deposición

La obtención de capas delgadas de compuestos de calcopirita ha sido ampliamente estudiada. Se han desarrollado diversos métodos y técnicas experimentales que pueden ser divididos en dos grupos: técnicas de alto vacío o rutas físicas y técnicas de no vacío o rutas químicas. A continuación, se exponen algunos de los métodos de obtención con sus ventajas e inconvenientes.



### 1.2.1. Métodos físicos

Los métodos físicos, engloban una gran variedad de métodos de deposición de capas delgadas a alto vacío. Estos métodos, también llamados PVD (ing. Physical Vapour Deposition, esp. deposición física de vapor), usan procesos como calefacción o *sputtering* para producir vapor de los elementos deseados los cuales se depositan sobre el sustrato generando el compuesto de interés. Dentro de este grupo de técnicas, la co-evaporación es uno de los métodos más destacados y con los que se ha conseguido la mayor eficiencia para CIGS (21,7 y 22,6%) [14, 15]. Dicho procesado, desarrollado por Gabor et al.[36] consiste en tres etapas de evaporación de precursores por calefacción (Figura 14). La primera etapa es la deposición de una capa precursora de  $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_y$  sobre un sustrato calentado a 300-350°C. Seguidamente, se co-deposita Cu y Se en una composición rica en Cu (sustrato a 500-600°C). Se forma “in situ” una capa de CIGS, junto con la fase secundaria de  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . En la tercera etapa, el exceso de cobre es reajustado mediante la deposición de In, Ga y Se. La composición global es controlada por el ajuste del tiempo de deposición y de la relación  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ , lo cual invariablemente controla el espesor de la capa.

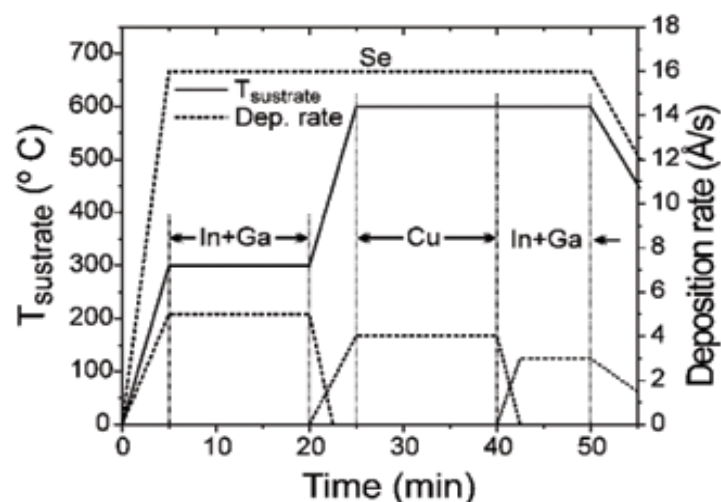


Figura 14. Ejemplo esquemático del proceso co- evaporación.

Las capas CIGS obtenidas a través de este proceso exhiben una superficie lisa con tamaño de grano grande, lo cual reduce el área de unión y en consecuencia los defectos que aparecen en esta. Elevados rendimientos han sido obtenidos mediante este método a través de pequeñas variaciones en el proceso de obtención del dispositivo fotovoltaico a escala laboratorio [14, 37-39], lo cual la postula como una técnica ideal para la obtención de dispositivos comerciales de CIGS. Sin embargo, las desventajas que presenta esta técnica son: baja uniformidad composicional en grandes áreas, complejidad del proceso, elevados costes

de producción derivados de las altas temperaturas, baja utilización del material (el material se deposita y en las paredes de las cámaras de evaporación) y el caro equipamiento de vacío dificultan el re-escalado [40, 41]. Estas últimas mantienen esta técnica viable solo a escala de laboratorio. Aunque algunas empresas han desarrollado líneas de producción piloto de CIGS con esta tecnología [42, 43].

El sputtering es otro proceso físico, en el cual la capa absorbente de calcopirita se obtiene a partir de la vaporización de los átomos precursores (Cu, In, Ga, Se y S) desde un “target” (blanco), mediante el bombardeo de éste por iones energéticos. Los átomos arrancados se depositan sobre el sustrato correspondiente. Se pueden aplicar dos vías: sputtering conjunto, en el que todos los elementos de la estructura calcopirita son vaporizados simultáneamente [44, 45] y sputtering de los precursores de Cu, In, Ga seguido por selenización y/o sulfurización [46-48]. Esta última tecnología presenta el récord de eficiencia para estructuras calcopiríticas, obtenido por la compañía Solar Frontier (22,3%) [32]. Empresas como MiaSolé (Haenergy) o Solar Frontier (única compañía que produce CIGS a escala industrial) están presentes en el mercado con estas tecnologías. En la Figura 15 se puede observar una línea de obtención de dispositivos solares de CIGS a escala semi-industrial, diseñado por la compañía PVcomB para la obtención de módulos de 30x30 cm<sup>2</sup>.

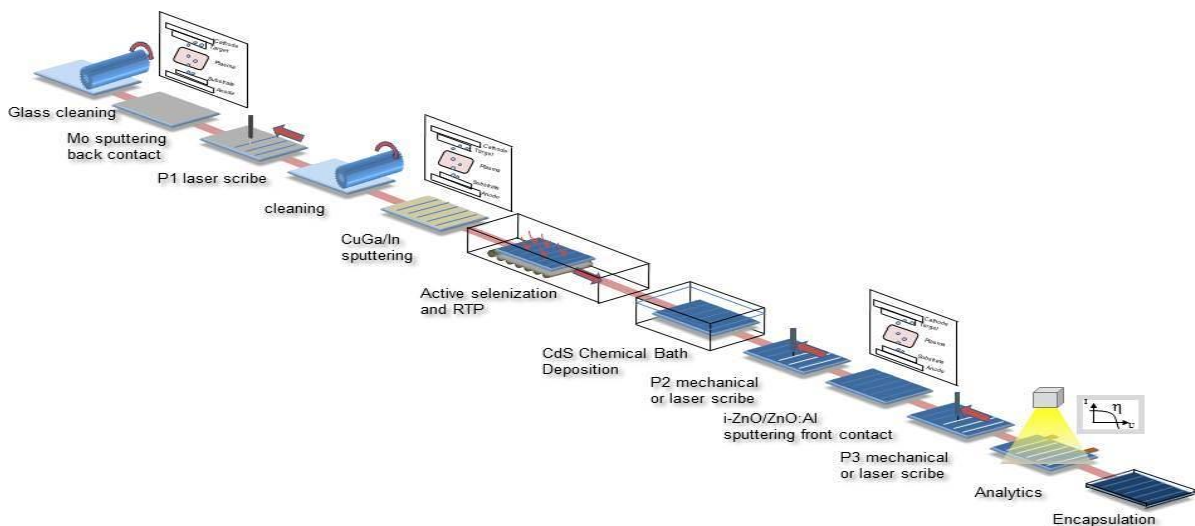


Figura 15. Esquema semi-industrial de la obtención de dispositivos CIGS.

Este proceso tiene un mayor rendimiento que la co-evaporación y además puede lograr más fácilmente una uniformidad composicional.

### 1.2.2. Métodos químicos

Los métodos químicos se caracterizan por la falta de necesidad de condiciones de vacío en sus procesos de obtención. Estos métodos, no han alcanzado las altas eficiencias conseguidas mediante los procesos de vacío, pero presentan ciertas ventajas frente a ellos. Exhiben una elevada disminución del precio de producción, debido a que no es necesaria la generación de vacío para obtener las capas delgadas. Los costes derivados del uso de equipamiento sofisticado, el elevado gasto energético, la evaporación de los elementos o la realización del bombardeo iónico (sputtering) desaparecen. Además, el aprovechamiento de la materia prima es cercana al 100% [49], mientras que con los métodos de alto vacío hay una pérdida de material del 20-30% (deposición del material en las paredes del reactor) [50]. También, presentan una mejor homogeneidad en grandes áreas, por lo que se espera que sean una opción competitiva de futuro en el mercado global de dispositivos solares [51].

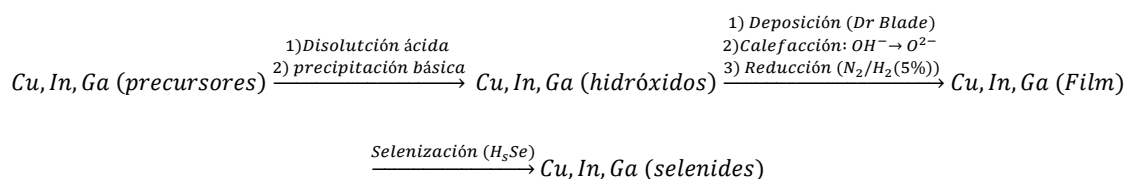
Los métodos químicos empleados para la preparación de calcopirita se dividen en dos grupos: síntesis de calcopirita y posterior cristalización y deposición directa de CIGS.

#### *Síntesis de CIGS y su posterior cristalización*

Este procesado se basa a la síntesis del compuesto fotovoltaico en forma de polvo, seguido por la dispersión del material en un medio adecuado y su posterior deposición a través de técnicas como dip-coating, spin coating [52, 53] o Doctor Blade [54]. Finalmente, se emplea un tratamiento térmico bajo atmosfera controlada, donde se completa la reacción química de formación y la cristalización del material de interés (en esta etapa también se crea interfase Mo-Se y se introduce Na en la estructura que favorecen las propiedades eléctricas del dispositivo final).

Existen diversos métodos de síntesis de CIGS. La ruta solvotermal se fundamenta en precursores disueltos en un medio de naturaleza orgánica (p. ej. aminas) y sometidos al efecto de presión y temperatura dentro de un recipiente sellado. Se han estudiado el efecto de varios disolventes como etilendiamina (en), dietilamina o trietilentetramina (TETA) [55, 56], basándose en el poder reductor que muestran estos con los calcógenos (S, Se, Te) [57, 58]. También, han sido probados medios mixtos acuosos/amino para la obtención de  $\text{CuInSe}_2$  [59, 60]. Otra ruta utilizada para obtener  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$  es la “hot-injection”. Esta vía de preparación consiste en precipitación rápida del polvo precursor en el medio (ej. oleilamina o una amina de cadena larga de carbono la cual permita generar nanoparticulados)

por la adición de una solución calcógena (S o Se) sobre una solución metálica (ambas en caliente) [61, 62]. El método ha alcanzado eficiencias elevadas de 12% [63]. La tecnología más destacada dentro de este grupo es la ISET (International Solar Energy Technology) [64, 65], debido a que se encuentra implementada y desarrollada industrialmente. Esta se basa en la obtención de precursores óxidos e hidróxidos seguido de deposición y tratamientos de reducción y selenización de la capa depositada. A continuación se muestra un esquema del proceso a través de la reacción siguiente:



Una vía novedosa desarrollada en la presente tesis doctoral es la co-precipitación acuosa de selenitos metálicos como precursores a partir de los cuales se obtiene la fase cristalina de interés tras deposición y tratamiento [29]. Dicho procedimiento se estudia en profundidad en los apartados posteriores del presente trabajo de investigación.

### Deposición Directa de CIGS

La metodología de deposición directa de CIGS se basa en: una solución precursora, que contiene la estequiometría deseada, se deposita sobre un sustrato en forma de capa fina y se trata térmicamente con el fin de cristalizar el compuesto de interés. Las capas se realizan mediante spin-coating, utilizando como disolvente hidracina (amina altamente tóxica y explosiva en contacto con oxígeno) [66]. Este método ha alcanzado eficiencias record de 15,2% [31]. También, se ha estudiado la misma ruta, empleando disolventes de menor toxicidad como etanol y dietanolamina [67-69]. Buenos resultados se han logrado con vías como spray pirolisis [70], la cual consiste en la deposición de un aerosol en forma de capa, sobre un sustrato caliente, donde se forma directamente el compuesto fotoabsorbente después de las etapas de secado y termólisis. En la Figura 16 se observa una representación esquemática del dicho proceso [71].



Figura 16. Esquema del proceso spray-pirólisis para obtención de estructura CIGS.

La electrodeposición es otra ruta, en la cual un sustrato es sumergido en una disolución precursora y mediante la aplicación de corrientes eléctricas se depositan sobre él capas de los elementos (Figura 17) de forma secuencial o bien todos simultáneamente. En ambos casos, la muestra obtenida es tratada térmicamente bajo atmósfera de calcógeno (azufre o selenio) para obtener la estructura final. La deposición en forma de capas es similar a la deposición por sputtering o co-evaporación, pero con ausencia de vacío por lo que los costes se reducen de manera elevada entre las distintas técnicas. Las eficiencias alcanzadas con este procesado están alrededor del 11% [72]. Cuando esta incluye y PVD, la efectividad aumenta a 15,4% [73].

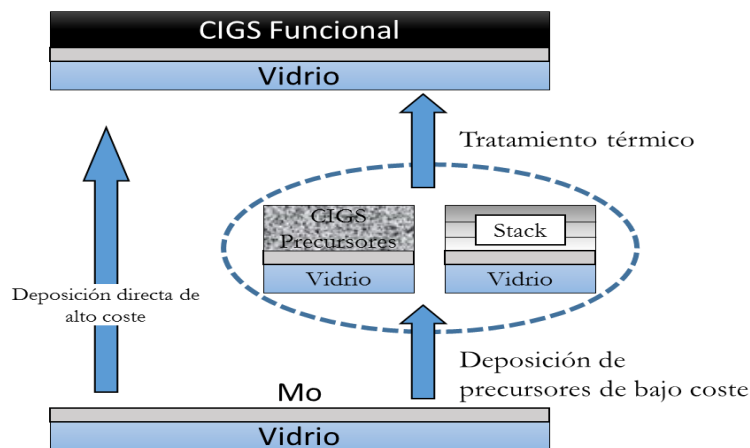


Figura 17. Representación de las distintas técnicas de electrodeposición comparadas con las técnicas de alto coste.

### 1.3. Estructura y características del dispositivo

Los dispositivos solares de tipo calcopirita se rigen por una estructura característica representada en la Figura 18 que difiere de otras con capa delgada (como son los dispositivos CdTe). Estos últimos, son de tipo supersustrato [74], donde el sustrato es transparente y se sitúa en la parte superior de la célula, mientras que en los dispositivos CIGS está situado en la parte inferior. Los componentes de la célula solar se mencionan brevemente aquí (en orden de abajo a arriba), ya que sus características se detallan en los apartados posteriores del trabajo.

- Sustrato: puede estar fabricado de diversos materiales. Proporciona la superficie idónea para la deposición de las capas activas del dispositivo.
- Contacto inferior: contacto eléctrico metálico (normalmente de Mo) depositado a través de rutas físicas como sputtering.
- Capa fotoabsorbente: es la capa de semiconductor tipo p (en este caso CIGS).
- Capa buffer: es el material semiconductor de tipo n (normalmente CdS) el cual se encarga de proporcionar la formación de la unión p-n.
- Contacto superior: contacto formado por compuestos transparentes y semiconductores, normalmente óxidos metálicos como  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ , (ITO) o  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$  (AZO). Este contacto normalmente esta precedido por una fina capa de ZnO intrínseco (i-ZnO) la cual disminuye las recombinaciones hueco-electrón [75].

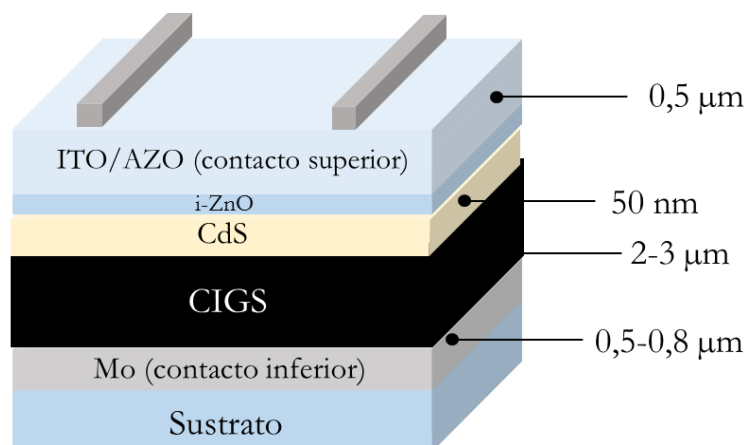


Figura 18. Representación esquemática de la estructura de un dispositivo CIGS típico.

A continuación se describe detalladamente cada parte del dispositivo fotovoltaico.

### 1.3.1. Sustratos

Para la fabricación del sustrato en dispositivos CIGS (rígidos o flexibles) existe diversidad de materiales entre los cuales se encuentran: vidrio [14, 15], cerámica [76], polímeros[77] o acero[78], entre otros. Los requisitos que deben cumplir los materiales, para que sean aptos como sustratos son:

#### *Compatibilidad con el vacío*

El sustrato no debe desgasificar durante las etapas de deposición en vacío. Este problema es más destacado en las rutas físicas ya que el número de etapas de vacío es mayor e incluye etapas de calentamiento en vacío. Para las rutas químicas presentadas en esta tesis doctoral, este requisito no tiene un carácter importante.

#### *Estabilidad térmica*

Los soportes utilizados deben de presentar estabilidad a temperaturas de entre 550-600 °C, puesto que son las temperaturas alcanzadas para la cristalización de la estructura CIGS. Este parámetro es de elevada importancia en el uso de polímeros como soporte, ya que la estabilidad del sustrato desaparece a temperaturas alrededor de 450 °C.

#### *Adecuado coeficiente de expansión térmica (CTE)*

El CTE debe ser parecido al de la capa fotoabsorbente de CIGS (7-11 ppm/K), para evitar la generación de tensiones superficiales, que deriven en la aparición de grietas o una baja adhesión. El acero y el vidrio sódico-cálcico poseen CTE similares (11ppm/K y 9 ppm/K respectivamente), mientras que el CTE de gran número de polímeros es bastante superior (~ 23 ppm/K), lo que puede provocar la exfoliación de la capa depositada.

#### *Inercia química*

El sustrato debe ser resistente cuando se expone a los diferentes entornos agresivos del proceso durante la obtención del dispositivo, en particular, atmósferas de selenio a altas temperaturas durante la formación de la capa absorbente y en el baño químico utilizado para el depósito de la capa buffer. Además, el soporte no debe liberar impurezas que puedan deteriorar las propiedades electrónicas de la célula. Para soportes flexibles de acero son depositadas barreras de difusión de SiO<sub>x</sub> [79] , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[80] o Ti/TiN [81] para evitar la introducción del hierro en la estructura.

### *Barrera de humedad*

Debido a los largos plazos de exposición a la atmósfera (especialmente a alta temperatura y humedad) los módulos pueden dañarse. El sustrato debe proporcionar estabilidad y protección fiable de la atmósfera.

### *Suavidad de la superficie*

La rugosidad del sustrato, especialmente a escala micrométrica, puede dar lugar a interrupciones (cortes) entre los contactos inferiores (molibdeno) y superiores (ITO/AZO). Al mismo tiempo, los trazados de aislamiento, necesarios para la interconexión de los módulos, no se pueden realizar con éxito en sustratos rugosos.

### *Coste, consumo de energía, disponibilidad y peso*

Estos requisitos generales se aplican también a todos los elementos del módulo, especialmente si se prevé la producción a gran escala. Entre los diversos sustratos existentes, destaca como el más estudiado el vidrio sódico-cálcico, debido originariamente a sus propiedades óptimas para el desarrollo de una célula fotovoltaica como su bajo coste, inercia química y estabilidad térmica. Estudios posteriores identificaron que la difusión de sodio en pequeñas cantidades desde el soporte hacia la capa fotoabsorbente tenía efectos beneficiosos sobre las propiedades eléctricas del dispositivo. Este efecto, se debe a las propiedades catalíticas que exhiben los metales alcalinos en la oxidación de la superficie de los semiconductores. En consecuencia, esto conlleva a la disminución de las vacantes de selenio que aparecen en la superficie y los límites de grano de la estructura  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  [20]. Con el fin de lograr una buena difusión del sodio, se han estudiado mecanismos que permiten la introducción de una cantidad adecuada de este elemento. Como ejemplo, se puede considerar la aplicación de una barrera de difusión del elemento, seguido por la adición de una cantidad controlada de un compuesto de sodio (p. ej. NaF), con lo que finalmente se obtiene un mejor control sobre la incorporación del mismo [82, 83].

Por otro lado, los sustratos flexibles como laminas poliméricas y aceros, son de especial interés desde el punto de vista industrial, debido a la posibilidad de utilizar procesamientos de rodillo, *roll-to-roll*. Estos procedimientos, deben cumplir varios requisitos que hacen difícil encontrar un sustrato flexible óptimo [84]. El principal inconveniente se encuentra en la temperatura de trabajo de este material, la cual suele ser baja en comparación con la de obtención de la estructura cristalina CIGS. Además, se necesita la deposición de sodio extra, ya que el sustrato no contiene este elemento como es el caso de vidrio sódico-cálcico.



Los sustratos cerámicos son una alternativa interesante para los compuestos CIGS [76, 85], puesto que presentan las características adecuadas para un soporte como: una elevada estabilidad térmica (por encima de 1000 °C), un coeficiente de dilatación térmica similar a la capa CIGS (4-8 ppm/K) o inercia frente a las atmosferas agresivas. Este tipo de soporte facilita la integración en construcción de los dispositivos solares (*Bulding Integrated PhotoVoltaics*, BIPV), debido a las propiedades y las posibilidades amplias que presenta el material cerámico. Además, el esmalte de este material actúa como capa barrera del soporte cerámico y puede contener diversas cantidades de sodio que permiten el estudio de la influencia de este en las propiedades del material [86]. Incluso, se han realizado estudios con este tipo de soporte y esmaltes conductores de oro o plata, sustituyendo el contacto inferior metálico [85].

### 1.3.2. Contacto inferior

El contacto inferior más ampliamente utilizado en los dispositivos de tipo calcopirita es el molibdeno metálico depositado a través de sputtering con un espesor que varía entre 500 y 800 nm. Este material, presenta ciertas características que le hacen óptimo para su uso como contacto conductor en este tipo de dispositivos, tales como un coeficiente de dilatación térmica próximo (4,8 ppm/K) al de la capa absorbente o una alta dureza que permite el trazado mecánico en las capas posteriores para la interconexión de los módulos sin dañar el contacto. Por otro lado, también presenta baja reactividad con los calcógenos durante la deposición de la capa absorbente a temperaturas de entre 450-550 °C, por lo que la interfase de MoSe<sub>2</sub> formada es pequeña. A temperaturas mayores, la selenización de la capa es elevada y en consecuencia el espesor de la interfase también MoSe<sub>2</sub> [87]. La formación de una capa de MoSe<sub>2</sub> durante los tratamientos térmicos de la estructura calcopirita se considera necesaria para la obtención de un contacto óhmico en la unión CIGS-Mo que mejora los parámetros eléctricos [88]. Estudios recientes proponen que la existencia de un buen contacto óhmico entre CIGS y el molibdeno está más fuertemente relacionado a la presencia de Na que a la de la interfase MoSe<sub>2</sub> [89].

Se han estudiado contactos metálicos alternativos al molibdeno como W, Ta o Nb [90] o óxidos conductores transparentes como ITO o SnO<sub>2</sub>:F [87, 91], pero en ambos casos los resultados mostrados para estos materiales no han sido mejores que los obtenidos con molibdeno.

### 1.3.3. Capa absorbente

Esta capa es el corazón del dispositivo fotovoltaico y sobre la que se desarrolla la presente tesis doctoral. Se puede obtener a través de métodos físicos (alto vacío) y químicos (no vacío) como se ha mencionado con antelación. Los materiales que la componen deben tener band GAP directo y en el caso del CIGS, puede variar en función de las relaciones entre In/Ga y Se/S introducidas en la estructura. Las eficiencias máximas alcanzadas en los últimos años han estado relacionadas con la disolución sólida  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$  [14, 15, 37]. Uno de los principales retos de este material es poder llegar a competir con la tecnología de silicio a nivel comercial. Para ello, la disminución de los costes de manufactura, la optimización de las etapas de producción y a su vez, el aumento de la eficiencia a gran escala (módulos) [92] son los puntos críticos en su desarrollo. Las eficiencias alcanzadas en módulos de calcopirita son de entre  $15,7 \pm 0,5$  % en un área aproximada de  $9700 \text{ cm}^2$  para CIGS, mientras que para silicio monocristalino (cristales de gran tamaño) la eficiencia máxima se encuentra en  $22,9 \pm 0,6$  % para un área de  $780 \text{ cm}^2$  y para silicio policristalino se encuentra en  $18,5 \pm 0,4$  % en un área de  $14660 \text{ cm}^2$ [93].

Otro desafío para la tecnología CIGS, que también está relacionado con la producción a gran escala, es la sustitución de los elementos escasos y tóxicos como In, Ga y Se por alternativas ambientalmente más compatibles y abundantes. Un ejemplo de un material prometedor en este aspecto es la estructura  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , cuyo desarrollo formarte en la exposición de este trabajo.

### 1.3.4. Capa buffer

La capa buffer es un semiconductor de tipo n. En los dispositivos basados en CIGS se suele emplear el compuesto sulfuro de cadmio (CdS) como buffer [14, 37]. Con el fin de evitar su toxicidad se han estudiado alternativas como, sulfuros binarios, óxidos y oxisulfuros, ejemplos como ZnS,  $\text{In}_2\text{S}_3$ , Zn (S,O,OH) o  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  [94, 95]. En algunos casos, se ha llegado a alcanzar eficiencias superiores a los dispositivos con CdS, como es el caso de los módulos industriales, en donde las eficiencias alcanzadas con capas buffer libres de CdS presentan valores de eficiencia récord de  $17,5 \pm 0,5$  % frente a  $15,7 \pm 0,5$  % que se obtienen con dispositivos que contienen CdS [96].

La función principal de la capa buffer en estos dispositivos solares, es la formación de una heterounión de semiconductores (heterounión p-n) con el absorbente (calcopirita) que

genere las mínimas pérdidas por absorción y que sea capaz de conducir las cargas fotogeneradas hacia el exterior del circuito con la menor recombinación hueco-electrón. Para que las pérdidas por absorción sean mínimas, el semiconductor debe presentar un band GAP ancho que no presente absorción en la mayor parte del espectro visible (CdS 2,4 eV). Por otro lado, para reducir las pérdidas por recombinación y mantener una baja resistencia en serie, el espesor de la capa tiene que ser pequeño (entre 10-60 nm) [97]. Además, la densidad de dopado en la capa buffer tiene que exceder suficientemente a las del absorbente para confinar la región de carga espacial del absorbente.

La técnica más desarrollada para la deposición de este tipo de capas es CBD (Deposición por Baño químico o *Chemical Bath Deposition*). Sus bajos costes y rapidez en la preparación la hacen idónea y deseable desde punto de vista industrial. No obstante, se han utilizado y otras técnicas de deposición como ALD (deposición de capa atómica o *Atomic Layer Deposition*), MOCVD (deposición química en fase vapor de precursores organometálicos o *MetetalOrganic Chemical Vapor Deposition*), ILGAR (*Ion Layer Gas Reaction*), Sputtering, Evaporación Térmica y USP (*Ultrasonic Spray Pirolisis*) [95], cuyos resultados no han superado la CBD.

Las capas buffer también mejoran la durabilidad de las células. El absorbente es normalmente sensible y necesita protección durante el impacto iónico, que se produce en el proceso de sputtering realizado en la deposición de las capas posteriores.

### 1.3.5. Contacto superior

El contacto superior es conocido por el nombre de “capa ventana” o “contacto frontal”. Este debe presentar la suficiente conductividad eléctrica y proporcionar un buen contacto óhmico con la capa buffer para recolectar el mayor número de cargas producidas por el dispositivo, reduciendo así las pérdidas de eficiencia. Desde el punto de vista óptico, debe ser transparente, para permitir la iluminación máxima de la capa absorbente. En la gran mayoría de dispositivos, se introduce previamente al contacto frontal entre este y la capa buffer una fina capa óxido de zinc intrínseco (i-ZnO), aunque su funcionamiento no es claramente comprendido. Se ha observado una mejora del  $V_{OC}$  en los dispositivos que introducen esta capa, además que genera protección al CdS con respecto al tratamiento de sputtering aplicado posteriormente [98].

Los materiales más adecuados para actuar como contacto frontal son los óxidos conductores transparentes (TCOs), debido a que presentan elevada estabilidad a largo plazo en

condiciones de iluminación, incluso cuando son sometidos a una radiación de baja longitud de onda. Dentro de este grupo, se incluyen óxidos de los grupos III (Sn, Al, Ga, In) y VIII (Cd, Zn, Cu) los cuales presentan un band GAP muy alto (generalmente por encima de 3 eV), que garantiza la alta transmisión óptica en la región de operación de la fotocélula.

Los óxidos conductores transparentes tienen que cumplir los siguientes requisitos para poder ser utilizados como capa ventana:

- Baja resistencia (menos de  $10\Omega/\text{cm}^2$ ): con el fin de reducir al mínimo la resistencia en serie del dispositivo. Para ello el espesor de estas capas es reducido, variando este de 120 a 500 nm según el material utilizado.
- Alta transmisión (más del 90% en el rango espectral del visible 400-900nm): para permitir un alto flujo de fotones a través de la ventana que lleguen al material absorbente.
- Buena adherencia: entre la capa ventana y la capa buffer.

Entre los TCO, que cumplen estos requisitos, y los más utilizados habitualmente en los dispositivos solares basados en calcopirita, son los formados por óxido de zinc (ZnO) dopado con aluminio (AZO,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ ) o óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) dopado con indio (ITO,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ ). Además, estos materiales son semiconductores de tipo n debido a las vacantes de oxígeno, lo cual garantiza una concordancia eléctrica con la capa buffer.

Como contacto frontal también pueden ser usados algunos polímeros como polianilinas, polipirroles, politiofenos, polifenilenos, poli(p-fenileno vinileno) y especialmente poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT).

La técnica de deposición típica para esta capa es el sputtering, debido a que es necesario un control preciso del contenido de oxígeno para alcanzar la conductividad óptima y la transparencia. También, se han estudiado otros métodos de deposición como spray pirolisis, CBD (Chemical Bath Deposition), el crecimiento por disolución o el método sol-gel [99]. Una fuerte limitación de las técnicas de bajo coste, como la vía sol-gel, es que generalmente requieren altas temperaturas para obtener buena conductividad y al mismo tiempo, la baja estabilidad térmica de la unión p-n en estos dispositivos hace imposible la obtención de la capa ventana a temperaturas muy superiores a  $200^\circ\text{C}$  [100].

## 2. Células solares basadas en kesterita

Los dispositivos solares de tipo kesterita ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), abreviados en este trabajo como CZTS, surgieron en la década de los 90 como una buena alternativa a los dispositivos CdTe y CIGS. El material no presenta elementos de elevado coste en su estructura y posee una relativamente baja toxicidad. Los elementos que componen su estructura son cobre (Cu), zinc (Zn), estaño (Sn), azufre (S) y/o selenio (Se).

A continuación se desarrollan las características del material, siguiendo el esquema empleado en el apartado con el CIGS.

### 2.1. Capa fotoabsorbente CZTS

El compuesto CZTS tiene estructura de tipo kesterita y fue desarrollado con la finalidad de sustituir los elementos costosos y escasos en su predecesor CIGS (In y Ga). Como alternativa se han empleado otros, más abundantes como Zn y Sn [101]. El desarrollo de esta estructura conlleva problemas añadidos, debido a la alta probabilidad de formación de fases secundarias de sulfuros binarios o ternarios ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  o  $\text{CuSnS}_3$ ) al efectuar los tratamientos térmicos de cristalización, ya que estas interfieren en el rendimiento del dispositivo fotovoltaico negativamente [102, 103]. A pesar de los inconvenientes, es una estructura profundamente estudiada por sus amplias posibilidades en el mercado fotovoltaico.

#### 2.1.1. Estructura

Al igual que la calcopirita, la kesterita es un semiconductor tipo p. Presenta una estructura  $\text{A}^{\text{I}}_2\text{-B}^{\text{II}}\text{-C}^{\text{IV}}\text{-X}^{\text{VI}}_4$  derivada de la estructura calcopirita  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$  y un sistema cristalino tetragonal centrado en las caras. Para dar lugar a la kesterita, en la estructura CIGS se sustituyen los átomos  $\text{B}^{\text{III}}$  ( $\text{In}^{+3}$  o  $\text{Ga}^{3+}$ ) por un 50% de átomos  $\text{B}^{\text{II}}$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ) y un 50% de átomos  $\text{C}^{\text{IV}}$  ( $\text{Sn}^{4+}$ ), mientras que los átomos de  $\text{A}^{\text{I}}$  y  $\text{X}^{\text{VI}}$  ( $\text{Cu}^+$  y  $\text{S}^{2-}/\text{Se}^{2-}$  respectivamente) se mantienen invariables respecto a la estructura CIGS [104]. Las posiciones de cobre y zinc en la estructura pueden intercambiarse, dando lugar a dos tipos de estructuras distintas, kesterita (grupo espacial  $\bar{I}4$ ) y estanita (grupo espacial  $\bar{I}42m$ ) las cuales se muestran en la Figura 19.

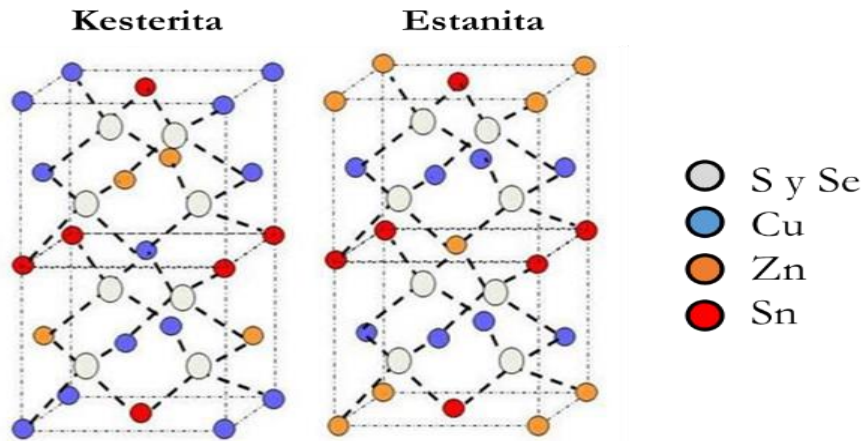


Figura 19. Estructuras kesterita y estanita CZTS.

Los parámetros de red para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  son:  $a=5.43 \text{ \AA}$  y  $c= 10.85 \text{ \AA}$ . Al igual que para la calcopirita, estos valores varían en función de la sustitución elemental. Si el S es sustituido al 100% por Se ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) los parámetros de red aumentan a:  $a=5.70 \text{ \AA}$  y  $c= 11.34 \text{ \AA}$ , debido al mayor tamaño de Se ( $r_{\text{Se}} = 198 \text{ pm} > r_{\text{S}} = 184 \text{ pm}$  [16]). Las estructuras que han mostrado mejor comportamiento eléctrico son las que presentan una composición mixta de disolución sólida  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  [105] (CZTSSe).

La composición química que ha presentado mejores resultados eléctricos ha sido pobre en cobre y rica en zinc con composiciones  $\text{Cu}/\text{Zn}+\text{Sn} = 0,8$  y  $\text{Zn}/\text{Sn} = 1,2$  (en lugar de  $\text{Cu}/\text{Zn}+\text{Sn} = 1$  y  $\text{Zn}/\text{Sn} = 1$ ) [105, 106]. Al igual que CIGS, las vacantes de Cu podrían beneficiar los parámetros eléctricos del dispositivo, aunque sus efectos no han sido demostrados con exactitud [107, 108]. Dicha estequiometría, está sujeta a la formación de fases secundarias como  $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{S}$ ,  $\text{CuSe}/\text{S}$ ,  $\text{ZnSe}/\text{S}$ ,  $\text{SnSe}/\text{S}$  o  $\text{CuSnSe}/\text{S}_3$  [109-111]. Se ha observado que la presencia de dichos compuestos perjudican los parámetros eléctricos del dispositivo. Para atajar su aparición se aplican tratamientos de eliminación llamados “*etching*” o se intenta prevenir su formación a través de la selección de parámetros idóneos durante la síntesis (precursores, composición, etc.) y el tratamientos térmico [109].

### 2.1.2. Band GAP

Los valores teóricos de band GAP para CZTS se comprenden entre 0,95-1eV para  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) y 1,45-1,5 eV para  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) [112, 113], situándose dentro de los rangos óptimos para obtener los máximos de eficiencia según el límite de Shockley-Queisser ( $> 30\%$ ) (Figura 12). Los compuestos mixtos CZTSSe (band GAPs 1,15-1,35 eV) logran mayores eficiencias (10-12%) [105, 114, 115], mientras que los resultados obtenidos

en las composiciones “puras” son inferiores. Para dispositivos CZTSe (band GAP ~1 eV) se ha alcanzado un 8,9% de eficiencia usando barreras de difusión de nitruro de titanio TiN [116], que evitan una excesiva selenización del contacto metálico y la formación de una gruesa interfase de MoSe<sub>2</sub>. El control de dicha interfase, es de elevada importancia para las características del dispositivo eléctrico. Se han realizado varios estudios con la finalidad de reducir su formación. Un ejemplo para el control de su crecimiento en dispositivos CZTSe es el mostrado por Y. S. Lee et al [117]. El método se basa en la disminución de los límites de grano como consecuencia del aumento del tamaño de los cristales. El gran tamaño de las partículas conseguido actúa como barrera, la cual impide la penetración del selenio (hasta la zona del contacto inferior), llegando así a alcanzar eficiencias de 11,6% (con capa antirreflejante y “dedos” metálicos). Este tamaño cristalino se consigue mediante una alta selenización en periodos cortos [118] y añadiendo una capa de NaF inferior [119].

Para dispositivos de tipo CZTS (band GAP ~1,5 eV), también se han estudiado capas barrera como TiN o TiB<sub>2</sub> [120, 121] con el fin de impedir (o controlar) la formación de la interfase MoS<sub>2</sub>. Las eficiencias alcanzadas para dispositivos CZTS son más bajas, llegando a valores de 8,4% [122].

Con el propósito de obtener compuestos con band GAP óptimos, se han estudiado la introducción de Ge en la estructura kesterita. Este elemento sustituye el Sn de forma parcial (Cu<sub>2</sub>Zn(Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)S<sub>4</sub>) [123] o total (Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub> y Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub>) [119, 124, 125], alcanzando resultados de eficiencia superiores al 11% [126]. Una introducción de Ge del 50% (Ge/Ge+Sn =50%) aumenta el valor del band GAP hasta valores de 1,3 eV (teórico ideal), aunque los mejores resultados se han obtenido para un band GAP de 1,2 eV [126]. La introducción de Ge además evita los problemas de volatilidad que genera el estaño, tanto en forma de Sn elemental como SnS/Se<sub>2</sub>, aunque presenta inconvenientes como su baja abundancia en la corteza terrestre (coste elevado).

En la Tabla 2 se presentan los valores de band GAP y las eficiencias record de diferentes compuestos de kesterita. La efectividad optima desarrollada corresponde al compuesto Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub>, con 1,13 eV de band GAP y 12,6%.

Tabla 2. Eficiencias récords vs band GAPS para los diferentes compuestos de kesterita.

<b>Estructura</b>	<b>Eficiencia</b>	<b>Band GAP</b>
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	8,4%	1,45 eV <sup>[122]</sup>
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	11,6%	$\sim 1$ eV <sup>[117]</sup>
$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$	12,6%	1,13 eV <sup>[105]</sup>
$\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge,Sn})(\text{S,Se})_4$	11%	1,20 eV <sup>[126]</sup>

Los compuestos de selenio ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) presentan valores de corriente ( $J_{sc}$ ) récord (alrededor de 40 mA/cm<sup>2</sup>), debido a la alta cristalización asociada al proceso de selenización, y en consecuencia valores de voltaje relativamente bajos. Por el contrario, la cristalización en los dispositivos con azufre ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) suele ser menor, pero presenta los voltajes ( $V_{oc}$ ) récord (660 mV) a causa de su mayor de band GAP.

### 2.1.3. Coeficiente de absorción

Al igual que la estructura calcopirita, la kesterita exhibe un elevado coeficiente de absorción a espesores reducidos, debido a que posee también un band GAP directo. Los valores de absorción suelen situarse entre  $10^4$ - $10^5$  cm<sup>-1</sup> a espesores comprendidos entre 1-2  $\mu\text{m}$ . Esta elevada absorción incluso ha permitido obtener dispositivos con espesores de alrededor de 600 nm con eficiencias alrededor del 8% [122]. Esta característica, junto al bajo coste de los elementos que componen su estructura, sitúa a este material como un candidato idóneo para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos de capa delgada.

## 2.2. Métodos de síntesis y deposición

Los métodos de obtención de kesterita se dividen del mismo modo que en el caso de CIGS: rutas físicas (alto vacío) y químicas (sin vacío). A diferencia de la estructura calcopirita, los mejores resultados obtenidos son a partir de rutas de bajo coste (rutas de no-vacío), lo que permite pensar en un futuro prometedor para este tipo de tecnología a nivel industrial. La reducción de costes en materiales (derivado del uso de elementos más abundantes) y producción, así como un re-escalado más sencillo, presenta esta tecnología como prometedora alternativa en el mercado fotovoltaico, cuando esta alcance un nivel de madurez adecuado. A continuación, se resumen las técnicas para la obtención de la estructura kesterita.



### 2.2.1. Métodos físicos

Al igual que con la estructura calcopirita, los métodos físicos más estudiados para la estructura kesterita son sputtering y co-evaporación. Para los métodos de sputtering, se han desarrollado diversos procesos de deposición multicapa tanto de los metales individuales Cu, Zn y Sn [127] como combinación de estos y aleaciones [128]. Los tratamientos térmicos posteriores han sido realizados usualmente bajo atmosferas  $H_2Se$  [127, 128] o  $H_2S$  [129] con periodos de tiempos relativamente cortos, para evitar la formación de posibles fases secundarias y la excesiva absorción de calcógeno por parte del contacto metálico. Aun así, el tiempo de calefacción es elevado en comparación a otros métodos físicos como la co-evaporación (tiempos mínimos de 15 minutos frente a tiempos de 3 minutos), debido al uso de  $H_2Se$  y  $H_2S$  como fuentes de calcógeno, las cuales no permiten un proceso tan rápido como el selenio y/o azufre elemental. Para compuestos con selenio se han alcanzado eficiencias de hasta 9,7% [128]. Los métodos de co-evaporación realizan la deposición simultánea de los 4 elementos (cobre, zinc, estaño y calcógeno) sobre un sustrato previamente calentado (bajas temperaturas) con el fin de disminuir posibles fases secundarias en la interfase molibdeno-CZTSe. Los mejores resultados obtenidos son 11,6% para CZTSe [117] y 8,4% para CZTS [122]. El método que logra máxima eficiencia emplea tratamiento térmico corto (3-5 min) y a temperaturas 570-590°C en presencia del calcogenuro. Para CZTSe se utiliza mayor temperatura y presión de calcogenuro para aumentar el tamaño de cristales, disminuyendo el número de los límites de grano y en consecuencia dificultar la difusión de selenio hacia el molibdeno (evitando así la formación de  $MoSe_2$  en elevadas cantidades). El uso de azufre conlleva una menor cristalización de la estructura, por lo que los tratamientos térmicos son de tiempo más elevado (5 min) y la temperatura es menor (570°C) para evitar la formación de la interfase  $MoS_2$ . Estos métodos han mostrado que pueden alcanzar eficiencias cercanas a los métodos químicos, pero mantienen sus desventajas (descritas en el apartado de CIGS correspondiente [8]).

### 2.2.2. Métodos químicos

Al igual que en la tecnología CIGS los métodos químicos de obtención de estructura kesterita son divididos en 2 grandes grupos:

### Síntesis de kesterita y posterior cristalización

Estos métodos consisten en la síntesis del compuesto de interés en forma de polvo, seguido por su deposición en forma de capa a través de técnicas como Dip-coating, Spin Coating [105, 126] o Dr Blade [130] para finalmente aplicar un tratamiento térmico que aumente la cristalización del compuesto. A diferencia de los tratamientos térmicos para CIGS, en los cuales no es un factor limitante la formación de  $\text{MoS(e)}_2$ , en estos se trata de maximizar la cristalización de la fase kesterita minimizando la formación de esta interfase, ya que, esta presenta efectos nocivos relacionados con la formación de fases secundarias que afectan a la obtención de la estructura (como se ha explicado con anterioridad en el apartado del band GAP).

Dentro de este tipo de rutas químicas son diversos los métodos de síntesis de kesteritas. El método solvotermal se ha empleado a través del uso de aminas como medio disolvente (etilendiamina, oleilamina), debido al alto poder reductor y a la elevada solubilidad de las sales metálicas en estas, obteniendo tanto estructuras “puras” de calcogenos como “mixtas” (disoluciones sólidas de azufre-selenio). También, se han desarrollado métodos cuasi-hidrotermales, que combinan disolventes acuosos-orgánicos que permiten controlar la morfología de los cristales y favorecer distintos crecimientos como el caso de CZTS hexagonal (wurzita) [131]. Incluso, se han logrado compuestos de  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  con formas de “nanowires” (cables o tubos) a través de estas vías de preparación [132]. La síntesis por hot-injection es otra alternativa utilizada. El disolvente mayoritariamente empleado ha sido la oleilamina. Mediante este método se han logrado buenos resultados [133-137] con eficiencias hasta 9% en compuestos “mixtos” [106] y alrededor de 7% en compuestos de disoluciones sólidas con Ge [138]. Existen varios estudios empleando microondas [139] y la síntesis a través de molino de bolas (“rotatory ball milling”) [140]. Una alternativa que se desarrolla en esta tesis doctoral es el proceso de co-precipitación de selenitos metálicos como precursores que posteriormente son depositados y tratados para la obtención de la estructura kesterita.

### Deposición directa de kesterita

Este método se basa en la deposición directa de una solución precursora a través de vías como Dr. Blade [141] o Spin Coating [105], seguida por tratamientos térmicos en atmósferas del calcogenuro correspondiente. Este método ha logrado los mejores resultados hasta el momento mediante el uso de la hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) como disolvente. Este disolvente ha alcanzado eficiencias de hasta 12,6 % [105] para estructuras CZTSSe y eficiencias superiores a 10% para CZTSe [142]. La tinta obtenida con hidracina es altamente tóxica e inestable, por lo que requiere condiciones extremas de almacenaje y preparación, lo cual convierte este proceso en complicado para aplicaciones a gran escala. A este respecto, se han probado muchas otras técnicas libres de hidracina. Así pues, diversos disolventes orgánicos de baja toxicidad como alcoholes [143, 144], aminas [145] y dimetilsulfoxido (DMSO) [146] han sido utilizados. Este último, ha llegado a superar el 10% para CZTSSe [141]. Incluso, alguna mezclas de disolventes como agua-etanol han sido desarrolladas con buenos resultados [147]. Se han investigado también procesos como sol-gel, en el que los geles o soles son depositados en forma de capa, que posteriormente es tratada para obtener la estructura fotovoltaica [148-151]. Incluso, se ha desarrollado síntesis a través de spray pirolisis, aunque los resultados obtenidos no han alcanzado los logrados con CIGS, debido a la formación de fases secundarias (eficiencia 5,1%) [152]. Muy buena eficiencia se ha logrado mediante método con spray bajo atmósfera de nitrógeno, 10,8% [153]. La electrodeposición, que como se ha comentado en apartados anteriores (referentes a la estructura calcopirita), es un método muy interesante para alcanzar la distribución comercial de este tipo de dispositivos. Los diferentes metales son depositados sobre el sustrato a partir de una solución precursora sobre la cual se le aplican diferentes corrientes eléctricas para conseguirlo. Posteriormente, estos metales depositados son tratados térmicamente bajo atmósfera de calcogenuros. Los mejores resultados obtenidos son 7% y 7,3% para CZTSe [154] y CZTS [155], respectivamente.

Finalmente cabe resaltar la importancia de estos métodos químicos para la futura viabilidad de procesos industriales de producción realmente competitivos. A este respecto, ya han sido desarrollados procesos a escala laboratorio para obtener un dispositivo de CZTS a través de métodos que no precisan alto vacío, aunque las eficiencias todavía son bastante limitadas [149].

### 2.3. Estructura y características del dispositivo

Los dispositivos solares de tipo kesterita se rigen por la misma estructura característica que los dispositivos de calcopirita, puesto que el esquema de funcionamiento es el mismo. A través de la formación de una unión p-n, en este caso el semiconductor de tipo p CZTS para obtener energía eléctrica a partir de la energía solar. Para este tipo de dispositivos, también se está estudiando la sustitución de la capa de CdS con el fin de reducir la toxicidad del dispositivo y a la vez de potenciar la eficiencia del dispositivo, como se ha observado que ocurre en módulos de CIGS libres de Cd [93]. En la Figura 20 se muestra una imagen esquemática del dispositivo solar de tipo kesterita. La diferencia con el ensamblaje de CIGS se encuentra en el espesor de la capa fotoabsorbente, que en este caso es de 1.5-2  $\mu\text{m}$ . El resto de los componentes presentan las mismas características.

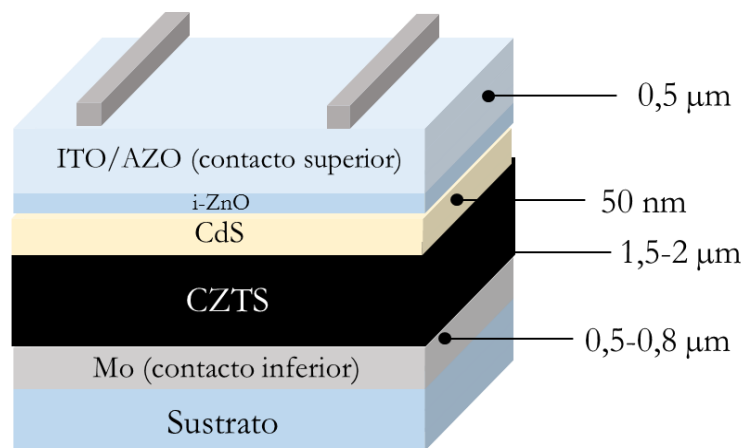


Figura 20. Representación esquemática de la estructura de un dispositivo CZTS.

- Sustrato: puede estar fabricado de diversos materiales. Proporciona la superficie idónea para la deposición de las capas activas del dispositivo.
- Contacto inferior: contacto metálico normalmente depositado a través de rutas físicas como sputtering. A diferencia de la estructura CIGS, este suele ir acompañado (tanto anteriormente como posteriormente) de capas barreras que impidan la selenización/sulfurización de este.
- Capa fotoabsorbente: es la capa de estructura kesterita, la cual actúa como semiconductor de tipo p.
- Capa buffer: es un semiconductor de tipo n, normalmente CdS, aunque distintos semiconductores alternativos han sido estudiados.
- Contacto superior: contacto formado por compuestos transparentes y conductores, normalmente óxidos metálicos, precedido de una capa de i-ZnO.

A continuación se describen las partes del dispositivo con detalles.

### 2.3.1. Sustratos

El sustrato tradicional empleado en los dispositivos de kesterita es el vidrio de naturaleza sódico-cálcica, con el que se han conseguido mejores resultados. No obstante, numerosos materiales se han probado. Los sustratos poliméricos no han mostrado resultados satisfactorios como en el caso de CIGS. Diversos materiales como polímidas o polietileno hasta el momento han llegado a eficiencias inferiores a 1%. El hándicap de este tipo de sustratos reside en la baja estabilidad térmica que tienen a temperaturas superiores a 450 °C, además de la dificultad de obtener una buena cristalización de la estructura kesterita a temperaturas inferiores a 500°C. Con la finalidad de desarrollar sustratos flexibles (debido a su versatilidad de aplicaciones) capaces de soportar elevadas temperaturas, se han utilizado soportes de tipo metálico como aluminio, molibdeno o acero inoxidable [156], siendo este último el que presenta mejores resultados (4,3%) [157]. También, se han obtenido sustratos flexibles de Silicio para realizar crecimiento epitaxial de la estructura CZTS [158]. El sustrato flexible, que ha mostrado mejores resultados ha sido el cerámico de zircona estabilizada con itria 3% ( $ZrO_2:Y_2O_3$ ) y de un grosor de 40  $\mu m$ , el cual ha presentado una eficiencia de 11,6% (con el empleo de hidracina) [159]. Por otro lado, también se han usado como sustratos cerámicos no flexibles, basados en azulejos cerámicos tradicionales, con el fin de generar un sustrato resistente a altas temperaturas y con facilidad de integración arquitectónica (BIPV) [130]. La versatilidad de composición que ofrece el esmalte de la baldosa cerámica permite modificar las cantidades de sodio presentes en este en un amplio rango, lo cual ayuda a una mejor cristalización de la estructura kesterita [160]. Este hecho, proporciona a los sustratos cerámicos ciertas ventajas frente a los de vidrio. De este modo, se pueden evitar la deposición de capas barrera que limiten la difusión de sodio desde el soporte hacia el material fotoabsorbente [119]. Además, el soporte cerámico permite la aplicación de altas temperaturas y atmósferas agresivas, junto con una inercia química relevante. Estas propiedades abrirían nuevos caminos de investigación para nuevos compuestos y tratamientos.

Los tipos de sustratos utilizados para la obtención de las estructuras kesteritas deben cumplir los mismos requisitos que para las estructuras calcopirita (véase subcapítulo 1.3.1).

### 2.3.2. Contacto inferior

Para este tipo de dispositivos se ha utilizado, el mismo material para componer el contacto inferior, el molibdeno. En este caso la presencia del molibdeno no es tan beneficiosa como en el caso de CIGS, ya que genera problemas, debido a las diversas reacciones que ocurren durante el tratamiento térmico, generando fases secundarias como [161-164]:



En kesterita hay que evitar una excesiva selenización del contacto inferior, ya que es perjudicial (para CIGS es un aspecto positivo ya que crea un buen contacto óhmico [88]). Para ello, se han desarrollado diversos procedimientos, como el crecimiento rápido de cristales para disminuir la difusión de los calcógenos (debido a la disminución de los límites de grano y al movimiento complicado del calcógeno a través de grandes cristales) [117]. Por otro lado, S. Lopez-Marino et al. observaron que la adición de una fina capa de ZnO (10 nm) entre el contacto inferior (Mo) y el absorbente (CZTSe) impedía en gran medida la reacción de descomposición de la kesterita, llegando a mejorar el voltaje ( $V_{oc}$ ) de 308 a 363 mV y la eficiencia del dispositivo de 2,3 a 5,7% [163]. También se han aplicado capas barreras, las cuales son situadas entre el contacto inferior y el absorbente y disminuyen la selenización/sulfurización del contacto durante los procesos térmicos de cristalización. Así pues, la deposición de capas de ZnO que impiden el contacto directo entre el absorbente y el contacto metálico, generan una drástica disminución de la selenización y una alta mejora de los parámetros eléctricos del dispositivo [163]. También se han empleado otras capas barrera como TiW, TiN, Ti, Al o Cr [165], revelando el TiN como óptimo, consiguiendo una selenización moderada de la capa de molibdeno y un alta mejora del rendimiento eléctrico. Con barreras de TiN y con un control adecuado de la presión de vapor del selenio, se han alcanzado eficiencias de 8,9% [116]. Para composiciones de CZTS, se han estudiado capas de Ag para mejorar los parámetros eléctricos [166]. Por otro lado, estudios sobre contactos metálicos alternativos, como oro (Au), wolframio (W), paladio (Pd), platino (Pt) y níquel (Ni), han demostrado que el Au y el W mejoran parámetros como las corrientes en cortocircuito ( $J_{sc}$ ), aunque las eficiencias conseguidas son inferiores al molibdeno [167].

Como alternativa a los contactos metálicos se ha recurrido al uso de dispositivos bifaciales que combinan contacto inferior y superior de TCO (óxido conductor transparente), que

pueden ser fabricados del mismo material [168, 169] o diferente (ITO y AZO)[170]. Estos dispositivos se emplean con el propósito de aumentar la captación de fotones.

### 2.3.3. Capa absorbente

La capa absorbente de CZTS es también el objeto de estudio en esta tesis doctoral junto a la del CIGS. Ambas estructuras comparten propiedades similares como alta absorción a bajo espesor (tecnología thin film) y valores de band GAP próximos y modulables a través de la formación de disoluciones sólidas.

Para las células solares de kesterita, se ha logrado máxima eficiencia con espesores más reducidos  $\sim 1,5-2 \mu\text{m}$  [105], mientras que el CIGS necesita grosores entre  $2-3\mu\text{m}$  [31, 33] para lograr óptimos parámetros eléctricos. Algunos estudios afirman que a partir de  $750\text{nm}$  de espesor los parámetros eléctricos no varían drásticamente, ya que se han observado la aparición de fases secundarias a medida que el grosor aumenta. Dichas fases repercuten negativamente en el número de recombinaciones hueco-electrón y contrarresta los beneficios que puede introducir el aumento de la capa. Por lo que se ha determinado, que el espesor óptimo es alrededor de  $1 \mu\text{m}$  [171].

La tecnología kesterita se encuentra en una etapa prematura de desarrollo y aún no ha sido industrializada, a pesar de que los mayores rendimientos obtenidos son a través de métodos químicos, lo que proporcionarían su próxima comercialización. El reto más importante es la sustitución total del Se por S, manteniendo elevados rendimientos. La eliminación del Se en la estructura disminuiría la toxicidad del dispositivo y sus costes (puesto que su abundancia relativa es menor que la del azufre). Una de las ventajas de los dispositivos basados en CZTS es el alto voltaje que generan, debido a su mayor band GAP, por contra la corriente que presentan no es muy elevada en comparación a otros dispositivos. A día de hoy, estas células aún no han alcanzado las eficiencias de CZTSSe o de CZTSe (Tabla 2).

### 2.3.4. Capa buffer

Las capas buffer predominantes en celdas solares de kesterita son de CdS depositadas a través de CBD. Se han probado preparaciones de esta mediante sputtering, co-depositadola junto con el absorbente CZTS [172]. Se han realizado estudios exhaustivos de espesor acerca de la heterounión CZTS-CdS, con el fin de optimizar la absorción de fotones por parte de la capa activa y disminuir la recombinación hueco-electrón en la unión p-n [173]. Los resultados

logrados expresan que una reducción del espesor típico de CdS disminuye la pérdida de corriente que se genera por la absorción de fotones por parte de esta capa. La optimización del espesor del CdS y de la capa de TCO ha dado lugar a una mejora de las características eléctricas de la celda [105, 173]. Para minimizar los problemas que muestra el CdS, debido a su excesiva absorción de luz, se ha investigado sustitutos alternativos como ZnS y ZnSe. Sus altos valores de band GAP frente al del CdS (3,67 eV para ZnS y 2,67 eV para ZnSe frente a valores de 2,42 para CdS), darían lugar a una menor absorción de fotones por parte de la capa buffer [174]. Sin embargo, los resultados experimentales obtenidos para capas buffer de ZnS no han sido satisfactorios [175].

El propósito de los dispositivos de CZTS es que sean respetuosos con el medio ambiente, por lo que eliminar la capa de CdS (Cd-free), aplicando otras alternativas es deseable. Para ello, se han evaluado el uso de compuestos como Zn(O,S)[176], Zn(O,O,H) [177] o In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [178], aunque estas aún no han alcanzado elevadas eficiencias. No obstante, buenos parámetros eléctricos, destacando una eficiencia del 9,2% [179] se han logrado con capas buffer mixtas CdS-InS.

### 2.3.5. Contacto superior

El contacto superior ha de presentar las mismas propiedades para los dispositivos CIGS como para CZTS, es por esto que se han estudiado los mismos tipos de TCO para completar el dispositivo (ITO y AZO). La técnica predominante de deposición es sputtering, aunque otras como ALD también han sido estudiadas [180]. El espesor estándar de una capa de TCO es diferente según el material utilizado. En caso de compuestos AZO, el espesor suele variar entre 300-450nm [122, 181], aunque en algunos casos llega hasta los 700nm [182]. Para ITO, el espesor suele variar entre 200-350nm [135, 181], ambos precedidos de una fina capa de i-ZnO de alrededor de 50 nm. Sin embargo, estudios realizados sobre los dispositivos más eficientes han demostrado, que espesores menores de las capas TCO de ~50 nm, acompañados de capas de 10 nm de i-ZnO mejoran los valores de  $J_{sc}$ , consiguiendo eficiencias óptimas en rangos de band GAP entre 1,1-1,3 eV (para CZTSSe)[105, 173]. Esto ocurre, debido a que el menor espesor de estas capas repercute en el número de fotones que llegan a la capa fotoabsorbente. A medida que disminuye el grosor de las capas TCO, i-ZnO e incluso CdS, aumenta el número de fotones captados por la capa activa CZTSSe y los valores de corriente y eficiencia crecen. No obstante, espesores menores a los citados



aumentan las resistencias en serie del dispositivo [173] y estos son más propensos a la degradación como consecuencia de la mayor influencia ambiental que reciben [180].

### 3. Funcionamiento de un dispositivo solar fotovoltaico

La base del funcionamiento del dispositivo en cuestión es el tándem formado por semiconductores eléctricamente neutros, donde predominan los portadores de carga positivos (huecos)-semiconductor tipo p (ej. CIGS o CZTS) o los portadores de carga negativos (electrones libres)- semiconductor de tipo n (ej. CdS). En la unión de estos materiales, se produce una difusión de cargas en ambos lados, como se puede observar en la Figura 21, donde los huecos de p difunden hacia n y los electrones realizan lo mismo hacia p.

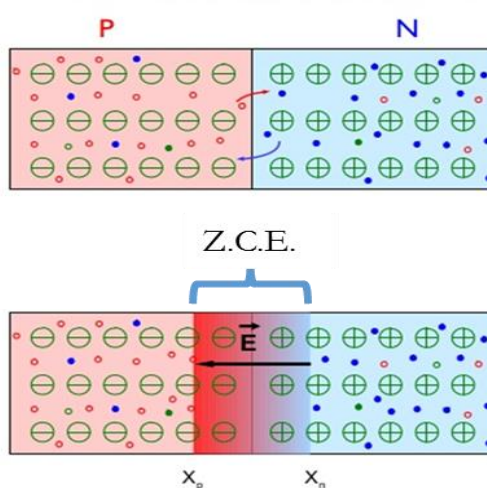


Figura 21. Esquema unión p-n en equilibrio.

Existe así durante la vida de la unión carga “positiva” en la región n cercana a la unión, debido a la pérdida por difusión del exceso de electrones del semiconductor n y carga “negativa” en la región en p cercana a la unión (pérdida por difusión del exceso de huecos). Esta zona, en donde las cargas han difundido se denomina Zona de Carga Espacial (ZCE) y en ella existe un campo eléctrico (E) generado por la difusión de portadores de n hacia p. Este campo eléctrico convierte a la ZCE en un diodo que solo permite el flujo de corriente en una dirección, los electrones pueden moverse de la región p (polo positivo) a la n y los huecos de la región n (polo negativo) hacia a la p.

El funcionamiento del dispositivo fotovoltaico se explica a través de la ZCE formada por la unión p-n de semiconductores. Así pues, cuando un fotón (luz solar) con la suficiente energía

incide sobre el dispositivo arranca un electrón a la matriz, creando un electrón libre y un hueco. Debido al efecto del campo eléctrico, cada uno de los portadores va en dirección opuesta. Los electrones se acumulan en la región n (para convertirse en polo negativo), mientras que los huecos se acumulan en la región p (polo positivo) (Figura 22).

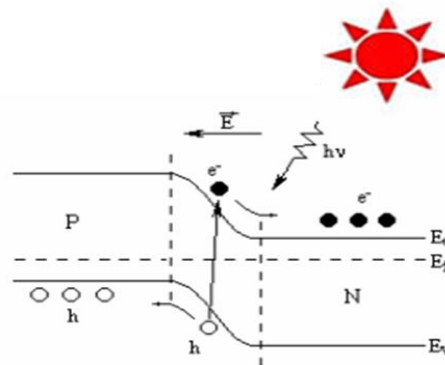


Figura 22. Diagrama de bandas de los semiconductores p y n unidos.

Si la creación del par electrón-hueco tiene lugar en un sitio más alejado de la unión, el electrón puede recombinarse antes de llegar a la zona n, debido a la elevada presencia de huecos en la zona p. Por el contrario, en la ZCE no hay portadores de carga, ya que son anulados, por lo que la recombinación disminuye drásticamente. Por tanto, una célula fotovoltaica puede ser considerada como un equivalente de un generador de energía a la que se ha añadido un diodo. Para lograr una célula solar práctica, es preciso añadir contactos eléctricos que permitan extraer la energía generada, además si este dispositivo es expuesto a condiciones ambiente (dispositivo comercial) necesita también una capa que proteja la célula pero deje pasar la luz, una capa antireflectante para garantizar la correcta absorción de los fotones y otros elementos que aumenten la eficiencia del misma.

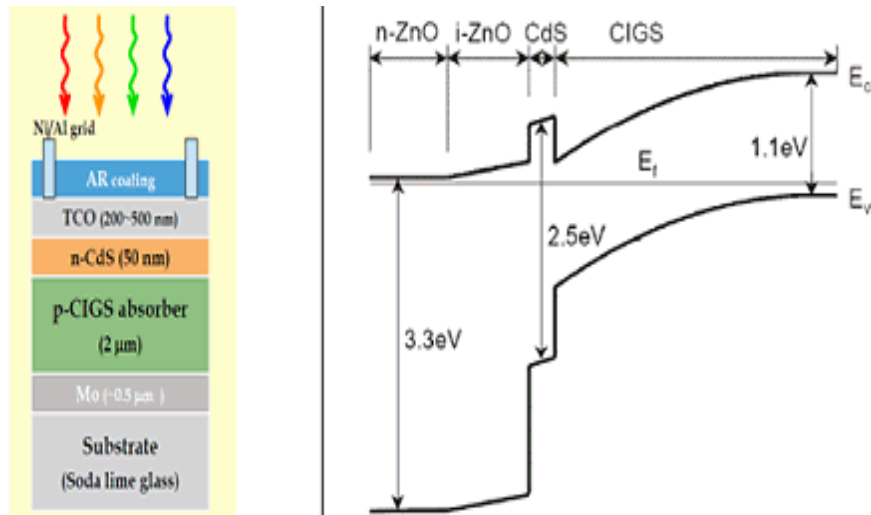


Figura 23. Esquema dispositivo CIGS junto con su diagrama de bandas.

En la Figura 23 se puede observar un dispositivo basado en CIGS integrado por las capas necesarias para completar el circuito eléctrico junto con un diagrama de las bandas de valencia ( $E_v$ ) y conducción ( $E_c$ ). Se observa (Figura 23, derecha) el solapamiento de bandas entre los semiconductores CIGS (p) y CdS (n) y la unión entre CdS (n) y AZO (n) mediante la presencia de una fina capa de i-ZnO, la cual es necesaria para reducir las posibles recombinaciones hueco-electrón al unir ambas capas y proteger el CdS del proceso de sputtering realizado en la deposición del TCO.

Para medir la eficacia o utilidad de los dispositivos son considerados una serie de parámetros y características eléctricas las cuales se exponen a continuación.

### 3.1 Parámetros eléctricos básicos de las células solares

El dispositivo fotovoltaico presenta el siguiente esquema de circuito eléctrico (Figura 24):

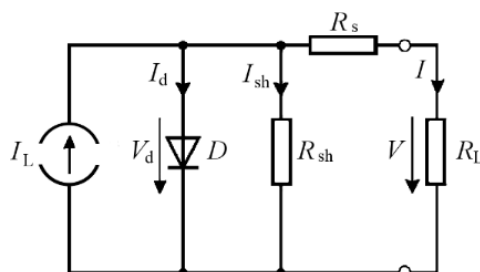


Figura 24. Circuito eléctrico de una célula fotovoltaica.

Donde la intensidad de salida del dispositivo  $I$ , puede ser definida por:

$$I = I_L - I_D - I_{SH} \quad (1)$$

Siendo  $I_L$  la corriente fotogenerada (por absorción directa de fotones),  $I_D$  la corriente de diodo generada a partir de la recombinación hueco-electrón en la oscuridad (“dark current”) y  $I_{SH}$  la corriente de deriva (“shunt current”), la cual normalmente procede del cortocircuito de los contactos posterior y frontal y de la recombinación durante la iluminación.

La corriente de deriva se define como:

$$I_{SH} = V_j / R_{SH} \quad (2)$$

La expresión para el voltaje de salida puede también ser escrita como:

$$V = IR_s - V_j \quad (3)$$

Donde  $R_s$  es la resistencia de serie y  $V_j$  es el voltaje a través del diodo y del resistor  $R_{SH}$ . Reordenando la ecuación (3) y sustituyendo en (2) se obtiene:

$$I_{SH} = IR_s - V / R_{SH} \quad (4)$$

Por otro lado, como se ha dicho anteriormente, el campo eléctrico generado en la unión p-n, hace que el dispositivo solar se comporte como un diodo, el cual presenta una corriente en la oscuridad (en este caso  $I_D$ ) que puede ser representada por la ecuación del diodo de Shockley:

$$I_D = I_o \left( e^{\left( \frac{qV_j}{nk_B T} \right)} - 1 \right) \quad (5)$$

Donde  $I_o$  es la corriente de saturación (fuga de densidad de corriente del diodo en ausencia de luz),  $A$  es el factor de calidad del diodo,  $q$  es la carga del electrón,  $k_b$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta. Si se reordena la ecuación (3) y se sustituye en (5) se obtiene:

$$I_D = I_o \left( e^{\left( \frac{q(IR_s - V)}{nk_B T} \right)} - 1 \right) \quad (6)$$

Si sustituimos las ecuaciones (4) y (6) en la ecuación (1), la corriente de salida resulta ser una combinación de la corriente directa del diodo y la corriente generada por la luz cuando una célula solar es iluminada:

$$I = I_L - I_0 \left( e^{\left( \frac{q(IR_S - V)}{nk_B T} \right)} - 1 \right) - \left( \frac{R_S I - V}{R_{SH}} \right) \quad (7)$$

A partir de esta ecuación es posible derivar gran parte de los parámetros eléctricos característicos de los dispositivos solares, a continuación estos serán expuestos.

### Corriente de cortocircuito

La corriente de cortocircuito es la corriente a través de la célula solar, cuando el voltaje a través de la célula solar es cero, es decir, cuando la célula solar está cortocircuitada. Para una célula solar ideal en la mayoría de los mecanismos moderados de pérdida de resistencia, la corriente de corto-circuito ( $I_{sc}$ ) y la corriente fotogenerada ( $I_L$ ) son idénticas. Por lo que la corriente de cortocircuito puede ser considerada la más grande corriente que se puede extraer de una determinada célula solar. Los factores de que depende son:

- Área de la célula solar. Para eliminar la dependencia del área de la celda solar, es común enumerar la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$  en mA/cm<sup>2</sup>) en lugar de la corriente de cortocircuito.
- Número de fotones  $I_{sc}$  (la potencia de la fuente de luz incidente), de la célula solar es directamente dependiente de la intensidad de la luz.
- Espectro de la luz incidente. Para la mayoría de mediciones de células solares, el espectro está estandarizado para el espectro AM1.5 (Figura 25).
- Propiedades ópticas de la célula como la absorción y reflexión.
- La probabilidad de recolección, que depende principalmente de la pasivación de la superficie y la vida útil de los portadores minoritarios en la base.

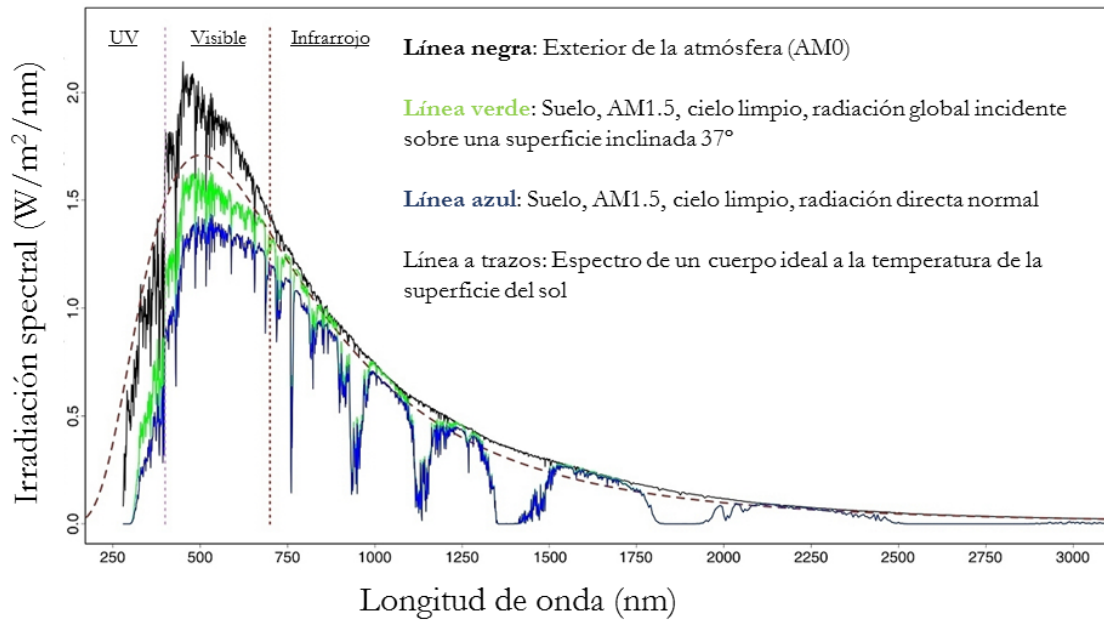


Figura 25. Espectro solar bajo tres diferentes masas de aire (longitud relativa de la atmósfera que han de atravesar los rayos).

### Voltaje a circuito abierto ( $V_{OC}$ )

El voltaje a circuito abierto,  $V_{OC}$ , es el voltaje máximo disponible de una célula solar y se produce cuando la corriente es cero. El voltaje a circuito abierto corresponde a la cantidad de polarización directa sobre la célula solar debido a la polarización de la unión de la célula solar con la corriente generada por la luz. Si en la ecuación (7), la corriente neta ( $I$ ) se iguala a 0 y se hacen una serie de aproximaciones, el valor de  $V_{OC}$  se ajusta a:

$$V_{OC} = \frac{nk_B T}{q} \ln \left( \frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (8)$$

Esta ecuación (8) muestra la dependencia del  $V_{OC}$  con la corriente de saturación y la corriente de luz generada. El parámetro clave es la corriente de saturación ( $I_0$ ), ya que puede variar muchos órdenes de magnitud, mientras que  $I_{SC}$  (es decir  $I_L$ ) típicamente presenta una baja variación. Este parámetro  $I_0$ , depende de la recombinación en la célula solar, por lo que valores óptimos de  $V_{OC}$  pueden ser relacionados con una bajos valores de recombinación hueco-electrón.

El  $V_{OC}$  encuentra una relación directa con el band GAP de la capa fotoabsorbente. Varios experimentos realizados para estructuras CIS, CIGS y CGS revelan que este voltaje aumenta linealmente con el incremento de  $E_g$  (energía del band GAP) hasta cierto punto, cuando

entonces empieza a no ser lineal, pero sigue aumentando con el GAP. La forma lineal se representa con la ecuación [183]:

$$V_{OC} = E_g / (q - 0,5V)$$

Así pues, cuando el band GAP aumenta, el voltaje a circuito abierto aumenta mientras que la corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ ) disminuye (Figura 26). Esta bajada en los valores de corriente al incrementar el GAP es debida a la disminución del volumen de fotones que llegan a la capa fotoabsorbente con esta variación y en consecuencia menor corriente puede ser generada.

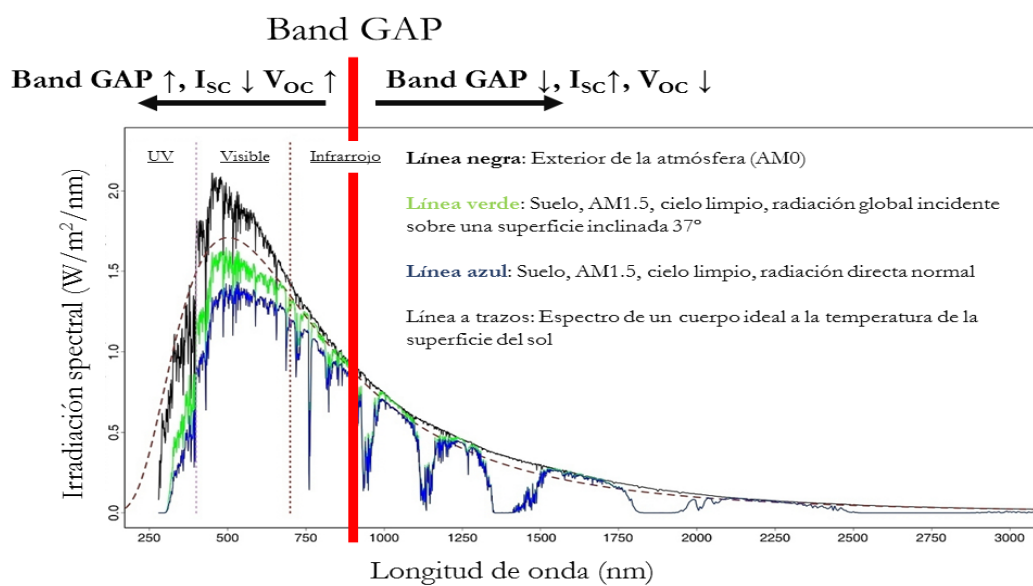


Figura 26. Representación de la variación de los parámetros  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$  en función del band GAP sobre un espectro de la radiación solar.

Tanto para CIGS como CZTS, se han observado valores mayores de voltaje con estructuras de mayor band GAP, es decir  $CuGaSe_2$  (GAP 1,7 eV, 905 mV) [26] y  $Cu_2ZnSnS_4$  (GAP 1,45 eV y 661 mV) [122]. Asimismo, los dispositivos que han mostrado mayores valores de  $J_{sc}$  han sido, tanto como para CIGS como CZTS, los que presentan un band GAP menor ( $CuInSe_2$  y  $Cu_2ZnSnSe_4$ ) [26, 117].

### Curvas I-V

La curva I-V de una célula solar es la superposición de la curva I-V del diodo de la célula solar en la oscuridad con la corriente generada por la luz solar [184]. Ambas curvas, están representadas en la Figura 27. Como se puede observar en la imagen, la luz solar tiene el

efecto de desplazar la curva I-V hacia abajo en el cuarto cuadrante, donde puede ser separada de la curva del diodo (curva I-V en la oscuridad).

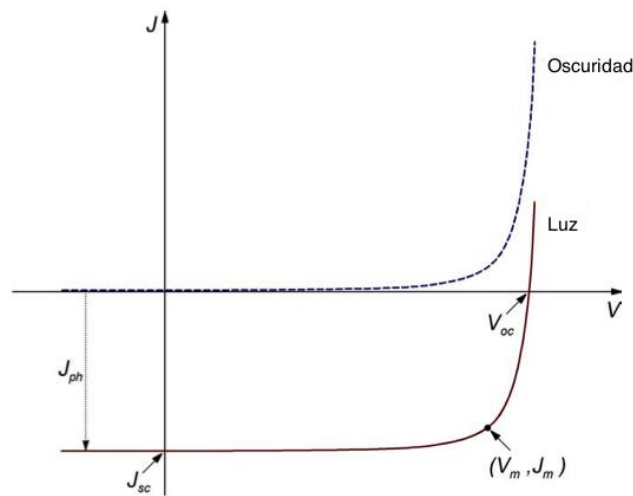


Figura 27. Curva J-V esquemática de una célula solar en la oscuridad y bajo iluminación.

La representación de esta curva I-V (o J-V si definimos la intensidad en un área determinada) se obtiene a partir de la ecuación característica de los dispositivos fotovoltaicos mostrada anteriormente (ecuación 7). A partir de esta curva I-V se pueden obtener los valores característicos de una celda fotovoltaica como  $V_{OC}$  (cuando I o J son igual a 0) o  $I_{SC}/J_{SC}$  (cuando V es igual a 0). También, se obtiene la corriente fotogenerada ( $J_{ph}$ ), la cual como se ha comentado anteriormente se suele considerar igual a la  $J_{SC}$ . En la curva también se observa el punto de potencia máxima (PMP) que viene definido por  $V_m$  y  $J_m$  y es el punto donde el producto entre los parámetros de corriente e intensidad alcanza su mayor valor.

### FF (Fill Factor)

El factor de llenado se define como el cociente entre la potencia máxima ( $V_m \times J_m$ ) y el producto entre  $V_{OC}$  y  $J_{SC}$ :

$$FF = \frac{V_m \times J_m}{V_{OC} \times J_{SC}}$$

Este parámetro describe la curva J-V como un rectángulo, es decir, que el dispositivo maximiza sus parámetros de corriente y voltaje. El valor de este parámetro se ve afectado por las resistencias  $R_S$  y  $R_{SH}$ , las cuales serán explicadas más adelante junto con sus efectos sobre los distintos parámetros.



## Eficiencia

La eficiencia ( $\eta$ ) es el parámetro más comúnmente utilizado para cuantificar el rendimiento de la célula solar. Se define como la relación de energía producida por la célula solar al incidir energía solar. La eficiencia total depende del espectro, la intensidad de la luz solar incidente y de la temperatura a la que se encuentra la célula. Las condiciones, en las cuales se mide la eficiencia se deben controlar cuidadosamente, con el fin de comparar el rendimiento de un dispositivo a otro. Así pues, las células solares terrestres se miden en las condiciones AM1.5 (Figura 25) a temperatura 25°C. Las células solares destinados a ser utilizadas en el espacio se miden en condiciones AM0. La eficiencia de una célula solar se determina como la fracción de potencia incidente que se convierte en electricidad y se define como:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_m \times I_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}}$$

Donde  $P_{in}$  para las medidas en laboratorio de eficiencia suele ser considerada  $1\text{kW}/\text{m}^2$  o  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ .

## Resistencias

Las resistencias parásitas existentes dentro de un circuito eléctrico-fotovoltaico han sido mostradas con anterioridad en la ecuación (7). Estas son la resistencia en serie  $R_s$  y la resistencia en paralelo o de deriva  $R_{sh}$ .

Resistencia en serie: se debe a la resistencia del material de la célula al flujo de corriente y representa la suma de las diferentes resistencias de los materiales usados. La resistencia en serie es un problema a altas densidades de corriente, como por ejemplo bajo la luz concentrada.

Resistencia en paralelo o de deriva representa las pérdidas relacionadas con fenómenos de recombinación y fuga de corriente, alrededor de los bordes del dispositivo y entre los contactos de diferente polaridad. Una baja resistencia de deriva provoca pérdidas de energía en las células solares, proporcionando una vía de corriente alterna para la corriente generada por la luz. Tal desvío, reduce la cantidad de corriente que fluye a través de la unión de la célula solar y oprime la tensión. El efecto de esta resistencia es grave a bajos niveles de luz, ya que habrá menos corriente de luz generada. Además, a voltajes inferiores, donde la

resistencia efectiva de la célula solar es alta, el impacto de una resistencia en paralelo es grande.

El efecto parasitario de estas resistencias aparece mayoritariamente sobre el FF. Si tenemos una alta resistencia en serie los valores de FF disminuirán al igual que lo harán si disminuye la resistencia en paralelo [185] (Figura 28). Estos efectos se explican mediante la ecuación I-V del dispositivo fotovoltaico (ecuación 7), donde observamos que a través de la variación de las resistencias, aumentan o disminuyen los valores de I y V, es decir la potencia máxima, frente a los valores  $V_{OC}$  y  $I_{SC}$  constantes por lo que el valor del FF disminuye y en consecuencia la eficiencia del dispositivo.

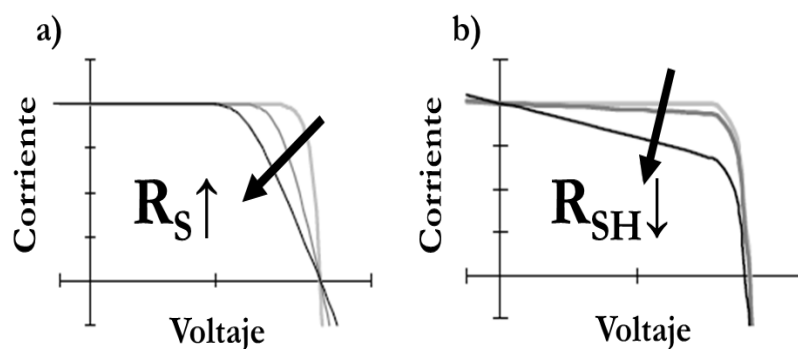


Figura 28. a) Efecto del aumento de la resistencia de serie y b) efecto de la disminución de la resistencia paralela en la curva I-V (la curva exterior representa  $R_S = 0$  y  $R_{SH} = \infty$  para a) y b) respectivamente).

#### Otros parámetros: eficiencia cuántica

La eficiencia cuántica (QE) es la relación entre el número de cargas recolectadas por la célula solar (electrones) con el número de fotones incidentes de una energía dada sobre la célula solar. La eficiencia cuántica puede expresarse como una función de longitud de onda o como energía. Si todos los fotones de una determinada longitud de onda son absorbidos y las cargas minoritarias resultantes son recogidas, entonces la eficiencia cuántica a esa longitud de onda particular, es la unidad. La eficiencia cuántica para fotones con energía por debajo del band GAP es cero. Mientras que la eficiencia cuántica idealmente tiene la forma cuadrada, la eficiencia cuántica para la mayoría de las células solares se reduce debido a los efectos de recombinación. Los mismos mecanismos que afectan a la probabilidad colección también afectan a la eficiencia cuántica. La eficiencia cuántica puede ser vista como la probabilidad de colección, debida al perfil de generación de una sola longitud de onda, integrada a lo largo del espesor del dispositivo y se normalizada al número de fotones incidente.

# OBJETIVOS



## **OBJETIVOS**

El presente trabajo de tesis doctoral contiene dos vertientes: científica y tecnológica. La línea científica enfoca el estudio y desarrollo de distintos métodos de síntesis y preparación del material absorbente con estructura de calcopirita y kesterita, además de su caracterización detallada. La parte tecnológica engloba el ensamblaje del dispositivo final y la comprobación de su efectividad como célula solar fotovoltaica.

### **Objetivos generales**

- 1) Desarrollo de materiales fotoabsorbentes de calcopirita  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$  y kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS),  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) y  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTSSe).
- 2) Obtención de dichos materiales mediante métodos de síntesis basados en química suave, en condiciones “no vacío” y de bajo coste.
- 3) Estudio cristaloquímico, óptico y eléctrico del material de interés.
- 4) Ensamblado de la célula solar final sobre distintos soportes de vidrio.
- 5) Comprobación de la efectividad de los dispositivos desarrollados.

### **Objetivos concretos**

#### Células fotovoltaicas basadas en $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$

- 1) Obtención de  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$  (CIGS) mediante rutas químicas como: co-precipitación de selenitos metálicos, sol-gel y sol-gel Pechini y solvothermal
- 2) Estudio de distintos parámetros durante la obtención de los precursores como, el disolvente empleado (acuoso, orgánico o mixto agua-amina). Se han comprobado la efectividad de compuestos de naturaleza reductora como:  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$  (trietanolamina),  $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$  (monoetanolamina),  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  (etilendiamina) o  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$  (oleilamina).
- 3) Deposición del recubrimiento mediante la técnica Dr Blade.
  - Deposición “directa” de sol precursor o “indirecta” a través del polvo suspendido.

- Estudio de agentes dispersantes, complejantes y quelantes con el fin de mejorar las propiedades reológicas de la suspensión y optimizar el recubrimiento.
  - Efecto del pre-tratamiento térmico (reducción, descomposición).
- 4) Estudio de la influencia alcalina (adición directa e indirecta de Na) en las propiedades eléctricas de los dispositivos fotovoltaicos.
  - 5) Determinación del sustrato óptimo: vidrio de naturaleza sódico-cálcica (SLG) o de borosilicato (BSG).
  - 6) Optimización de tratamientos térmicos mediante los parámetros: temperatura, tiempo, velocidad de calentamiento, atmósfera (reductora, calcogénos), etc.
  - 7) Ensamblaje del dispositivo fotovoltaico.
  - 8) Caracterización de los precursores y los recubrimientos, determinando sus propiedades estructurales, microestructurales y ópticas mediante las técnicas de caracterización: Difracción y Fluorescencia de rayos X (DRX y FRX respectivamente), Microscopía electrónica de barrido y transmisión (MEB y MET respectivamente), Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos (XPS) o Espectrometría de emisión de descarga luminiscente (GDOES), Espectrometría UV-VIS-NIR, Espectroscopía Raman.
  - 9) Medidas eléctricas de la célula solar desarrollada, valorando parámetros como voltaje ( $V_{OC}$ ), intensidad ( $J_{SC}$ ), FF y eficiencia así como las resistencias parásitas  $R_S$  y  $R_{SH}$ .

#### Células fotovoltaicas basadas en kesterita

- 1) Desarrollo de dispositivos fotovoltaicos basados a compuestos con estructura kesterita:  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS),  $Cu_2ZnSnSe_4$  (CZTSe) y  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  (CZTSSe).
- 2) Síntesis de las composiciones de interés mediante rutas hidrotermal, calefacción (non-injection y hot-injection) y co-precipitación de selenitos metálicos.
- 3) Estudio del pH de la disolución acuosa (co-precipitación) y de distintos disolventes en los métodos realizados.
- 4) Deposición de las capas mediante Dr Blade optimizando los parámetros tecnológicos del proceso (pre-tratamiento, empleo de aminas).

- 5) Estudio del sustrato más adecuado (SLG y BSG), el contacto metálico inferior de Mo (mono y tricapa) y su influencia en el crecimiento cristalino, los parámetros ópticos y eléctricos del dispositivo fotovoltaico.
- 6) Optimización de los tratamientos térmicos:
  - Estudio de la influencia del equipamiento empleado: horno tubular y RTP (Rapid Thermal Process).
  - Empleo de diferentes fuentes de calcógenos (Se y S).
- 7) Caracterización de los materiales absorbentes, ensamblaje del dispositivo final y medida de sus propiedades eléctricas.





# EXPERIMENTAL CIGS



# **EXPERIMENTAL CIGS**

## **I. Obtención de capas fotoabsorbentes**

### **1. Metodología experimental**

En este apartado se detallan las distintas metodologías experimentales empleadas (co-precipitación, sol-gel y solvotermal) para la preparación del material de interés (CIGS), así como las diferentes técnicas de caracterización utilizadas. En particular, se ha prestado más atención a la síntesis por co-precipitación de selenitos metálicos, debido a la ausencia de información del uso de estos precursores en la literatura (para preparación de materiales absorbentes) y la innovación que supone el obtener dispositivos fotovoltaicos mediante esta metodología.

En primer lugar, el método co-precipitación se ha seleccionado por su simplicidad, versatilidad, fácil procesado y posible futuro re-escalado a nivel industrial. A través de este, se podrían reducir los tiempos y costes de producción, evitando largas etapas intermedias de reducción de óxidos a metales observadas en procesos similares. La manipulación de los reactivos en atmósfera oxidante en las etapas intermedias también facilita el procesado de la capa y reduce los costes de generación de otro tipo de atmósferas. Los selenitos metálicos que se pretende precipitar son compuestos insolubles en agua y novedosos en su uso como precursores para materiales semiconductores absorbentes, por lo que han sido escogidos como alternativa atractiva a los precursores convencionales.

Seguidamente, se ha optado por la preparación sol-gel. Con ella, se ha pretendido solucionar problemas observados durante la vía co-precipitación como: mantener la estequiometría inicial, asegurándonos la ausencia de cualquier pérdida que podría ocurrir. En el caso de las precipitaciones, son frecuentes la re-disolución de especies a lo largo de proceso de cambio de acidez de la disolución (pH) y necesita análisis de las aguas residuales para confirmar la completa precipitación de los especies de interés. Adicionalmente, se ha buscado optimización del material desde punto de vista de homogeneidad composicional, control de nucleación y crecimiento de las partículas (control morfológico), etc. También, esta metodología nos permite comprobar la deposición directa del sol y su tratamiento o el uso del polvo suspendido y depositado en forma de capa. Ambas variaciones se han estudiado

con el fin de determinar la opción más favorable. Se han estudiado via sol-gel y su variación Pechini.

Finalmente, el capítulo experimental del CIGS expone la preparación mediante ruta solvotermal, donde se emplea el efecto de temperatura junto con la presión de vapor para obtener el compuesto de interés y se evalúan sus resultados sobre las propiedades estructurales, morfológicos y reactividad del sistema.

### 1.1. Reactivos de partida

Los reactivos de partida utilizados en los distintos procesados se detallan en la Tabla 3.

Tabla 3. Reactivos utilizados en los procesos de obtención de CIGS.

Precursor	Proveedor	Pureza	Método de síntesis
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cobre trihidratado)	Sigma-Aldrich	99-104%	Co-precipitación, Pechini Solvotermal
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (acetato de cobre)	Across Organic	>98%	Sol-gel
$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de indio hidratado)*	Aldrich	99,99%	Co-precipitación, Pechini Solvotermal
$\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (acetato de indio)	Aldrich	99,99%	Sol-gel
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de galio hidratado)**	Aldrich	99,9%	Co-precipitación, Pechini Solvotermal
$\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ (acetilacetonato de galio)	Aldrich	99,99%	Sol-gel
$\text{SeO}_2$ (dióxido de selenio)	Aldrich	99,8%	Co-precipitación Solvotermal
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (trietanolamina)	Across Organics	99%	Co-precipitación Pechini
$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ (monoetanolamina)	Sigma-Aldrich	$\geq 99,0\%$	Sol-gel
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (etilendiamina)	Fluka	>99,5%	Solvotermal
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Etanol)	Scharlau	99,9%	Co-precipitación Pechini
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ (2-metoxietanol)	Fluka	99,5%	Sol-gel
$\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (ácido cítrico)	Fluka	99,5%	Pechini
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (etilenglicol)	Sigma-Aldrich	$\geq 99,0\%$	Pechini
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}$ (hexanotiol)	Across Organic	98%	Solvotermal
Se (selenio)	Merck	99,5%	Co-precipitación Sol-gel y Pechini Solvotermal
$\text{NH}_4\text{OH}$ (hidróxido de amonio)	Panreac	25%	Co-precipitación

*\*, \*\* Las moléculas de agua de hidratación no están especificadas. \* Para determinar la cantidad necesaria del metal y así mantener la estequiometría deseada se han realizado estudios previos para optimizar la composición. \*\* Se ha empleado información bibliográfica para determinar la cantidad del producto deseado [186].*

### Co-precipitación

En esta síntesis se han utilizado como reactivos nitratos metálicos:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Tabla 3). El dióxido de selenio ( $\text{SeO}_2$ ) ha sido utilizado como fuente de selenio con la finalidad de obtener especies seleníticas (selenitos metálicos). Para conseguir la precipitación de estas especies, el pH ha sido modificado utilizando amoníaco ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Para la preparación de las pastas a depositar en forma de capas, se ha empleado etanol (dispersante) y trietanolamina (complejante). Este último, se ha empleado con el fin de mejorar las propiedades reológicas de la suspensión utilizada y optimizar el recubrimiento del sustrato. La introducción de sodio en la estructura se ha realizado mediante adición de una disolución acuosa de yoduro de sodio ( $\text{NaI}$ ) al 1%. En los tratamientos térmicos se ha usado Se elemental para generar la atmósfera calcógena.

### Sol-gel

En el presente trabajo de investigación se ha desarrollado la metodología sol-gel partiendo de acetatos ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y  $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ) y acetilacetonatos ( $\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ ) de los metales de interés. Dichos reactivos de partida, se han disueltos en 2-metoxietanol. Como surfactante se ha añadido monoetanolamina (MEA). Para los tratamientos térmicos en atmósfera de calcógeno se ha utilizado selenio elemental.

### Método sol-gel Pechini

El método Pechini es una variante de la ruta sol-gel. En ella, se han empleado sales metálicas en forma de nitratos ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) y agua como disolvente. Para los procesos de complejación y poliesterificación se han utilizado ácido cítrico y etilenglicol, respectivamente. Para preparar la pasta se ha empleado trietanolamina (TEA) y etanol. Para los tratamientos térmicos en atmósfera de calcógeno se ha añadido selenio (Se) elemental.

## Solvothermal

En esta síntesis se han utilizado como fuentes metálicas nitratos de cobre, indio y galio hidratados ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). El dióxido de selenio ( $\text{SeO}_2$ ) ha sido utilizado como fuente de selenio. La etilendiamina y el agua han sido utilizados como disolventes. Para la preparación de las pastas a depositar, se ha utilizado hexanotiol.

### 1.2. Métodos de obtención del absorbente

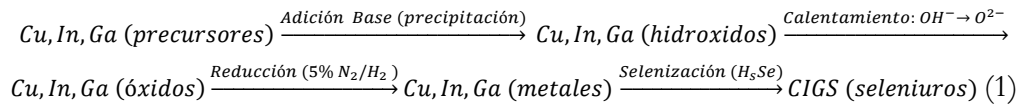
A continuación se exponen de forma detallada la metodología de cada método de síntesis empleado en la preparación del material de interés.

#### 1.2.1. Co-precipitación de selenitos metálicos

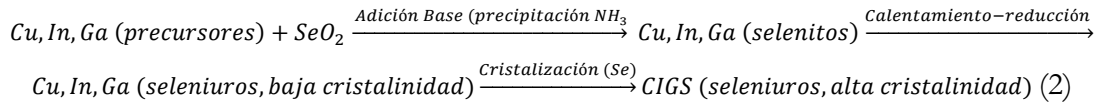
Con el fin de desarrollar un método de síntesis de bajo coste y fácil procesado, se ha optado por la vía de la co-precipitación. Esta se basa en la obtención de un material precursor de la estructura a estudio (como son los selenitos metálicos de Cu, In y Ga), el cual posteriormente es tratado térmicamente para obtener la calcopirita (CIGS). La obtención del compuesto calcopirita tiene lugar en varios pasos mediante esta método a diferencia de otros métodos como el solvothermal, que presenta una obtención directa. El proceso de síntesis del polvo precursor se ha optimizado en este tesis doctoral, pero sus indicios parten de los trabajos citados [68, 69]. Principalmente, se estudiado las variables del proceso de precipitación, se han determinado los tratamientos térmicos óptimos para la cristalización de la capa absorbente, como la influencia del uso de distintos sustratos (soda-lime glass, SLG y borosilicate glass, BSG) junto con la introducción de diferentes cantidades de sodio en la dispersión, sobre las propiedades eléctricas de los dispositivos fotovoltaicos CIGS generados.

La síntesis por co-precipitación consiste en la precipitación de los metales precursores de forma conjunta por acción de un agente externo que pueda modificar el pH de la disolución. Una variación en la temperatura también puede desestabilizar la disolución y provocar precipitación de especies. Una de las tecnologías pioneras basadas en la co-precipitación, es la tecnología ISET [64, 65], la cual se ha comentado en apartados anteriores. La co-precipitación por modificación del pH en su caso, está ligada a la obtención de hidróxidos metálicos, los cuales posteriormente son depositados en forma de capa y tratados térmicamente hasta su transformación en óxidos (normalmente durante varias horas) [65]. A continuación, la muestra es sometida a un paso intermedio de reducción de los óxidos a

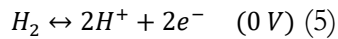
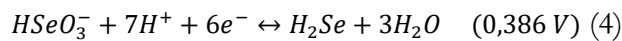
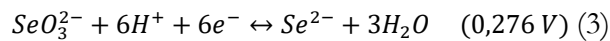
metales, a través de un tratamiento de reducción en atmosfera N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (5%) de larga duración (40 min-1h) y finalmente las muestras son selenizadas o sulfurizadas mediante el tratamiento térmico de cristalización de la estructura calcopirita. Un esquema de este proceso se muestra en la reacción (1). Aunque este método alcanza eficiencias elevadas (alrededor del 13%), supone una reducción de costes respecto a las tecnologías de alto vacío y también es fácilmente re-escalable [41] (la tecnología ha sido estudiada a niveles industriales, aunque no ha podido ser aplicada a nivel comercial). Presenta sus puntos críticos en la obtención de óxidos y la reducción de estos, que conjuntamente conllevan varias horas de preparación de muestra.



Nuestro método propone una alternativa a esta metodología, basándose en la obtención de especies selénicas (selenitos) por precipitación. Dichos compuestos, permiten la consecución de la estructura calcopirita a través de tratamientos térmicos, ahorrando pasos intermedios de larga duración. Un esquema de este proceso se muestra en la reacción (2):



El primer paso del método de síntesis desarrollado consiste en la precipitación de selenitos a través de la modificación del pH con amoníaco NH<sub>3</sub> (pH = 6-7). La elección de los selenitos como especies selénicas para realizar la co-precipitación, se debe a que presentan diversas características óptimas para la síntesis como insolubilidad en agua, facilidad para reducirse a seleniuros a través de una atmosfera reductora (p. ej. N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> al 5%) [187, 188] o mediante el uso de aminas bajo calefacción [189] y una gran versatilidad, ya que precipitan en distintas formas junto con los metales (SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> o HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> con Cu [190, 191], In y Ga [190, 192, 193]). Como se puede observar en las reacciones químicas (3), (4) y (5), el proceso redox de las especies selénicas con hidrogeno es altamente favorable:



Esta facilidad para reducirse se emplea en el paso 2, donde después de la calefacción de la capa depositada mediante Dr Blade (suspensión del polvo selenítico en etanol, trietanolamina

y disolución de NaI) se obtiene la estructura calcopirita con una baja cristalización. Esto ocurre por las características reductoras que poseen las aminas [66, 189, 194, 195]. Al evaporarse la amina, junto con el etanol es capaz de reducir los selenitos a seleniuros. El efecto se discute en el apartado de los resultados. La etanolamina (TEA), adicionada en la pasta a depositar se utilizada ampliamente en diversas síntesis, ya que actúa como agente quelante y reductor a la vez, facilitando la nucleación y el crecimiento cristalino [196-198]. Finalmente, en el último paso de la síntesis la cristalinidad de la capa absorbente es aumentada mediante tratamiento térmico. El diagrama de flujo de la Figura 29 representa los pasos seguidos en esta metodología.

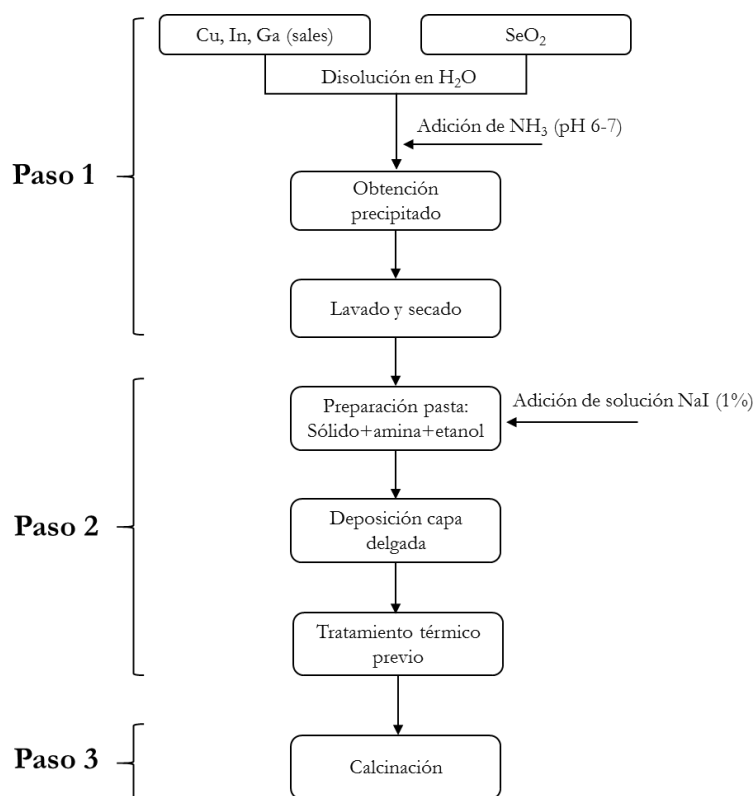


Figura 29. Diagrama proceso de obtención dispositivo fotovoltaico CIGS a través del método de co-precipitación.

Los procesos de obtención de compuestos calcopirita siguiendo varias etapas presentan como ventajas (frente a los procesos de obtención directa) el uso de disolventes de menor toxicidad, costes inferiores y metodologías fácilmente escalables. Sin embargo, las eficiencias records se han logrado mediante procesos directos (15,2% [31] frente 12% [63]).

La metodología propuesta en la tesis doctoral presenta mayor rapidez y simplicidad frente a otros procesos de obtención similares. Ello es debido al uso de atmosfera ambiente para su desarrollo y los bajos tiempos necesarios para convertir a los precursores de tipo selenito en seleniuros mediante los procesos de reducción en las etapas intermedias. Este proceso es más



simple, usa disolventes no tóxicos (como agua y etanol) y puede ser realizado con mucha rapidez facilitando un posible re-scalado industrial. Como desventaja destacar que las eficiencias hasta el momento obtenidas no pueden competir con las obtenidas mediante otros procesos.

### 1.2.2. Sol-Gel y Sol-gel Pechini

Estas rutas han sido desarrolladas con la finalidad de trabajar con óxidos u hidróxidos como material de partida para la posterior obtención de estructuras calcopirita. Se han desarrollado dos variantes del procesado: deposición directa del gel obtenido y posterior tratamiento y recubrimiento tras secado, micronizado y dispersión del polvo obtenido mediante el secado del gel. Ambos procesos han necesitado de tratamiento térmico bajo atmosfera de selenio para conseguir obtener la estructura calcopirita. A continuación se presentan estos dos procesos.

#### Sol-Gel

Los procesos sol-gel son métodos químicos utilizados para la obtención de materiales inorgánicos (polímeros o cerámicas) a partir de una disolución en donde, los precursores primeramente son convertidos en un “sol” y finalmente en una estructura en red llamada “gel” [199]. Los materiales obtenidos presentan un gran rango de propiedades que los hacen óptimos para diversas aplicaciones (catálisis, ingeniería, medicina...).

Un sol puede ser definido como una suspensión coloidal que abarca una amplia gama de sistemas. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) definen este sistema coloidal como una dispersión de una fase en otra, donde las moléculas o partículas polimoleculares dispersas en un medio tienen al menos en una dirección una dimensión aproximadamente comprendida entre 1 nm y 1 mm [200].

El estado de gel se define como una red 3D no fluida que se extiende a través de una fase fluida. Hay muchas maneras diferentes de que un gel puede ser formado. A veces, los mismos precursores pueden dar lugar a estructuras muy diferentes con sólo pequeños cambios en las condiciones. Kakihana creó una clasificación de los cinco tipos principales de gel que figuran en la química sol-gel [201]: 1) Coloidal, 2) Polímero metal-oxano, 3) Complejo metálico, 4) Complejo polimérico I, complejo polimerizable *in situ* (Método Pechini), 5) Complejo polimérico II, polímeros coordinados y reticulados.

Las versiones más conocidas de la técnica sol-gel es la que utiliza como precursores de partida alcóxidos metálicos  $M(OR)_x$  o sales. Estos reaccionan con el medio acuoso u orgánico (normalmente alcohólico) generando hidróxidos metálicos (hidrolisis). Posteriormente, se produce una etapa de condensación en la que los hidróxidos formados reaccionan entre sí (y entre los alcóxidos que no han sido hidrolizados) formando uniones metal-oxígeno (M-O-M). Las partículas formadas después de estas reacciones dan lugar a la dispersión estable de partículas coloidales (sol). Finalmente, con el tiempo y/o la acción de la temperatura estas partículas coloidales se enlazan unas con otras para formar una estructura tridimensional denominada gel.

El proceso sol-gel se puede resumir en los siguientes pasos (aparte de la preparación de los precursores) [200]:

- 1) Síntesis del sol partir de la hidrólisis y condensación parcial de alcóxidos.
- 2) Formación del gel a través de policondensación para formar enlaces metal-oxo-metal o de metal-hidroxi-metal.
- 3) Sinéresis o "envejecimiento" donde la condensación continúa dentro de la red de gel. A menudo se encoge y da como resultado la expulsión del disolvente.
- 4) Secado del gel, ya sea para formar un xerogel denso a través del colapso de la red porosa o un aerogel por ejemplo, mediante secado supercrítico.
- 5) Eliminación de los grupos M-OH de la superficie a través de la calcinación a alta temperatura (si es necesario).

El proceso sol-gel presentado en este trabajo incluye la formación del gel sobre un sustrato de vidrio (recubierto con Mo). Una vez obtenemos la suspensión coloidal (sol) de los metales precursores Cu, In y Ga, esta se deposita sobre el sustrato y se le aplica temperatura para conseguir la formación del gel. Finalmente la muestra es calcinada junto con Se y atmosfera reductora que permite la sustitución del oxígeno en la estructura y da lugar a la cristalización del compuesto CIGS. En la Figura 30 se muestra un esquema del proceso sol-gel desarrollado.

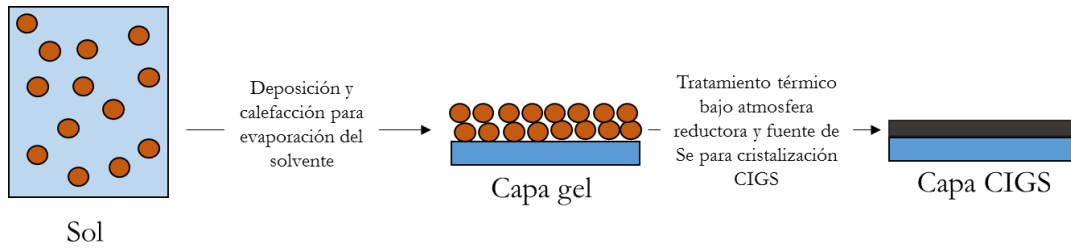


Figura 30. Esquema del proceso sol-gel.

El procedimiento desarrollado se inicia con la disolución de los reactivos, que en este caso han sido acetatos (Cu e In) y acetilacetatos (Ga) de los metales de interés, en 2-metoxietanol. A esta disolución se le añade monoetanolamina (MEA) para mejorar la mojabilidad y para fomentar la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  cuando se aplica el tratamiento térmico para la evaporación del disolvente [66, 189, 194, 195]. A continuación se deposita sobre un sustrato mediante la técnica Dr Blade (2 capas) y se calienta a  $200^\circ\text{C}$  varios minutos. Finalmente la muestra es tratada térmicamente bajo atmósfera reductora de  $\text{N}_2/\text{H}_2$  al 5% junto con presencia de selenio para la cristalización de la estructura CIGS ( $550^\circ\text{C}$  durante 45 min). En la Figura 31 se puede observar un esquema del procedimiento seguido para la preparación de estas capas.

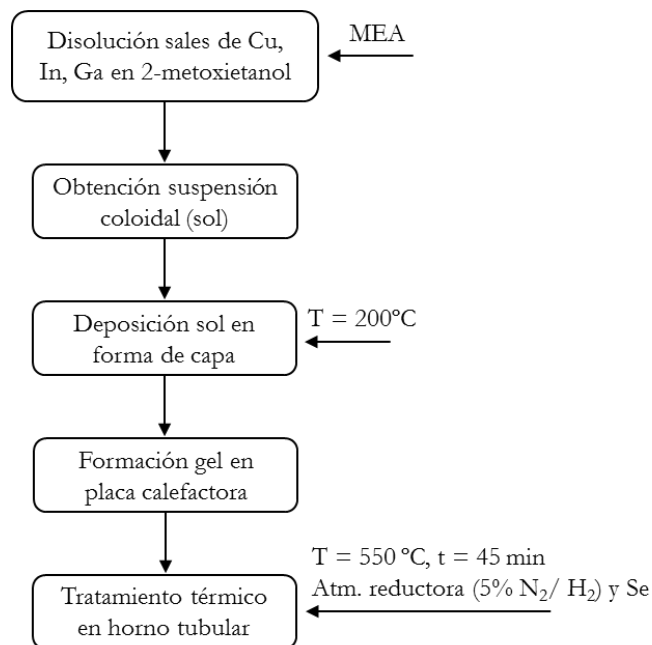


Figura 31. Metodología del proceso para la obtención de la capa absorbente CIGS a través del método sol-gel.

### Sol-Gel Pechini

El método Sol-Gel Pechini lleva el nombre del autor de la patente original. Se basa en los principios de la química sol-gel, incorporando pequeñas moléculas de ligandos quelantes en

el paso inicial en el que se forma una solución homogénea de complejos metal-citrato. Sin embargo, el método Pechini va más lejos al convertir la mezcla en una red de polímero covalente para atrapar a los iones metálicos. El motivo que explica el método es retrasar la descomposición térmica de la matriz orgánica con el fin de permitir más control sobre el crecimiento del producto. La reacción clave que se utiliza en el método Pechini es la transesterificación entre el citrato y el etilenglicol (Figura 32).

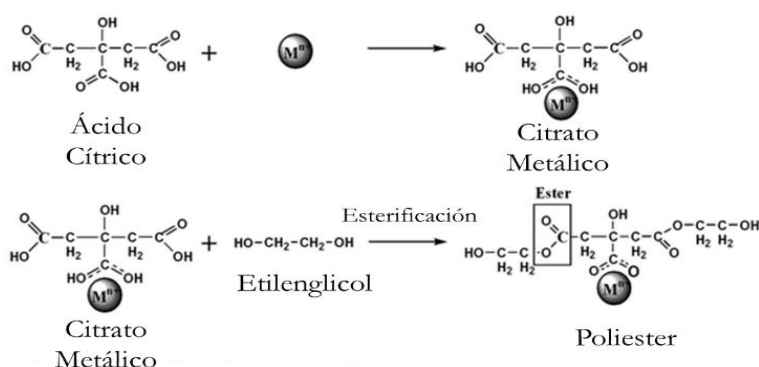


Figura 32. Etapas de complejación metálica y transesterificación del proceso Pechini.

En una síntesis típica, las sales metálicas son disueltas en agua junto con ácido cítrico y etilenglicol para formar una solución precursora homogénea que contenga complejos quelato metal-citrato (Figura 32). La formación de complejos con el ácido cítrico (citrato) mejora la distribución de los iones y evita la separación de componentes en etapas más avanzadas del proceso. La solución es posteriormente calentada para iniciar la poliesterificación entre el citrato y el etilenglicol, formando una red covalente extendida. Una vez formada la red de polímero, el material se calienta en un horno (a mayor temperatura que el paso anterior) para quemar la matriz orgánica y formar el producto cerámico.

Una de las ventajas más significativas del método Pechini es la capacidad para formar un precursor polimérico en el que dos o más metales se pueden dispersar de manera homogénea por toda la red. Otra, es la baja temperatura empleada el tratamiento del precursor, debido a que el proceso puede ocurrir casi completamente sin sinterización, dando como resultado la producción de polvos nanocristalinos y óxidos refractarios. Los inconvenientes se encuentran relacionados con el uso del etilenglicol (tóxico) y un volumen significativo de reactivos orgánicos por unidad de producción de masa y la falta de estabilidad de algunos complejos cítricos elementales (bismuto, silicio...).

El proceso de síntesis Pechini desarrollado en este trabajo se inicia con la disolución de las sales metálicas en agua destilada (Tabla 3). Posteriormente, se le añade una cantidad de ácido cítrico (AC). La muestra se mantiene en agitación y se calienta a 60 °C. A continuación se añade etilenglicol (EG) en relación 2:1 con el ácido cítrico (relación Metales: AC: EG → 1:1:2). Tras la evaporación del agua, el sol se mantiene 24h en maduración hasta la obtención del gel que es secado y moltudaos antes de la prepracion de la pasta a depositar. El polvo obtenido se dispersa en etanol y TEA y se deposita en forma de capa sobre vidrio sódico-cálcico (SLG). Finalmente, la muestra es tratada térmicamente mediante un proceso similar al anterior proceso sol-gel. En la Figura 33 se puede observar un esquema del procedimiento realizado.

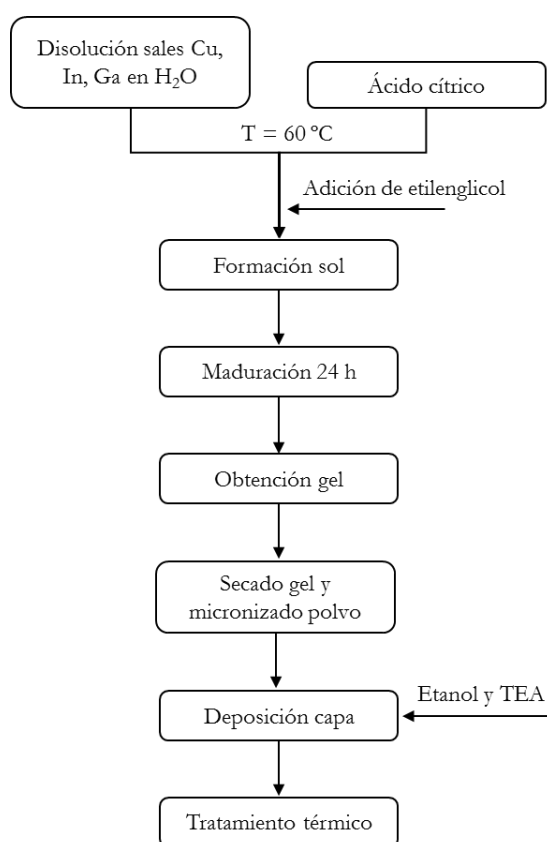


Figura 33. Diagrama proceso de obtención capa absorbente CIGS a través del método Pechini.

### 1.2.3. Ruta solvotermal

Un proceso solvotermal puede ser definido como "una reacción química en un sistema cerrado en presencia de un disolvente (acuoso o no-acuoso) a temperatura superior a la del punto de ebullición del disolvente. Por consiguiente, un proceso de solvotermal implica altas presiones. La presión puede ser autógena, la cual depende del llenado del recipiente de

reacción o impuesta, siendo esta superior a 1 bar en el punto de partida del experimento y generada a través de la compresión del medio de reacción. La temperatura seleccionada depende de las reacciones necesarias para la obtención del material de interés [202]. En el caso del uso de agua como disolvente (proceso hidrotermal), la tecnología ha sido estudiada y desarrollada con diferentes objetivos como la extracción de minerales (lixiviación), síntesis de materiales geológicos, síntesis de nuevos materiales o crecimiento de cristales (p.ej  $\alpha$ -cuarzo por sus propiedades piezoeléctricas).entre otros. Estos procesos, debido a la composición química del agua, son usados principalmente en la preparación de hidróxidos, oxihidróxidos u óxidos (según la temperatura aplicada). Otros materiales de interés, son los compuestos no-oxídicos (principalmente, nitruros, calcogenuros o carburos). Sin embargo, para su obtención ha de utilizarse habitualmente procesos que implican disolventes no-acuosos. Esta atracción por los materiales no-oxídicos ha llevado al desarrollo de reacciones solvotermales, ya sea para la preparación de nuevos materiales o para implantación de nuevos procesos que conducen a materiales nanoestructurados. El interés de las reacciones solvotermales (acuosas y no-acuosas) en un gran ámbito de aplicaciones como la síntesis de materiales, el crecimiento de cristales, la deposición de películas delgadas o la sinterización a baja temperatura ha mejorado el desarrollo de nuevos procesos que implican tecnologías como métodos hidrotermal-electroquímicos, métodos microondas-hidrotermales, etc.[203].

El método solvotermal ha sido muy estudiado para la síntesis de compuestos calcopirita (compuestos no-oxídicos), así pues han sido sintetizadas las estructuras  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  [55, 56, 204] usando esta ruta. El medio utilizado como disolvente para estas estructuras ha sido de naturaleza amina, como por ejemplo trietilenetetramina (TETA) [56], polieteramina  $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_{6,1}\text{NH}_2)$  [205], etilenediamina y dietilamina [55] o oleilamina [206]. Para compuestos basados en calcogenuros y especialmente para la estructura calcopirita el disolvente más empleado ha sido la etilendiamina [204, 207]. Su presión crítica relativamente baja, su capacidad de coordinación, su habilidad para disolver precursores metálicos y calcógenos [57, 58] y su carácter reductor [66, 189, 194, 195] lo convierten en el disolvente más apropiado para este tipo de síntesis.

Desde el punto de vista medioambiental y económico es recomendable disminuir el uso o eliminar las aminas completamente del proceso de preparación. Para ello, han sido estudiados procesos hidrotermales alternativos los cuales usan mezclas etilendiamina y agua en proporciones 2:1 junto con una fase oleosa orgánica (ciclohexano, polioxietileno-10-octilfenil

éter y 1-hexanol) que crea microemulsiones y da lugar a nanopartículas [60] o trabajan en medio acuoso[208]. La función de la etilendiamina como agente de protección (“capping agent”, aditivo que envuelve las partículas y evita su reacción con el medio disolvente) también ha sido estudiada en procesos hidrotermales [59].

El procedimiento de síntesis realizado en la presente tesis engloba procesos hidrotermales y solvotermales para la obtención de la estructura calcopirita CIGS. Con el fin de reducir la cantidad de amina (etilendiamina) utilizada como medio disolvente, se han ido probando diferentes relaciones agua:amina (50:50 y 90:10) hasta lograr unas condiciones óptimas. La metodología del proceso mostrada en la Figura 34 consiste en la preparación inicial de la disolución acuosa de los metales Cu, In y Ga (nitratos) y su posterior adición de la fuente de selenio ( $\text{SeO}_2$ ) y etilendiamina ( $\leq 50\%$  en volumen). La disolución ha sido homogeneizada mediante agitación. A continuación, la disolución se ha introducido en el autoclave y tras el sellado de este se ha tratado a distintos ciclos térmicos. Finalmente el polvo obtenido ha sido lavado y secado.

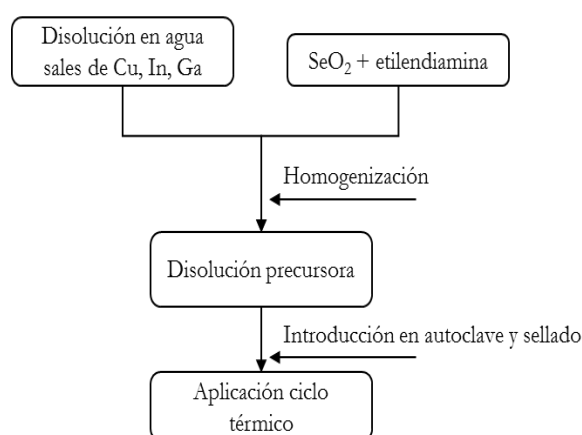


Figura 34. Diagrama proceso de obtención polvo CIGS a través del método solvotermal.

### 1.3. Métodos de deposición

Existen diversos métodos de deposición de suspensiones o disoluciones que permiten la obtención de capas finas sobre diferentes sustratos, algunos de los cuales son mostrados en la Figura 35.

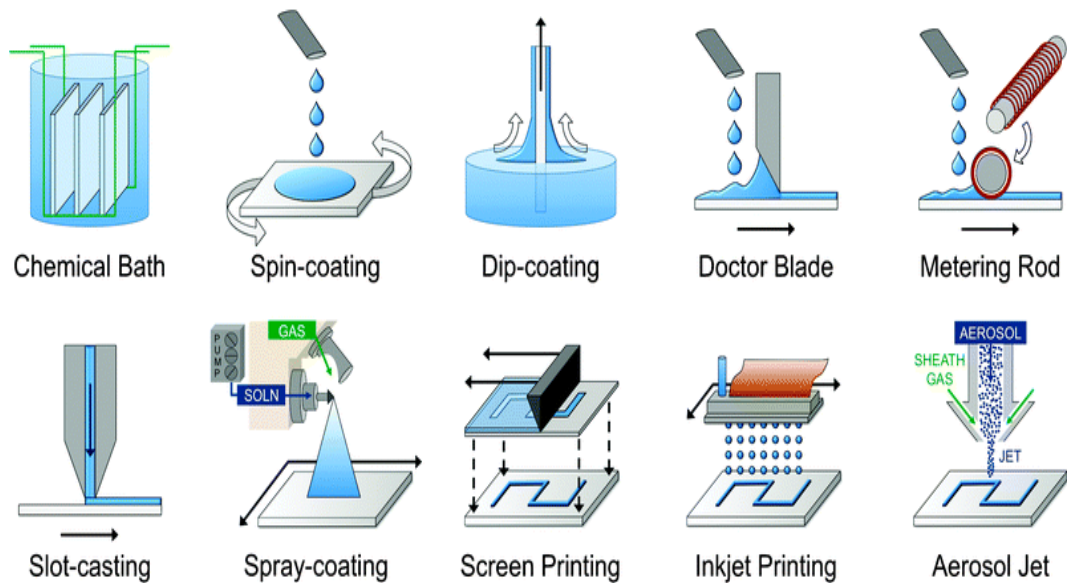


Figura 35.-Muestra de las distintas técnicas de deposición.

Para la deposición de capas absorbentes en dispositivos solares de tipo CIGS a través de rutas químicas, la técnica utilizada más común es la deposición por spin-coating [31, 52, 53]

El recubrimiento por spin-coating es un procedimiento usado para depositar capas delgadas uniformes sobre sustratos planos. Consiste en que una pequeña cantidad de material de recubrimiento es aplicado sobre el centro del sustrato, el cual se encuentra inmóvil o girando a baja velocidad. Después el sustrato se hace girar a alta velocidad lo cual difunde el material por todo el sustrato debido a la fuerza centrífuga. Esta técnica permite la deposición de varias capas de espesor muy reducido. La ventaja principal del procesado consiste en la disminución de la formación de grietas en el recubrimiento, debido a las menores tensiones superficiales aparecidas al eliminar el disolvente por calefacción consecuencia del bajo espesor de las capas obtenidas. Mediante ella se han logrado valores óptimos de eficiencia para materiales obtenidos a través de rutas químicas. El inconveniente que presenta dicho procedimiento es la complejidad de su industrialización, puesto que es sencillo obtener dispositivos a tamaño reducido, pero a escala industrial la técnica presenta ciertas limitaciones. Otras técnicas de deposición de materiales calcopirita han sido estudiadas como dip-coating [209], recubrimientos por inkjet [210] o por spray [211]. En el presente trabajo se ha usado deposición por Dr Blade (o *Knife coating*), a continuación esta técnica será desarrollada.

### 1.3.1. Dr Blade

La deposición por Dr Blade es un método de procesamiento para la fabricación de películas delgadas sobre sustratos rígidos o flexibles. La técnica de deposición consiste en extender un



líquido o suspensión de partículas, que presenta unas propiedades reológicas adecuadas, sobre la superficie del sustrato empleando una varilla u hoja de metal o vidrio. El proceso puede desarrollarse bien manteniendo el sustrato estático y desplazando la varilla (o hoja) o a la inversa. Las ventajas que presenta son la posibilidad de depositar sobre un área grande y el elevado aprovechamiento del material (al contrario que la técnica spin-coating) y una buena uniformidad, presentándola como una técnica idónea para la obtención de dispositivos a escala industrial (p. ej. Procesos *roll-to-roll*). Sin embargo, esta técnica solo alcanza una precisión micrométrica en la capa depositada, debido a los límites de regulación de la altura que ofrece la hoja, por lo que el espesor mínimo de la capa es 150-200 nm. Este grosor de capa aumenta las tensiones superficiales que se producen al evaporar el medio líquido las cuales pueden agrietar el material. El espesor de la capa depende de varios parámetros como la tensión superficial entre la suspensión y el sustrato, el mojado, la viscosidad de la suspensión, la velocidad del recubrimiento.

El método utilizado en el laboratorio por nosotros, permite controlar el espesor de las capas desarrolladas a través de cinta adhesiva (espesor 20  $\mu\text{m}$ ) pegada paralelamente sobre el sustrato. Sobre este se desliza la varilla u hojas citadas anteriormente, dando lugar a la capa deseada. En la Figura 36 se muestra un esquema del procedimiento. Para alcanzar el espesor óptimo y así disminuir las posibles tensiones superficiales que se puedan generar al depositar una capa demasiado gruesa (generación de grietas), se ha optado por depositar 2 capas seguidamente, reduciendo la concentración del sólido en la pasta.

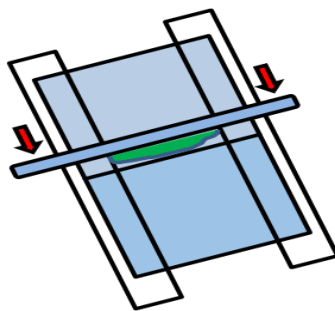


Figura 36. Representación de la técnica de deposición Dr Blade.

#### 1.4. Sustratos empleados

Los sustratos estudiados para la obtención de dispositivos fotovoltaicos son numerosos, como ya se ha comentado con anterioridad. Los sustratos empleados para la obtención de la estructura calcopirita en el presente trabajo han sido: vidrios de naturaleza sódico-cálcicos (*Soda Lime Glass*, SLG) para las síntesis por co-precipitación, sol-gel y solvotermal y sustratos

de vidrio de borosilicato (Boro-Silicate Glass, BSG) solo en caso de la ruta de co-precipitación. La diferencia principal entre ambos sustratos son las cantidades de sodio presentes. El sustrato SLG suele tener entre 12-14% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , mientras que el BSG entre 4-6% (máximo. 8%). El uso de sustratos BSG permite controlar mejor la difusión de sodio a través del vidrio, puesto que al contener menor cantidad del elemento, menor sería la cantidad que difunde hacia la capa absorbente. Como se ha explicado en apartados anteriores una presencia de sodio en bajas cantidades mejora las características eléctricas del dispositivo [89]. No obstante, las cantidades deben ser controladas para evitar sobredifusión que perjudicaría el dispositivo final [82, 83]. Varias cantidades han sido estudiadas para determinar el contenido óptimo (ver Capítulo 1.5 apartado Resultados y Discusión).

En este apartado el sodio ha sido controlado mediante los sustratos y la adición a la pasta precursora de una disolución de yoduro de sodio ( $\text{NaI}$ ).

### 1.5. Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos aplicados a las capas CIGS son desarrollados mediante dos tipos de hornos, un horno RTP (*Rapid Thermal Process*) con el que se han realizado tratamientos de calefacción rápidos y un horno tubular, donde se han desarrollado procedimientos de calefacción de más larga duración. Los tratamientos en horno tubular han sido utilizados tanto para las rutas sol-gel como para la co-precipitación. Este ha sido realizado para conseguir tratamientos largos que permitieran una buena introducción del selenio en la estructura y un mayor tamaño de cristal. El tratamiento con horno RTP ha sido realizado solo para el proceso de co-precipitación. Su finalidad era observar el comportamiento de las capas frente a tratamientos de más agresivos (ratio de subida  $4^\circ\text{C/s}$  frente a  $0,3^\circ\text{C/s}$  del horno tubular) y de más corta duración y comparar los resultados obtenidos con horno tubular.

#### 1.5.1. Horno tubular

Durante el desarrollo del trabajo se han usado dos equipos de tratamiento térmico en forma de hornos tubulares según la disponibilidad.

Horno tubular 1: El horno utilizado es un horno tubular horizontal convencional de la marca comercial Carbolite. Se ha empleado tubo de cuarzo con aperturas laterales de 2,5 cm de diámetro que se sella mediante 2 hembras, una está conectada a la fuente de gas y la otra a un frasco lavador que contiene una solución acuosa de  $\text{NaOH}$ .

La muestra (sustrato de 2,5 x 2,5 cm<sup>2</sup>) se introduce en el tubo de cuarzo junto con un crisol de tipo navecilla, en el cual se deposita el selenio elemental. Posteriormente se cierra el tubo (hembras) y se purga con gas N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (5%) durante varios minutos. Los ciclos térmicos utilizados presentan las siguientes características: velocidad de subida 20°C/min hasta la temperatura máxima (T<sub>max</sub>), T<sub>max</sub> comprendida entre 500-550°C y mantenimiento a T<sub>max</sub> 45 min (el enfriamiento posterior es libre). Una representación del horno utilizado se muestra en la Figura 37.

Horno tubular 2: La configuración de este horno tubular permite realizar tratamientos térmicos de mayor precisión. Para ello, se ha usado horno tubular monozona. En este la muestra se coloca en una caja de grafito con un volumen de 175 cm<sup>3</sup>, con válvulas para igualar la presión con la del horno, y dos crisoles en cada lado de la muestra para colocar el polvo del calcógeno. Para la selenización de muestras de ,5 x 2,5 cm<sup>2</sup> se utilizan típicamente 10 mg Se. Esta caja está dispuesta sobre unos “railes” de cuarzo, en centro de un tubo de cuarzo de 11 cm de diámetro, rodeado de las resistencias de calentamiento del horno tubular. El control de temperatura se realiza mediante un termopar situado en la resistencia. La temperatura en la caja de grafito se mide por otro termopar que se pone en contacto con esta (la T del termopar de la caja suele ser alrededor de 25 °C inferior al de las resistencias, a la temperatura normal de trabajo). El horno trabaja en atmosfera de argón. Para su limpieza se realizan 3 secuencias vacío-purga alcanzando un vacío promedio de 5.10<sup>-2</sup> mbar. Durante el recocido se mantiene un flujo de argón constante. Los ciclos térmicos son los mismos que para el horno tubular 1. La salida de los gases del tubo está unida también a un frasco lavador que contiene una solución 1M de NaOH.

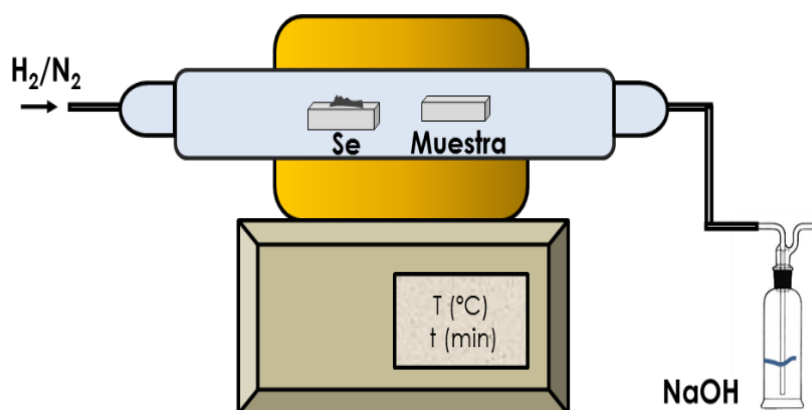


Figura 37. Esquema del tratamiento térmico realizado en horno tubular convencional.

### 1.5.2. Horno RTP (Rapid thermal process)

El horno RTP empleado (Jetfirst 100). Está compuesto por área cerrada y refrigerada con agua. Esta refrigeración permite el enfriamiento de la muestra rápidamente (del orden de minutos) frente al enfriamiento lento de los tubulares (del orden de horas). El dispositivo de calefacción está compuesto por 12 lámparas halógenas de infrarrojos, con una potencia individual de 1200 W. Las lámparas se encuentran por encima del lugar donde se sitúa la muestra y se encuentran protegidas por una ventana de cuarzo. Las muestras (2,5x2,5 cm<sup>2</sup>) son introducidas junto con las cantidades de selenio (depositadas sobre pequeños trozos de grafito) en una “caja” formada por una base de grafito (delgada) protegida con una tapa de cuarzo. La caja tiene capacidad máxima para muestras de 5 x 5 cm<sup>2</sup>. Esta “caja” es introducida dentro del área cerrada comentada anteriormente y la muestra es calentada a temperaturas comprendidas entre 425-480 °C con velocidad de subida de 4°C/s. Las temperaturas son más bajas respecto a las de cristalización (525 °C) en horno tubular, debido a que la temperatura es medida a través de un termopar situado en la parte inferior de la “caja”. La temperatura real en el horno alcanzada sería en su caso de alrededor a 500-550°C. Los tratamientos térmicos duran entre 5-10 min. Trabaja bajo un flujo de Ar constante. En cada tratamiento se realizan 2 secuencias de vaciado/purga (presión media < 1mbar). En la Figura 38 se muestra una imagen del horno RTP utilizado.



Figura 38.- Horno RTP Jetfirst 100.

## II. Ensamblaje del dispositivo fotovoltaico

El ensamblaje del dispositivo fotovoltaico final se ha realizado solo para las muestras preparadas por co-precipitación, debido a los resultados óptimos obtenidos. Para ello, se ha

recubierto la capa fotoabsorbente con una capa buffer de CdS de 50 nm mediante deposición por baño químico (CBD). Posteriormente, el resto de capas, 80 nm de óxido de zinc intrínseco (i-ZnO) y 400 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Zn (AZO) han sido depositadas vía RF sputtering.

Previamente de la deposición de la capa buffer de CdS, se suelen realizar tratamiento llamados “etchings” sobre la capa absorbente para eliminar las posibles fases secundarias que se crean. Los etchings aplicados sobre la estructura CIGS están relacionados con la formación de fases secundarias de Cu<sub>2-x</sub>Se, las cuales afectan a las propiedades eléctricas del dispositivo[212]. Para su eliminación se ha usado una disolución de KCN [213].

### III. Técnicas de caracterización

Para la caracterización de las muestras obtenidas, tanto en forma de polvo, como en capa, se han utilizado diversas técnicas de caracterización las cuales son explicadas brevemente a continuación:

#### **Difracción de rayos X en polvo (DRX)**

Esta técnica se basa en el fenómeno físico de la difracción que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cualquiera. Se fundamenta en la dispersión coherente de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio (las ondas que no se encuentran en fase interaccionan entre ellas y se destruyen mutuamente). La Ley de Bragg predice la dirección en la que se dan interferencias constructivas entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

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

Donde  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina,  $\theta$  es el ángulo de dispersión,  $n$  es un número entero y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente. Esta técnica permite diferenciar entre un material cristalino (presenta picos de difracción definidos en el difractograma) y un material amorfo (no presenta picos de difracción, aparece el denominado “halo vítreo”) y además también permite identificar las distintas estructuras cristalinas presentes en la muestra.

La caracterización estructural de los materiales en este trabajo se ha realizado a través de un difractómetro de rayos X en polvo, mediante un equipo SIEMENS, modelo D5000, con una

geometría Bragg-Bretano, provisto de cátodo de cobre ( $\lambda=1.54180 \text{ \AA}$ ), filtro de níquel y monocromador de grafito. Las medidas se han llevado a cabo con voltaje de 40kV y 20mA, en el intervalo de 10 a 80-90°/2 $\theta$  con un paso de 0.05°/2 $\theta$  y con un tiempo de recogida de los impulsos de 2s.

### **Fluorescencia de rayos X (FRX)**

Esta técnica emplea rayos X de alta energía para extraer electrones de las orbitas internas de los átomos de la muestra analizada. El hueco generado por los electrones extraídos es ocupado por los electrones de las orbitas externas. Estas transiciones emiten fotones con energías características igual a la diferencia entre los dos estados energéticos de los electrones. El espectro obtenido es específico para cada elemento y las intensidades de los picos obtenidos son proporcionales a las cantidades de cada elemento en la muestra. Mediante el uso de una muestra de referencia y la calibración del equipo nos permite obtener un análisis composicional semicuantitativo de la muestra a analizar.

La caracterización estructural de los materiales en este trabajo se ha realizado a través de un equipo Fischerscope Xray Xan controlado por el software winF<sup>T</sup>M. La calibración ha sido realizada utilizando una película de referencia obtenida por co-evaporación, y el tiempo de medida ha sido de 2 minutos.

### **Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

El microscopio electrónico de barrido es utilizado para la caracterización de muestras sólidas y es capaz de producir imágenes de alta resolución (3 nm) y elevada profundidad de campo de la superficie utilizando las interacciones electrón-materia. Para ello, es necesario acelerar los electrones generados por calefacción de un filamento de LaB<sub>6</sub> (de 50 hasta 30 000 V) en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles (biológicas), mientras que los voltajes elevados se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra. Los electrones arrancados o emitidos de la superficie, debido a la colisión con el haz incidente, se detectan a través de detector se electrones secundarios y son de baja energía. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado con

los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra. Los electrones secundarios dan información morfológica, obteniendo una imagen de apariencia tridimensional, mientras que los retrodispersados dan información sobre la composición superficial de la muestra. La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así, los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados.

El equipo MEB dispone del detector de rayos X para la realización de espectrometría de dispersión de longitudes de onda (EDX). El espectro de radiación X emitido por un material puede ser utilizado para hacer un microanálisis químico semicuantitativo mediante esta técnica. Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento.

La muestra a estudiar generalmente se recubre con una capa de carbono o una capa delgada de un metal, como el oro, para darle carácter conductor.

La caracterización de los materiales (polvo y capa) en este trabajo se ha realizado a través de dos equipos según su resolución: microscopio Leica-Zeiss LEO 440 (Leica) y JEOL 7001F, ambos equipados con espectrómetros EDX. Para el análisis de los resultados se ha usado software INCA 250 Oxford e INCA 350 Oxford respectivamente.

### **Microscopía electrónica de transmisión (MET)**

Esta técnica es utilizada para el análisis de muestras ultrafinas (<100nm) sobre las cuales interacciona un haz de electrones con una energía comprendida entre 100-200 keV. Al igual que el MEB también genera rayos X los cuales aportan información sobre la composición elemental de la muestra. Esta técnica presenta una muy elevada resolución (2,3 Å) a escala del enlace atómico.

Esta técnica aporta información morfológica y también información de la estructura atómica del material (cristalográfica), realizando diagramas de difracción de electrones. Igualmente, dispone del equipo EDX acoplado, este aporta información composicional.

Una de las técnicas que puede ser desarrollada por este equipo es la difracción de electrones. Consiste en que un haz de electrones incida sobre una muestra para que genere patrón de interferencia del cual se pueden identificar los diferentes planos cristalinos del compuesto. Por lo que es frecuentemente utilizada para estudiar la estructura cristalina de los sólidos. Presenta similitudes con la DRX y la difracción de neutrones.

La caracterización de los materiales en este trabajo se ha realizado a través de un microscopio de transmisión JEOL 2100 con voltaje aceleración de 200 kV, acoplado con herramienta para el análisis elemental EDX (INCA Energy TEM, Oxford).

### **Espectroscopia Ultra-Violeta/Visible/Infrarroja (UV/Vis-NIR)**

La espectroscopia UV-Vis-NIR se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética, en el rango de longitudes de onda del ultravioleta- visible -infrarrojo, que puede absorber, transmitir o reflejar una muestra en función de la cantidad de sustancia presente [214]. La absorción en el rango visible afecta directamente el color percibido de las sustancias químicas implicadas. En esta región del espectro electromagnético, átomos y moléculas experimentan transiciones electrónicas. La espectroscopia de absorción es complementaria a la espectroscopia de fluorescencia. La fluorescencia está relacionada con transiciones desde el estado excitado al estado fundamental, mientras que la absorción con las transiciones del estado fundamental al estado excitado.

Esta técnica presenta una gran variedad de aplicaciones como: determinación química de metales de transición o compuestos orgánicos altamente conjugados (análisis cualitativos y cuantitativos), dilucidación de estructuras en compuestos orgánicos, estudio de cinéticas químicas o detección de grupos funcionales. También se usa para caracterizar semiconductores de capa delgada.

La absorbancia ( $-\log(I/I_0)$ ) y transmitancia ( $I/I_0$ ) óptica de las muestras han sido estudiadas utilizando un espectrofotómetro Cary 500 UV-Vis-NIR. Han sido hechas medidas de 400 nm hasta 1200 nm.

Para calcular el band GAP ( $E_g$ ) de su espectro de absorción conociendo el espesor de la capa depositada. Para obtener el band GAP de un semiconductor se utiliza la relación de Tauc [215] (la cual se obtiene al suponer que la parte central en los bordes de las bandas de conducción y la de valencia es parabólica):



$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  la frecuencia de la radiación incidente ( $\nu = c/\lambda$ ) y  $A$  es una constante de proporcionalidad.

El coeficiente de absorción se determina por la fórmula:

$$\alpha = \frac{\ln I_0/I}{t}$$

Donde  $I_0$  e  $I$  son las intensidades de la radiación incidente y transmitida respectivamente, y  $t$  es el grosor de la capa determinada por microscopia de barrido.

El valor de la energía del band GAP se obtiene realizando una gráfica  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$ . La extrapolación de la línea recta tangente a la curva generada en la gráfica hasta que corte en el eje de las x ( $(\alpha h\nu)^2=0$ ) da el valor de la energía de band GAP (ecuación de Tauc).

## **Espectroscopia Raman**

Esta técnica se basa en los fenómenos de dispersión inelástica (dispersión Raman) de luz monocromática en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano. La luz dispersada inelásticamente presenta cambios de energía respecto a la luz incidente o las dispersiones elásticas, los cuales están relacionados con los modos de baja frecuencia de las moléculas como los vibratorios, rotatorios, y otros. Estos son característicos de los materiales analizados e independientes de la frecuencia de la luz incidente.

Nos permite identificar las estructuras cristalinas de nuestras muestras mediante sus modos de vibración y es de gran utilidad para distinguir compuestos que mediante DRX son difíciles de diferenciar por el solapamiento de las reflexiones. En nuestro caso se ha empleado para diferenciar la fase de interés (CIGS) de las fases secundarias (ej.  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ) más frecuentes.

La dispersión inelástica de los fotones ha sido estudiada utilizando un espectrómetro Raman Jasco NRS-3100 con un láser de He-Ne (633 nm) como fuente de excitación, siendo enfocado sobre la muestra a través de un objetivo de 100x. El tiempo de adquisición ha sido de 30s.

## **Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

La Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es conocida con el nombre Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico (ESCA) y se encuentra en el grupo de técnicas analíticas de espectroscopias electrónicas. Los rayos X generados provocan la emisión de electrones de las orbitas internas, la energía cinética y el número de los cuales son medidos y sirven para calcular la energía de enlace de los electrones. Dicha técnica permite la identificación de los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1% (detección cualitativa) y la determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (con un error  $< \pm 10 \%$  y a menos de 10 nm de profundidad) de los materiales. Aporta información acerca del entorno molecular como: el estado de oxidación (de todos los elementos de la muestra, ya sea amorfa o cristalina), los átomos enlazantes, los orbitales moleculares, etc. También informa sobre estructuras aromáticas insaturadas a partir de las transiciones  $\pi^* \rightarrow \pi$  o sobre los grupos orgánicos (utilizando reacciones de derivatización). En nuestro caso esta técnica se ha utilizado para la caracterización de los estados de oxidación del material obtenido por co-precipitación (CIGS).

El espectro de fotoelectrones emitidos por rayos X de las muestras ha sido analizado por un equipo SPECS con un analizador Phoibos 100 y un detector 5MCD.

### **Espectroscopia de emisión de descarga luminiscente (GD-OES)**

La técnica GD-OES es usada para realizar análisis y perfiles superficiales sobre materiales sólidos conductores. Permite la determinación cuantitativa de la concentración de los elementos en una muestra. Es una herramienta muy útil si se desea realizar un análisis rápido y simultáneo de elementos en la superficie de los sólidos. Con una adecuada calibración, permite además obtener el perfil de composición en profundidad de una gran variedad de materiales.

Consiste en una lámpara de descarga, un espectrómetro óptico y un sistema de adquisición y procesado de datos. La muestra se sitúa sobre un electrodo de cobre (así la muestra es el cátodo y el cobre el ánodo). La descarga se aplica entre el ánodo y el cátodo que desencadena la erosión superficial de la muestra. Los átomos expulsados de la superficie son entonces excitados por un plasma de argón y finalmente vuelven a su nivel de energía fundamental emitiendo sus fotones X característicos. Estos fotones son recogidos por fotomultiplicadores los cuales permiten cuantificar la composición elemental del material [216].

Se pueden realizar dos tipos de análisis con esta técnica:

- Análisis del perfil superficial: señal de cada elemento químico en función del tiempo de erosión.
- Análisis del bulk análisis químico global

En nuestro caso se utiliza para realizar los perfiles de composición elemental de la capa absorbente CIGS en profundidad.

### **Parámetros eléctricos**

Para medir las propiedades eléctricas de las celda fotovoltaica se ha utilizado un simulador solar (Sun 3000 class AAA, Abet Technology) en condiciones estándar de iluminación AM 1.5 and 100 mW/cm<sup>2</sup>. Los parámetros eléctricos se obtienen de celdillas de 3x3 mm<sup>2</sup> marcadas manualmente sobre la capa absorbente obtenida. Los datos I-V adquiridos son recolectados a través de software, el cual a partir de estos extrae la eficiencia, voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ), corriente en cortocircuito ( $J_{sc}$ ), factor de llenado (FF) y las diversas resistencias

$R_s$  y  $R_{SH}$  (a partir de medidas de corriente oscura). También, se ha medido la eficiencia cuántica, la cual permite obtener los valores de  $J_{sc}$  y el band GAP de la celda.

#### IV. Resultados y discusión

##### 1. Co-precipitación de selenitos metálicos

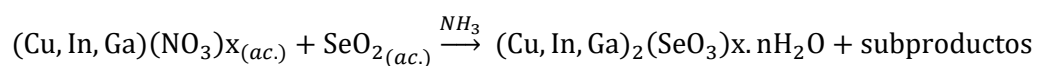
Como se ha comentado anteriormente el proceso de obtención de la estructura calcopirita a través de este método se divide en 3 etapas que son nombradas a continuación:

- 1) Obtención de precipitado que contiene la mezcla de selenitos metálicos  $M_2(SeO_3)_x$  (donde  $M = Cu, In, Ga$ ).
- 2) Preparación de pasta y deposición por Dr Blade, incluyendo un pre-tratamiento térmico de la capa.
- 3) Cristalización de la capa absorbente.

El material precursor, la capa CIGS desarrollada y el dispositivo final se han caracterizado. La descripción de los resultados y su correspondiente discusión se exponen a continuación.

##### 1.1. Obtención polvo precursor de selenitos metálicos

El polvo de selenitos metálicos se ha obtenido a través de la reacción de los nitratos metálicos (cationes) con óxido de selenio en disolución, debido a la rápida adición de amoníaco ( $NH_3$ ) hasta alcanzar pH comprendidos entre 6-7. La reacción química que ocurre se muestra a continuación:



En la Figura 39 se muestra una imagen digital del precipitado desarrollado.



Figura 39. Imagen del precipitado desarrollado por co-precipitación.

Las micrografías del precipitado obtenido a través de MEB (Figura 40a) muestran aglomeraciones de partículas nanométricas, cuyos tamaños se han confirmado mediante MET (Figura 40b). Los nanocristales son de tamaños comprendidos entre 35 nm y 0,5  $\mu\text{m}$ . Los resultados de los análisis realizados por EDX confirman una composición cercana a la estequiometría inicial (Cu/In/Ga=1:0,78:0,33). Los valores obtenidos, examinando varios cristales y áreas de interés determinan la composición media Cu/In/Ga de 1:0,69:0,3 (23,7%Cu, 16,4% In, 7,1%Ga y 52,8% Se). Para contrastar la fiabilidad de los resultados de EDX, se han comparado con los obtenidos por la técnica FRX. Los valores han sido similares con Cu/In/Ga para 1:0,7:0,28 (21,6%Cu, 15,2% In, 6,0%Ga y 57,1% Se), por lo que se confirma la efectividad del método de preparación. Ambas técnicas detectan cantidades superiores de Se, cuya explicación se puede relacionarse con la precipitación de los metales en forma de selenitos.

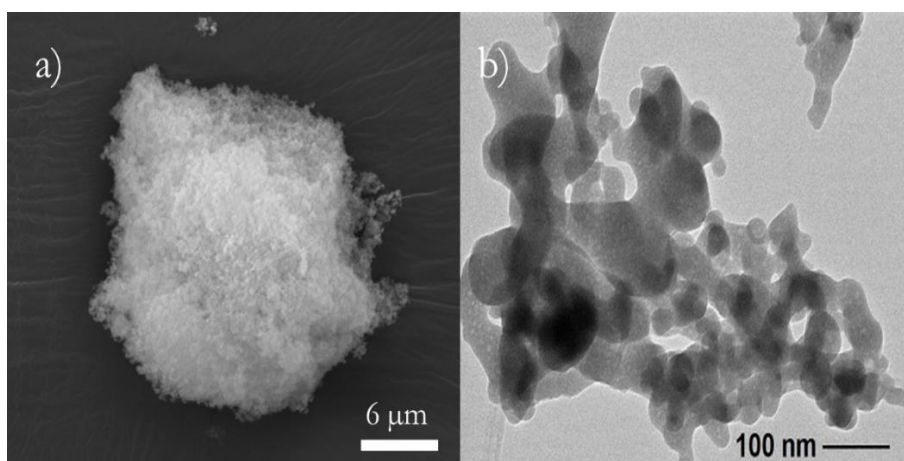


Figura 40. Micrografías del precipitado obtenido por co-precipitación: a) MEB, b) MET.

La difracción de rayos X del polvo inicial (sin tratar) (Figura 41, curva 1) muestra una estructura amorfa.

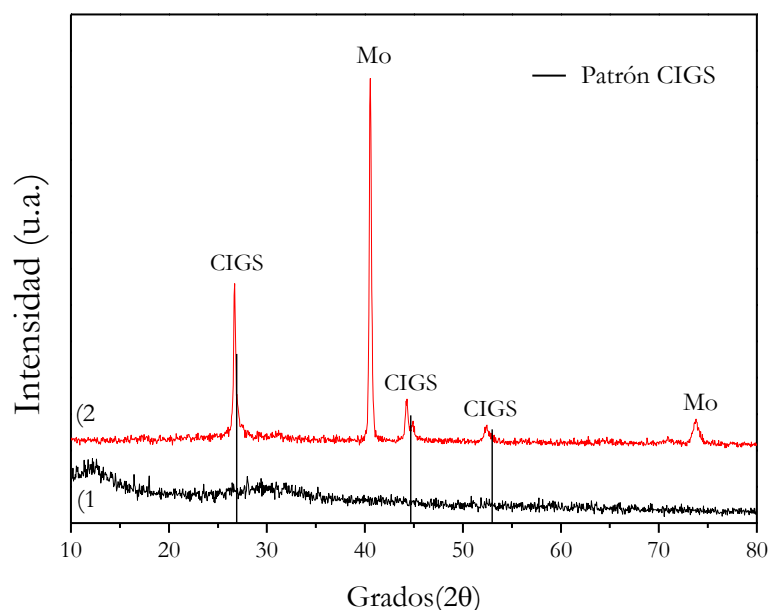


Figura 41. Difracción de Rayos X de 1) Polvo obtenido por co-precipitación y 2) Capa tratada a 350°C al aire.

En la Figura 42 se expone el espectro de XPS del precipitado. Dicho análisis se ha realizado con el fin de determinar el estado de oxidación de las especies. El pico observado a 58,6 eV está relacionado con el Se3d, lo cual revela que el estado de oxidación del selenio es +4 (como en las especies seleníticas  $\text{SeO}_3^{2-}$  y  $\text{HSeO}_3^-$ ) [217]. La energía de enlace de los picos en el XPS corresponde a los niveles In 3d (In3d<sub>3/2</sub> a 444.4 eV, In3d<sub>1/2</sub> a 452.2 eV) y Ga2p<sub>3/2</sub> (a 1117.7 eV) dando como resultado el estado de oxidación de los cationes metálicos para ambos que es +3 [217]. Los picos centrados a 932 eV y 952 eV representan los niveles Cu2p<sub>3/2</sub> y Cu2p<sub>1/2</sub> respectivamente. Estas reflexiones no establecen claramente el estado de oxidación del Cu debido a que el Cu<sup>2+</sup> y Cu<sup>+</sup> presentan respuestas similares [217]. La diferencia significativa es que entre ambos picos si se trata del cobre en estado de oxidación +2, debe haber presencia de un pico ancho con una intensidad similar a la de Cu2p<sub>1/2</sub> [218], el cual no es detectado en el espectro de la muestra (Figura 40 recuadro aumentado). El resultado sugiere la presencia de la especie Cu<sup>+</sup> en el polvo. Una posible explicación para este fenómeno de reducción del Cu<sup>2+</sup> introducido inicialmente podría estar ligado a las propiedades reductoras sobre los metales que tiene el NH<sub>3</sub> [194, 195].

En conclusión, los resultados presentan la obtención de precipitado con naturaleza selenítica en forma amorfa y con una composición metálica homogénea, cuyos estados de oxidación elementales coinciden con los de la estructura CIGS buscada.

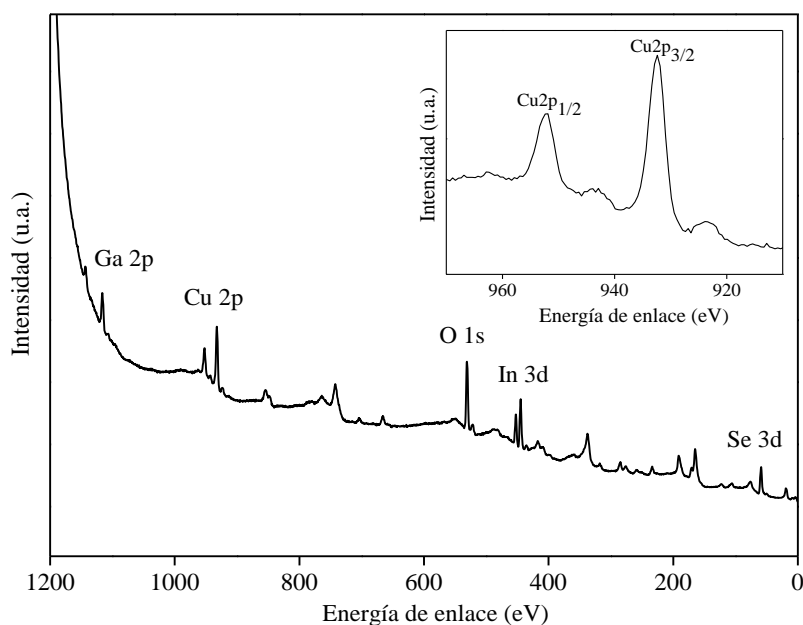


Figura 42. Espectro XPS del polvo obtenido por co-precipitación (CIGS).

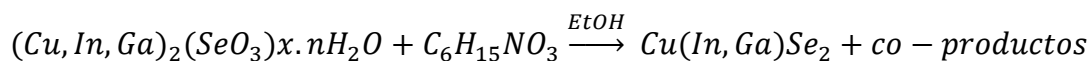
### 1.2. Deposición de la capa fotoabsorbente. Pre-calentamiento

En este paso, el polvo es dispersado y depositado en forma de capa sobre un vidrio recubierto con molibdeno. Después, la capa es sometida a un tratamiento de calentamiento previo en placa calefactora a 350 °C durante 1 minuto al aire. Tras el tratamiento se observa que la capa ha cambiado su color de verde a negro, lo que sugiere la reducción de selenitos metálicos a seleniuros metálicos ( $\text{SeO}_3^{2-} \rightarrow \text{Se}^{2-}$ ). El resultado puede explicarse mediante el carácter reductor de la trietanolamina (TEA) introducida, la cual al evaporarse consigue que los selenitos sean reducidos a seleniuros con facilidad [189].

La difracción de rayos X revela tres picos principales centrados a 26,7°, 44,3° y 52,5° 2 $\theta$ , que pueden ser relacionados con los planos (112), (220) y (312) de la estructura calcopirita  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  (JCPDS n° 35-1102) (Figura 41, curva 2). Sin embargo, estas reflexiones se encuentran desplazados hacia la izquierda respecto a esta fase, lo que sugiere la introducción incompleta del Ga. Este resultado muestra la efectividad de la síntesis y el tratamiento, ya que aún no calcinada la capa presenta una estructura calcopirítica (con menor cantidad de Ga de lo esperado). Confirma la suposición de la actuación de la TEA como agente reductor de los selenitos. Como único inconveniente se presenta una difusión metálica incompleta, la cual puede estar relacionada por la baja T alcanzada y/o el poco tiempo de tratamiento.

Los resultados obtenidos están de acuerdo con la reacción siguiente:





La Figura 43 muestra la sección transversal y superficial de la capa pre-tratada a 350 °C. El aspecto de la superficie de la capa absorbente tras el pre-tratamiento exhibe una morfología homogénea refiriéndose al tamaño y distribución de las partículas y sin aparentes defectos, ni grietas en la superficie. En la imagen transversal (Fig. 42b) se observa la obtención de una capa compacta, con buena adherencia al sustrato y de espesor alrededor de 3 μm. En la misma micrografía se aprecia que el recubrimiento conductor de Mo es de 800 nm, espesor típico para estas aplicaciones.

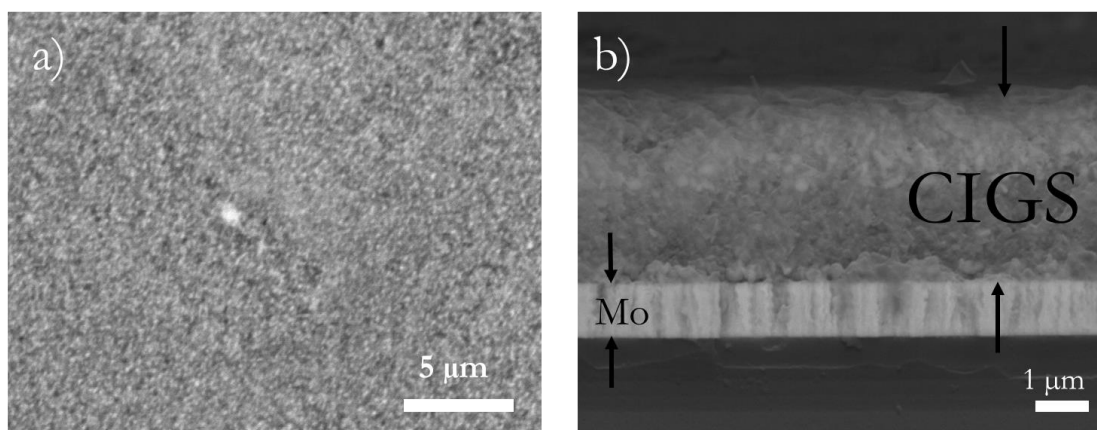


Figura 43. Capa CIGS pre-tratada a 350 °C: a) imagen superficial b) transversal.

### 1.3. Tratamiento térmico

Distintos ciclos térmicos y equipamientos se han empleado para determinar los parámetros óptimos de cristalización de la capa deseada. Durante los experimentos se han variado: tipo del horno utilizado (RTP y tubular), temperatura máxima de calcinación, tiempos de retención a la temperatura máxima y la cantidad del Se elemental añadida durante el proceso térmico en el horno (ver Tabla 4).

En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos a través de fluorescencia de rayos (FRX). En todas las muestras se ha empleado polvo precipitado mediante la metodología detallada anteriormente, dos han sido las capas depositadas sobre el sustrato de SLG y la cantidad de NaI añadida a la pasta ha sido ~ 1% en peso. El tratamiento térmico aplicado ha sido según el equipo utilizado (ver Metodología experimental 1.5.). Las muestras tratadas en horno RTP y tubular han sido etiquetadas con una R y una T, respectivamente.

Tabla 4. Resultados de FRX de muestras CIGS obtenidas a diferentes tiempos, temperaturas, cantidades de Se y equipos utilizados.

Ref.	Cu/ (In+Ga)	Ga/ (In+Ga)	%Se (atómico)	Horno	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Velocidad de subida (°C/s)	Se (mg)
R1	0,86	0,21	75,03	RTP	480	10	4	8
R2	0,85	0,22	78,11	RTP	480	5	4	8
R3	0,89	0,24	72,99	RTP	450	5	4	8
R4	0,90	0,24	71,99	RTP	450	5	4	6
R5	0,92	0,24	71,79	RTP	425	10	4	10
T1	0,90	0,23	61,4	Tubular	550	45	0,33 (20°C/min)	10
T2	0,91	0,24	61,02	Tubular	544	45	0,33 (20°C/min)	10
T3	0,95	0,25	59,57	Tubular	522	45	0,33 (20°C/min)	10

Se puede observar de la Tabla 4 que la composición metálica en todas las muestras coincide con la estequiometría inicial  $Cu/(In+Ga) = 0,9$  y  $Ga/(In+Ga) = 0,3$ . La cantidad de Se total detectada ha sido variable. Sus valores son mayores para los tratamientos mediante horno RTP, debido a que el tratamiento de selenización es más agresivo, como consecuencia de la rápida subida de la temperatura. Este tratamiento provoca que el selenio ataque el Mo más fuertemente, dando lugar a la formación de amplia interfase  $MoSe_2$ . Dicho compuesto es deseable desde el punto de vista eléctrico, ya que mejora los parámetros eléctricos del dispositivo final. No obstante, una excesiva presencia de esta interfase puede también disminuir el rendimiento [219, 220]. Por lo que su control es preciso durante el procesado. En el presente trabajo se ha realizado el estudio respectivo y los resultados se discuten a continuación.

Después de realizar diversas caracterizaciones sobre todas las piezas presentadas en la Tabla 4, se ha decidido seleccionar como muestras representativas R5 (RTP,  $T = 425^{\circ}C$ ,  $t = 10$  min, Se = 10 mg) y T2 (Tubular,  $T = 544^{\circ}C$ ,  $t = 45$  min, Se = 10 mg) para ampliar el análisis comparativo entre los tratamientos térmicos. También, dichas muestras han presentado las mejores respuestas eléctricas.

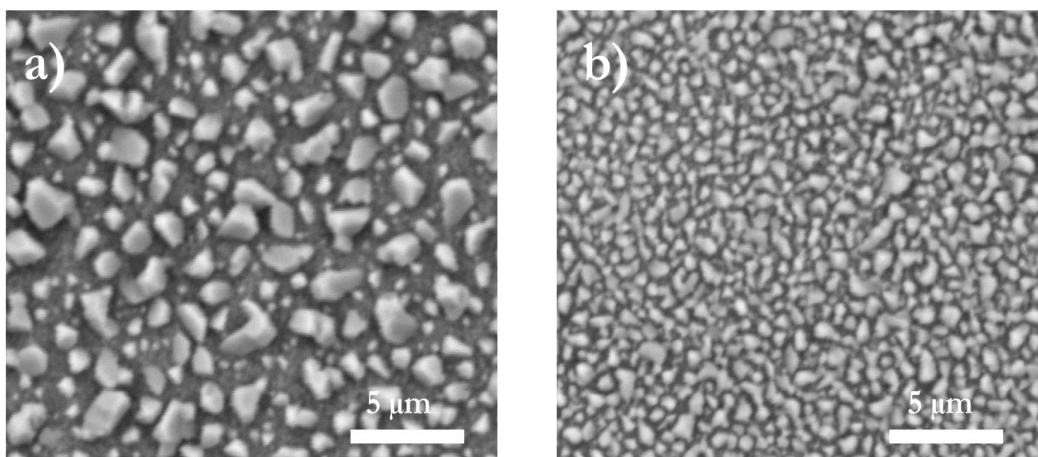


Figura 44. Micrografía superficial (MEB) de capas absorbentes tras tratamiento: a) T2 y b) R5.

Respecto a la morfología de las muestras, se puede determinar que el tratamiento térmico rápido desarrolla partículas más pequeñas  $\sim 1\mu\text{m}$  (Figura 44b), mientras que las calcinaciones más lentas dan lugar a cristales de mayor tamaño (Figura 44a). Estos resultados son coherentes, ya que el tratamiento rápido no alcanza el tiempo de retención suficiente para obtener mayores tamaños de grano. También, puede ser observado un mayor número de cristales distribuidos homogéneamente, una mejor población de la superficie en R5 que en T2, donde se parecía claramente zonas vacías.

Los difractogramas de rayos X de las muestras seleccionadas como representativas y óptimas de cada tratamiento térmico (R5 y T2) (Figura 45) revelan la formación de  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  (JCPDS n° 35-1102) como fase cristalina mayoritaria. El resto de las reflexiones detectadas son asociadas con la presencia de Mo (JCPDS n° 3-065-7442) y  $\text{MoSe}_2$  (JCPDS n° 29-0914). La mayor cantidad de  $\text{MoSe}_2$  está presente en la muestra tratada con RTP, tal y como se ha comentado anteriormente, se encuentra en concordancia con los datos obtenidos por FRX (Tabla 4). La menor intensidad de los picos de Mo observada en las muestras RTP está relacionada con la mayor formación de esta fase.

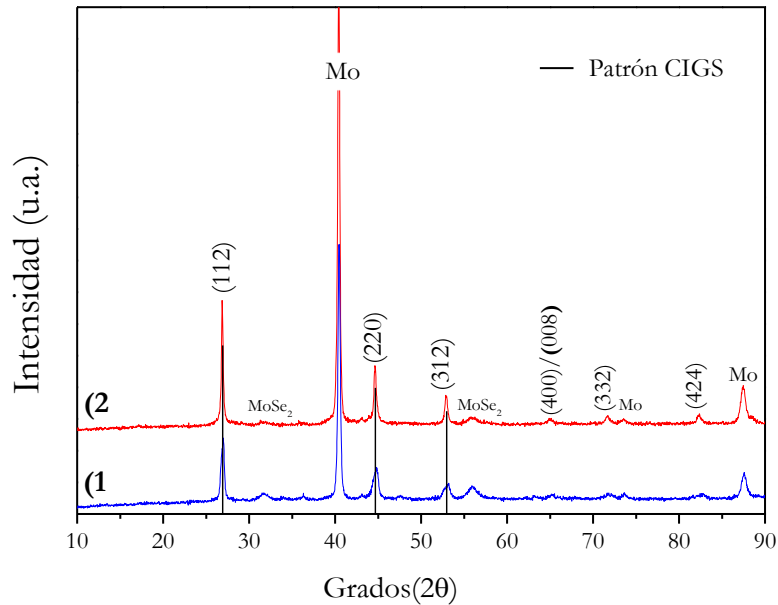


Figura 45. Difracción de Rayos X: 1) R5 y 2) T2.

La formación de la disolución sólida  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  (JCPDS n° 35-1102) se demuestra por el desplazamiento de los picos principales con hkl (112), (220) y (312) hacia ángulos mayores con respecto a los ángulos detectados para la muestra pre-calentada (Figura 41). Dicho efecto está asociado a una disminución del volumen de la celda unidad ( $r_{\text{Ga}} < r_{\text{In}}$ ), confirmando así la inserción del Ga en la red cristalina [220]. La principal diferencia encontrada entre los resultados del resto de las muestras estudiadas referente a la reactividad del sistema (DRX) es que tanto las muestras tratadas por RTP, como con el horno tubular es un aumento en la intensidad de los picos principales de la disolución sólida CIGS a medida que se incrementa la temperatura.

#### 1.4. Ensamblaje dispositivo fotovoltaico

El ensamblado del dispositivo se ha realizado, añadiéndole la capa buffer de CdS y las capas ventana i-ZnO/Al:ZnO. Los parámetros eléctricos obtenidos para cada dispositivo se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros eléctricos dispositivos con tratamientos en horno tubular y RTP.

Ref.	Eficiencia (%)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)
R1	1.23	13.9	0.26	34.5
R2	1.41	17.7	0.25	32
R3	1.14	13.9	0.26	31.1
R4	3.25	15.3	0.46	45.9
R5	3.65	17.2	0.48	44
T1	1.08	16.2	0.2	33
T2	1.28	14.1	0.24	38
T3	1.28	13.1	0.25	38.8

Los resultados obtenidos revelan mejores eficiencias para los dispositivos obtenidos mediante tratamiento por RTP, siendo las muestras R4 y R5 óptimas. Las células solares preparados con el horno tubular difieren bastante de las del RTP, presentando efectividad cercana a 1%. En la Figura 46 se puede observar las curvas I-V comparativas entre los dispositivos que presentan mejores propiedades eléctricas dentro de cada tipo de tratamiento térmico (R5 y T2). Los valores de eficiencia son triplicados por parte de los tratamientos RTP debido principalmente a su mejor FF (6% superior) y V<sub>oc</sub> (el doble).

En la tabla (Tabla 5) también se observa que las muestras realizadas en horno tubular presentan en general unas características eléctricas similares entre ellas a las diferentes temperaturas de trabajo (único parámetro variado entre las muestras). Sin embargo, en las muestras RTP los resultados varían según las distintas variables aplicadas sobre estas.

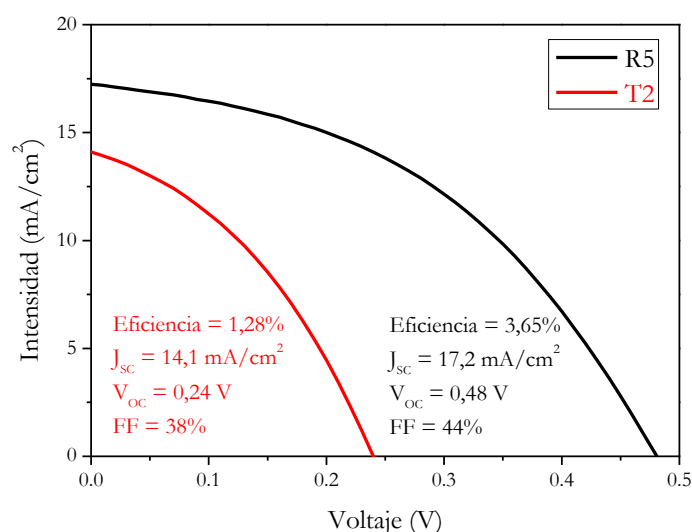


Figura 46. Curva I-V y parámetros eléctricos de los dispositivos R5 y T2.

Cuando menor es la temperatura de tratamiento, mejores son los parámetros eléctricos. Si comparamos las muestras obtenidas a mayor y menor (R2 y R5 respectivamente),

observamos que la eficiencia mostrada por R5 triplica la de R2 (3,65 y 1,41% respectivamente), debido principalmente a un  $V_{OC}$  y un FF mayor (0,48V frente a 0,25V y 44% frente a 32%).

En la Figura 47 se muestran las micrografías transversales de las muestras R2 y R5 generadas por electrones retrodispersados. En ellas se puede observar el ensamblaje del dispositivo fotovoltaico. La separación entre la capa buffer CdS y las capas ventana i-ZnO/ZnO:Al no puede ser diferenciada en las micrografías, aunque los resultados de EDX confirman la presencia de los elementos en la célula. También, permiten identificar la presencia de una fase de  $MoSe_2$  encima del contacto inferior de Mo (EDX). Las capas de CIGS (R2 y R5), están formadas por pequeñas partículas cristalinas (el comportamiento se repite para todas las muestras analizadas en hornos RTP y tubular), situadas mayoritariamente en la parte superior. Se observa también, que la diferencia de tamaño respecto a la capa pre-calentada es pequeña puesto que esta se sitúa alrededor de tamaños de  $2,9 \mu m$  ( $3 \mu m$  capa pre-calentada). La disminución del espesor de las capas CIGS se debe a la volatilización de los componentes orgánicos residuales. Igualmente, el análisis de EDX detecta la presencia de carbono en cantidades elevadas, incluso después del tratamiento térmico. La aparición de cantidades considerables de carbono es habitualmente reportada con el uso de compuestos orgánicos en la preparación de la suspensión [221, 222].

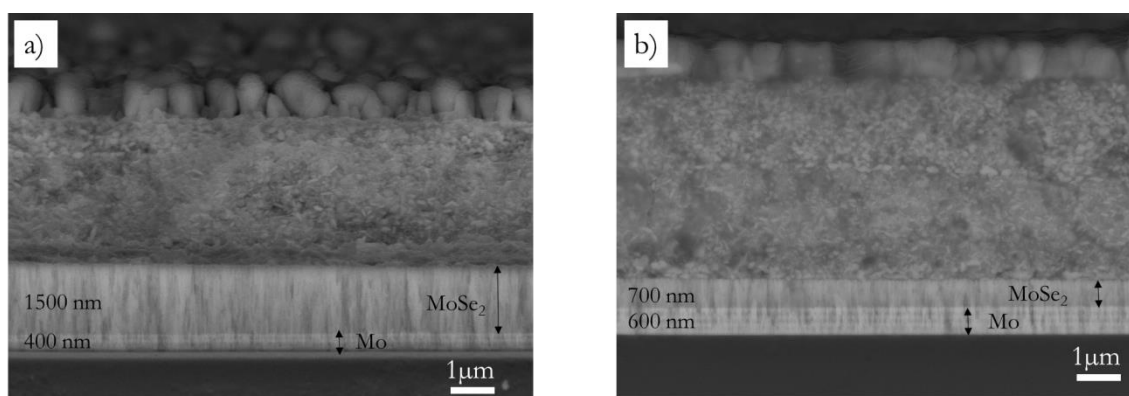


Figura 47. Micrografías transversales de las células CIGS compactadas: a) R2 (RTP, 480°C) y b) R5 (RTP, 425°C).

Una de las diferencias principales observadas entre R2 y R5 (Figura 47) es el espesor de la interfase de  $MoSe_2$  formada. Esta fase es distinguida por el contraste que ofrecen las imágenes con electrones retrodispersados y confirmada por el análisis EDX realizado. R2 y R5 muestran un espesor de 1500 nm y 700 nm respectivamente. Estos espesores de capa pueden ser relacionados con los parámetros eléctricos obtenidos para ambas muestras. Una capa de  $MoSe_2$  con el espesor adecuado actúa como contacto cuasi-ohmico [223] y mejora

los valores de  $V_{OC}$  [224] del dispositivo debido al efecto de campo de la superficie trasera (Back Surface Field effect, BSF) [88]. Sin embargo, un espesor excesivo trae como consecuencia un aumento de la resistencia en serie ( $R_s$ ) y disminución en la  $J_{SC}$  [225]. Por tanto, menor selenización del Mo en la muestra R5, debido a la menor temperatura empleada (ataque menos agresivo sobre el Mo) da lugar a la formación de un mejor contacto óhmico de  $MoSe_2$ , el cual optimiza el  $V_{OC}$  respecto a R2 (0,48 V frente a 0,25 V). Una interfase Mo-Se excesiva por parte de la muestra R2 (duplica a la interfase de R5) conlleva el aumento de  $R_s$  y disminuye el FF (32% frente a 44%) y mantiene la corriente en valores similares (17,7 mA/cm<sup>2</sup> frente 17,2 mA/cm<sup>2</sup>), cuando se esperarían valores más elevados de corriente en estos dispositivos, debido a la mayor T utilizada en el tratamiento térmico. Los datos observados explican la mejora de los resultados en RTP a medida que se disminuye la T debido a la optimización del proceso de selenización del contacto inferior.

Por otro lado, los resultados observados para las muestras T (tratadas en horno tubular) para DRX (Figura 45) presentan pequeños picos de interfase  $MoSe_2$  en comparación con las muestras R (tratadas con horno RTP), junto con cantidades menores de selenio detectado por FRX (Tabla 4). La baja selenización del contacto inferior para las muestras T conlleva a la generación de un mal contacto óhmico y en consecuencia un bajo voltaje como el observado (0,2-0,25V) y una baja  $R_{SH}$  (disminuye FF) [223]. Todo ello desemboca en las menores eficiencias eléctricas obtenidas en este tipo de tratamientos.

#### 1.5. Estudio de la influencia del sodio en las propiedades eléctricas de los dispositivos fotovoltaicos

La introducción de metales alcalinos, mayoritariamente sodio en la estructura CIGS ha sido ampliamente utilizada para mejorar las propiedades eléctricas del dispositivo solar [37, 63, 226]. La presencia de pequeñas cantidades de sodio está relacionado con el aumento del carácter p del semiconductor y la disminución de la recombinación hueco-electrón generada por las vacantes de selenio que se producen en la superficie de la capa y que son responsables de las mayores pérdidas en los dispositivos CIGS [20]. Además, el sodio es capaz de reaccionar con selenio formando el compuesto  $Na_2Se$ , el cual limita el crecimiento excesivo de la capa de  $MoSe_2$  (perjudicial) y suministra selenio a CIGS [227]. La introducción de sodio se ha llevado a cabo de manera controlada (con concentraciones  $\sim 0,1\%$ ) mediante la adición de capas de NaF precedidas de capas barrera, para evitar la difusión de sodio en exceso al material absorbente procedente desde el sustrato SLG [82, 83]. En algunos casos, el sodio

es añadido directamente a la solución precursora en forma de sal como NaCl, NaSCN, NaHCOO (también con capas barrera para evitar la difusión del sodio del SLG) en cantidades del 2,5% [228]. En nuestro trabajo, el sodio se ha introducido mediante una solución acuosa ~1% de yoduro sódico (NaI) mezclada con el medio dispersante/surfactante, preparado para el polvo precursor de CIGS. En nuestras muestras, la ausencia de capas barreras se ha compensado con el uso de sustratos pobres en sodio (sustrato BSG). También, con fines comparativos para el estudio en cuestión se han empleado soportes típicos SLG ricos en sodio.

El polvo precursor utilizado para la preparación de las muestras, donde se estudia la influencia de la cantidad de sodio sobre el material, ha sido preparado mediante coprecipitación mediante la metodología previamente descrita. Los tratamientos térmicos se han realizado en ambos equipos, tubular y RTP (Tabla 6 y 7). Para RTP los parámetros fijados para las muestras son: T = 480°C, t = 5 min, Se = 8 mg y para tubular son: T = 550°C, t = 45 min, Se = 10 mg. Estas T han sido elegidas para fomentar Los ciclos térmicos elegidos han sido los descritos para las muestras R2 y T1 (ver Tabla 4). Estos ciclos se han llevado a cabo con el fin de observar más claramente el efecto de la difusión del sodio. A mayor T (R2 y T1), mayor es la difusión del sodio y mejor se puede distinguir la función del Se, variado el tipo de sustrato (SLG o BSG) y la concentración de NaI en peso añadido a la pasta (0%, 1% o 2% en peso). En las Tabla 6 y Tabla 7 se presentan las muestras preparadas junto con las cantidades de Se detectadas por FRX.

Tabla 6. Muestras CIGS preparadas en RTP (junto con %Se detectado por FRX).

Ref.	% Se (at.)	Se (mg)	Sustrato	Sodio
R0	76.60	10	SLG	0%
R2	78.11	8	SLG	1%
RB0	71.33	8	BSG	0%
RB1	69.98	8	BSG	1%
RB2	72.73	8	BSG	2%

Tabla 7. Muestras CIGS preparadas en RTP (junto con %Se detectado por FRX).

Ref.	% Se (at.)	Se (mg)	Sustrato	Sodio
T0	66.67	10	SLG	0%
T1	61.40	10	SLG	1%
TB0	61.96	10	BSG	0%
TB1	64.54	10	BSG	1%
TB2	65.65	10	BSG	2%



La cristalinidad superficial observada a través de las micrografías obtenidas por MEB de las muestras hechas mediante horno tubular varía según se use un sustrato de SLG o BSG (Figura 48 y Figura 49). En las recubiertas sobre sustrato SLG se observan cristales de tamaños entre 1-3  $\mu\text{m}$  repartidos de forma dispersa por la superficie (Figura 48 a, c). Al añadir Na, su tamaño crece a 2-3  $\mu\text{m}$ . Los resultados para BSG revelan (Figura 48 b, d) cristales de menor tamaño que SLG, pero que cubren casi toda la superficie. Al añadir Na (en BSG) se ve un aumento de la cristalinidad de la muestra de forma significativa.

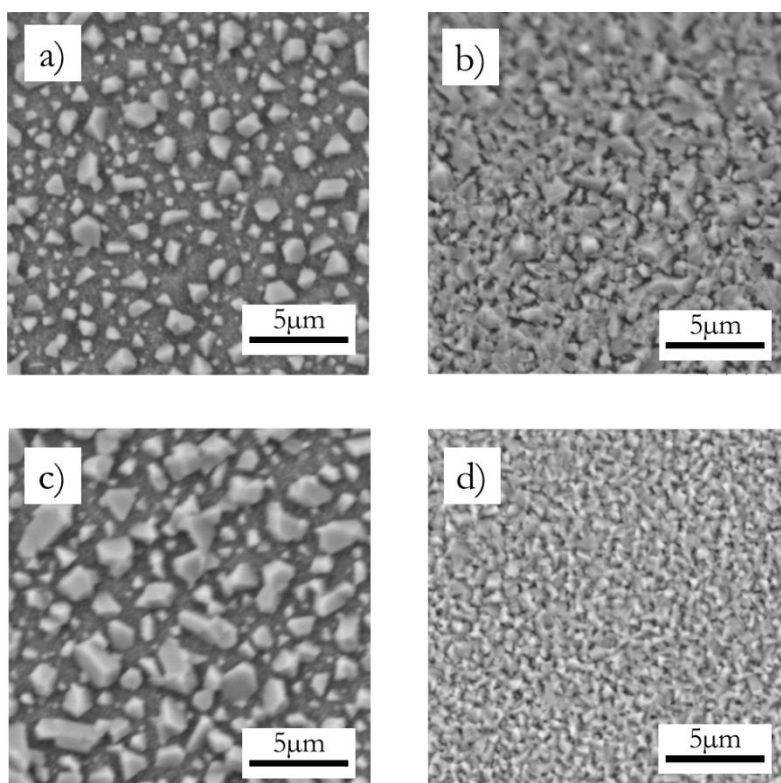


Figura 48. Micrografías MEB horno tubular: a) T0 (0% Na, SLG), b) TB0 (0% Na, BSG), c) T1 (1% Na, SLG) y d) TB1 (1% Na, BSG).

Respecto a los tratamientos en horno RTP (Figura 49), para ambos sustratos el tamaño de los cristales es similar, pero más pequeños, debido al menor tiempo de calefacción de las muestras, que los obtenidos mediante horno tubular. Se observa, al igual que para las muestras tratadas en horno tubular, que los cristales se encuentran más dispersos en el caso de SLG (R0 y R2), mientras que en BSG (RB0 y RB1) la presencia de partículas cristalinas es homogénea sobre toda la superficie y la cubre totalmente. En referencia a la función del sodio, se observa que cuando este se añade (en muestras R y RB) la cristalinidad aumenta.

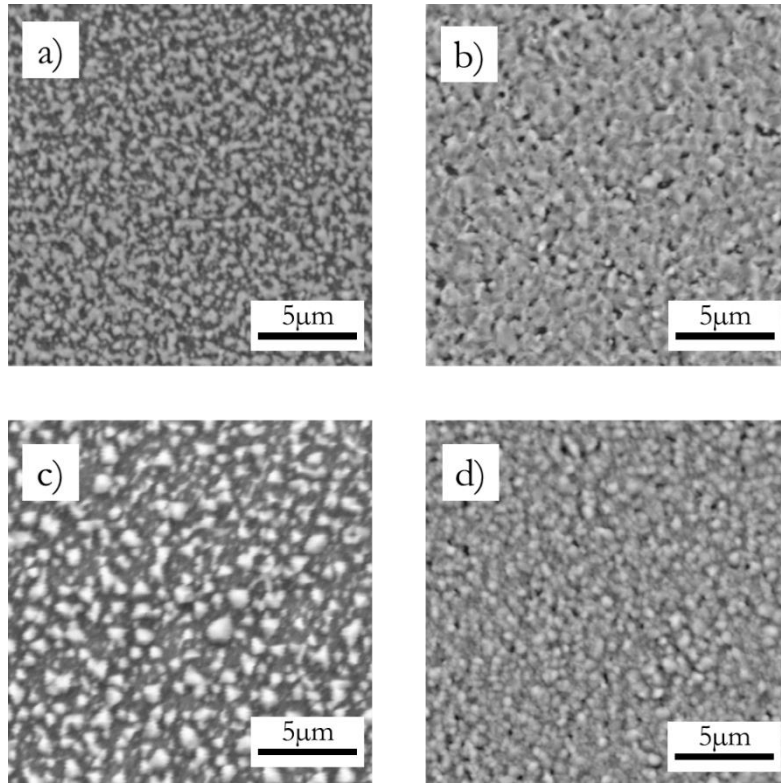


Figura 49. Micrografías MEB horno RTP: a) R0 (0% Na, SLG), b) RB0 (0% Na, BSG), c) R2 (1% Na, SLG), y d) RB1 (1% Na, BSG).

El análisis por GDOES nos proporciona un perfil composicional desde la parte superior de la capa absorbente hasta alcanzar el contacto inferior de molibdeno. En general, los resultados para todas las muestras presentan perfiles de composición muy dispares, con fluctuaciones de composición, tanto en las muestras RTP (SLG y BSG) como en las muestras tratadas con el tubular (SLG y BSG). Ejemplos de los análisis GDOES realizados se expone en la Figura 50. Las muestras tratadas con el tubular TB0 (0% Na) y TB2 (2%Na) presentan señales de los elementos del CIGS con mayor intensidad al inicio de la perforación las cuales posteriormente disminuyen drásticamente y se estabilizan hasta alcanzar la posición del contacto inferior (Mo). Destaca la elevada señal de In frente a la menor señal de Cu detectado inicialmente, quizá debido al etching aplicado para eliminar fases secundarias  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  superficiales [213]. La interfase  $\text{MoSe}_2$  (TB0 y TB2) es detectada por el aumento y posterior descenso de la señal de Se en la zona de predominio del Mo.

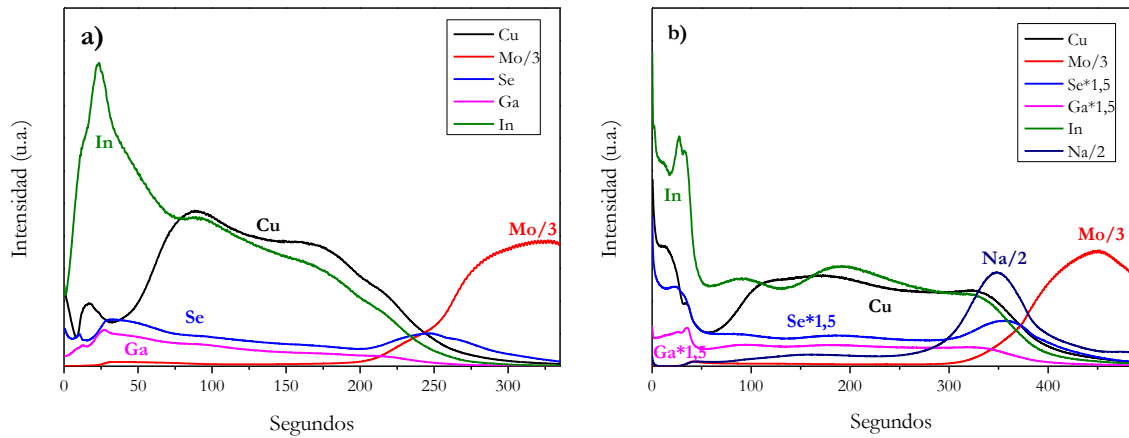


Figura 50. Espectros GDOES muestras: a) TB0 (horno tubular, BSG, 0% Na añadido) y b) TB2 (horno tubular, BSG, 2% Na añadido).

En la muestra TB0 no se detecta señal de sodio debido al uso de sustratos BSG (sustratos pobres en sodio, no difunde sodio desde el soporte al absorbente). El perfil de distribución del Na en TB2, aunque muestra la presencia del elemento a lo largo de la capa, sitúa a este principalmente en la zona de formación del MoSe<sub>2</sub> (aparece un máximo de la señal de Na en la zona, donde la cantidad de Se). Por tanto, el análisis GDOES detecta mayoritariamente el sodio añadido en la parte inferior de la capa absorbente, junto con el contacto óhmico (MoSe<sub>2</sub>). La acumulación en la zona inferior del absorbente del Na, está relacionada con un aumento del dopado de la capa CIGS [229], el cual mejora las propiedades eléctricas de los dispositivos fotovoltaicos [230]. Este metal alcalino puede encontrarse en la muestra en forma de Na<sub>2</sub>Se debido al tratamiento térmico bajo atmosfera de selenio (en correlación también con el solapamiento de los máximos de Se y Na). Diversos estudios muestran que la presencia de la especie Na<sub>2</sub>Se (parte inferior de CIGS) reduce la formación de la interfase MoSe<sub>2</sub> cuando esta es excesiva, limitando sus efectos perjudiciales y provee a la capa CIGS y/o al molibdeno de selenio (si la capa de MoSe<sub>2</sub> presenta un espesor reducido este puede aumentar su contenido en selenio para aumentarla) durante el tratamiento de calefacción [227]. Este sodio proviene únicamente de la dispersión de NaI añadida, puesto que no se ha detectado difusión desde el sustrato en la muestra sin NaI (Figura 50, muestra TB0). En las muestras SLG no se ha podido clarificar la procedencia del Na localizado (parte inferior del absorbente), ya que existe difusión desde el sustrato de este elemento.

El ensamblado del dispositivo ha sido similar al descrito en el apartado 1.5. En la Tabla 8 se resumen los parámetros eléctricos para las distintas muestras tratadas en horno RTP. Aquí, comparativa en los resultados referente a los sustratos empleados se ha realizado el fin de

analizar la influencia de estas y la cantidad de sodio añadido sobre las propiedades eléctricas de los materiales.

Tabla 8. Parámetros eléctricos dispositivos con tratamientos en horno RTP.

Ref.	Eficiencia (%)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF (%)	Sodio
R0	0.25	9.9	0.1	28.3	0%
R2	1.41	17.7	0.25	32	1%
RB0	0.9	10.7	0.21	40	0%
RB1	2.74	19.6	0.34	40.4	1%
RB2	3.12	20.1	0.39	39.6	2%

La comparación entre ambos sustratos SLG (ref. R) y BSG (ref. RB), tratados mediante horno RTP (Tabla 8) revela una mejora en el voltaje y el FF en los nuevos sustratos utilizados de BSG, generando como consecuencia unas mejores eficiencias. También, se observa que con la adición de sodio las propiedades eléctricas mejoran para ambos sustratos. Es destacable la drástica mejora observada en los valores de corriente ( $J_{sc}$ ), voltaje ( $V_{oc}$ ) y eficiencia los cuales aumentan como mínimo un 50% después de la adición de sodio tanto en SLG como en BSG. La localización del sodio añadido (NaI) en la base de la capa absorbente (observado mediante GDOES) se relaciona con las mejoras en los parámetros eléctricos observadas en ambos sustratos [229, 230]. Las variaciones en los parámetros eléctricos según el sustrato pueden estar relacionadas con la difusión de sodio desde los soportes SLG (ricos en sodio) por toda la capa. Este (sodio proveniente del sustrato) no se localiza únicamente en la parte inferior del absorbente sino que difunde a través del material actuando de manera perjudicial en sus propiedades eléctricas [83]. La difusión excesiva de sodio proveniente de sustrato por toda la capa en los sustratos SLG es uno de los motivos del uso de capas barrera, las cuales son acompañadas con capas de NaF de espesor controlado (por tanto concentración y difusión controlada), mejorando así los parámetros eléctricos de los dispositivos [82, 83]. En nuestro caso las mejores propiedades eléctricas son observadas para sustratos BSG, porque no presentan difusión de Na desde el sustrato (Figura 50). La adición de sodio progresiva en los sustratos BSG (de 1% a 2% de sodio) refleja solo una mejora destacable en los valores de voltaje, lo cual es consecuencia directa del aumento del dopaje de tipo p en la capa de CIGS [20].

La medida de la eficiencia cuántica (QE) junto con su curva I-V, del dispositivo que ha conseguido mejores parámetros eléctricos RB2 (RTP, BSG, 2% de NaI), aparece en la Figura 51. La medida de QE (Figura 51, 1) deja como resultado una densidad de corriente ( $J_{sc}$ ) de 23 mA/cm<sup>2</sup> (respectivamente) cercana a las obtenidas (20,1 mA/cm<sup>2</sup>). El área total por

debajo de la curva obtenida en la medida de QE corresponde a la cantidad total de fotones captados que han sido transformados en electricidad.

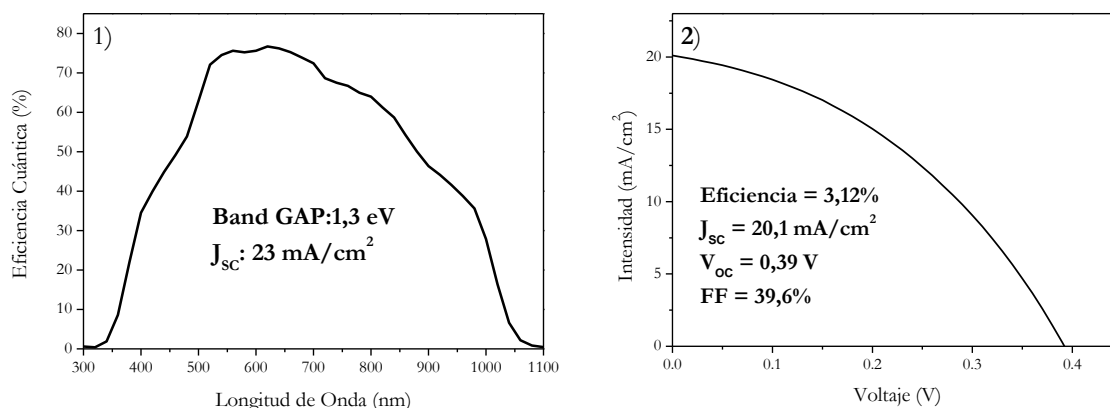


Figura 51. Medidas eléctricas para muestra RB2: 1) Eficiencia Cuántica y 2) curva I-V.

Para RB2 se observa una recolección superior al 75% en algunos valores en el rango de longitud de ondas cortas entre 500-700 nm. En las representaciones de eficiencia cuántica, el band GAP indica el punto donde la absorción de fotones es 0 (fotones con energías inferiores no son absorbidos). El valor obtenido de band GAP para RB2 es 1,3 eV. Los valores típicos de band GAP donde se ha observado unas mejores características eléctricas para CIGS corresponden a valores de band GAP comprendidos entre 1,1-1,2 eV relacionado con estructuras Cu(In<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>)Se<sub>2</sub>, aunque se han mostrado mejoras en los parámetros eléctricos para dispositivos con band GAP mayores [231].

Tabla 9 resume los parámetros eléctricos obtenidos para las distintas muestras con tratamientos en horno tubular.

Tabla 9. Parámetros eléctricos dispositivos con tratamientos en horno tubular.

Ref.	Eficiencia (%)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	Sodio
T0	0.25	4.4	0.16	34.2	0%
T1	1.08	16.2	0.20	33.1	1%
TB0	1.41	13	0.28	38.2	0%
TB1	2.68	15.9	0.36	46.9	1%
TB2	4.39	21.1	0.39	52.8	2%

Las muestras realizadas en horno tubular presentan la misma tendencia que las de RTP, a medida que la cantidad de Na añadido aumenta, mejoran sus parámetros eléctricos tanto en los sustratos SLG (T) como en los BSG (TB). En los sustratos SLG aumentan la corriente (x4) y el voltaje, dando como resultado una mejor eficiencia. En los sustratos BSG incrementan los cuatro parámetros a medida que aumenta la cantidad añadida a la dispersión

de este, alcanzando una eficiencia máxima de 4,39% en la muestra TB2 (en la Figura 52 se muestra su curva I-V). Las medidas de eficiencia cuántica para el dispositivo TB2 (Figura 52, 1) revelan una recolección de cargas en algunos tramos alrededor del 75% (a longitudes de onda comprendidas entre 500-700 nm). El valor de corriente ( $J_{sc}$ ) obtenido a partir de la curva QE para TB2 es  $24,5 \text{ mA/cm}^2$ , el cual es cercano al obtenido en las medidas eléctricas ( $21,1 \text{ mA/cm}^2$ ). El valor de band GAP para TB2 es  $1,2 \text{ eV}$ ., el cual coincide con el de los dispositivos que han mostrado mayor eficiencia para CIGS [14, 231, 232].

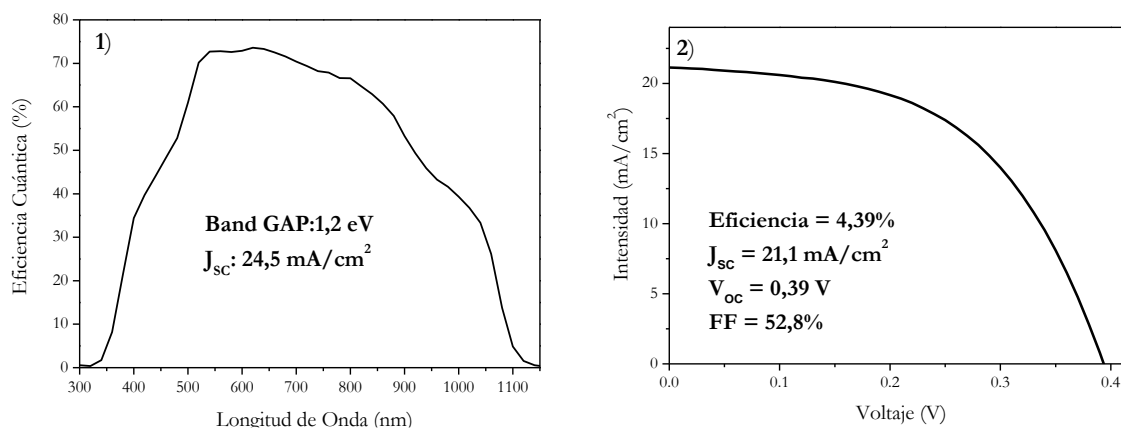


Figura 52. Medidas eléctricas para muestra TB2: 1) Eficiencia Cuántica y 2) curva I-V.

Si comparamos los parámetros eléctricos de ambos sustratos SLG y BSG (Tabla 9, muestras T y TB respectivamente) se ve una mejora en el voltaje y en el FF para los sustratos de tipo borosilicato frente a los sódico-cálcicos, debido a diversos efectos relacionados con el sodio. El efecto positivo es la localización del sodio añadido (NaI) en la zona inferior de la capa CIGS [229, 230] (observada en GDOES) y el efecto negativo es el sodio deslocalizado en el absorbente, debido a la difusión de este desde los sustratos SLG [82, 83], son los que explican las diferencias en los parámetros eléctricos de ambos sustratos.

Una de las mejoras observadas en los tratamientos en horno tubular que difieren con las muestras RTP (para las muestras BSG) es el gran aumento del FF con la adición de sodio, pasando de valores de 38,2% en las muestras sin presencia de Na a 52,8% en las muestras con 2% Na (tubular), mientras que en las otras muestras (RTP, BSG) este parámetro apenas sufre variación. En la Tabla 10 se presentan los valores de  $R_{SH}$  y  $R_s$  obtenidos para las muestras TB (BSG y tubular). El FF presenta dependencia de estas resistencias (ver apartado 3.1 de la introducción).

Tabla 10. Resistencias en serie ( $R_s$ ) y de deriva ( $R_{SH}$ ) de las muestras obtenidas en horno tubular sobre sustratos BSG.

Ref.	$R_{SH}$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_s$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )
TB0	379	3.3
TB1	477.5	4
TB2	1348	4.4

A medida que aumenta la cantidad de sodio añadido (Tabla 10), aumentan los valores de ambas resistencias ( $R_{SH}$  y  $R_s$ ). El hecho, que la resistencia de deriva aumente ( $R_{SH}$ ) está relacionado con la disminución de la corriente de deriva ( $I_{SH}$ ) y por tanto con la disminución de la recombinación en el dispositivo fotovoltaico, lo cual está relacionado con mejoras en el FF y también con el  $V_{OC}$  [20]. El aumento de estos parámetros puede ser asociada a la formación una buena interfase de  $MoSe_2$  responsable de la mejora del contacto óhmico de la capa CIGS [223]. En la Figura 53 se muestra las micrografías transversales (electrones retrodispersados) de los dispositivos TB0 (0% Na) y TB2 (2%Na) con el fin de comparar las interfases Mo-Se formadas.

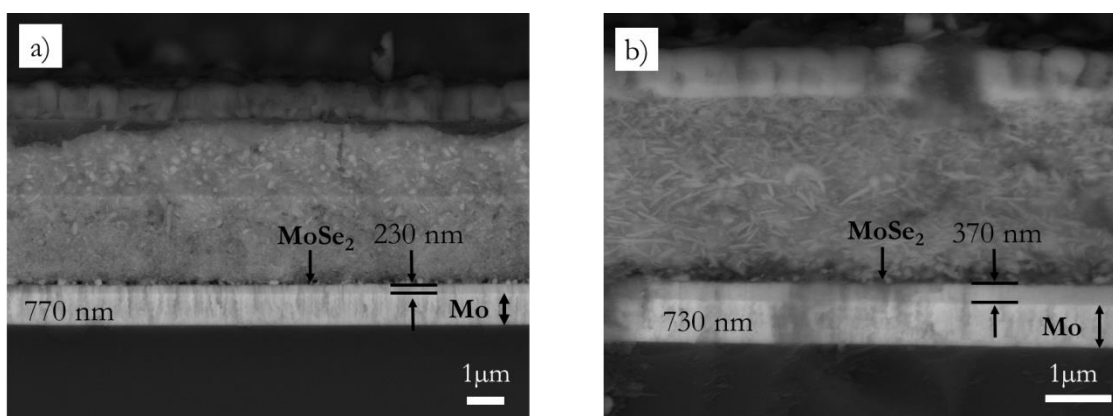


Figura 53. Micrografías transversales de las capas tratadas en horno tubular: a) TB0 (BSG, 0% Na añadido) y b) TB2 (BSG, 2% Na añadido).

La medida del espesor de las interfases  $MoSe_2$  son 230 nm para TB0 y 370 nm para TB2, indicando un mayor espesor a mayor cantidad de Na añadido. El crecimiento de la interfase observado por SEM con la adición del alcalino explica el aumento de la resistencia en serie ( $R_s$ ) mostrado en la Tabla 10.

Los resultados obtenidos demuestran que la mejora en los parámetros eléctricos (aumento del  $V_{OC}$  y FF) está relacionada con una mayor interfase de  $MoSe_2$ . La interfase aumenta con la adición de Na, debido a su papel como surtidor de Se de esta capa (el sodio absorbe el Se formando  $Na_2Se$  el cual surte al Mo del calcógeno [227]). Como consecuencia, aumenta la  $R_{SH}$  (a medida que aumenta el  $MoSe_3$ ) y el carácter p de la capa CIGS, mejorando así la

eficiencia de los dispositivos [20, 224, 227]. El aumento de la  $R_s$  relacionado con el aumento de la interfase Mo-Se influye perjudicialmente en los valores del FF pero estos efectos son contrarrestados por la  $R_{SH}$ .

## 1.6. Conclusiones /Summary

### Conclusiones

- Los resultados presentan la obtención de polvo precursor con naturaleza selenítica en forma amorfa y con una composición metálica homogénea, cuyos estados de oxidación elementales coinciden con los de la estructura CIGS deseada.
- El pre-tratamiento en placa es esencial en la reducción de los selenitos metálicos a seleniuros y en el aumento de la cristalización de fase calcopirítica (sin calcinar).
- El estudio de diferentes tratamientos térmicos (tiempos, temperaturas y cantidades de selenio) y hornos (RTP y tubular) para la cristalización de estructuras CIGS ha revelado una elevada selenización de los tratamientos RTP frente los tubulares y morfología más favorables expresada en la formación de cristales uniformes, homogéneamente distribuidos por la superficie cubriéndola sin dejar espacios vacíos.
- La baja temperatura durante el tratamiento térmico incide a la formación de la  $MoSe_2$  interfase con mayor espesor, que actúa como contacto cuasi-ohmico.
- Mejores resultados eléctricos se han logrado en las muestras tratadas con RTP. La muestra que presenta eficiencia óptima ha sido R5 con parámetros puntuales máximos de 3,65% de eficiencia, 17,2 mA/cm<sup>2</sup> de corriente ( $J_{sc}$ ), 0,48 V de voltaje ( $V_{oc}$ ) y 44% de FF.
- A pesar que la fase cristalina de CIGS se ha desarrollado con éxito mediante el horno tubular, la morfología ha sido desfavorable (cristales mayores y existencias de huecos). También, la baja selenización del contacto inferior ha conllevado a la generación de mal contacto óhmico y en consecuencia bajo voltaje que ha desembocado en menores eficiencias ~1%.
- El estudio sobre la adición de Na en distintas cantidades manifiesta una mejora relevante en las propiedades eléctricas al aumentar su cantidad. Los sustratos BSG y el tratamiento con horno tubular han logrado dispositivo con elevada mejora en el FF, con una



eficiencia de 4,39%, corriente de 21,1 mA/cm<sup>2</sup> ( $J_{sc}$ ), un voltaje de 0,39 V ( $V_{oc}$ ) y un FF de 52,8% que corresponden a la muestra TB2.

#### Summary

- The applied co-precipitation route lead to homogeneous amorphous selenites-precipitate with corresponding to CIGS compound elemental oxidation state. This result demonstrates the effectiveness of the preparation method.
- The hot-plate as-treatment is essential step in the synthesis procedure for reducing metal-selenites to metal-selenides and for solvent evaporation and further organic matter decomposition. The resulting layer contains low crystallinity CIGS compound.
- The thermal treatment parameters as time, temperature and selenium quantities and furnace type reveal that higher selenization and desirable morphology is obtained applying RTP equipment than tubular one. Low temperature calcination at RTP produce thinner MoSe<sub>2</sub> interface, which improves the ohmic contact and in consequence the electric properties of the studied device.
- The best electrical respond have been achieved for RTP treated samples. Optimal parameters correspond to R5 sample: Eff. = 3.65%,  $J_{sc}$  = 17,2 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  = 0,48 V and FF = 44%.
- The CIGS compound has been successfully developed through tubular furnace as well. However, the morphology displays larger isolated crystals with holes and it is unsuitable for PV applications. Low back contact selenization generates a bad ohmic contact. Consequently, the voltage and FF have been limited leading to lower efficiencies ~ 1% of the solar cells.
- The alkali (Na) incorporation in the device shows an improvement in the electrical parameters by increasing in Na quantity (up to 2%). The sample TB2 (BSG substrate, tubular furnace treatment and 2% Na addition) has achieved record parameters: Eff. = 4.39%,  $J_{sc}$  = 21.1 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  = 0,39 V and FF = 52.8%.

## 2. Procesos Sol-Gel y Pechini

En este apartado se exponen y discuten los resultados obtenidos a través de las rutas sol-gel y su variación llamada método Pechini. La ruta sol-gel se basa a deposición directa del sol obtenido sobre el soporte y al obtención del gel ocurre durante el tratamiento térmico (la llamaremos “in situ” o “directa”), mientras que en la vía Pechini, el gel se seca previamente, microniza y deposita en forma de pasta sobre el sustrato que se trata en el horno y se dominaría como “indirecta”.

### 2.1. Resultados de los materiales obtenidos mediante Sol-gel

La reactividad del sistema se ha comprobado por DRX. Los resultados se exponen en la Figura 54. Se observa la formación de CIGS como fase calcopirita y la presencia de  $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$  y  $\text{GaMo}_3$ .

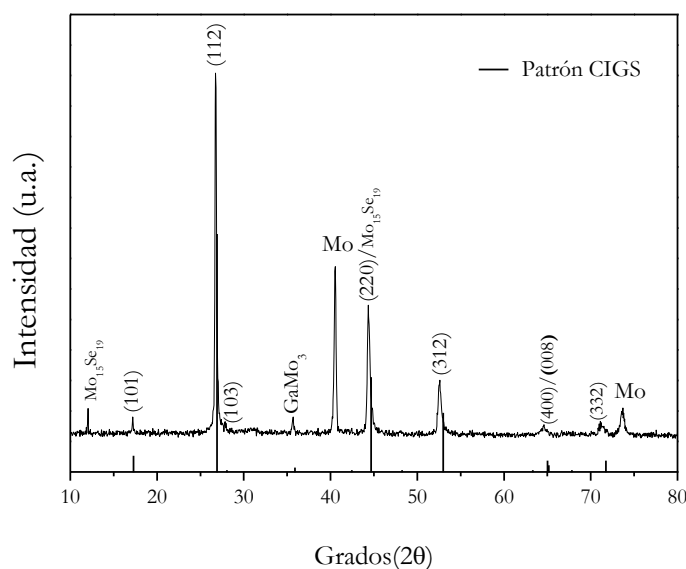


Figura 54. DRX muestra obtenida por método sol-gel.

Los picos de la estructura CIGS se encuentra ligeramente desplazados hacia la izquierda respecto al patrón de estructura  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  (JCPDS n° 35-1102) (Figura 54 reflexiones en rojo), indicando una introducción incompleta del galio en la estructura (Ga introducido en la calcopirita <30%). Parte del Galio ha difundido hacia el molibdeno y ha formado la fase  $\text{GaMo}_3$  (Figura 54). La morfología de la capa obtenida se exhibe en la Figura 55. La micrografía superficial (electrones secundarios) presenta áreas heterogéneas compuestas por cristales con distinta forma y tamaño, como grado de sinterización. El recubrimiento es relativamente denso, pero no uniforme. Distintas áreas se ha analizado por EDX para comprobar la composición elemental de los granos. Las partículas en la zona 1 exhiben

tamaños entre 3-4  $\mu\text{m}$  y composición: Cu: 49,34%; Se: 44,7%; In: 5,61% y Ga: 0,34%. La composición obtenida se puede relacionar con la formación del compuesto  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . Esta fase, no se puede diferenciar con facilidad en DRX del CIGS al presentar solapamiento posicional entre sus picos principales. En la zona 2 se observan agrupaciones de pequeñas partículas con tamaños de 1  $\mu\text{m}$  o inferior que se distribuyen a lo largo de toda la capa. Su composición es cercana a la añadida inicialmente con valores de  $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 1,05$  (teórico 0,9) y  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga} = 0,32$  (teórico 0,3) (Cu: 29,2%, In: 19,1% y Ga: 8,6%), lo que confirma la formación de disolución sólida CIGS. La zona 3 presenta un aspecto más sinterizado y compacto. El análisis elemental semicuantitativo muestra relaciones  $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 0,7$  y  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga} = 0,28$  (Cu: composición pobre en Cu). Asimismo, una señal intensa relacionada con Mo (57,6%) acompaña este análisis. Los resultados analizados concluyen la formación de una capa fina de composición heterogénea. Debido a ello, se ha obviado el análisis de los parámetros eléctricos. Tan solo se han estudiado sus propiedades ópticas para determinar o confirmar la formación de la disolución sólida buscada.

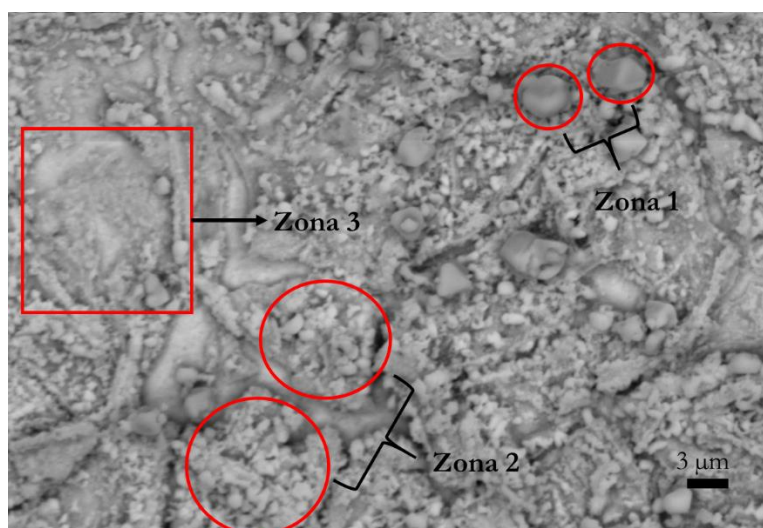


Figura 55. Micrografía MEB de capa obtenida por Sol-gel.

Las medidas a través de espectrofotometría Uv-Vis-NIR determinan un valor de band GAP de 1,2 eV (Figura 56), los cuales se asocian a la formación de  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$  [14, 233, 234].

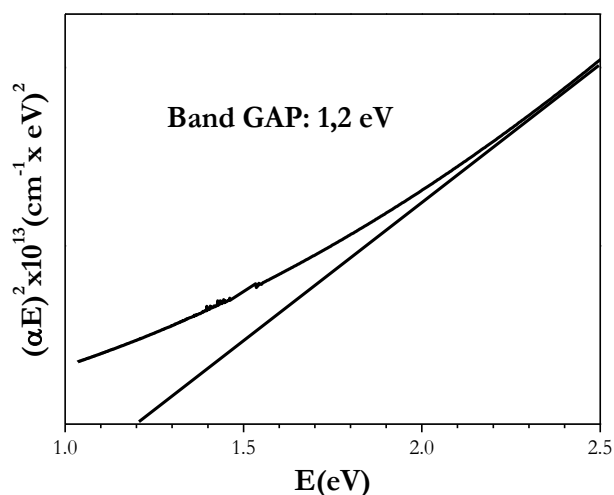


Figura 56. Cálculos energía de band GAP para la muestra obtenida por Sol-Gel.

## 2.2. Resultados obtenidos mediante método Pechini

El espectro DRX obtenido para el material desarrollado por el método Pechini se muestra en la Figura 57. En el difractograma se pueden observar los picos principales de CIGS (JCPDS n° 35-1102) y un elevado carácter amorfo. Este resultado demuestra que la reacción para la obtención de CIGS ha sido incompleta y también la necesidad de un tratamiento distinto al aplicado. Dado la amorficidad del sistema, las fases secundarias pueden estar presentes y ocultas. La baja intensidad de los picos de la fase obtenida (ver Figura 57) nos ha hecho presentar los resultados sobre un sustrato vidrio sin recubrimiento de Mo, para que la alta señal propiciada por el contacto inferior no dificultará la detección de la fase.

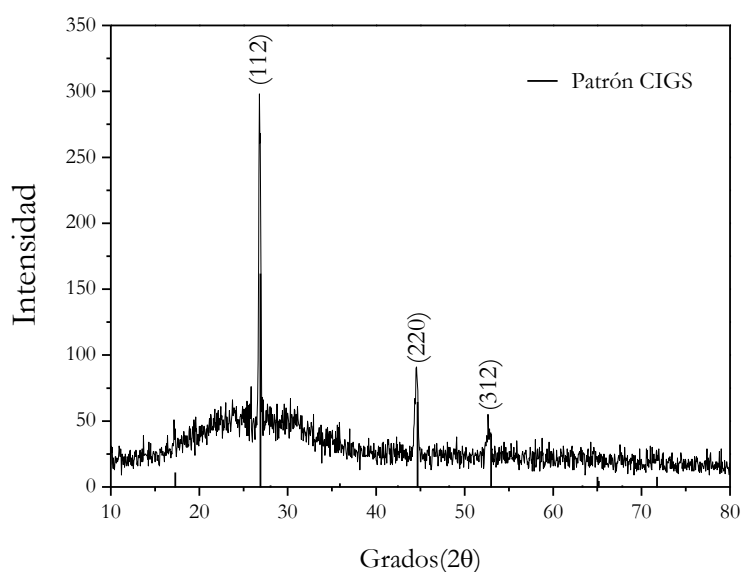


Figura 57. DRX muestra obtenida por proceso Pechini.

Los resultados obtenidos por SEM de la muestra generada por el método Pechini son mostrados en la Figura 58. En ambas micrografías, se observa gran número de heterogeneidades. En la imagen por electrones retrodispersados (Figura 58 a) se visualizan partículas de diversos tamaños, algunas con tamaños alrededor de  $1\ \mu\text{m}$  y otras mayores de tamaños alrededor de  $8\text{-}9\ \mu\text{m}$ . La imagen obtenida por electrones secundarios (Figura 58 b) permite distinguir entre una fase inferior compacta formada por una matriz de carbono con partículas metálicas embebidas y una fase superior con pequeñas partículas metálicas ( $1\text{-}2\ \mu\text{m}$  con composición Cu: 31%, In: 19,3%, Ga: 6,3%). Esta imagen muestra la discontinuidad de la capa depositada.

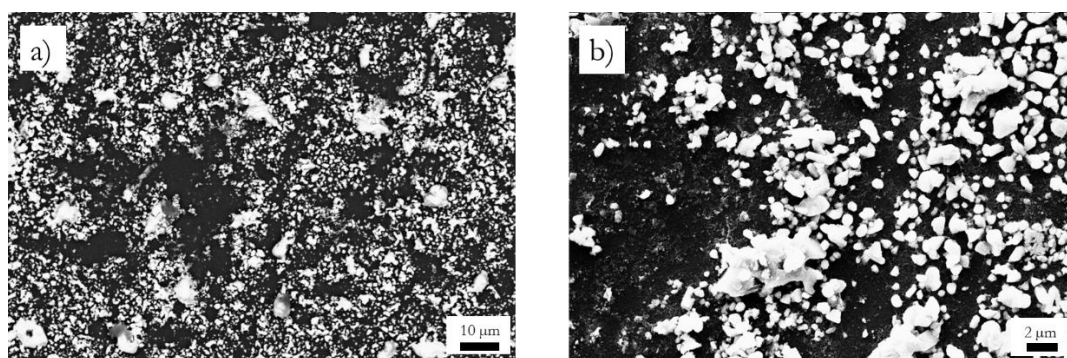


Figura 58. Micrografías MEB de capa obtenida por método Pechini, a) electrones retrodispersados y b) electrones secundarios.

Los resultados obtenidos para la medida de band GAP se presentan en la Figura 59. La muestra presenta un valor de band GAP de  $1,33\ \text{eV}$ , ligeramente superior a los valores teóricos esperados (inferiores a  $1,3\ \text{eV}$  [233, 234]). Esta desviación del band GAP puede estar relacionada con la presencia de fases secundarias o bien por el elevado grado de amorfosidad de la muestra (detectado por los análisis de DRX).

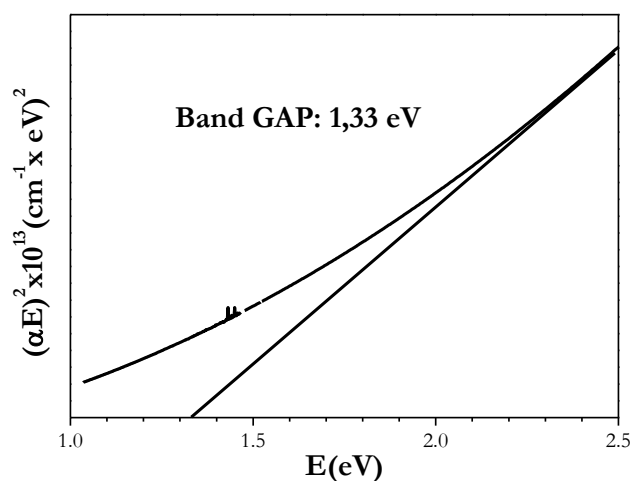


Figura 59. Cálculos energía de band GAP para la muestra obtenida por método Pechini.

### 2.3. Conclusiones/Summary

#### Conclusiones

- Los materiales desarrollados a través de ambos procedimientos, sol-gel y Pechini, revelan la obtención de compuestos heterogéneos, con presencia de fases secundarias y formación de disoluciones solidas (CIGS) incompletas, siendo el método Pechini menos favorecido, manteniendo baja sinterización del material incluso tras el tratamiento térmico.
- La morfología de los materiales ha sido heterogénea. Cristales con distintos tamaños, distribución y composición elemental, junto con capas poco compactas caracterizan ambos métodos, siendo el material desarrollado por el método Pechini con inferiores características morfológicas (partículas distribuidas de forma discontinua, presencia de matriz de carbono, entre otras).
- Las propiedades ópticas de los materiales indican la formación de la disolución sólida de interés (para sol-gel). Algunos valores del band GAP han sido ligeramente superiores a los valores teóricos esperados, debido a la presencia de fases secundarias o bien por el elevado grado de amorfosidad de la muestra.
- Analizando los resultados, no se ha procedido a medidas de propiedades eléctricas de estos materiales suponiendo un resultado negativo.

#### Summary

- Developed by both sol-gel routes materials result in formation of heterogeneous compounds accompanied by secondary phases. Incomplete CIGS solid solution has been

developed. Pechini method exhibits major disadvantages in terms of low sintered material after treatment.

- Heterogeneous morphologies have been developed by both procedures. Uncompact layers made by dispersed on the surface crystals with different sizes, distribution and elemental composition are characteristic for these ways of preparation. The Pechini's sample displays inferior characteristics (particles distributed discontinuously and presence of carbon matrix, among others).
- The optical properties indicate solid solution formation (for sol-gel). Band GAP values are a bit higher than the expected, due to the presence of secondary phases or partial sample amorphousness.
- The obtained materials present undesirable characteristics, thus further characterization is avoided.

### 3. Ruta solvotermal

En este apartado se describen los resultados de los materiales preparados mediante vía solvotermal, con el objetivo principal de conseguir nanoparticulados de CIGS. Se han desarrollado dos series de muestras, cuyos detalles se exponen en la Tabla 11. En primer lugar, se parte de una composición con relación H<sub>2</sub>O: etilendiamina (en)= 50:50 (volumen) y posteriormente se ha optado por introducir la mayor cantidad de agua posible, H<sub>2</sub>O: en =90:10. Esta última, se ha seleccionado para comprobar la posibilidad de lograr síntesis “casi” hidrotermal sin la necesidad de disolvente orgánico. En la bibliografía, solo se describen métodos con proporciones inferiores de agua (1/3 del volumen total o inferior) [60] y métodos con cantidades similares de agua, pero que no introducen el Ga en el sistema (como CuInS<sub>2</sub> y CuInSe<sub>2</sub>) [59, 208]. La vía que proponemos usa agua como disolvente (50% y 90% de H<sub>2</sub>O) para obtener la calcopirita Cu(In<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>)Se<sub>2</sub>. Los materiales se han desarrollado a temperatura 220 °C, variando los tiempos de reacción según Tabla 11.

Tabla 11. Muestras preparadas a través del método solvotermal.

Ref.	H <sub>2</sub> O:en	Tiempo (h)
H1	90:10	48
H2	90:10	72
H3	90:10	120
H4	90:10	192
S1	50:50	48

#### 3.1. Proceso solvotermal agua-etilendiamina (90:10)

Los polvos precursores se han obtenido mediante la metodología previamente descrita en el apartado 1.2.3. (experimental CIGS). Tras el tratamiento térmico en estufa a 220°C a la muestra H1 se le ha realizado análisis ICP-MS del agua residual para determinar posible restos de especies disueltos. De este modo, se confirmaría la eficacia o no del método de preparación, así como si el tratamiento seleccionado es el adecuado. Los valores obtenidos en ppm (mg/L) para cada elemento han sido: 11,04 Cu; 0,86 In, 64,3 Ga y 310,9 Se. El resultado final de pérdidas en moles (% de pérdida) es de 0,05% Cu, 0,003% In, 0,84% Ga y 0,54% en Se. Como resultado se puede concluir que las pérdidas son mínimas y la precipitación se puede considerar completa. Los valores discutidos son los máximos de todas las muestras estudiadas (H1-H4).

Los resultados de DRX obtenidos para las muestras H<sub>2</sub>O-en (90:10) se exponen en la Figura 60.



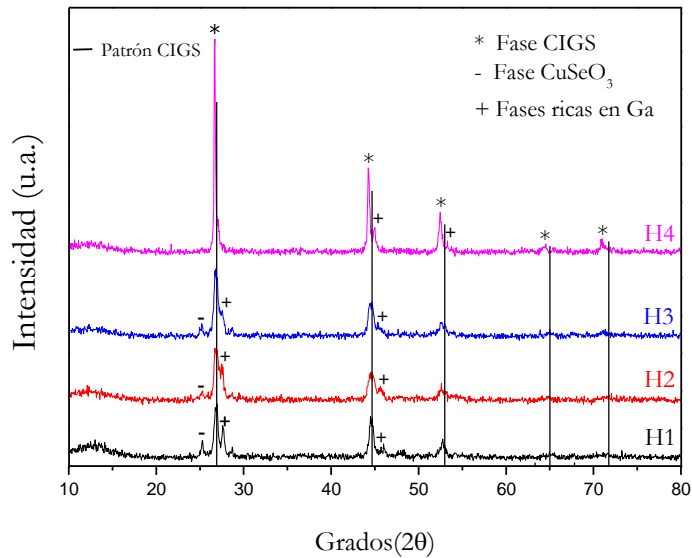


Figura 60. DRX muestras agua-etilendiamina (90:10).

Se observa en el gráfico a primera vista, la presencia de fase CIGS (JCPDS n° 35-1102) en la muestra H4 a través de sus 3 planos principales (112), (220) y (312) y otros de menor intensidad. En todas las muestras se detectan las reflexiones principales de la fase de interés CIGS, tan solo varía el grado de cristalinidad de las mismas. Las muestras H1, H2 y H3 presentan mayor amorfocidad y la posible existencias de fases secundarias como  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3,5}$  o  $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,2}\text{Se}_2$ , debido a la amplitud de sus picos principales. El pico centrado a  $25,3^\circ 2\theta$  se puede asociar con la fase  $\text{CuSeO}_3$  (JCPDS n° 46-0790), la cual puede aparecer por la reacción incompleta de reducción del  $\text{SeO}_2$  ( $\text{SeO}_3^{2-}$  en agua) por parte de la amina (etilendiamina). Se observa, que este pico desaparece en la muestra H4. Por otro lado, se detectan reflexiones de menor intensidad (entre otros) a  $27,5^\circ$ ,  $48,0^\circ$  y  $53,4^\circ 2\theta$ , los cuales pueden ser relacionadas con fases ricas en galio ( $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  con  $x > 0,3$ ) en las muestras H1, H2, H3 y H4. La anchura de los 3 picos principales en H1, H2 y H3 también puede indicar la presencia de otras fases de cobre como  $\text{CuSe}$  o  $\text{Cu}_5\text{Se}_4$ , cuya confirmación no puede ser exacta. Los resultados muestran mejora de la cristalización de CIGS y de la difusión metálica con el aumento del tiempo de calefacción. Si ampliamos el pico de mayor intensidad, hkl (112) (Figura 61) se observa que la muestra H4 presenta mejores resultados de cristalización. Dicha reflexión se encuentra desplazado hacia  $2\theta$  menores respecto al de referencia de  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$  (JCPDS n° 35-1102), debido a la incorporación incompleta del galio en la estructura ( $\text{Ga} < 30\%$  respecto a la suma  $\text{In} + \text{Ga}$ ). El pequeño hombro, que se encuentra a su derecha ( $27,5^\circ$ ) demuestra que la disolución sólida ha sido incompleta, debido a que este se relaciona con una fase rica en galio.

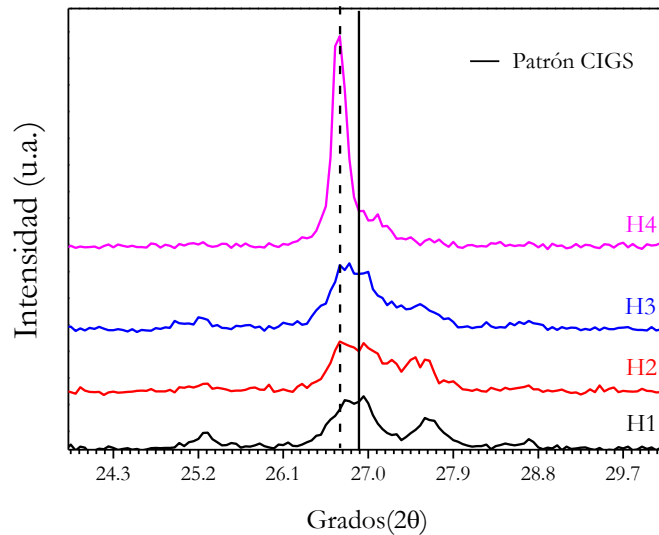


Figura 61. Zona aumentada de la DRX de las muestras agua-etilendiamina (90:10).

Para mejorar la introducción del Ga y así la formación de la disolución sólida  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ , las muestras H2, H3 y H4 (polvo) se han sometido a tratamiento de calefacción bajo atmosfera  $\text{N}_2/\text{H}_2$  al 5% junto con una fuente de selenio (Se elemental) a  $550^\circ\text{C}$  durante 45 minutos. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 62. La muestra H1 ha sido descartada por los deficientes resultados obtenidos.

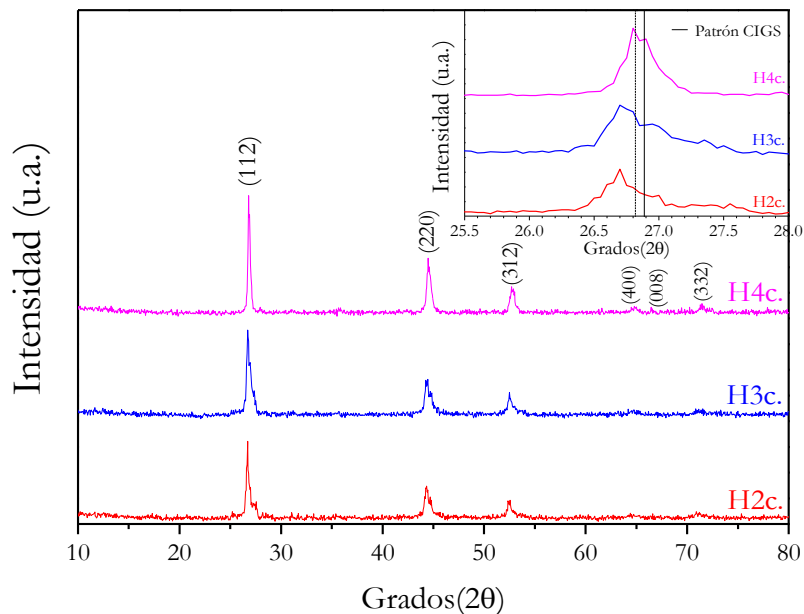


Figura 62. DRX muestras agua-etilendiamina (90:10) calcinadas.

Tras el tratamiento adicional realizado se observa un formación mayor y con mejor cristalinidad de la fase deseada en todas las muestras (Figura 62). Los picos observados son más estrechos y las fases secundarias desaparecen. Una pequeña cantidad de la fase  $\text{CuSeO}_3$  se puede deducir a  $25,3^\circ$  para las muestras H2c y H3c. En la vista aumentada del pico (112)

(Figura 62 recuadro) la línea discontinua indica el patrón de  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$ . En este recuadro se detecta un desplazamiento mayor hacia  $2\theta$  mayores de la muestra H4 (se acerca a la línea discontinua), lo que indica una mayor introducción del Galio en la estructura. También, se confirma que la introducción ha sido mayor en esta muestra en comparación con el resto (la línea continua que parte del centro del pico H4 está más a la derecha que los picos de H2 y H3). El pico H4 presenta una duplicidad (zona aumentada Figura 62) lo cual podría indicar posible distorsión cristalográfica.

La morfología obtenida de las muestras tras el tratamiento solvotermal se ha estudiado mediante MEB (Figura 63). La microestructura es similar en todas las muestras. Se observan dos morfologías claramente diferenciadas: partículas tipo nano-láminas (espesor 20-30 nm) y aglomeraciones de partículas de tamaño nanométrico (Figura 63 a, b, c y d). Ambas morfologías se encuentran combinadas en aglomeraciones de tamaño micrométrico. Estas aglomeraciones, aumentan su tamaño según el tiempo de calefacción aplicado, pasando de tamaños comprendidos entre 4-6  $\mu\text{m}$  (Figura 63b) a 10-12  $\mu\text{m}$  (Figura 63d). La cantidad de nano-láminas generadas también aumenta con el tiempo, como puede observarse en la secuencia H1  $\rightarrow$  H2  $\rightarrow$  H3 (Figura 63 a,b,c) pasando de una baja presencia de estas (H1) a una presencia mayoritaria (H3). Esta forma laminar ha sido observada en diversos artículos [56, 235, 236], en ellos se explica la obtención de esta morfología por la presencia de un agente complejante (etilendiamina) que aísla a los cationes y aniones de tal forma que posteriormente reaccionen entre ellos creciendo solo laminas en 2 dimensiones [236].

Para descubrir la naturaleza de las cristalizaciones se ha realizado análisis por EDX. La composición promedia de las láminas exhibe la presencia de Cu, In, Se y baja cantidad de Ga (Cu: 23,3%, In: 20,9%, Ga: 2,7% y Se: 53,1%). Las relaciones metálicas son:  $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 0.98$  y  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga} = 0,11$ . Esta composición pobre en Ga coincide con los resultados de DRX obtenidos, donde la fase CIGS formada presentaba déficit de este elemento. Por el contrario, las partículas nanométricas presentan una composición de Ga superior a las anteriores coincidiendo con los picos de fase secundaria rica en galio encontrados en DRX. Los análisis realizados de DRX y SEM revelan, que la única muestra que presenta una distribución bastante homogénea y una cristalización elevada es H4 (mayor tiempo de calefacción). H1, H2 y H3 desarrolla la fase CIGS, pero con baja cristalinidad y acompañada de fases secundarias. Todo esto se une a una mayor heterogeneidad morfológica que impide clasificar los resultados obtenidos como satisfactorios en estas muestras. Por estos motivos, H4 se ha seleccionado como representativa y su caracterización se detalla a continuación.

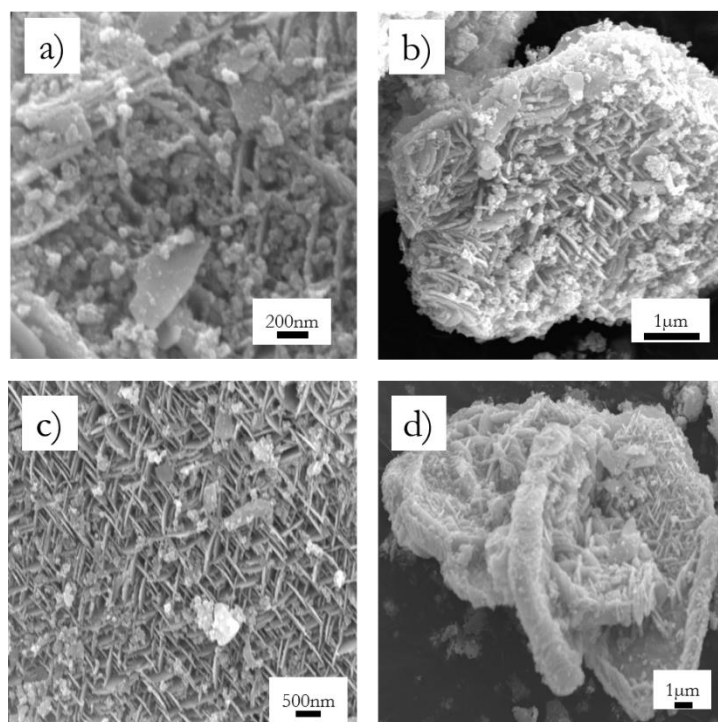


Figura 63. Micrografías MEB: a) H1, b) H2, c) H3 y d) H4

En la Figura 64 se revela la micrografía de H4 obtenida mediante MET. En las micrografías se detectan aglomeraciones de partículas de tamaños grandes ( $>500$  nm). El análisis por EDX de los granos muestran una composición con presencia de los elementos de interés Cu, In, Ga y Se relacionada con la obtención de la estructura calcopirita.

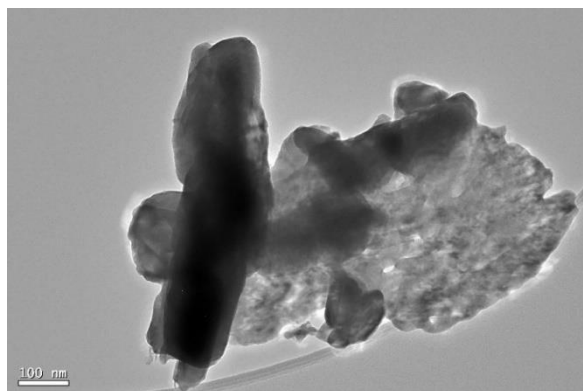


Figura 64. Micrografía obetenida por MET de la muestra H4.

El espectro realizado a través de espectroscopia Raman de la muestra H4 se expone en la Figura 65. Los picos principales son a  $173$  y  $177$   $\text{cm}^{-1}$  [237]. Estos desplazamientos pueden relacionarse con el modo A1 de vibración del compuesto CIGS. Este modo es el dominante habitualmente en calcopirita y corresponde a la vibración entre aniones Se-Se [238] y permite confirmar los datos obtenidos por DRX. El pico observado a  $213$   $\text{cm}^{-1}$  está relacionado con

el modo E de vibración de esta misma estructura [239]. Por otro lado, el pequeño pico detectado a  $154\text{ cm}^{-1}$  está relacionado con la presencia de fases pobres en cobre como  $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$  (también llamadas fases OVC, *ordered vacancy compound*) [237]. La presencia de curvaturas en la zona comprendida entre  $190$  y  $200\text{ cm}^{-1}$  puede estar relacionada con la presencia de fases secundarias  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  perjudiciales [240].

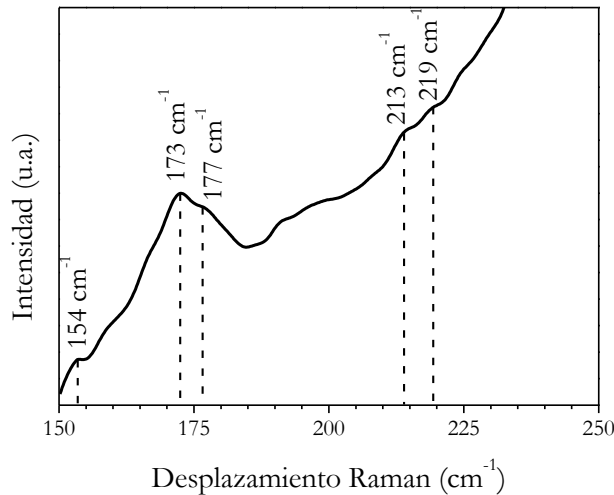


Figura 65. Espectro Raman muestra H4 (excitación a 785nm).

En la Figura 66 se observa la curva generada para la obtención de los valores de band GAP a partir del espectro de absorción de  $1200\text{-}400\text{ nm}$  de la muestra H4. Los resultados muestran unos valores de band GAP correspondientes a  $1,28\text{ eV}$ , los cuales coinciden con los valores observados para estructuras  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$  [233, 234] ( $1,3\text{ eV}$ ).

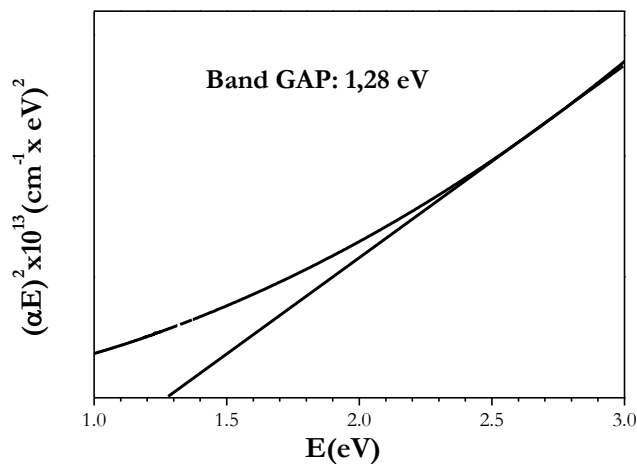


Figura 66. Cálculos energía de band GAP para la muestra H4.

### 3.2. Proceso solvotermal agua-etilendiamina (50:50)

Los resultados obtenidos por DRX (Figura 67) revelan una serie de picos que pueden ser relacionados con estructuras CIGS ( $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$  JCPDS n° 35-1102). Estas reflexiones presentan una amplitud algo más elevada, lo cual puede relacionarse con tamaño de grano e nanoparticulado [233].

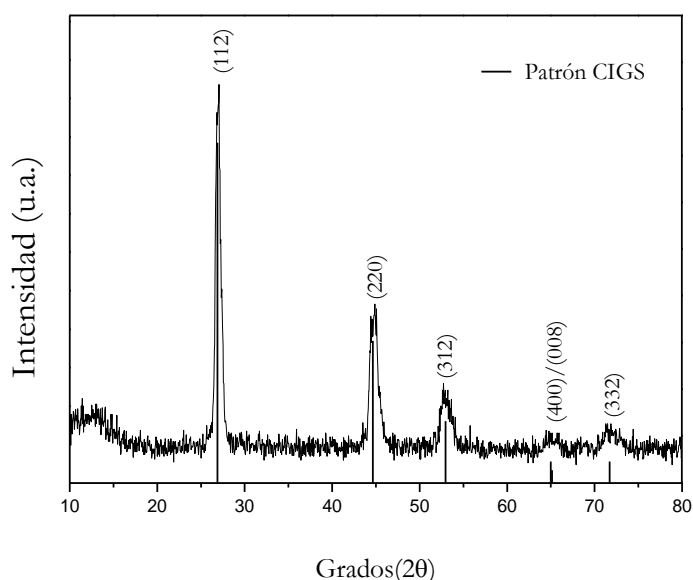


Figura 67. DRX muestra agua-etilendiamina 50:50 (S1).

Los resultados del MEB (S1, 50%  $\text{H}_2\text{O}$  y 50% en) se exponen en la Figura 68. A través de las distintas micrografías del polvo se observan grandes aglomerados de partículas pequeñas (Figura 68 a). Los cristales que conforman los aglomerados se detallan en Figura 68, b, exhibiendo tamaños nanométricos (por debajo de los 100 nm). El tamaño inferior que en el caso de la muestra H4 se debe a la acción de las aminas que inhiben el crecimiento cristalino.

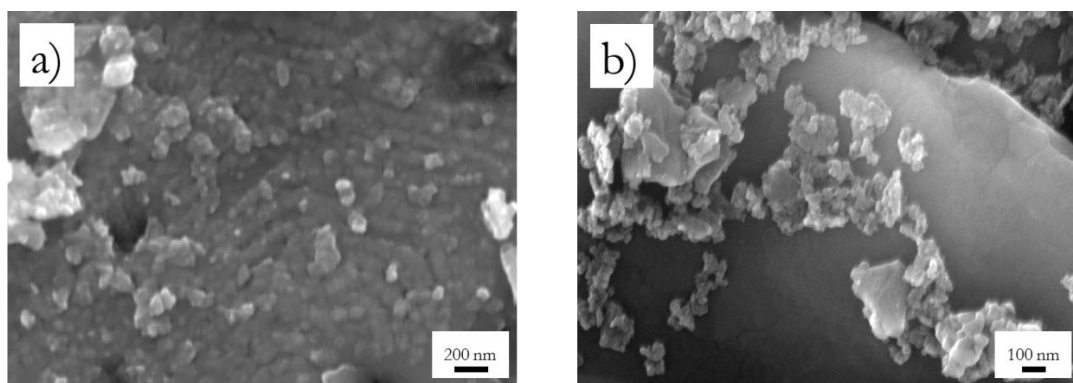


Figura 68. Micrografía MEB muestra S1.

La composición promedio exhibida por EDX muestra porcentajes: 27,4%Cu, 17,7% In, 7,9%Ga y 47% Se. Las relaciones metálicas son:  $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 1,07$  y  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga} = 0,31$ ,

cercanas a la composición estequiometría del  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ . Las micrografías captadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) para la muestra S1 presentan alta cristalinidad de partículas con tamaños comprendidos entre 5-10 nm y otras de dimensiones superior alrededor de 20 nm (Figura 69). Se han podido distinguir distintas distancias interlineares que corresponden a la estructura CIGS (JCPDS n° 35-1102).

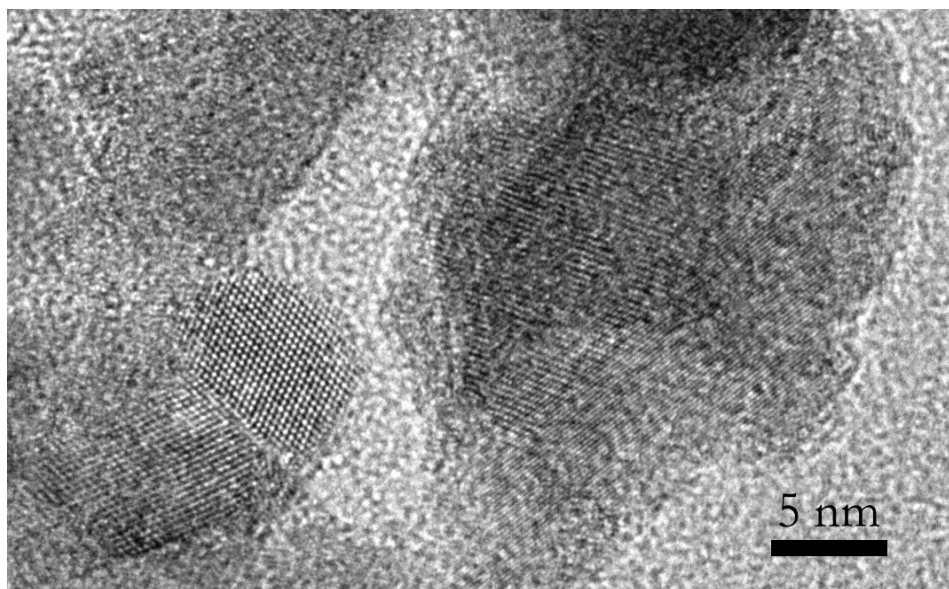


Figura 69. Micrografía obtenida por MET de la muestra S1.

El espectro obtenido por espectroscopia Raman de la muestra S1 se presenta en la Figura 70. En esta figura se observa un pico situado a  $174\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al modo de vibración A1 del compuesto CIGS [237]. En el espectro se pueden distinguir dos posibles picos anchos comprendiendo entre de  $256\text{-}268\text{ cm}^{-1}$  (puede ser atribuido a la presencia de una fase  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  situada sobre  $260\text{ cm}^{-1}$  [240]) y  $270\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ , aunque no se puede distinguir claramente entre picos propios de la muestra y ruido.

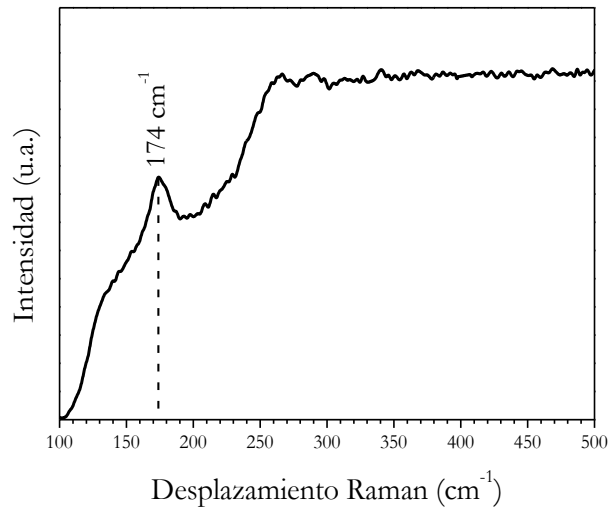


Figura 70. Espectro Raman muestra S1 (excitación a 785nm).

Los resultados UV-VIS observados para la muestra S1 se observan en la Figura 71. El valor de band GAP observado de 1,32 eV es cercano al esperado teóricamente para estructuras de tipo  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$  (1,3 eV) [233, 234]. Los resultados observados para estructuras CIGS para los dispositivos de mayor eficiencia suelen enmarcarse en el rango de band GAP de 1,1-1,2 eV aunque se han desarrollado dispositivos con band GAP mayores (entre 1,3 eV y 1,45 eV) de este tipo con eficiencias comprendidas entre 16 y 18% [231].

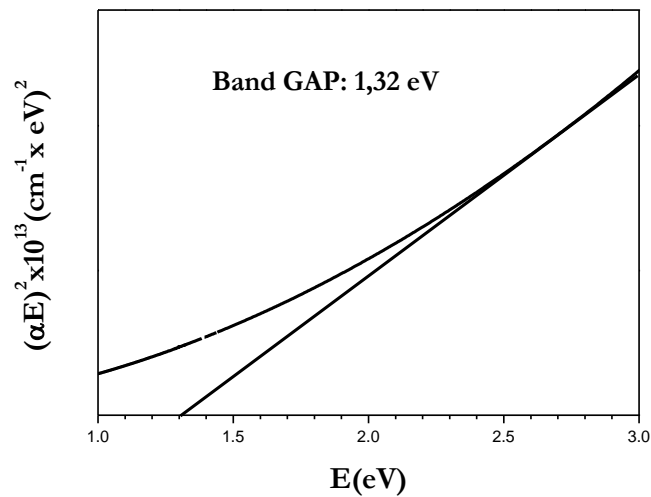


Figura 71. Cálculos energía de band GAP para la muestra S1.

### 3.3. Conclusiones/ Summary

#### Conclusiones

- Los resultados obtenidos revelan, que la metodología solvotermal es un método efectivo para la síntesis de los materiales de interés, ya que permite precipitar las especies



completamente, formando la estructura cristalina deseada. Tiempos prolongados (H4, 192h de calentamiento) proporcionan la obtención de la fase CIGS mayoritaria y prácticamente cristalina. El tratamiento adicional consigue eliminar fases secundarias presentes, aumentar el tamaño cristalino y permitir adecuada introducción del dopante Ga en la red cristalina.

- Nano-particulados se han logrado en las dos variantes del método estudiados, siendo la relación 50:50 (H<sub>2</sub>O: en) más favorable logrando tamaños inferiores (5-10 nm) y de mayor grado de homogeneidad morfológica y composicional, mientras que 90:10 exhibe nano-láminas de agregados con dimensiones superiores.
- Las propiedades ópticas confirman la formación adecuada del material fotoabsorbedor en los dos variantes de la metodología.

#### Summary

- Solvothermal methodology results effective way of preparation since forms precipitates with desired crystalline structure. Longer times during heating (sample H4, 192h) provide almost single CIGS phase. An additional furnace treatment enhances CIGS crystallinity, eliminates any impurity and improves Ga-dopand hosting in the lattice.
- Nano-sized particles have been achieved by both methods. The variation (50:50 ratio H<sub>2</sub>O: en) is more satisfactory in terms of lower grain sized formation (5-10 nm) together with better morphological and compositional control, while the route (90:10 ratio) exhibits aggregates of nanoflakes with bigger dimensions.
- The optical properties confirm adequate CIGS formation using both solvothermal routes.

## V. General Conclusions: Chalcopyrite

- CIGS photoabsorbents have been developed successfully by different chemical methods. The method effectiveness could be order as follows:

### **Co-precipitation → solvothermal → sol-gel → sol-gel Pechini**

- According to the chemical reactivity, CIGS crystal phase have been obtained after the thermal treatment. The solvothermal synthesis stands out as optimal developing a single and well crystalline CIGS phase before calcination (90:10, sample H4 and 50:50, sample S1).
- Nano-sized powders have been achieved using the solvothermal route. Its modality (50:50) exhibits the smallest grain size for CIGS compounds. The co-precipitation procedure shows bigger aggregates with amorphous nature. Sol-gel routes developed undesirable heterogeneous morphologies.
- The co-precipitation method has achieved dense and compact layers without visible defects. The rest of the preparation routes presents defects or deficiencies in the layer morphology.
- The optical parameters (band GAP) of the materials fluctuate according to the synthesis method or thermal treatment applied. The band GAP obtained for the absorber materials are always close to the CIGS theoretical values.
- The co-precipitation routes highlight as optimal for CIGS solar cell developing. The parameters as: furnace type, chalcogen type and amount, temperature, time and Na addition play essential role in the electrical properties optimization. The use of borosilicate glass (BSG) reveals better results than the conventional soda-lime glass (SLG).

# EXPERIMENTAL CZTS



# **EXPERIMENTAL CZTS**

## **I. Obtención de capas fotoabsorbentes**

### **1. Metodología experimental**

En este apartado se detallan las distintas metodologías experimentales desarrolladas para la obtención de compuestos  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS),  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) y  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$  (CZTSSe). Los métodos empleados ha sido: co-precipitación de selenitos metálicos, síntesis non-injection y hot-injection y solvotermal.

El método de co-precipitación ha sido estudiado, dado los buenos resultados obtenidos con el CIGS. Las ventajas de este método se han mencionado en apartados anteriores por lo que se omite su repetición aquí.

La síntesis por non-injection y hot injection se han desarrollado con la finalidad de obtener kesterita a través de métodos relativamente sencillos y muy semejantes al co-precipitado, ya que su naturaleza es la misma. El método non-injection se ha propuesto con la finalidad de obtener los compuestos a baja temperatura (menor de  $150^\circ\text{C}$ ), aprovechando la descomposición térmica de la tiourea, la cual provee de sulfuros ( $\text{S}^{2-}$ ) al medio de reacción. El método hot-injection se ha desarrollado para lograr nanoparticulados también a una temperatura relativamente baja ( $<350^\circ\text{C}$ ) y en un poco tiempo (3-6h).

La síntesis solvotermal ha sido empleada para obtener compuestos nanoparticulados de CZTSe y comprobar el funcionamiento del tratamiento bajo presión. En paralelo, también se han desarrollado un procedimiento para la obtención de CZTS en medio acuoso (hidrotermal). El uso de agua como disolvente disminuye la peligrosidad y coste del disolvente dotando al proceso de un carácter más sostenible.

#### **1.1. Reactivos de partida**

Los reactivos utilizados en los distintos procesados se detallan junto con la explicación de los mismos (Tabla 12).

Tabla 12. Reactivos utilizados en los procesos de obtención de kesterita.

Precursor	Proveedor	Pureza	Método de síntesis
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cobre trihidratado)	Sigma-Aldrich	99-104%	Co-precipitación Calefacción Hidrotermal
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de zinc hexahidratado)	Fluka	>99%	Co-precipitación Calefacción* Hidrotermal
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (cloruro de estaño pentahidratado)	Riedel-de-Haen	98%	Co-precipitación Calefacción Hidrotermal
$\text{SeO}_2$ (dióxido de selenio)	Aldrich	99,8%	Co-precipitación Solvotermal
Tiourea	Sigma-Aldrich	>99%	Calefacción Hidrotermal I
$\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (dietanolamina)	Sigma-Aldrich	>99%	Co-precipitación
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (etilendiamina)	Fluka	>99,5%	Calefacción
Oleilamina	Aldrich	70%	Calefacción
$\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_{10}$ (Ácido etilendiaminotetraacético disódico dihidratado, $\text{Na}_2\text{EDTA}$ )	Prolabo	98%	Hidrotermal
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Etanol)	Scharlau	99,9%	Co-precipitación
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}$ (hexanotiol)	Across Organic	98%	Calefacción Hidrotermal
Se (selenio)	Merck	99,5%	Co-precipitación Calefacción Hidrotermal
S (azufre)	J.T. Baker	99,5-100,5%	Co-precipitación Calefacción Hidrotermal
Sn (estaño)	Aldrich	>99%	Co-precipitación Calefacción Hidrotermal
$\text{NH}_4\text{OH}$ (hidróxido de amonio)	Panreac	25%	Co-precipitación

\*Calefacción engloba dos métodos de obtención: non-injection y hot-injection

## 1.2. Métodos de obtención del absorbente

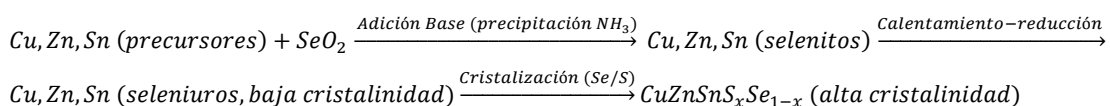
A continuación se exponen los diferentes métodos y procedimientos desarrollados en esta tesis para la obtención de estructuras fotoabsorbentes de tipo CZTSSe.

### 1.2.1. Co-precipitación de selenitos metálicos

Basándose en los estudios previos realizados acerca de la precipitación de selenitos para la obtención de estructuras calcopirita [29, 68, 69], se desarrolló este método para la obtención de estructuras kesterita a partir de especies seleníticas metálicas [68]. En este apartado se ha

optimizado el proceso de síntesis de precursores, ampliado la caracterización del material obtenido y se han realizado estudios de deposición (sustratos y pastas), de temperatura y ciclos de calefacción y estudios eléctricos.

La tecnología CZTS, como se ha comentado en apartados anteriores, ha mostrado mejores resultados con tecnologías de no-vacío particularmente con la tecnología de deposición directa de disoluciones precursoras. Esta, ofrece una elevada homogeneidad en los precursores a escala molecular y en consecuencia permite un control estequiométrico preciso y una excelente consistencia de la capa depositada, necesarias ambas para el bajo coste y la producción a gran escala. Los inconvenientes de esta técnica se encuentran en el uso de hidracina [96, 191] debido a su alta peligrosidad. Las tintas alternativas obtenidas con el uso de disolventes como DMSO [141, 146] o alcoholes [143, 144, 241] ) han presentado buenos resultados pero presentan el inconveniente de la realización de numerosos tratamientos de calefacción-selenización de la muestra por lo que la complejidad para la preparación de la capa fotoabsorbente es elevada. El método que se presenta, simplifica el proceso de preparación de la capa de CZTS, debido al cambio de la técnica de deposición (Dr Blade en lugar de spin-coating) que permite obtener capas con mayor grosor (menor número de deposiciones y tratamientos térmicos sobre la pieza). Los costes también son menores, debido al uso de disolventes económicos como agua o etanol, y sales metálicas más accesibles (nitratos y cloruros). Un esquema de las reacciones que tienen lugar se puede ver a continuación:



El primer paso del método consiste en la precipitación de selenitos a través de la modificación del pH con la ayuda de una base como es el maoniaco (pH ~6). Al igual que en CIGS, la elección de los selenitos como especies selénicas para realizar la co-precipitación es debido a su insolubilidad en agua (para Cu, Zn, Sn)[242, 243], su versatilidad y su facilidad para reducirse a seleniuros [187-189]. La precipitación del estaño en este paso no es en forma de selenito, sino en forma de óxido (SnO<sub>2</sub>) u hidróxido Sn(OH)<sub>4</sub>, cuya explicación se detalla a continuación. En el segundo paso se deposita la suspensión de etanol y etanolamina, preparada con el polvo precursor resultante mediante la técnica Dr Blade, seguida por la reducción de los selenitos a seleniuros, debido el efecto de la amina (DEA) [66, 189, 194, 195] . Igualmente, TEA y DEA se pueden aplicar con éxito también [244]. Finalmente, en el último paso de la síntesis se introduce el calcógeno (S o Se), mediante el tratamiento

térmico de cristalización de CZTS(Se) en el horno tubular. Un diagrama del proceso realizado se expone en la Figura 72.

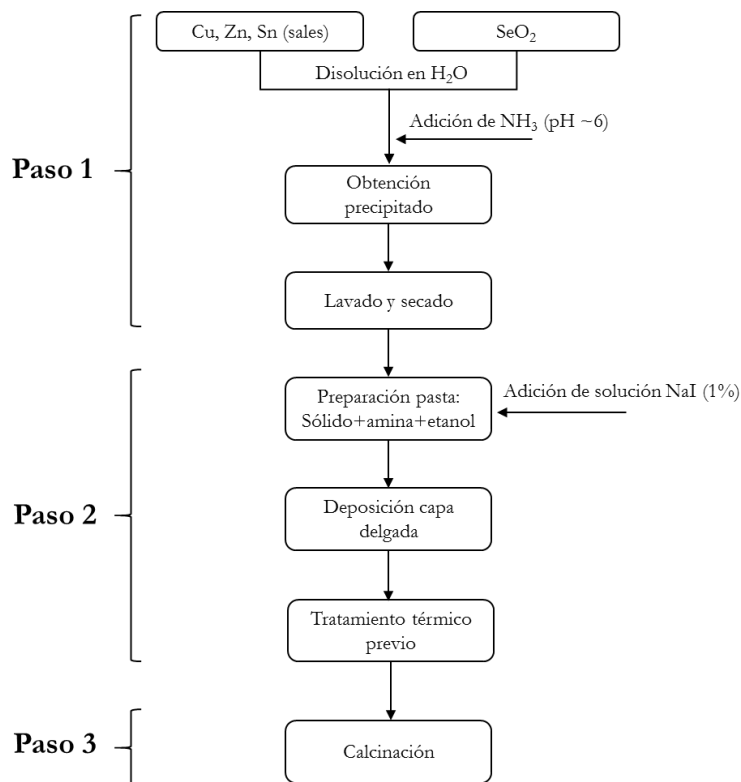


Figura 72. Diagrama de flujo de proceso co-precipitación para la obtención de kesterita.

### 1.2.2. Síntesis: Descomposición por calefacción (Non-Injection) vs Hot Injection

Este apartado se basa en el estudio y comparación de dos métodos de síntesis comprendidos en el proceso de calefacción-precipitación. El primer procesado llamado “non-injection” se basa en la obtención de compuestos de tipo kesterita por calefacción, en la cual se obtienen polvos precursores de CZTS gracias a la descomposición del precursor calcógeno con el aumento de la temperatura. En la Figura 73 se muestra el proceso de reacción.



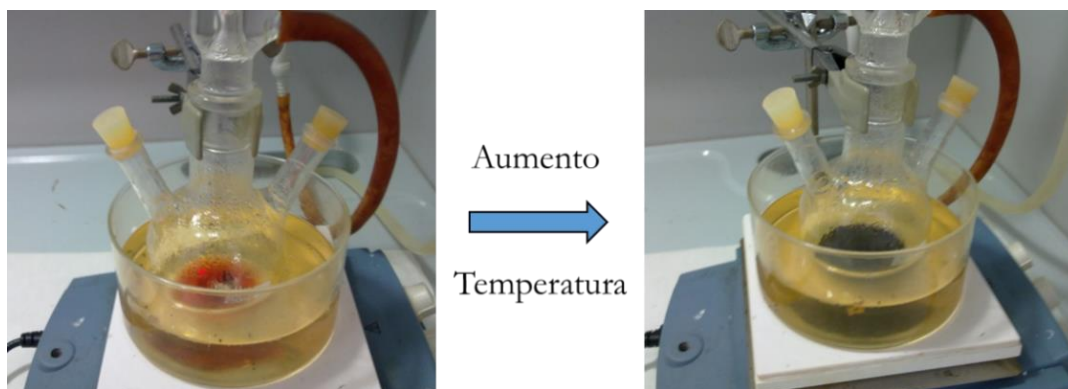


Figura 73. Imagen antes y después del material tras el tratamiento por calefacción “non-injection”.

Inicialmente, en este proceso se disuelven las sales metálicas de Cu, Zn y Sn en un medio de naturaleza amina junto con el precursor calcógeno (tiourea) mediante agitación. Tras el aumento de la temperatura a 110-120°C la mezcla se mantiene en agitación durante distintos tiempos (4-8h). Posteriormente, la disolución inicial (naranja) comienza a cambiar su color, formandose un precipitado de color negro (Figura 73) debido a la descomposición de los complejos metal-tiourea en sulfuros de los metales correspondientes [245]. Se mantiene la agitación cierto tiempo para la completa descomposición de estos complejos. El polvo es lavado, depositado en forma de capa (dispersión en hexanotiol) y tratado térmicamente (atmósfera reductora de  $N_2/H_2$  al 5% junto con presencia de Se o S, 45 min, 550°C). En la Figura 74 se muestra un esquema del proceso de síntesis.

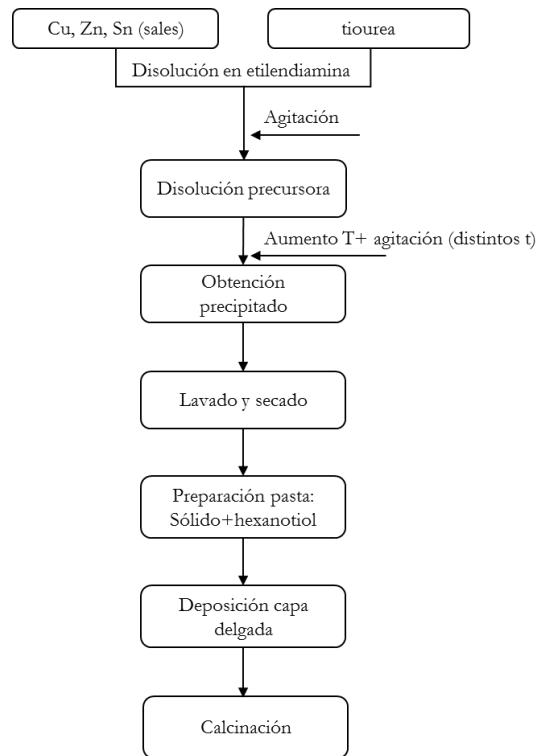


Figura 74. Diagrama del proceso “non-injection” (calefacción-descomposición).

El otro método de precipitación en caliente o hot-injection. Este consiste en la obtención de polvo precursor de la estructura kesterita por la mezcla de sales disueltas en medio amina y en caliente. En la Figura 75 se muestra una imagen del montaje realizado para esta síntesis.



Figura 75. Montaje experimental del procedimiento “hot-injection”.

Inicialmente, en este proceso se disuelven las sales metálicas de Cu, Zn y Sn en un medio amina y se calienta la disolución (la temperatura varía dependiendo de la amina utilizada, 110 °C etilendiamina y 130°C oleilamina). A continuación, se somete a la muestra a un proceso de purga con nitrógeno (gas) durante varios minutos y posteriormente se mantiene un flujo

continuo de nitrógeno durante el proceso de síntesis. Por otro lado, el calcógeno precursor (S elemental o  $\text{SeO}_2$ ) se disuelve en un medio amina en caliente (90-100 °C). El carácter reductor de las aminas permite reducir los calcógenos a sulfuros y seleniuros [57, 58]. Seguidamente, la disolución que contiene el calcógeno es añadida dentro de la disolución metálica rápidamente a través de una aguja. Instantáneamente, se forma un precipitado de color negro. El precipitado se deja reposar a temperatura 115 o 225°C (según el disolvente sea etilendiamina o oleilamina respectivamente) y en agitación continua durante varias horas (6h para etilendiamina y 3h para oleilamina). A continuación, el polvo es lavado, secado y depositado en forma de capa (suspensión en hexanotiol). Finalmente la muestra es tratada térmicamente. En la Figura 76 se muestra un esquema del proceso de obtención de la capa fotoabsorbente.

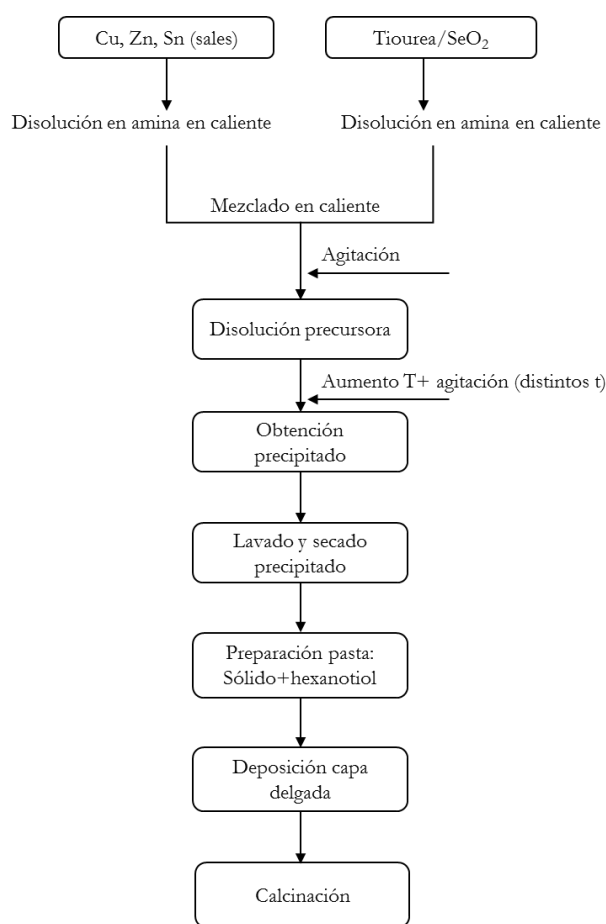


Figura 76. Diagrama del proceso “hot-injection”.

### 1.2.3. Ruta hidrotermal

Del mismo modo que la estructura calcopirita han sido estudiados diversos métodos para obtener estructuras kesterita a través del método solvotermal. Así pues, se han estudiado

síntesis de compuestos  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  mediante el uso de disolventes de tipo amina como oleilamina o etilendiamina [246-251] y alcoholes [252, 253].

Al igual que para las estructuras calcopirita, la eliminación de disolventes orgánicos en la síntesis de kesterita disminuye problemas de toxicidad y explosividad a la vez supone una reducción de costes en la obtención de los materiales. Es por ello, que se han estudiado diversos procedimientos hidrotermales para la consecución de kesterita. Los procedimientos hidrotermales para obtener kesterita con azufre han utilizado sistemas mixtos con etilendiamina [254], ácidos glicólicos [255] y con agentes complejantes como EDTA junto L-cisteína como fuente de azufre [256, 257]. Sin embargo los procesos hidrotermales para estructuras kesterita con selenio han sido menos investigados. Uno de los pocos ejemplos se basa en un sistema mixto agua-etanol [258].

El procedimiento de síntesis realizado en la presente tesis engloba procesos hidrotermales para la obtención de ambos compuestos CZTSe y CZTS, con el fin de lograr un procedimiento químicamente más sostenible, evitando el uso de cualquier disolvente orgánico. Este consiste en la disolución de las sales metálicas (Tabla 12) en agua junto con  $\text{SeO}_2$  como fuente de selenio u tiourea como fuente de azufre. Como agente reductor de  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$  y  $\text{Se}^{4+} \rightarrow \text{Se}^{2-}$  y complejante, se introduce  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  [259] en relación molar 1:1 con los metales. A continuación, la disolución es introducida en la autoclave. La muestra es sometida a diversas temperaturas y tiempos de tratamiento en estufa (Tabla 18). El polvo obtenido es lavado con agua y etanol varias veces, posteriormente secado y caracterizado. Seguidamente, se prepara la pasta a depositar con hexanotiol. Se han realizado dos capas mediante la técnica Dr Blade sobre el soporte de vidrio. El disolvente se ha dejado evaporar en la palaca calefactora durante 1-2 min. Finalmente, la muestra se trata térmicamente en horno tubular en atmósferas de 95% $\text{N}_2$ /5% $\text{H}_2$  junto con la presencia de Sn, Se o S. La cristalización del compuesto de interés se ha realizado según los ciclos mostrados más adelante. En la Figura 77 se puede observar un esquema simplificado del procedimiento.

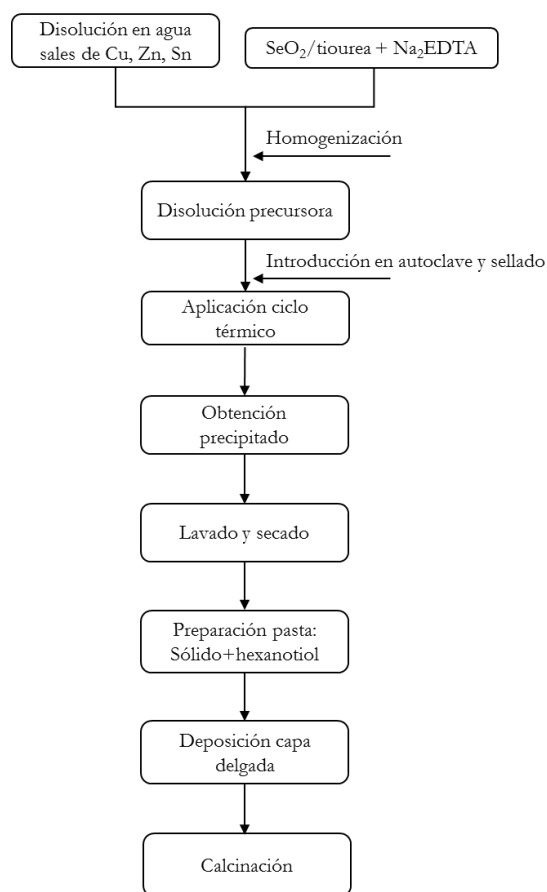


Figura 77. Diagrama del proceso hidrotermal.

### 1.3. Métodos de deposición

Los métodos de deposición existentes para los compuestos kesterita son los mismos presentados para calcopirita (Figura 35). El método más comúnmente utilizado para la obtención de capas finas de kesterita es el spin coating (el cual coincide con los compuestos calcopirita). Este método presenta una elevada eficiencia [105] (record eficiencia para dispositivos de este tipo) pero por contra su re-escalado industrial es complicado [260]. Por otro lado otros métodos de deposición como Dr Blade no presentan un uso tan extendido pero alcanzan también eficiencias elevadas de 11,2% [261] (el record de eficiencia para tecnología kesterita es 12,6%).

El método de deposición elegido para obtener capas finas del compuesto kesterita ha sido Dr Blade a través del mismo procedimiento descrito para CIGS anteriormente (apartado 1.3.1 experimental CIGS). Este método ha sido elegido porque permite una manipulación sencilla de la pieza y es fácilmente re-escalable.

#### 1.4. Sustratos empleados y contacto inferior de molibdeno

Los sustratos empleados para la obtención de dispositivos CZTS son muy variados, como ya se ha comentado con anterioridad. Mayoritariamente los sustratos utilizados han sido sustratos SLG. Para un estudio de la influencia del sodio se han usado sustratos BSG, puesto que este elemento también presenta una influencia en la mejora de los parámetros eléctricos del dispositivo [262] como en CIGS. Algunos estudios afirman que es mayor su influencia que la deficiencia en cobre de las capas fotoabsorbentes [160].

Por otro lado, se han estudiado dos tipos de molibdeno, uno formado por una mono-capa (como el usado para CIGS) y otro por una tri-capa constituido por una capa delgada de Mo (para facilitar la adherencia) una segunda capa más gruesa (bulk) y finalmente una fina capa fina de sacrificio. Ambos de un espesor de alrededor de 800 nm. Se ha recurrido al uso del molibdeno tri-capa para paliar los efectos nocivos mostrados anteriormente por de la excesiva selenización [163] o sulfurización [164] del contacto inferior.

#### 1.5. Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos desarrollados en esta tesis son aplicados mediante dos tipos de hornos, el horno RTP (*Rapid Thermal Process*) con el que se han realizado tratamientos de calefacción rápidos y el horno tubular donde se han desarrollado procedimientos de calefacción de más larga duración al igual que para la estructura CIGS. A continuación se expondrán ambos tratamientos con mayor descripción.

##### 1.5.1. Horno tubular

El horno tubular empleado se puede observar en la Figura 78. Dicho equipamiento se encuentra en las instalaciones del *Institut de Recerca en Energia de Catalunya* (IREC). La muestra (sustrato de 2,5 x 2,5 cm<sup>2</sup>) se coloca en caja de grafito (*black box*), junto con crisoles con los calcogenos y el Sn. Tras la realización de 3 consecutivas purgas de vacío con Ar se inicia el ciclo térmico correspondiente que se detalla a continuación.



Figura 78. Horno tubular empleado para los tratamientos de kesterita (IREC).

**Selenización:** El proceso se realiza bajo presión reducida de selenio (1 mbar) a temperatura 400°C con velocidad de subida 20°C/min y retención a la T<sub>mx</sub> 30 min. A continuación, se emplea una rampa adicional a 550°C durante 30 min. En la Figura 79 se muestra un esquema del procedimiento.

**Sulfurización:** El proceso se realiza a presión de Ar a alrededor de 600-700 mbar a 550°C durante 30 min y posteriormente se deja enfriar el horno (Figura 79).

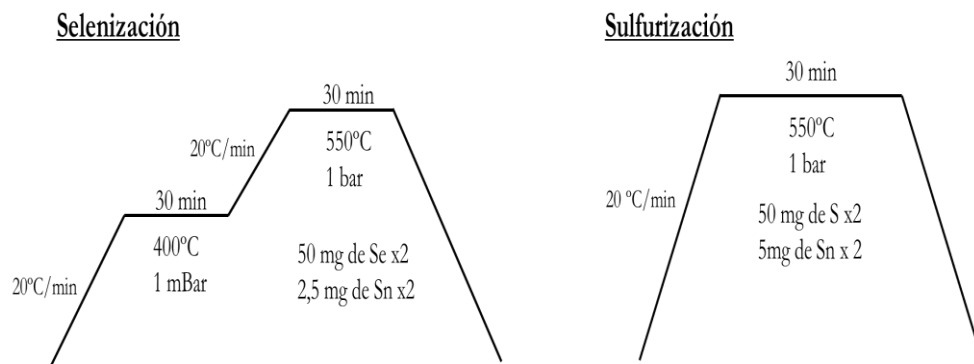


Figura 79. Ciclos termicos de selenización y sulfurización.

### 1.5.2. Horno RTP (Rapid thermal process)

El horno utilizado para los tratamientos RTP es el mismo que en caso de CIGS. Los ciclos térmicos se han optimizado para los compuestos de kesterita. Los tratamientos se han realizado a 480 °C durante 5 min para la selenización las muestras (junto con el calcogeno y estaño).

## II. Ensamblaje del dispositivo fotovoltaico.

El ensamblaje de las células solares (solo las obtenidas a través del método de co-precipitación) fue completado con la adición de la capa buffer de CdS mediante baño químico y posteriormente con las capas de óxido de zinc intrínseco (i-ZnO) y óxido de Zn:Al (AZO) o óxido de In:Sn (ITO) ambas depositadas vía sputtering (similar a CIGS).

En el caso de la estructura CZTS las posibles fases secundarias formadas que influyen negativamente en las propiedades eléctricas del dispositivo son elevadas ( $\text{Cu}_2\text{Se(S)}$ ,  $\text{ZnSe(S)}$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  y  $\text{SnSe(S)/SnSe(S)}_2$  son las predominantes) [109], por lo que existen diversos tratamientos de etching, en la siguiente tabla (Tabla 13) se exponen los distintos tratamientos:

Tabla 13. Métodos de eliminación de compuestos secundarios.

Compuesto	Rutas de etching
$\text{Cu}_{2-x}\text{Se(S)}$	Lavado con KCN (0,5-30 min) [263]
ZnS	Lavado con HCl a 75°C (5-10 min) [264]
ZnSe	Lavado con $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ (30-40s) + $\text{Na}_2\text{S}$ [265]
$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	Lavado con $\text{Br}_2/\text{MeOH}$ [266]
$\text{Sn(Se,S)}$	Lavado Con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ [109]

Los tratamientos etchings utilizados para las capas absorbentes de interés corresponde a los lavados con KCN y con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  con el fin de eliminar compuestos indeseados como  $\text{Cu-S(Se)}$  y  $\text{Sn-S(Se)}$  respectivamente.

## III. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización empleadas para caracterizar los compuestos de kesterita coinciden con las del CIGS. Los métodos de análisis utilizados solo para kesterita se exponen a continuación.

Para la caracterización en la co-precipitación de selenitos es usado un espectrómetro Raman HR800-UV Horiba-Jobin Yvon, acoplado con un microscopio metalográfico Olympus. Las medidas de retrodispersión fueron hechas utilizando longitudes de onda de excitación de 442, 532 and 633 nm con el spot del láser centrado sobre la superficie de la muestra. Para los métodos de descomposición por calefacción, hot-injection e hidrotermal las especificaciones del equipo utilizado se encuentran en el apartado de técnicas de caracterización de CIGS.

Para generar los diagramas de equilibrio teóricos se han utilizado los programas HYDRA y MEDUSA. HYDRA es un software que contiene una base de datos con datos de  $\log K$  a 25°C y permite definir el sistema químico de interés. MEDUSA es el software que se encarga



de crear los diagramas a partir del sistema químico creado mediante HYDRA. Están basados en los algoritmos SOLGASWATER y HALTAFALL. El rango de pH descrito en el sistema es 0-12 y las concentraciones elementales introducidas son las usadas para obtener el polvo precursor.

#### IV. Resultados

##### 1. Co-precipitación selenitos

El proceso para la obtención de estructuras kesteritas a través de este método de co-precipitación, presenta muchas similitudes con el realizado para estructuras calcopiritas y se divide en 3 etapas similares (a CIGS) que son nombradas a continuación:

- 1) Obtención de un compuesto precipitado mixto de selenitos metálicos/óxidos u hidróxido.
- 2) Deposición Dr Blade y pre-calentamiento de la capa de precipitado.
- 3) Proceso térmico de cristalización de la capa fotoabsorbente

Finalmente, el dispositivo solar se ha ensamblado y caracterizado. Los resultados obtenidos, junto con su correspondiente discusión se exponen a continuación.

##### 1.1. Obtención polvo precursor de selenitos metálicos

Para determinar las condiciones de precipitación del polvo precursor de la estructura kesterita (pH necesario para la co-precipitación conjunta) se realizaron simulaciones teóricas llevadas a cabo en el programa HYDRA (software para crear diagramas de equilibrio químico). Los diagramas para las especies iónicas  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{HSeO}_3^-$  y  $\text{SeO}_3^{2-}$  son mostrados en la Figura 80.

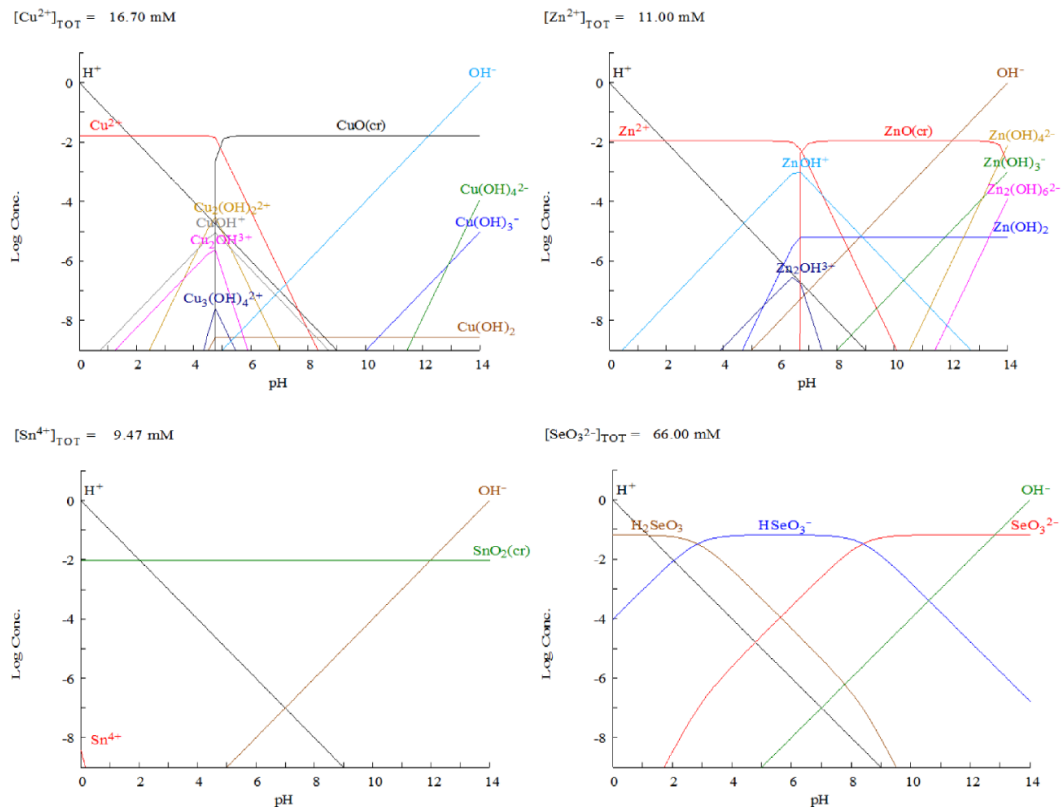
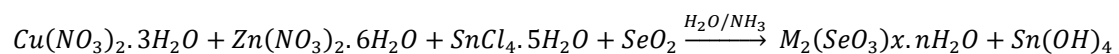


Figura 80. Diagrama equilibrio de fase de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$  (log Concentración frente a pH).

Los resultados teóricos muestran el  $\text{Cu}^{2+}$  y el  $\text{Zn}^{2+}$  están disueltos hasta valores cercanos a pH 6, mientras que a estos valores el  $\text{SeO}_2$  se encuentra en forma de las especies aniónicas  $\text{HSeO}_3^-$  y  $\text{SeO}_3^{2-}$ . El  $\text{Sn}^{4+}$  precipita principalmente en forma de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn(OH)}_4$  u otros compuestos de tipo óxido [267, 268] a lo largo de todo el rango de pH completo de 0 a 14. En la literatura se encuentra que la especie precipitada mayoritariamente entre pH 6-7 es el  $\text{Sn(OH)}_4$ . Por lo que a lo largo de la explicación del procedimiento se considerará la especie  $\text{Sn(OH)}_4$  como la especie precipitada.

El método de síntesis da lugar a un precipitado heterogéneo de acuerdo con la reacción siguiente:



Donde M = Cu y Zn

Para descartar posibles pérdidas de especies en las aguas residuales, debido a una incompleta precipitación, se ha realizado análisis ICP/MS. Pequeñas cantidades (% mol) de Cu (0,58%) y Zn (0,022%) se han detectado, lo cual está relacionado con la completa precipitación de las

especies correspondientes. La cantidad de Sn (0,0004%) ha sido insignificante y se considera en el rango del error. Los resultados muestran la completa precipitación de las especies metálicas. No obstante, gran cantidad de Se en el agua residual se ha revelado (28,7%), debido a la precipitación de Sn(OH)<sub>4</sub> (arriba comentada) en lugar de especies de selenito de estaño (por ejemplo Sn(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Los análisis realizados por MEB y MET al precipitado objeto de estudio se muestran a través de micrografías en la Figura 81 (a) y b) respectivamente). La micrografía de MEB del polvo obtenido (Figura 81 a) exhibe aglomerados de aspecto homogéneo aparentemente amorfo, con tamaño promedio de ~5 μm. Dichos agregados están formados por partículas individuales de alrededor de 0,5 μm. Una visión más cercana de la morfología del cristal se ha realizado a través de MET (Figura 81 b). La imagen revela tamaños de grano con tamaño promedio de ~25 nm, confirmando su naturaleza nanométrica.

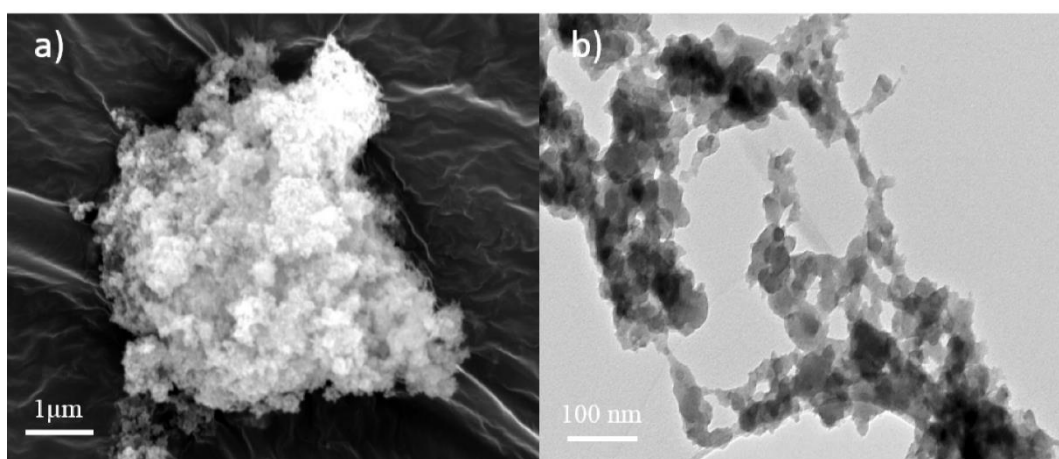


Figura 81. Micrografías del precursor precipitado: a) MEB y b) MET.

La composición química del precipitado se ha llevado a cabo análisis de EDX. Las relaciones metálicas de Cu/ (Zn+Sn) = 0.87 y Zn/Sn= 1.1 han sido similares a la estequiometría inicial de 0,8 y 1,2 respectivamente, lo que corrobora la efectividad del procesado aplicado.

Se ha realizado medidas de XPS al polvo precursor de Cu-Zn-Sn-Se sintetizado para comprobar los estados de oxidación de las especies (Figura 82). El espectro muestra energías de enlace de los picos relacionadas con Zn2p<sub>3/2</sub> a 1021.6 eV y Sn3d<sub>3/2</sub> a 486.4 eV [217] indicando que estos cationes mantienen el estado de oxidación inicial de la muestra (Zn<sup>2+</sup> y Sn<sup>4+</sup>). El pico observado a 58,64 4V está relacionado con Se<sub>3d</sub> indicando que el estado de oxidación del selenio es +4 (como por ejemplo es las especies seleníticas SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) [217]. Las reflexiones a 932 eV y 952 eV representan los niveles Cu2p<sub>3/2</sub> y Cu2p<sub>1/2</sub>, respectivamente.

Sin embargo estas reflexiones no establecen de forma exacta el estado de oxidación de Cu debido a que el  $\text{Cu}^+$  y el  $\text{Cu}^{2+}$  presentan unas respuestas similares (como se ha explicado anteriormente para el cobre en CIGS) [217]. El espectro del  $\text{Cu}^{2+}$  presenta un pico ancho centrado en 942,5 eV con una intensidad similar a la de  $\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$  [218] pero este no es detectado en el espectro de XPS (Figura 82, área ampliada), lo que sugiere una existencia predominante del cobre en estado de oxidación +1. Un pequeño efecto entre los picos  $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$  y  $\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$  es localizado en el espectro indicando una baja cantidad de  $\text{Cu}^{2+}$  [218] resultando el polvo como una mezcla de especies de cobre con distintos estados de oxidación. Al igual que en la co-precipitación de la especie calcopirita la reducción puede estar ligada al uso de  $\text{NH}_3$  como es mostrado ampliamente en la literatura [29, 194, 195].

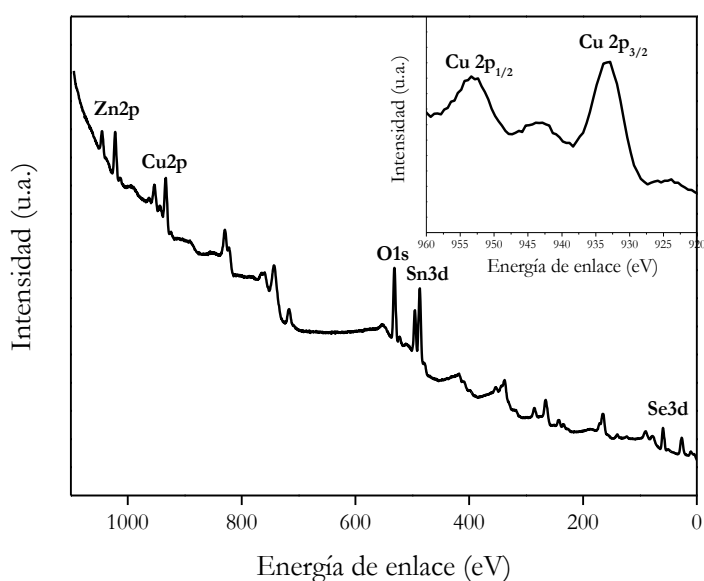


Figura 82. Espectro XPS del polvo Cu-Zn-Sn-Se tras la co-precipitación. Imagen interior: sección aumentada de los picos relacionados con  $\text{Cu}2\text{p}$ .

Los análisis de difracción de rayos X (Figura 83, 1) del polvo obtenido muestran una estructura amorfa, confirmando los resultados generados a través de MEB y MET. A continuación se muestran los resultados obtenidos con la deposición del polvo obtenido.

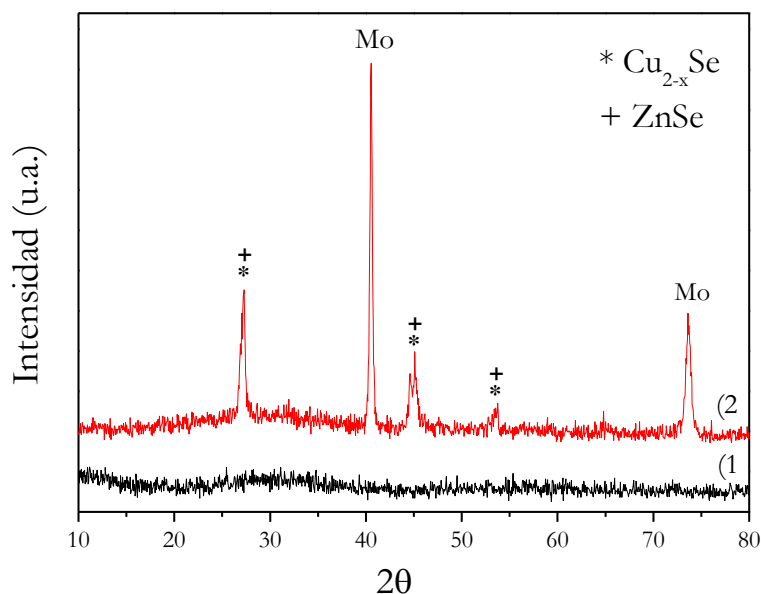


Figura 83. Difracción de Rayos X: 1) Polvo obtenido por co-precipitación 2) Capa pre-calentamiento al aire.

## 1.2. Deposición de la capa absorbente. Pre-calentamiento

El polvo preparado es dispersado en etanol y diferentes etanolaminas como MEA ( $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ , muestra M) y DEA ( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , muestra D). La pasta resultante, se ha depositado mediante Dr Blade sobre un soporte recubierto con Mo (monocapa). La capa depositada se ha pre-calentado para facilitar la descomposición de la materia orgánica e incentivar la reacción de reducción de selenitos a seleniuros ( $\text{SeO}_3^{2-} \rightarrow \text{Se}^{2-}$ ). Las muestras M y D se han pre-calentado a  $T = 170^\circ\text{C}$  y  $280^\circ\text{C}$  respectivamente. Las capas resultantes a través de las distintas aminas (M y D) manifiestan superficies variables según la amina utilizada (Figura 84). Se observa que para la muestra D (Figura 84a) se obtiene una capa aparentemente compacta, pero con un elevado número de grietas superficiales. Estos defectos pueden estar relacionadas con la evaporación del solvente o quizás con la elevada volatilidad del estaño [269]. La composición metálica de esta capa ha sido  $\text{Cu}/\text{Zn}+\text{Sn} = 0,89$  y  $\text{Zn}/\text{Sn} = 1,13$ . Para la muestra M (Figura 84b) la superficie obtenida no presenta grietas, pero no es compacta. La composición metálica de esta capa ha sido  $\text{Cu}/\text{Zn}+\text{Sn} = 0,92$  y  $\text{Zn}/\text{Sn} = 1,25$ . Ambas muestras M y D presentan una estequiometría similar a la inicialmente añadida (0,8 y 1,2) y a los resultados obtenidos por EDX del polvo inicial (0,87 y 1,1).

Se ha seleccionado para su caracterización de aquí en adelante la muestra D (con DEA) por mostrar mejores resultados eléctricos, los cuales se detallan en apartados posteriores. La muestra M no ha podido ser transformada en dispositivo fotovoltaico por el levantamiento de la capa absorbente tras el tratamiento térmico.

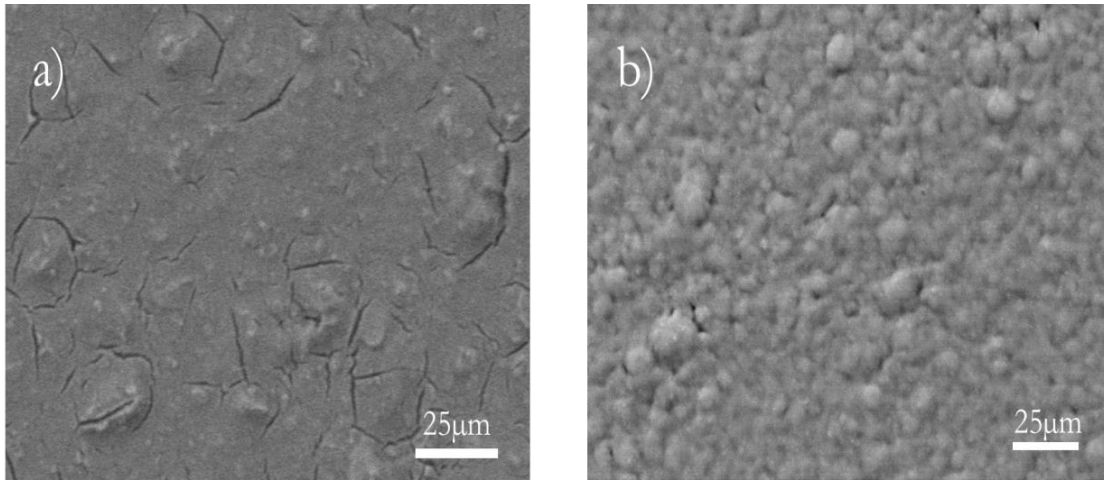
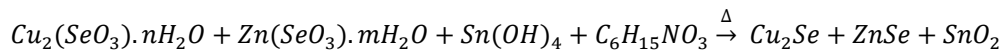


Figura 84. Micrografías MEB superficie: a) Muestra D (pasta con DEA) y b) Muestra M (pasta con MEA).

La reacción que tiene lugar en el proceso de pre-calefacción es la siguiente:



La reacción también puede generar co-productos difíciles de identificar. Las etanolaminas han sido utilizadas con el propósito de transformar los selenitos en seleniuros debido al carácter reductor de estas, el cual se encuentra ampliamente discutido en la bibliografía [270, 271].

La efectividad del tratamiento de pre-calentamiento en la placa calefactora al aire durante 1 min se ha demostrado a través de la técnica de DRX (Figura 83, 2)). Las principales reflexiones a  $27,2^\circ$ ,  $45^\circ$  y  $53,6^\circ$   $2\theta$  se podrían asociar a los compuestos ZnSe (JCPDS n° 37-1463) o  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (JCPDS n° 88-2044), debido a sus similares características cristalográficas. Es dudoso determinar con exactitud la presencia de ambas fases cristalinas mediante DRX en las condiciones que se hayan realizado las medidas y también debido a su baja cristalinidad. En consecuencia es realizada una espectroscopia Raman de la muestra para clarificar la existencia de los compuestos binarios a longitudes de onda de excitación de 442 nm y 532 nm (Figura 85). En el espectro Raman de la muestra pre-calentada a 442 nm y 532 nm (Figura 85) se detectan picos alrededor de  $196\text{ cm}^{-1}$  y  $260\text{-}261\text{ cm}^{-1}$ , ambos picos pueden ser asociados a  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  [240]. Sin embargo, el pico a  $260\text{ cm}^{-1}$  (observado en la Figura 85 a) y b)) también puede relacionarse con la fase ZnSe ( $250\text{ cm}^{-1}$ ) debido a su gran anchura [272].

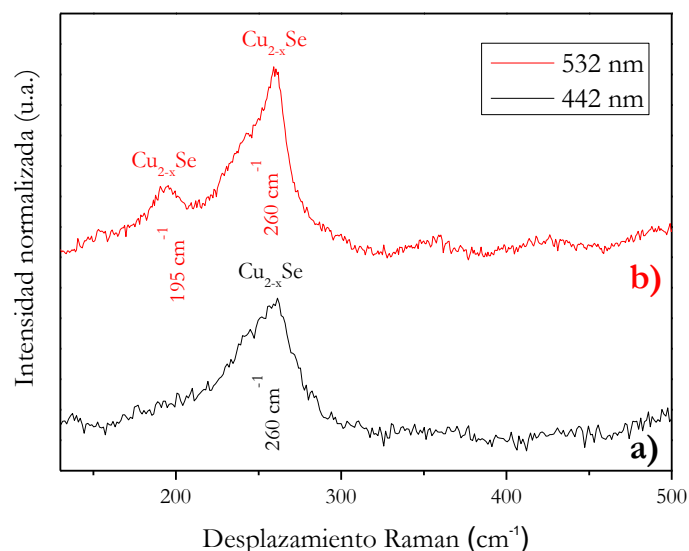
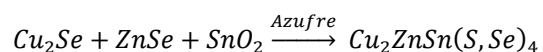


Figura 85. Espectro Raman de la muestra D pre-calentada, a) 442 nm y b) 532 nm.

A continuación detallan los resultados obtenidos después de los tratamientos de calefacción en atmosferas de azufre y selenio de la capa precalentada.

### 1.3. Tratamiento térmico para cristalización de la estructura CZTSSe

Los tratamientos térmicos aplicados con azufre y selenio han dado lugar a 2 tipos de materiales. Los resultados de DRX muestran en ambos casos la cristalización de la estructura kesterita. Para la muestra tratada con azufre (Figura 86) todos los picos corresponden con la estructura  $Cu_2ZnSnS_4$  (JCPDS n° 26-0575) a excepción de los relacionados con el Mo. El desplazamiento hacia izquierda de los picos de la muestra con respecto a los del patrón de DRX estándar (JCPDS n° 26-0575), deducen sustitución parcial del Se por S y en consecuencia la formación de la solución sólida de  $Cu_2ZnSn(S_xSe_{4-x})_4$ . Una sugerencia para el mecanismo de reacción puede ser la mostrada a continuación:



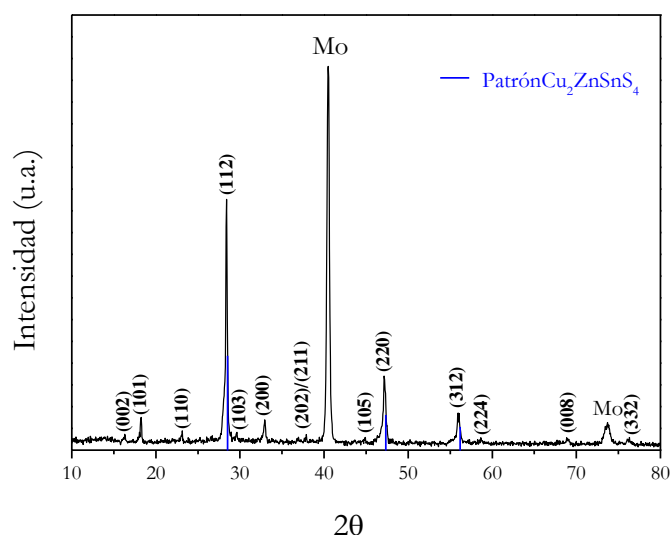
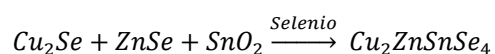


Figura 86. DRX de la muestra D (CZTSSe).

Para la muestra tratada con selenio (Figura 87), los picos más intensos corresponden a los planos hkl (112), (204) y (312) (en orden decreciente de intensidad) y pueden ser relacionados con la estructura Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (JCPDS n° 52-0868). Los demás planos señalados, los cuales presentan unas intensidades de picos menores, corresponden también al mismo compuesto. La reacción sugerida para este caso de selenización se muestra al final del párrafo. Se observan reflexiones con menor intensidad que no pueden ser asociadas a la fase de interés, lo que puede indicar la presencia de compuestos secundarios. Dichos compuestos son unos de los problemas frecuentes en sistemas cuaternarios. Dichas fases secundarias que se obtienen durante la preparación de la capa absorbente pueden afectar al rendimiento del dispositivo solar, generando corriente de deriva o actuar como centro de recombinación llevando a la degradación de los parámetros eléctricos de la célula fotovoltaica.





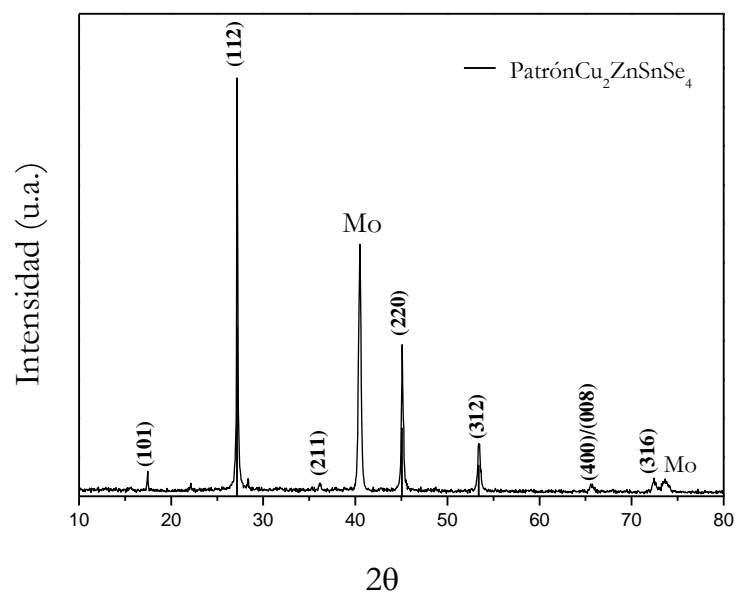


Figura 87. DRX muestra selenizada (CZTSe).

La detallada caracterización por espectroscopia Raman realizada a las muestras sulfurizadas (Figura 88, sulfurizadas) y selenizadas (Figura 88, selenizadas) permite detectar la presencia de estas fases secundarias como por ejemplo  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$  o  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  que son difíciles de discernir a través de DRX, debido al solapamiento de estas fases con la reflexión de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$  o la baja intensidad [102, 273].

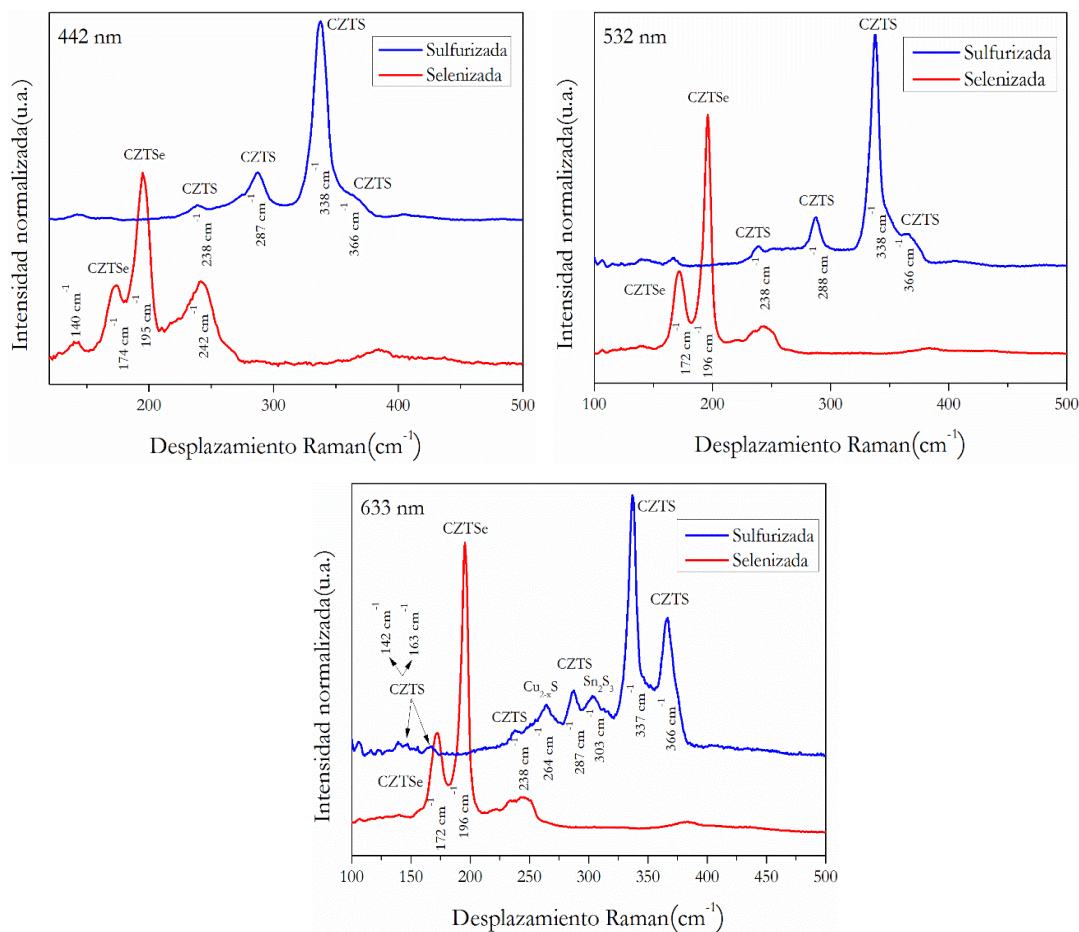


Figura 88. Espectro Raman a longitud de onda de excitación de 442, 532 y 633 nm de muestras kesterita sulfurizadas y selenizadas.

Las medidas Raman en 3 longitudes de onda de excitación a 442 nm, 532 nm y 633 nm presentan una serie de picos presentados en la Tabla 14. Para la muestra sulfurizada el espectro Raman confirma la existencia de la estructura  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  con los picos localizados en  $337\text{-}338\text{ cm}^{-1}$  (principal),  $287\text{-}288\text{ cm}^{-1}$  y  $366\text{ cm}^{-1}$  [110]. Otras reflexiones presentes pueden ser asociadas a  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  como  $238\text{ cm}^{-1}$  (442, 532 y 633 nm) [274],  $166\text{ cm}^{-1}$  (532 y 633 nm) y  $140\text{-}142\text{ cm}^{-1}$  (442 nm y 633 nm) [275]. Las medidas a 633 nm presentan picos extras a  $264\text{ cm}^{-1}$  y  $303\text{ cm}^{-1}$  que pueden ser asociados a  $\text{Cu}_2\text{S}$  [110] y  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  [111] respectivamente. Para la eliminación de estas fases secundarias fueron realizados tratamientos de “etching” con KCN y  $\text{NH}_4\text{S}$  [109]. Para la muestra selenizada el espectro Raman confirma la existencia de la estructura  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  con los picos localizados en  $195\text{-}196\text{ cm}^{-1}$  (principal) y  $172\text{-}174\text{ cm}^{-1}$  [276]. Un pico situado a  $242\text{ cm}^{-1}$  es detectado a 442 nm el cual puede relacionarse con el pico principal de la fase hexagonal del  $\text{MoSe}_2$  [276]. Por la misma región donde se sitúa el pico anteriormente comentado, es detectado un hombro en

los espectros a 532 y 633 nm (de 231 a 252  $\text{cm}^{-1}$ ). Esta señal puede relacionarse con las fases  $\text{MoSe}_2$  (242  $\text{cm}^{-1}$ ) o  $\text{ZnSe}$  (250  $\text{cm}^{-1}$ , pico principal) debido a la amplitud del pico [277].

Tabla 14. Resumen de las reflexiones Raman presentes en la muestra kesterita selenizada y sulfurizada a 442, 532 y 633 nm de longitud de onda de excitación (ordenadas de mayor a menor intensidad).

Laser ( $\text{cm}^{-1}$ )	Muestra	Pico espectro Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bibliografía
<b>442</b>	Pre-calentada	195 ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ), 260 ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , $\text{ZnSe}$ )	[240, 272]
	Selenizada	195, 174 (CZTSe) 242 ( $\text{MoSe}_2$ )	[276, 277]
	Sulfurizada	338, 287, 366, 238, 140 (CZTS)	[110, 274, 275]
<b>532</b>	Pre-calentada	261 ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ )	[240]
	Selenizada	196, 172 (CZTSe), 231-252 ( $\text{MoSe}_2$ , $\text{ZnSe}$ )	[276] [277]
	Sulfurizada	338, 288, 366, 238, 166 (CZTS)	[110, 274, 275]
<b>633</b>	Selenizada	196, 172 (CZTSe), 231-252 ( $\text{MoSe}_2$ , $\text{ZnSe}$ )	[276, 277]
	Sulfurizada	337, 366, 287, 238, 166, 142 (CZTS) 264 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), 303 ( $\text{Sn}_2\text{S}_3$ )	[110, 111, 274, 275]

La micrografía MEB de la superficie de la capa sulfurizada (Figura 89a) muestra una superficie compacta con la presencia de numerosas grietas, las cuales fueron observadas inicialmente en el tratamiento de pre-calentamiento (aunque en una cantidad menor). Estas pueden ser justificadas con la volatilización de parte de la materia orgánica residual o la volatilidad de las diferentes especies de estaño [269]. Al realizar un tratamiento térmico a mayor temperatura y durante más tiempo, la probabilidad de pérdidas de  $\text{SnS}(\text{Se})_2$  son mayores, por lo que se introduce una fuente de Sn (estaño elemental) con el calcógeno correspondiente (S o Se) para compensarlos y así mantener la estequiometría deseada. Se observan cristales con tamaños de 300-1200 nm. La micrografía MEB de la capa selenizada (Figura 89b) muestra al igual que la anterior una superficie compacta y llena de grietas. El tamaño de cristales observado en este caso es mayor (llegando algunos a valores cercanos a 2000 nm) así como la cristalización de estos (mejor definición cristalina), debido al uso de selenio durante el tratamiento térmico, el cual da lugar a una mayor cristalinidad.

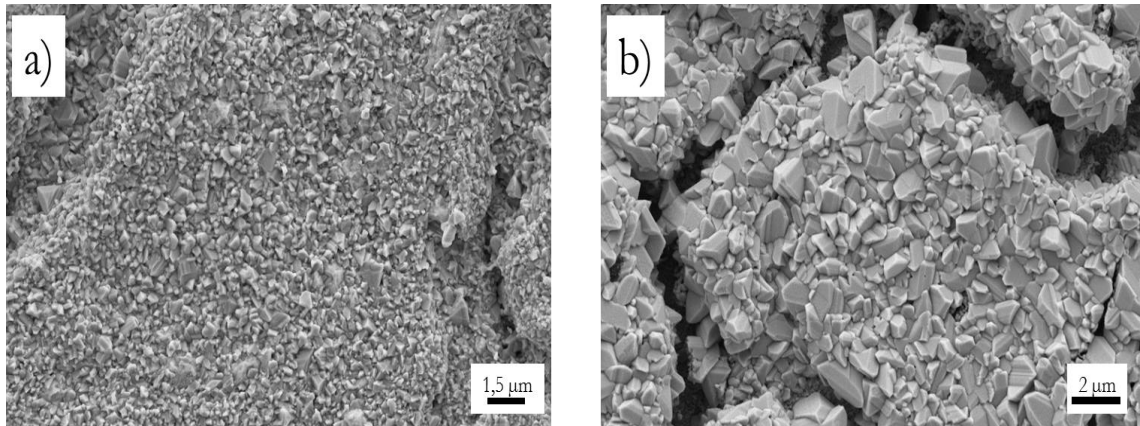


Figura 89. Micrografía MEB de capas kesterita tratadas térmicamente: a) muestra D sulfurizada y b) muestra D selenizada.

El valor de band GAP obtenido a través de espectroscopia UV-Vis-NIR ha sido 1,33 eV para la muestra sulfurizada y 1,18 eV para la muestra selenizada (Figura 90). Las muestras de kesterita con composición  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  presentan un band GAP de alrededor de 1 eV mientras con composición  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  presentan un band GAP entre 1,45-1,5 eV [112, 113]. Para la muestra sulfurizada la energía de band GAP es inferior respecto a una estructura pura de azufre (1,33 eV frente a 1,45eV), lo cual puede ser asociado con la formación de una solución solida CZTSSe. Esta fase es confirmada por FRX debido a la detección de Se remanente, mostrando mediante unas relaciones elementales de  $\text{Cu}/\text{Zn}+\text{Sn} = 0,93$ ,  $\text{Zn}/\text{Sn} = 1,09$  (composición muy similar a la obtenida en anteriores pasos) y  $\text{S}/\text{S}+\text{Se} = 0,86$  (86% azufre y 14% selenio).

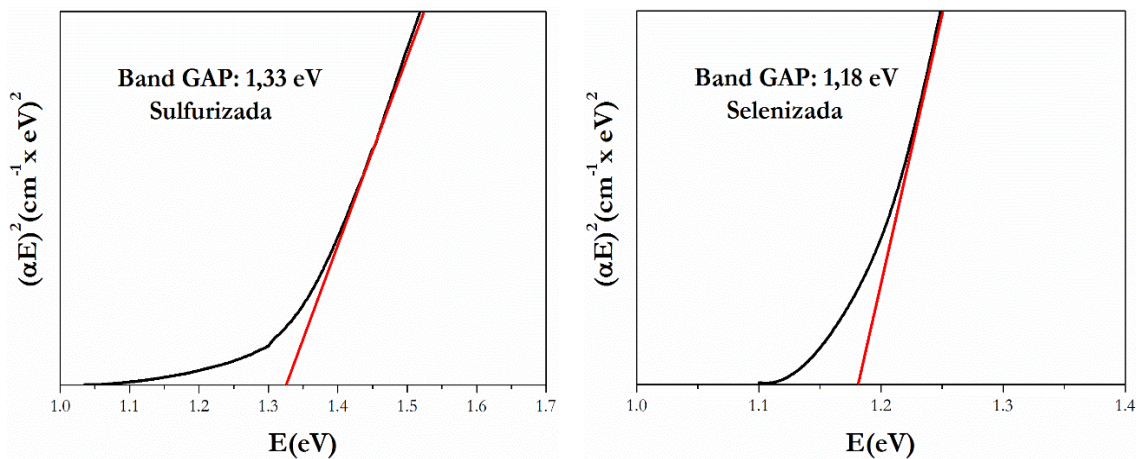


Figura 90. Cálculos de energía de band GAP para las muestras de kesterita sulfurizada y selenizada.

Para la muestra selenizada la energía de band GAP no es la esperada, puesto que esta se sitúa en valores 0,2 eV superior al valor del band GAP teórico (1,18 eV frente a 1 eV). Una posible justificación es la absorción o reflexión de otra fase presente como pueda ser el  $\text{MoSe}_2$  [278]

detectados por Raman. Las relaciones metálicas obtenidas por FRX para esta capa son  $\text{Cu}/\text{Zn}+\text{Sn} = 0,89$  y  $\text{Zn}/\text{Sn} = 1,11$  (composición similar a la obtenida en pasos anteriores).

Una vez analizada las capas absorbentes obtenidas se pasa a la formación de dispositivos fotovoltaicos a partir de estas y a medir sus propiedades eléctricas, los resultados obtenidos son analizados en el siguiente apartado.

#### 1.4. Ensamblaje dispositivo fotovoltaico

La micrografía transversal del dispositivo solar obtenido a partir de la muestra sulfurizada es mostrada en la Figura 91 (electrones secundarios). En esta se observa una capa absorbente de  $1.5 \mu\text{m}$  que difiere en su microestructura. La parte inferior de la capa absorbente contiene partículas de kesteritas embebidas en una matriz de carbono y su espesor es de  $0.5 \mu\text{m}$  (etiquetada como CZTSe1). Esta fase de carbono con partículas embebidas es observada normalmente cuando se utilizan sustancias orgánicas en la dispersión del polvo [279, 280]. La parte superior está hecha de cristales de kesterita con un tamaño alrededor de  $1 \mu\text{m}$  (etiquetado como CZTSe2). La composición elemental analizada por EDX muestra ligeras diferencias con la composición inicial ( $\text{Cu}/\text{Zn}+\text{Sn} = 1,02$ ,  $\text{Zn}/\text{Sn} = 1,64$ ). Los resultados por EDX difieren de los obtenidos por FRX, quizá debido a la posible volatilización del Sn en el proceso de análisis de la muestra.

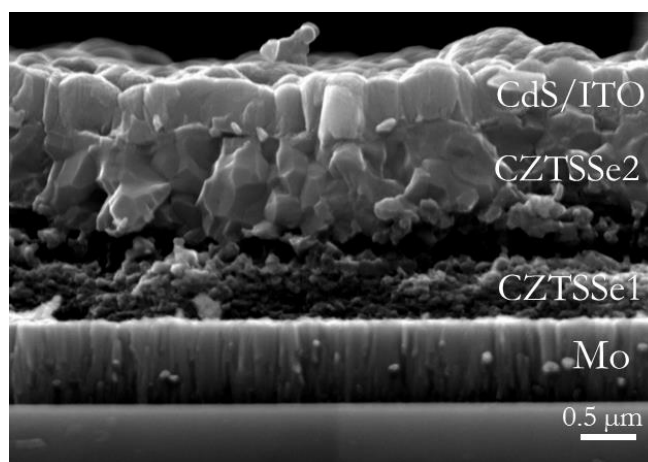


Figura 91. Sección transversal de una célula CZTSSe ensamblada.

Las células solares obtenidas se desarrollaron sobre distintos sustratos como vidrio sódico-cálcico (SLG) y vidrio borosilicato (BSG), aunque solo se obtuvieron medidas eléctricas destacables sobre sustratos SLG. Las eficiencias de 0% obtenidas para BSG en diversas pruebas indican la necesidad de un mayor estudio sobre la aptitud de estos sustratos. Distintos tipos de molibdenos se han estudiado como molibdeno monocapa (mono-layer,

espesor total, 800 nm) y tricapa (trilayer, espesor total 800 nm). El uso de un molibdeno no convencional (trilayer) ha sido evaluado con buenos resultados eléctricos frente al contacto inferior de Mo monolayer [157, 281]. Se realizaron tratamientos térmicos en horno tubular y RTP bajo atmosfera de azufre y selenio (acompañadas de una fuente de Sn elemental). Los tratamientos en horno tubular han sido descritos en el procedimiento experimental (para las muestras de S un proceso de 1 etapa de calefacción y para las muestras de Se un proceso con 2 etapas de calefacción). Los tratamientos RTP han sido de 5 min a 480 °C junto con una fuente de Se (Se y Sn elemental) y S (SnS) aunque solo se ha observado respuesta eléctrica de los dispositivos tratados con selenio. En la Tabla 15 se muestran los diferentes parámetros eléctricos obtenidos para cada muestra estudiada (solo sustratos SLG).

Tabla 15. Parámetros eléctricos dispositivos CZTS con diferentes tratamientos térmico, calcógeno y contacto inferior.

Ref.	Horno	Mo	Calcógeno	Eff.(%)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF (%)
A1	RTP	1-layer	Se	0.12	8.4	0.05	26.4
A2	RTP	3-layer	Se	0.13	8.6	0.06	26.7
B1	Tubular	1-layer	Se	1.09	19.5	0.18	31.9
B2	Tubular	3-layer	Se	0.98	18.6	0.19	27.6
C1	Tubular	1-layer	S	4.89	21.5	0.53	42.8
C2	Tubular	3-layer	S	2.1	10.1	0.45	45.9

Las muestras selenizadas A1 y B1 (al igual que A2 y B2) muestran diferencias significativas en los parámetros eléctricos obtenidos según el horno utilizado. Se observa, una mayor eficiencia en los dispositivos tratados en horno tubular, debido principalmente al mayor voltaje ( $V_{oc}$ ) y corriente ( $J_{sc}$ ). El mayor tiempo de calefacción en tubular da lugar a la mejor introducción del Se en la estructura y aumenta el tamaño cristalino, obteniéndose una mejor sinterización del compuesto CZTSe, la cual se relaciona con la mejora de los parámetros eléctricos. Los resultados para las muestras selenizadas con diferente molibdeno en tubular (B1 y B2) y RTP (A1 y B1) no muestran diferencias significativas. La muestra B1 (Mo monolayer) presenta los mejores parámetros eléctricos dentro de las capas selenizadas con 1,09 % de eficiencia,  $V_{oc} = 0,18$  V,  $J_{sc} = 19.5$  mA/cm<sup>2</sup> y FF = 31.9%. Esta muestra fue sometida a un tratamiento de post calentamiento a 200 °C durante 20 minutos en atmosfera abierta. El post-tratamiento promueve un reordenamiento de los átomos en la superficie del absorbente que dan lugar a la mejora de las propiedades eléctricas del dispositivo [282]. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Parámetros eléctricos muestra kesterita selenizada antes y después del tratamiento de post-calentamiento.

Ref.	Eff. (%)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	R <sub>SH</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )	R <sub>s</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )
B1	1.09	19.5	0.18	31.9	13.5	2.64
B1(post)	1.23	22.5	0.16	33.9	11.8	1.5

Con el post-calentamiento se observa una mejora de la corriente (J<sub>sc</sub>) y del FF que repercuten en una mayor eficiencia final, la cual no es mayor porque el voltaje (V<sub>oc</sub>) se degrada. Una explicación de las mejoras eléctricas observadas en el dispositivo (minimódulo) es la mejora de la R<sub>s</sub> de la muestra, la cual desciende de 2,64 a 1,5 ohm.cm<sup>2</sup>, lo cual lleva a la mejora del FF. La R<sub>SH</sub> empeora pero el efecto de la resistencia en serie es más importante que el de la resistencia de deriva. En la Figura 92 se muestra las curvas I-V comparadas de la muestra antes y después del calentamiento.

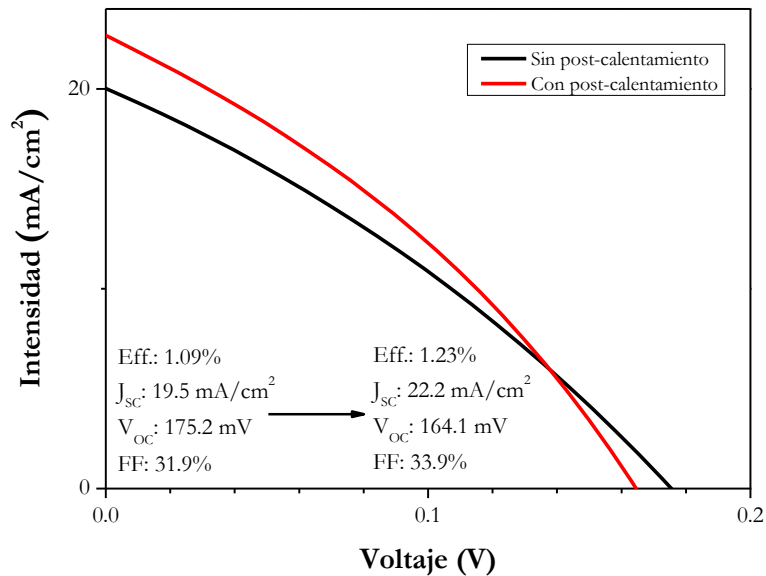


Figura 92. Curva I-V muestra kesterita selenizada (B1) antes y después del post-calentamiento.

La muestra C1 (sulfurizada, mono-layer y tubular) ha obtenido los mejores parámetros eléctricos. La curva corriente-voltaje (I-V) característica para la célula solar medida bajo un sol de iluminación es mostrada en la Figura 93. El dispositivo muestra unos parámetros récord de 4,89% de eficiencia, V<sub>oc</sub> = 0,53 V, J<sub>sc</sub> = 21,5 mA/cm<sup>2</sup> y FF = 42,8% y unas resistencias parásitas de R<sub>s</sub> = 4,8 Ohm.cm<sup>2</sup> y R<sub>SH</sub> = 100,8 Ohm.cm<sup>2</sup>. El elevado V<sub>oc</sub> medido en diferentes áreas de la celda (~0,5 V) confirma la introducción del azufre (sustitución del Se) en la red cristalina [105, 106, 116, 122, 128, 135, 283, 284]. Un alto valor de R<sub>s</sub> y bajo de R<sub>SH</sub> disminuye el valor del FF y en consecuencia la eficiencia [285]. Los altos valores de R<sub>s</sub> están principalmente relacionados con una gruesa interfase de MoS<sub>2</sub> o MoSe<sub>2</sub> y con una reacción incompleta de las nanopartículas [106]. La presencia de partículas sin reaccionar se observa en la parte inferior de la capa kesterita (Figura 91, etiquetada como CZTSSe1 y su

existencia puede ser relacionada con los valores de  $R_S$  obtenidos. Además la acumulación de carbón en la parte inferior de la capa absorbente imposibilita la formación de grandes cristales y dificulta la difusión el flujo de corriente a través del dispositivo. Por otro lado, las heterogeneidades como grietas y defectos observados a lo largo de la superficie (Figura 89a) podría dar lugar a un gran número de límites de grano, los cuales están relacionados con valores bajos de  $R_{SH}$  a causa de su rol como centros de recombinación [285].

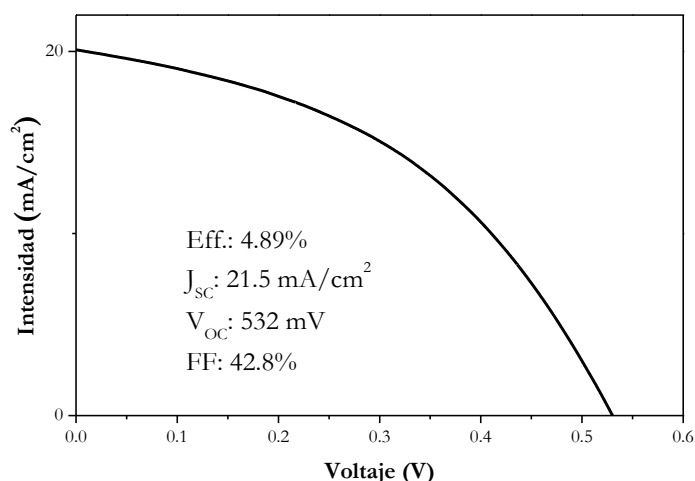


Figura 93. Curva I-V muestra kesterita sulfurizada (C1).

La muestra sulfurizada que utiliza Mo trilayer (C2) no ha mejorado en general los parámetros eléctricos respecto a la muestra monolayer (C1) disminuyendo los parámetros de eficiencia, voltaje y corriente. Sin embargo se han observado mejoras en el FF respecto a la muestra monolayer (45,9% frente 42,8%), debido a la mejora en la  $R_S$  (4,5 frente a 4,8 Ohm.cm<sup>2</sup>) y principalmente a la mejora de la  $R_{SH}$  227,3 frente a 100,8 Ohm.cm<sup>2</sup>).

### 1.5. Conclusiones/ Summary

#### Conclusiones

- El método co-precipitación ha confirmado su efectividad, formando precipitado mixto, nano-particulado de naturaleza amorfa, con composición elemental estequiometrica y estados de oxidación de los componentes coherentes con la estructura kesterita de interés.
- El pre-tratamiento en placa calefactora valida su efecto esencial en descomposición de la materia orgánica y la reducción esperada de los selenitos metálicos.



- El estudio del efecto que causa el tipo de amina empleada en la pasta a depositar (DEA y MEA) revela diferencias morfológicas en función el compuesto empleado. El uso de DEA forma capas compactas, pero con presencia de grietas superficiales mientras que las de MEA crea capas menos compactas, pero sin presencia de grietas.
- Según la reactividad del sistema tras el tratamiento térmico se puede concluir: la formación de disolución solida  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  mediante sustitución parcial del Se por S en los materiales sulfurizados y la obtención de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , acompañada con alguna fase secundaria.
- Recubrimiento compacto formado por cristales pequeños y menos agrietados se obtiene tras sulfurización (CZTSSe), mientras que el tratamiento de selenización (CZTSe) manifiesta particulados grandes y muy agrietados.
- El band GAP de la CZTSSe confirma la formación de la disolución sólida, mientras que en la muestra CZTSe se ha observado un incremento en el valor respecto, debido a posible absorción o reflexión de otra fase presente ( $\text{MoSe}_2$ ).
- El uso de distinto tipo de Mo (mono y tri-capa) no muestra diferencias significativas.
- Resultados positivos de eficiencias se han obtenido solo para las células solares desarrolladas sobre soporte SLG. Los vidriados BSG necesitan estudio adicional.
- El uso de horno tubular ha sido más favorable frente al de RTP, logrado mejores prestaciones eléctricas. El resultado óptimo para CZTSe (muestra B1) exhibe 1,23 % de eficiencia,  $V_{OC} = 0,16 \text{ V}$ ,  $J_{SC} = 22.5 \text{ mA/cm}^2$  y  $FF = 33.9\%$ , mientras que para CZTSSe se ha logrado el récord de 4,89% de eficiencia,  $V_{OC} = 0,53 \text{ V}$ ,  $J_{SC} = 21,5 \text{ mA/cm}^2$  y  $FF = 42,8\%$ .

## Summary

- The experimental results show good effectiveness of the co-precipitation route. The precursor powders exhibit nano-sized amorphous nature. The elemental composition and oxidation states were according the kesterite compound.
- The hot-plate heating reveals reduction and decomposition functions in terms of metallic selenites to metallic selenides reduction and partial organic matter decomposition.

- The applied amine compounds (DEA and MEA) in the slurry composition for covering show layer morphological differences. DEA forms compact layers with cracked surface, whereas MEA built compact coating with absence of cracks or defects.
- According to compound formation can be concluded: 1) Formation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  solid solution as major crystal phase and 2)  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  development, but accompanied by impurities.
- The band GAP measurements fit with the expected CZTSSe solid solution. However, the CZTSe sample exhibit higher than expected values, due to possible absorption or reflection of the  $\text{MoSe}_2$  phase present in it.
- Efficiencies have been achieved only for solar cells developed on SLG substrates. BSG substrates need further study.
- Tubular furnace treatment exhibit better electrical performance than RTP ones. The best result for CZTSe (sample B1) has parameters:  $\text{Eff.} = 1.23\%$ ,  $V_{\text{OC}} = 0,16 \text{ V}$ ,  $J_{\text{SC}} = 22.5 \text{ mA/cm}^2$  and  $\text{FF} = 33.9\%$ . CZTSSe sample (C1) has achieved record efficiency:  $\text{Eff.} = 4.89\%$ ,  $V_{\text{OC}} = 0,53 \text{ V}$ ,  $J_{\text{SC}} = 21,5 \text{ mA/cm}^2$  and  $\text{FF} = 42,8\%$ .

## 2. Síntesis: Descomposición por calefacción (non-injection) vs Hot Injection

En este método se han estudiado dos rutas de síntesis: non-injection y hot injection, cuyas metodologías están descritas en el apartado 1.2.2. (Experimental CZTS). En la Tabla 17 se detallan las diferentes muestras obtenidas con las fuentes de calcógeno utilizadas, aminas, tiempos y temperaturas aplicadas. Las relaciones metálicas utilizadas han sido según la estequiometría descrita  $Cu/Zn+Sn = 0,8$  y  $Zn/Sn = 1,2$  [105].

Tabla 17. Muestras preparadas a través de procedimientos en vía húmeda.

Ref.	Disolvente	Método	Calcógeno	t(h)	T (°C)
N1	etilendiamina	Non-injection	tiourea (S)	6-8h	100-115
HI1	etilendiamina	Hot-injeciton	S	6h	115
HI2	oleilamina	Hot-injeciton	S	3h	225
HI3	oleilamina	Hot-injeciton	SeO2	3h	225

### 2.1. Non-injection

Tras la preparación del polvo precursor mediante el método non-injeciton, el líquido residual se ha analizado a través de ICP/MS para comprobar la completa precipitación de las especies. El resultado obtenido demuestra muy baja presencia de metales en disolución Cu: 0,063 ppm, Zn: 0,099 ppm, Sn: 0,79 ppm (% pérdida: Cu:0,0001, Zn: 0,0002, Sn: 0,002), lo que confirma un ejecución correcta del experimento.

La muestra referenciada como N1 se ha analizado mediante DRX antes y después del tratamiento. El precipitado sin tratar exhibe naturaleza amorfa (Figura 94 a)). Se detectan pequeñas reflexiones que se podrían adscribir a un compuesto con estructura kesterita o que cristaliza en el mismo sistema cristalina.

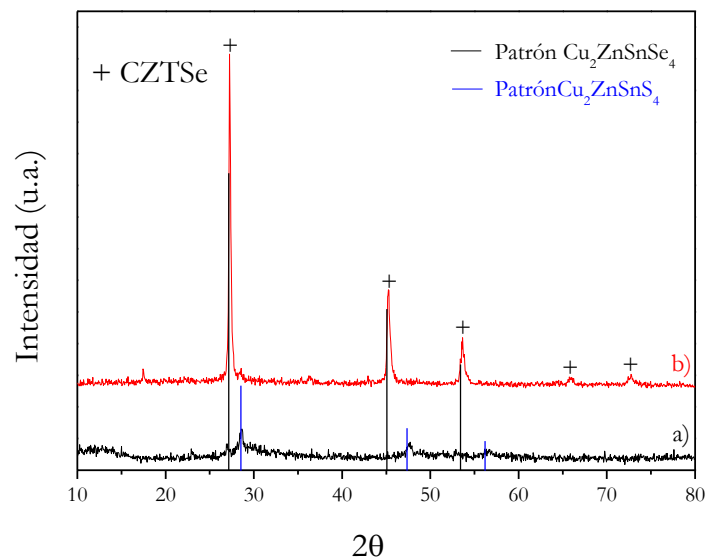


Figura 94. DRX del precipitado obtenido por non-injection: a) polvo sin tratar, b) capa tratada a 550 °C.

Para conseguir una cristalización elevada el polvo sin tratar ha sido depositado en forma de capa sobre un sustrato SLG y se le ha aplicado un tratamiento térmico en atmosfera reductora a 550 °C durante 45 min junto con una fuente de selenio. Los resultados revelan la formación de CZTSe (JCPDS nº 52-0868) como fase mayoritaria (Fig. 101 b). Una pequeña cantidad de CZTS se observa a 28,5° 2θ. No se ha detectado la formación de disolución sólida.

En la Figura 95 se expone la micrografía del polvo sintetizado obtenida por MEB junto con su análisis composicional. En la imagen se distinguen aglomerados de gran tamaño compuestos por partículas con tamaños alrededor de 0,5-1 μm. El análisis composicional (EDX) presenta las siguientes cantidades elementales: Cu: 21,7%, Zn: 15,1%, Sn: 11,5% y S: 51,7%. Las relaciones metálicas obtenidas, Cu/Zn+Sn = 0,82 y Zn/Sn = 1,3 son similares a las añadidas inicialmente (0,8 y 1,2 respectivamente).

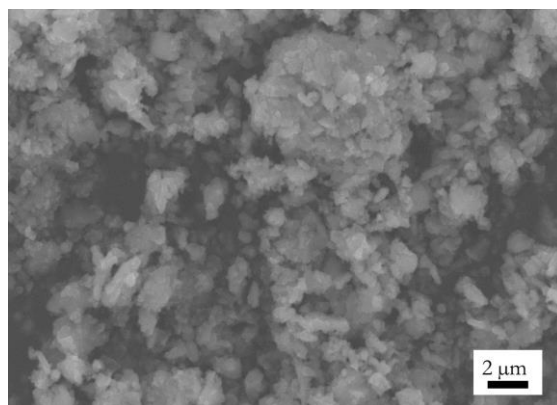


Figura 95. Micrografía MEB muestra N1.

Se ha realizado medidas de XPS sobre el polvo Cu-Zn-Sn-S sintetizado para comprobar los estados de oxidación de las especies (Figura 96). El espectro muestra energías de enlace de los picos relacionadas con  $Zn2p_{3/2}$  a 1022.2 eV y  $Sn3d_{3/2}$  a 486.4 eV [217] indicando que estos cationes mantienen el estado de oxidación inicial de la muestra ( $Zn^{2+}$  y  $Sn^{4+}$ ). Las reflexiones a 931,2 eV y 951,3 eV representan los niveles  $Cu2p_{3/2}$  y  $Cu2p_{1/2}$ , respectivamente. Sin embargo, al igual que en el caso estudiado con los selenitos, estas reflexiones no establecen de forma exacta el estado de oxidación de Cu debido a que el  $Cu^+$  y el  $Cu^{2+}$  presentan unas respuestas similares (como se ha explicado anteriormente para el cobre en CIGS) [217].

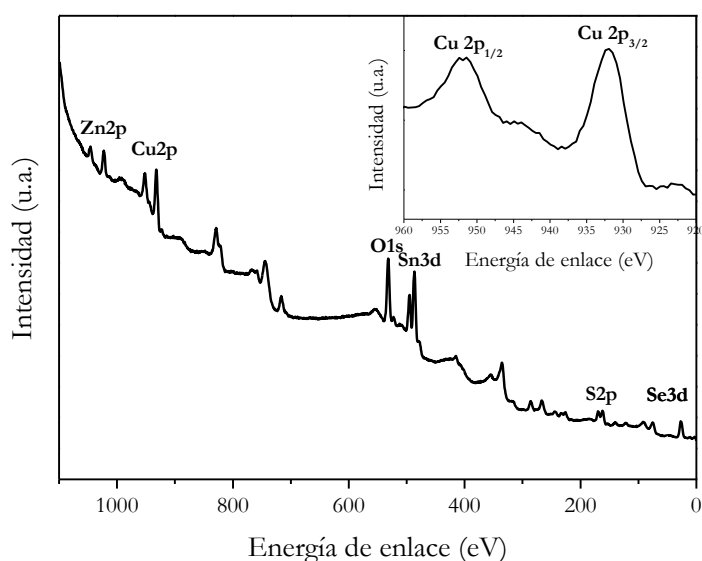


Figura 96. Espectro XPS del polvo Cu-Zn-Sn-S. Imagen interior: sección aumentada de los picos Cu2p.

El espectro del  $Cu^{2+}$  presenta un pico ancho centrado en 942,5 eV con una intensidad similar a la de  $Cu2p_{1/2}$  [218] pero este no es detectado en el espectro de XPS (Figura 96, área ampliada), lo que sugiere una existencia predominante del cobre en estado de oxidación +1. En este caso la reducción puede estar ligada al uso de la etilendiamina [29, 194, 195] o bien debido al uso de tiourea en disolución, la cual se ha demostrado que se compleja con el  $Cu^{2+}$  reduciéndolo a  $Cu^+$  [286]. Si se amplía el área del espectro comprendido entre las energías de enlace de 100 y 140 eV (Figura 97) aparecen 2 picos relacionados con el azufre 2p situados en 161,4 eV y 168,9 eV relacionados con la presencia de sulfuros ( $S^{2-}$ ) y sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ) respectivamente [218].

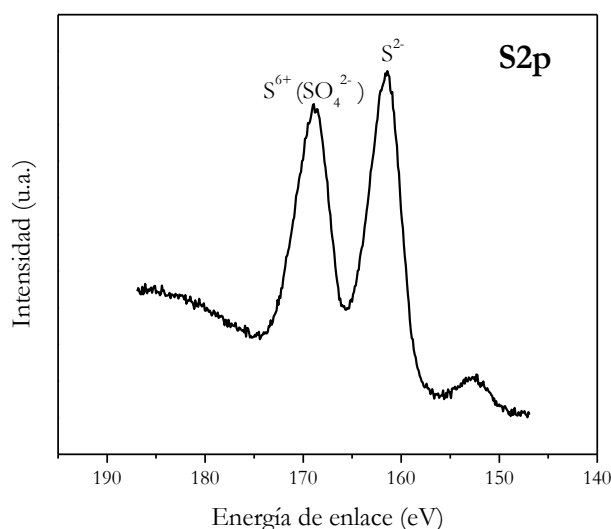


Figura 97. Imagen aumentada espectro XPS de la muestra Cu-Zn-Sn-S.

## 2.2. Hot injection

El procedimiento hot injection se realizó para la obtención de estructuras kesterita de azufre ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , HI1 y HI2) y selenio ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , HI3). A continuación se describen los resultados obtenidos junto con su discusión.

En primer lugar se ha estudiado la reactividad del sistema mediante DRX. Los resultados de las muestras HI1 y HI2 (muestras con azufre) se exponen en la Figura 98 (a) y b) respectivamente. Los picos principales corresponden a la estructura  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (JCPDS n° 26-0575). Sin embargo, la muestra HI1 exhibe reflexiones que pueden ser relacionados con estructuras metálicas contenientes de oxígeno y azufre (óxidos, sulfuros y/o sulfatos individuales y mixtos) y han sido difíciles de identificar con certeza, por lo que su indexación se omite. Los picos obtenidos en la muestra HI2 presentan anchura más amplia, el cual podría ser relacionado con la obtención de partículas nanométricas.

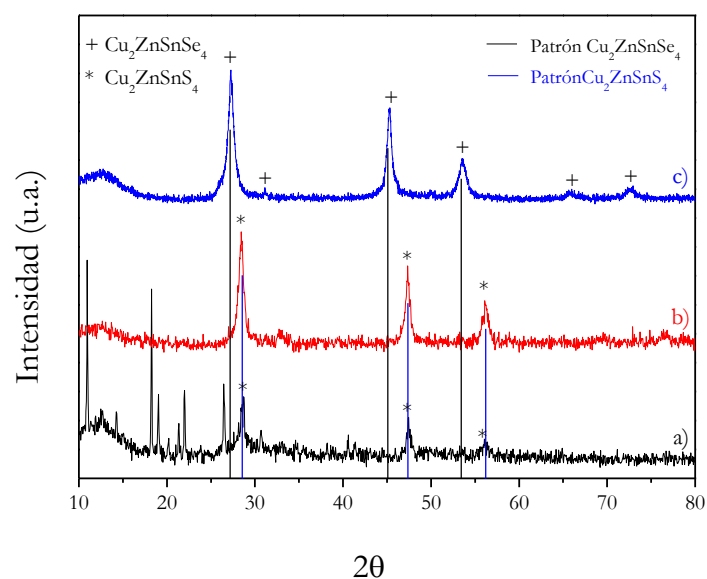


Figura 98. DRX muestras en polvo: a) HI1, b) HI2 y c) HI3.

Los resultados obtenidos en el caso de la muestra HI3 detallan la cristalización de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (JCPDS nº 52-0868). Todas las muestras exhiben cierto grado de amorfocidad, expresado por una línea base y halo vítreo. La anchura de los picos expresa cristales de naturaleza nanométrica.

Tanto la muestra HI2 como la HI3 parecen presentar fase cristalina CZTS y CZTSe respectivamente a través de los resultados de DRX, pero ambas pueden presentar fases secundarias de Cu, Zn y Sn con picos solapados en las mismas posiciones de las fases kesterita [263-266]. Para diferenciar la formación de las estructuras kesterita y las fases secundarias se han llevado a cabo los análisis Raman presentados a continuación. La muestra HI1 no se ha analizado por no presentar una buena cristalización de la estructura CZTS.

Los espectros Raman obtenidos para las muestras HI2 y HI3 se muestran en la Figura 99. Los modos vibracionales esperados para una estructura CZTS se sitúan en frecuencias alrededor de 286 y 337 (principal)  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiendo estos al modo A1 [102]. Mientras que los modos vibracionales de CZTSe se sitúan alrededor de 174 y 196 (principal)  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiendo también al modo A1 [287]. En ambos casos el modo está relacionado con la vibración calcógeno-calcógeno.

En el espectro de HI2 se puede observar dos picos a 292 y 340  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a modos de vibración de la estructura CZTS, pero que presentan la intensidad habitual intercambiada, es decir, que el pico de mayor intensidad de ambos el situado a 292  $\text{cm}^{-1}$  y el de menor intensidad de ambos el situado a 340  $\text{cm}^{-1}$ . La presencia de estos picos con este

orden de intensidad no está relacionado con ninguna fase secundaria, ni con estructuras CZTS de tipo estanita o wurzita.

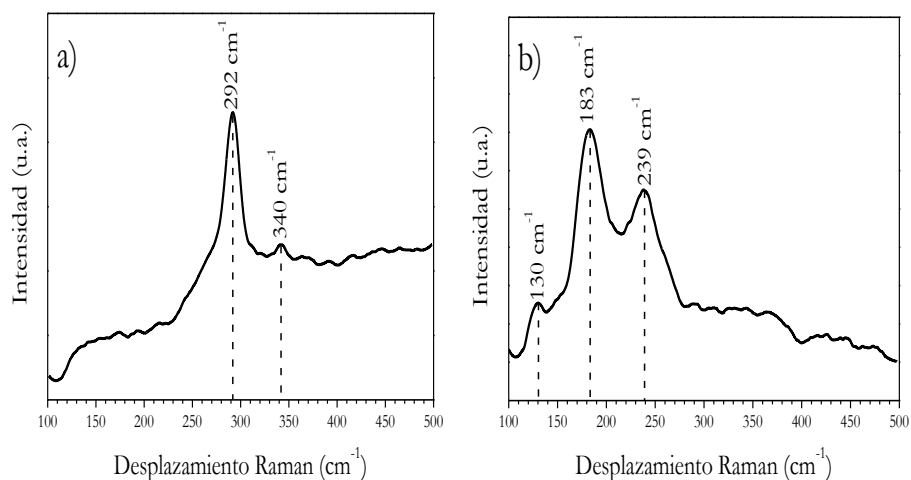


Figura 99. Espectros Raman muestras: a) HI2 y b) HI3.

En el espectro de HI3 se puede observar tres picos a 130, 183 y 239  $\text{cm}^{-1}$  los cuales no corresponden a los modos de vibración principales de la estructura CZTSe situados alrededor de 195 (principal, modo A1), 230 y 172  $\text{cm}^{-1}$  [287]. Sin embargo los picos presentes a 183 y 239  $\text{cm}^{-1}$  pueden ser relacionados con la estructura  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  [288] indicando la no inserción del Zn en la estructura. El pico situado a 130  $\text{cm}^{-1}$  puede ser asociado a la fase SnSe [289].

Las micrografías obtenidas por MEB de la muestra HI1 describe una morfología formada por aglomeraciones de pequeñas partículas de tamaños menores a 1  $\mu\text{m}$ , siendo en algunos casos inferiores a 500 nm (Figura 100a). La composición elemental obtenida por EDX no presenta homogeneidad, encontrándose áreas con composiciones muy dispares como áreas ricas en cobre (pobres en Zn y Sn), áreas ricas en zinc (pobres en Cu y Sn) y áreas con composición concordante con la añadida inicialmente con Cu: 22,6%, Zn: 17%, Sn: 11,3% y S: 49,1% (relaciones metálicas de Cu/Zn+Sn = 0,8 y Zn/Sn = 1,5 por 0,8 y 1,2 añadidas inicialmente respectivamente). Por otro lado, la muestra HI2 presenta una morfología con aglomeraciones de partícula grandes y tamaño de partícula alrededor de 500 nm (Figura 100b). Su composición presenta deficiencias en estaño i zinc (Cu: 31,9%, Zn: 10,4%, Sn: 13,1% y S: 44,6%). Para la muestra HI3 ha sido observadas diversas morfologías (Figura 100c), como en forma de lámina de 1-2  $\mu\text{m}$  de ancho y agrupaciones de partículas de tamaños nanométricos (menores a 100nm). La composición observada por EDX son: 1) láminas: Cu: 29,8%, Zn: 13%, Sn:14,6% y Se: 42,7% y 2) partículas: Cu: 25%, Zn: 7,3%, Sn: 23,2% y Se: 44,4%. En ambas morfologías se observa deficiencia de Zn.



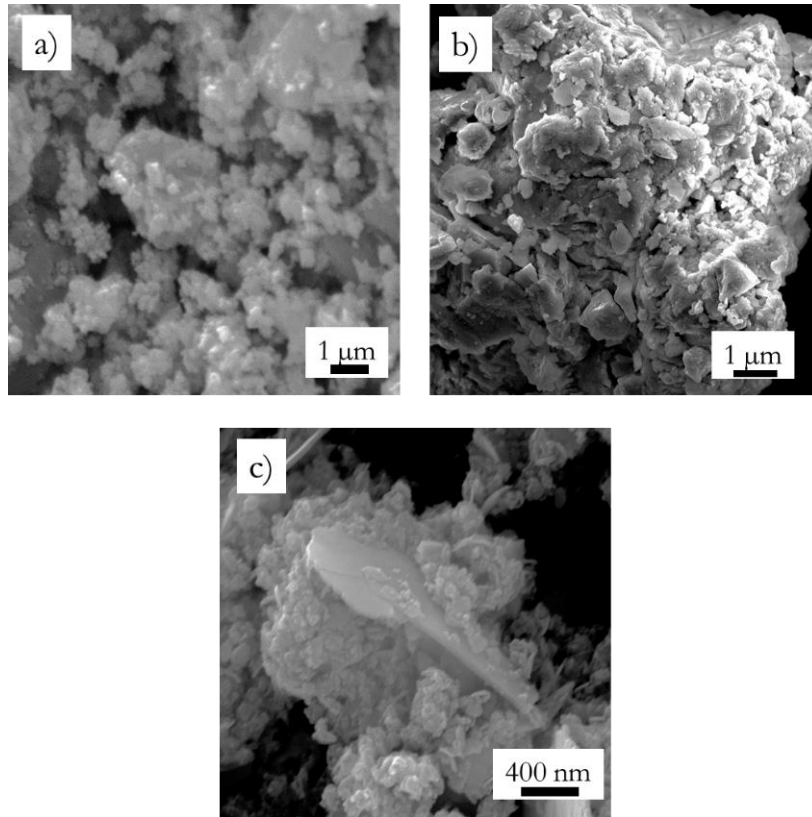


Figura 100. Micrografías MEB polvo a) HI1, b) HI2 y c) HI3.

La baja cantidad de Zn observada en HI3 está de acuerdo con los resultados de Raman que indican la formación de una fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ .

### 2.3. Conclusiones/Summary

#### Conclusiones

- Ambos tratamientos, non- injection y hot-injection, manifiestan una ejecución de síntesis correcta, expresada en la formación de polvos amorfos formados por aglomerados micrométricos (non-injection), con estequiometrias similares a las iniciales y componentes con estados de oxidación coherentes con la estructura kesterita.
- No obstante tras el tratamiento térmico, en el caso de non-injection no se ha formado la fase de interés (CZTSSe), sino se ha desarrollado la CZTSe como fase mayoritaria, junto con pequeñas cantidades de CZTS.
- Los materiales elaborados por hot-injection han cumplido con su propósito, el desarrollo de CZTS y CZTSe. Sin embargo, las muestras presentan la existencia de fases secundarias.

- Aglomerados de tamaños nanométricos se han logrado por hot-injection, pero la composición de la capa ha sido muy heterogénea, revelando áreas pobres en Cu o ricas en Zn. Resultados similares rigen y en el caso de non-injection.
- En conclusión, dado la heterogeneidad de las muestras estudiadas mediante ambos métodos y la pérdida de estequiometría, se omite la caracterización posterior de las muestras y el ensamblaje del dispositivo.

#### Summary

- Both studied processes (non-injection and hot-injection) exhibit correct synthesis performance. Micro-sized amorphous powders have been developed with accurate, chemical composition and oxidation states corresponding to kesterite structure.
- Non-injection method didn't develop the desired CZTSSe compound even after heating. The resulting powder was CZTSe compound together with some impurities. Hot-injection method developed nanometric agglomerates of CZTS and CZTSe, but the samples contain many secondary phases.
- The heterogeneity of the studied samples suggests avoiding further characterization.

### 3. Ruta hidrotermal

A través de esta ruta hidrotermal se han estudiado dos procesos para la obtención de estructuras de tipo kesterita, uno basado en la estructura kesterita de selenio (CZTSe) y otro basado en la estructura kesterita de azufre (CZTS) así como sus estructuras mixtas CZTSSe (azufre-selenio) mediante los tratamientos térmicos posteriores. Se han estudiado diversos tiempos y temperaturas para la obtención de la estructura. En la Tabla 18 se presentan las diferentes muestras preparadas.

Tabla 18. Muestras preparadas a través del método hidrotermal.

Ref.	Agente complejante	Calcógeno	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
SE1	EDTA	SeO <sub>2</sub>	200	48
SE2	EDTA	SeO <sub>2</sub>	220	48
SE3	EDTA	SeO <sub>2</sub>	220	120
S1	EDTA	S (tiourea)	200	48
S2	-	S (tiourea)	200	48

A continuación se exponen los resultados obtenidos para ambas muestras.

#### 3.1. Síntesis estructura CZTSe

Los resultados de DRX de los polvos obtenidos se muestran en la Figura 101. Se observa que a 180°C y 48h no se forma la fase kesterita, buscada sino que tiene lugar la formación de compuestos Cu-Se como CuSe y CuSe<sub>2</sub> junto con la aparición de picos relacionados con el Se, entre otros. El resultado indica que las condiciones de síntesis no son adecuadas para la obtención de la fase de interés. Por lo que se ha optado por subir la temperatura de preparación a 220°C y mantener el tiempo constante como en la muestra SE1. Al aumentar la temperatura se observa la aparición de los picos característicos de la estructura kesterita CZTSe (JCPDS n° 52-0868), pero acompañada con fases secundarias. La disminución de las señales características del Se y la aparición de la fase kesterita están relacionadas con una mayor reducción del selenio inicial presente (de Se<sup>4+</sup> a Se<sup>2-</sup>). Se siguen observando picos relacionados con las estructuras Se, CuSe, CuSe<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> de forma menos intensa. No obstante, a pesar del aumento térmico, la fase única deseada no se ha conseguido. Seguidamente, se ha ampliado el tiempo de retención (120h) a la temperatura máxima usada hasta ahora (220°C). El difractograma correspondiente (Figura 101 c) desvela picos característicos de CZTSe como fase mayoritaria. La forma y anchura de las reflexiones han sido más definidas e intensas, lo que sugiere mejor cristalización. Se detectan fases

secundarias minoritarias como  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  y  $\text{SnO}_2$ . La detección de este último compuesto ( $\text{SnO}_2$ ) indica una parcial introducción de Sn en la estructura cristalina de kesterita.

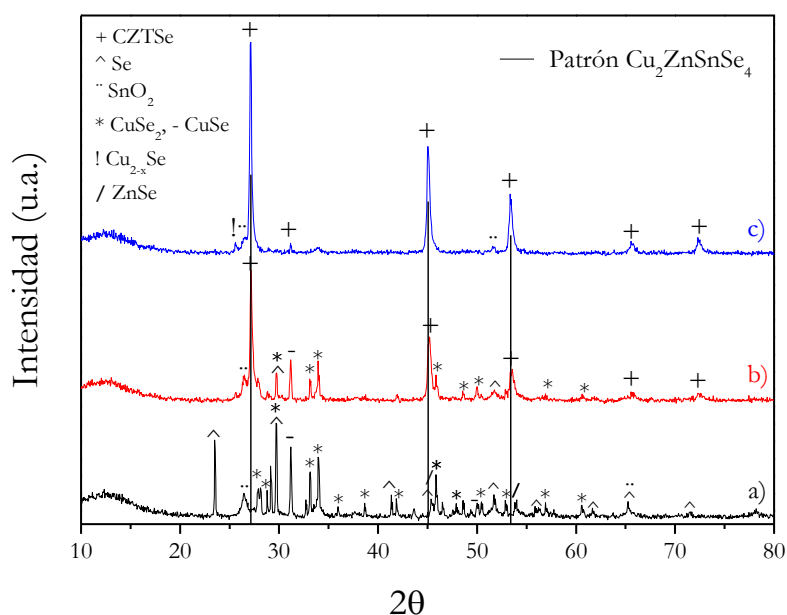


Figura 101. DRX muestra sintetizadas por hidrotermal: a) SE1, b) SE2 y c) SE3.

En la Figura 102 se muestran las micrografías obtenidas por MEB de las muestras SE1, SE2 y SE3. La muestra sintetizada a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  durante 48h (Figura 102a), la estructura CZTSe no aparece. La mezcla de precursores detectada en el espectro DRX (Figura 101a) hacen esperar una gran variedad de morfologías. Se han encontrado diferentes microestructuras con diversas composiciones. El análisis EDX exhibe una composición pobre en Zn (Cu: 36,66%, Zn: 3,19%; Se: 56,39%; Sn: 3,75%) que sugiere una posible redisolución del Zn bajo condiciones hidrotermales y más pérdidas, por lo que se requiere una optimización del proceso. Algunos cristales presentan contenido de  $\text{SnO}_2$  y otros de  $\text{Cu}_2\text{Se}_3$ . El polvo sintetizado a  $220^\circ\text{C}$  durante 48h (Figura 102b) presenta varias morfologías, CZTSe aparece en morfologías tales como escamas (“flakes”, zona 1), aunque ellos presentan algún exceso en cobre. Las partículas esféricas (zona 2) pueden ser  $\text{SnO}_2$  (O: 62,61%, Cu: 5,23%, Zn: 3,64%, Sn: 21,28%, Se:7,24%) indicando la introducción incompleta del estaño. Hay partículas que pueden ser  $\text{CuSe}$  (Cu: 32,57%, Zn: 9,33%, Sn: 0,93%, Se: 57,18%). Escamas cristalinas han sido observados en la muestra calentada a  $220^\circ\text{C}$  durante 120h (Figura 102 c)), donde la estructura cristalina ha sido obtenida (Cu: 28,77%, Zn: 15,53%, Sn: 11,23%, Se: 44,48%). Grandes agregados ( $\geq 50\mu\text{m}$ ) compuestas por algunas pequeñas partículas son la estructura mayoritaria en todas las muestras estudiadas.

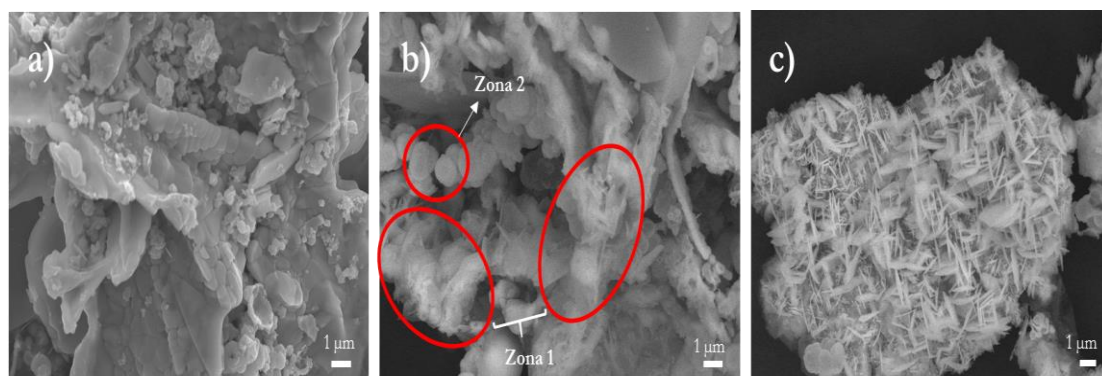


Figura 102. Micrografías MEB de las muestras obtenidas a) SE1, b) SE2 y c) SE3.

### 3.2. Deposición y tratamiento térmico estructura CZTSe

El polvo obtenido con mayor presencia de la fase CZTSe y menor presencia de fases secundarias (SE3) es depositado en forma de capa sobre vidrio SLG y tratado térmicamente (selenización y sulfurización). El tratamiento térmico es descrito en el apartado 1.2.3. (Metodología experimental). A continuación se muestran los resultados obtenidos.

La DRX de las capas antes y después de los tratamientos térmicos de selenización y sulfurización ha sido obtenida para comparar los resultados y probar su efectividad. El espectro de DRX muestra la presencia de la fase kesterita (CZTS JCPDS n° 26-0575 y CZTSe JCPDS n°52-0868) en todas las muestras depositadas (Figura 103). Es destacable que el Sn no estaba totalmente introducido en la muestra pre-calentada (Figura 103a). La fase secundaria detectada  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  contiene ambos  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , por lo que el cobre no ha sido reducido completamente. Con la temperatura y una atmosfera reductora, algunas de estas fases secundarias desaparecen. Las muestras tratadas (Figura 103 b, c) presentan una gran cristalinidad como se esperaba. Sin embargo la muestra sulfurizada (Figura 103 c) es menos cristalina que la selenizada (Figura 103 b). Este resultado es consecuencia del distinto ciclo térmico aplicado. Parece que ha tenido lugar una sustitución total del Se por S, ya que todos los picos principales de CZTSe se han desplazado a la derecha hacia ángulos  $2\theta$  mayores (reducción de parámetros cristalográficos debido al menor radio del azufre). Las posiciones de los picos corresponden prácticamente con el patrón de la fase CZTS (Figura 103).

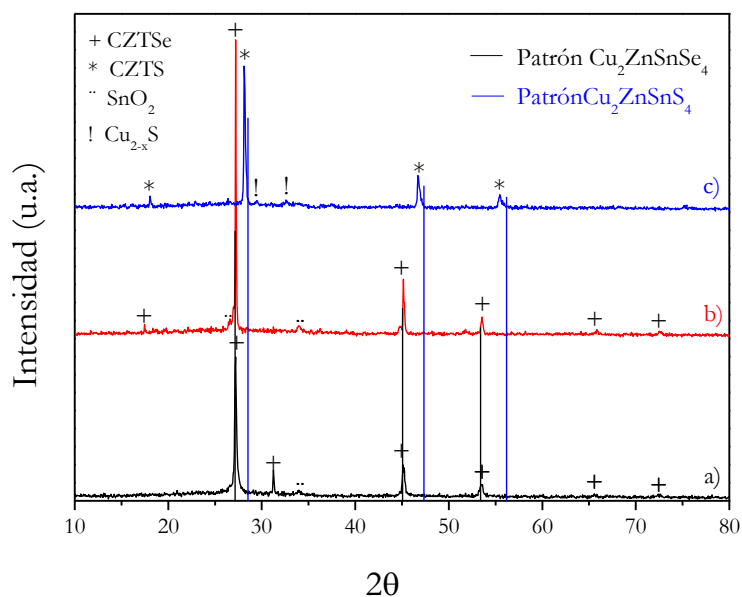


Figura 103. DRX capas polvo SE3 a) sin tratamiento previo, b) selenizada y c) sulfurizada).

Tanto para la muestra selenizada como para la sulfurizada no se puede confirmar al 100% la presencia de esta fase o ausencia de ciertas fases secundarias debido al solapamiento de los picos de la estructura kesterita con los de fases secundarias como ZnSe [265] o  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  [266]. Para detectar la presencia de la fase y las distintas fases secundarias se lleva a cabo los análisis por espectroscopia Raman.

El espectro Raman de la muestra CZTSe (SE3) obtenido después de la selenización presenta señales a  $177\text{ cm}^{-1}$ ,  $193\text{ cm}^{-1}$  y  $232\text{ cm}^{-1}$  (Figura 104 a). El pico a  $193\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con el pico principal de la estructura CZTSe (modo vibracional A1) [276]. El hombro que aparece a la izquierda de este localizado en  $177\text{ cm}^{-1}$  y el pico ancho situado aproximadamente en  $232\text{ cm}^{-1}$  también pertenecen a modos de vibración del compuesto CZTSe [276].

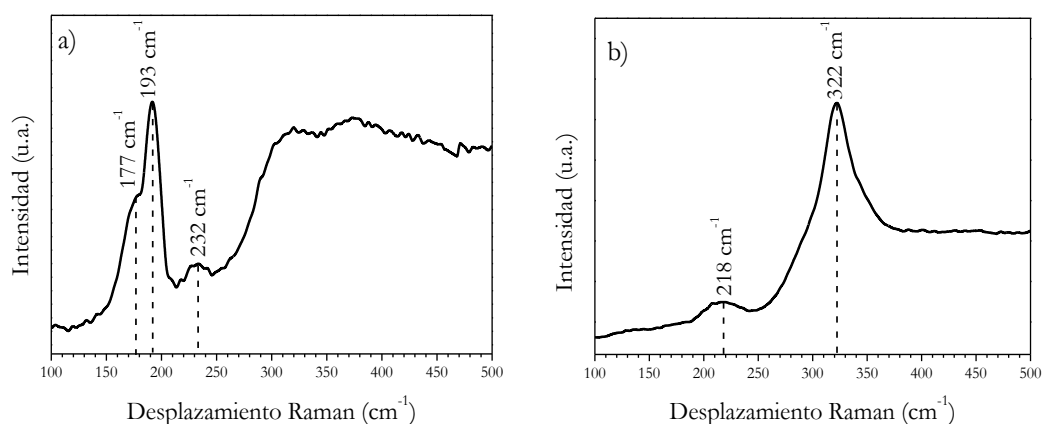


Figura 104. Raman capas CZTSe (SE3): a) selenizada y b) sulfurizada.

La muestra CZTSe sulfurizada (Figura 104 b) presenta un pico de máxima intensidad a  $322\text{ cm}^{-1}$ , muy desplazado hacia la izquierda respecto del modo de vibración principal de la estructura CZTS situado en  $338\text{ cm}^{-1}$  [110, 274, 275]. Algunos trabajos han observado desplazamientos importantes con respecto a  $338\text{ cm}^{-1}$  con respecto al modo de vibración principal [290] atribuyéndolo a la presencia de una tensión compresiva interna en la capa la cual induce a un movimiento del pico Raman situado alrededor de  $338\text{ cm}^{-1}$  hacia valores de longitud de onda menores [291]. Esta tensión está relacionada según diversos estudios con una baja cristalinidad de la fase CZTS o una deficitaria introducción del S en la estructura, obteniéndose picos más cercanos a  $338\text{ cm}^{-1}$  (CZTS) cuanto mayor carácter cristalino presenta la muestra [290, 291]. Así pues la baja cristalinidad de la muestra observada en DRX (Figura 103 c)) explica el desplazamiento del pico principal de CZTS en Raman (modo A1) a frecuencias menores ( $322\text{ cm}^{-1}$ ) de las esperadas ( $338\text{ cm}^{-1}$ ). El pico presente en  $218\text{ cm}^{-1}$  pueden ser relacionado con la fase SnS-SnS<sub>2</sub> [292].

Ambas muestras presentan diferentes microestructuras superficiales (Figura 105). La muestra selenizada presenta 2 morfologías, pequeños cristales (alrededor de  $2\text{ }\mu\text{m}$ ) y grandes agregados de  $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$  dispersados de forma relativamente homogénea. La muestra sulfurizada también presenta 2 morfologías: pequeñas partículas de  $1\text{ }\mu\text{m}$  y agregados de  $3\text{ }\mu\text{m}$ . Esta muestra presenta cristales más pequeños que la selenizada, como era esperado. Las capas parecen ser compactas ya que no son detectados agujeros.

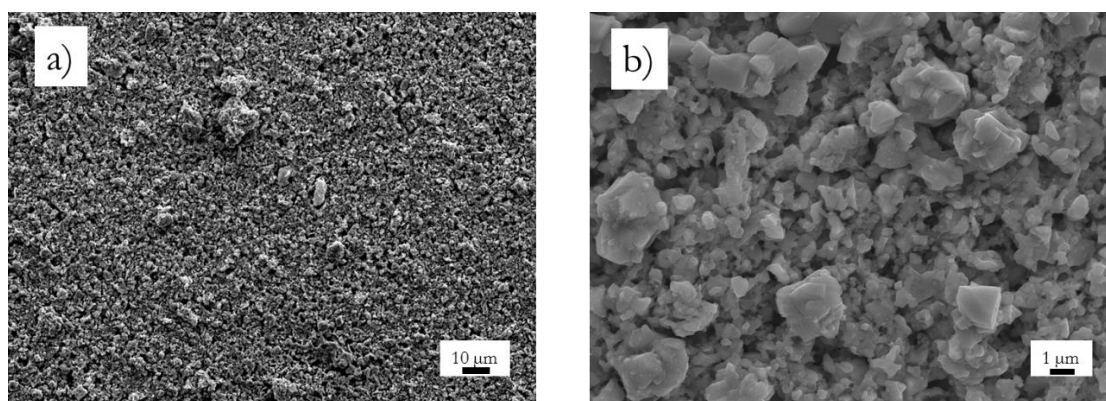


Figura 105. Micrografía MEB superficial de la muestra CZTSe: a) Selenizada y b) Sulfurizada.

Idealmente el espesor de la capa absorbente debería ser alrededor de  $1\text{ o }2\text{ }\mu\text{m}$ , sin embargo, las imágenes de MEB muestran espesores alrededor de  $7\text{ }\mu\text{m}$  como se muestra en la Figura 106. Ambas muestras presentan una microestructura similar. Las capas no están bien sinterizadas y algunos agujeros y cracks pueden ser deducidos de la micrografía. Este

resultado influiría sobre las propiedades optoelectrónicas del dispositivo final. Además, las capas no son compactas. La deposición y el ciclo térmico necesitan ser mejorados.

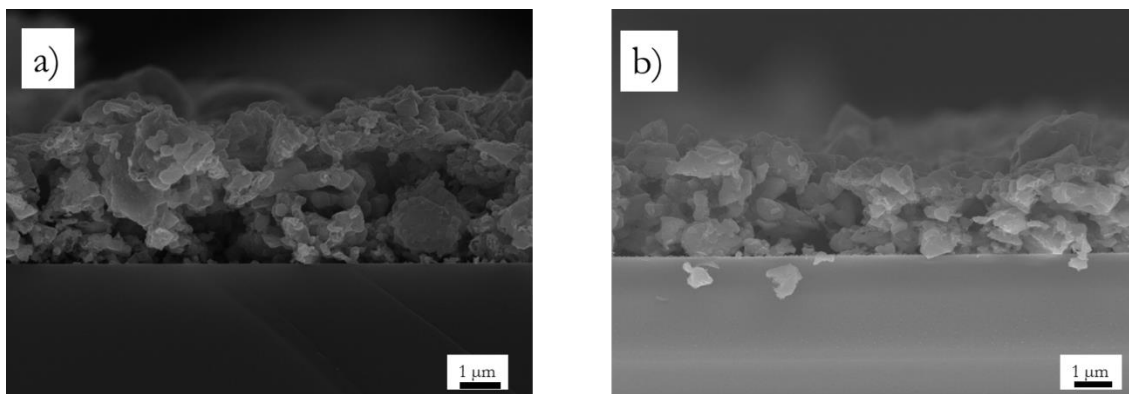


Figura 106. Micrografía MEB sección transversal muestra CZTSe: a) Selenizada y b) Sulfurizada.

El band GAP teórico de la estructura CZTSe se sitúa entre 0-95-1.05 eV pero con sustitución parcial o total de azufre puede variar de 1 a 1,5 eV [293]. El espectro de absorción UV-Vis-NIR ha sido obtenido y la ecuación de Tauc ha sido utilizada para obtener el band GAP óptico. Los resultados obtenidos para la muestra selenizada (Figura 107 a)) presentan una curva en la que se pueden apreciar diferentes pendientes, indicando estas la existencia de varias fases que absorben radiación (presencia de fase principal y secundarias). Este hecho impide una medida del band GAP correcta del compuesto CZTSe obtenido.

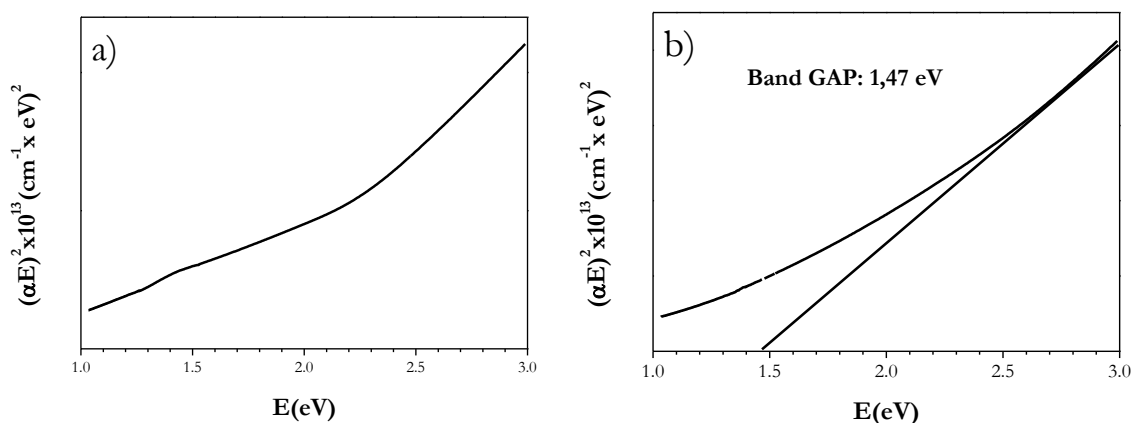


Figura 107. Cálculos energía de band GAP para la muestra CZTSe: a) selenizada y b) sulfurizada.

Los resultados de band GAP obtenidos mediante el espectro de absorción de la muestra CZTSe sulfurizada se presentan en la Figura 107 b). Se obtiene un valor de band GAP de 1,47 eV el cual está en concordancia con los valores de band GAP esperados para la estructura CZTS [112, 113] y con una sustitución total del Se inicial.



### 3.3. Síntesis estructura CZTS

Los resultados de DRX para las muestras con y sin EDTA (S1 y S2 respectivamente) se presentan en la Figura 108. La muestra S1 presenta un elevado carácter amorfo, distinguiéndose solo claramente la formación de un pico cristalino de baja intensidad no identificable con claridad. La muestra S2 exhibe picos característicos de la estructura CZTS (JCPDS n° 26-0575). No se puede afirmar que la estructura formada es la estructura kesterita debido al solapamiento de los picos de esta con estructuras como  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  [263] y  $\text{ZnS}$  [264].

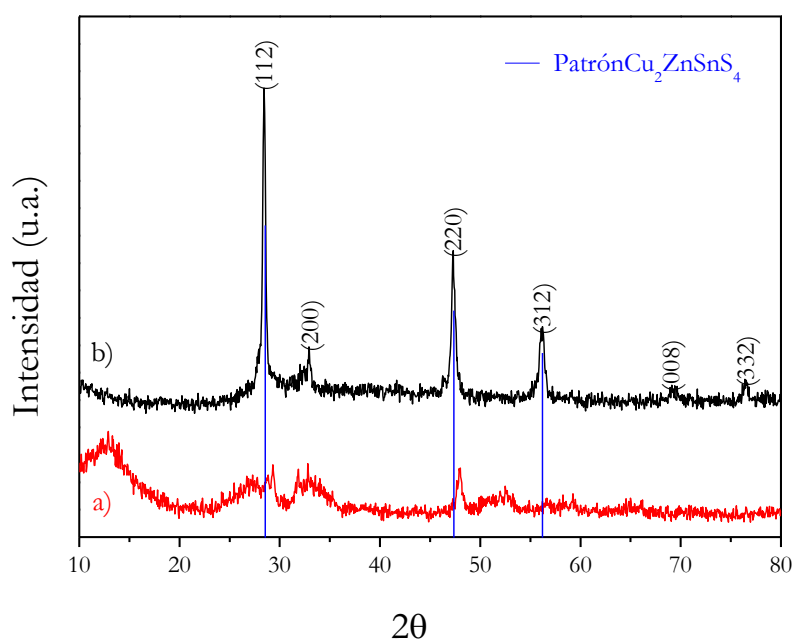


Figura 108. DRX síntesis hidrotermal CZTS: a) S1 y b) S2.

En la Figura 109 se muestran las micrografías obtenidas por MEB de las muestras CZTS. Las micrografías para la muestra S1 (Figura 109 a) presenta grandes agregados con una composición promedio de: Cu: 26,2%, Zn: 8,3%, Sn: 28,8% y S: 36,7%.

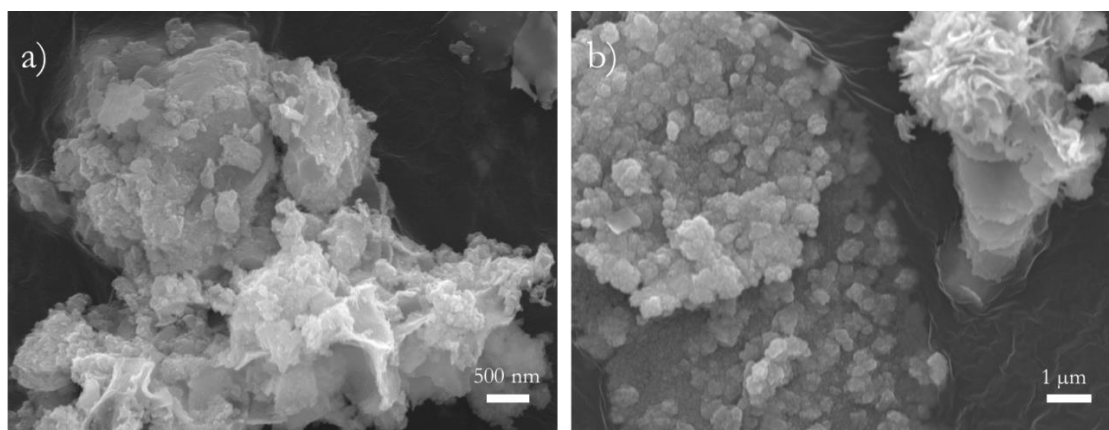


Figura 109. Micrografías MEB muestras síntesis hidrotermal CZTS: a) S1 y b) S2.

El análisis EDX de la muestra S2 confirma la formación del compuesto CZTS (Cu: 27.8%, Zn: 13.3%, Sn: 12.6% y S: 46.3%) ya detectado por DRX (Figura 108 b)). Sin embargo, la muestra también contiene un exceso de cobre (posible  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ) y diversas morfologías tales como escamas (“flakes”) que pueden apreciarse en (Figura 109 b)). Todos los elementos están presentes en el polvo (Cu, Zn y Sn) por lo que una buena cristalización de la fase deseada y una reacción química completa se espera tras el tratamiento térmico.

### 3.4. Deposición y tratamiento térmico estructura CZTS

El polvo de CZTS obtenido con EDTA (S2) es depositado en forma de capa sobre vidrio SLG y tratado térmicamente (selenización y sulfurización). El tratamiento térmico es descrito en el apartado 1.2.3. (Metodología experimental). A continuación se muestran los resultados obtenidos.

Así como en las muestras del precursor CZTSe, los picos de kesterita han aparecido en todas las capas depositadas con polvo precursor CZTS, aunque se han observado algunas fases secundarias como  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ,  $\text{SnO}_2$  o  $\text{SnS}_2$  (Figura 110). La muestra que presenta la mayor cristalización es la selenizada (Figura 110c), debido a su mayor tiempo de tratamiento. El desplazamiento de los picos a ángulos menores respecto a CZTS indica la sustitución del S por Se (solución sólida), siendo esta sustitución casi completa por la pequeña distancia entre la señal del patrón de CZTSe y las de los picos obtenidos (Figura 110 c). Además, pequeños picos aparecen a la izquierda de todos los picos principales de kesterita, estos pueden ser fase pura  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ .

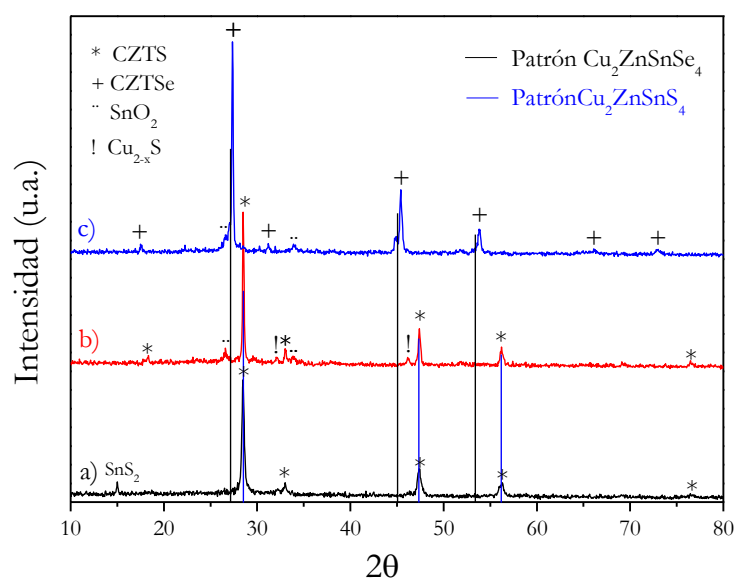


Figura 110. DRX de la muestra S2: a) sin tratamiento previo, b) sulfurizada) y c) selenizada.

Los resultados obtenidos para la capa sulfurizada y la capa selenizada (con presencia inicial de S) se muestran en la Figura 111. La muestra obtenida después de la sulfurización muestra un pico a  $326\text{ cm}^{-1}$  (Figura 111 a). Este pico se encuentra bastante desplazado respecto el pico principal de la fase CZTS a  $338\text{ cm}^{-1}$  al igual que la muestra sulfurizada de CZTSe (Figura 104 b) pico a  $322\text{ cm}^{-1}$ ). Esto indicaba una baja cristalinidad de la fase CZTS [290, 291], lo cual es confirmado por DRX (Figura 110). Los picos presentes en  $196$  y  $202\text{ cm}^{-1}$  pueden ser relacionados con la fase SnS [292].

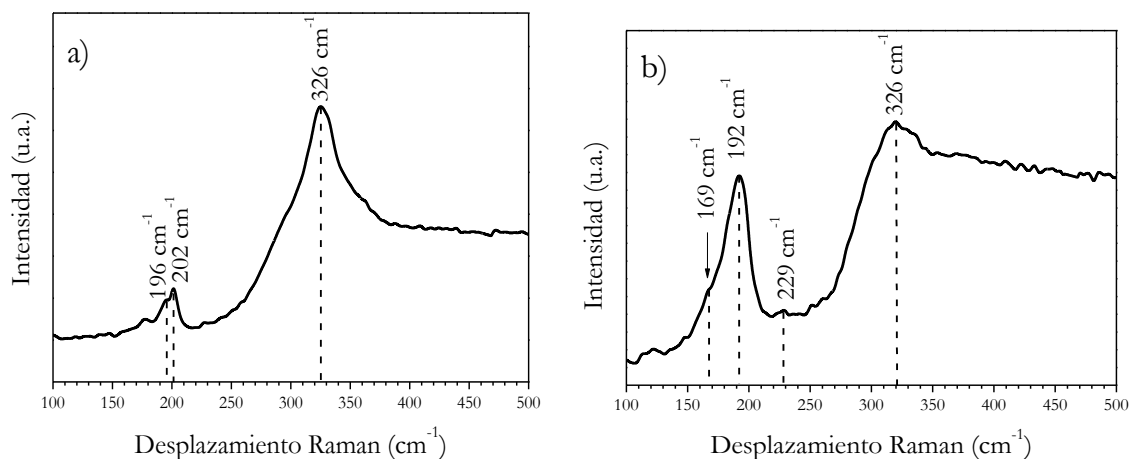


Figura 111. Raman capas CZTSe (SE): a) capa sulfurizada y capa selenizada (S).

La muestra selenizada (Figura 111 b) presenta el pico principal de CZTSe en  $192\text{ cm}^{-1}$  (modo vibracional A1) [276]. El hombro que aparece a la izquierda de este localizado en  $169\text{ cm}^{-1}$  y el pico situado en  $229\text{ cm}^{-1}$  también pertenecen a modos de vibración de la estructura CZTSe [276]. Por tanto se puede afirmar la formación de la estructura CZTSe. También puede ser localizado un pico alrededor de  $326\text{ cm}^{-1}$  (al igual que la muestra sulfurizada) el cual puede relacionarse con la presencia remanente de fase CZTS no selenizada. La elevada amplitud de este pico no permite aclarar la formación de esta fase.

Ambas muestras CZTS tratadas presentan varias microestructuras superficiales (Figura 112). Muestran pequeños cristales (sobre  $5\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ ) relativamente homogéneos y una superficie compacta sin agujeros. El análisis EDX muestra fase kesterita obtenida con ambos tratamientos: sulfurizada Cu: 36,92%, Zn: 10,67%, Sn: 13,59%; S: 38,83% y selenizada Cu: 27,87%, Zn: 13,49%, Sn: 17,58%, S: 5,83%, Se: 35,25%.

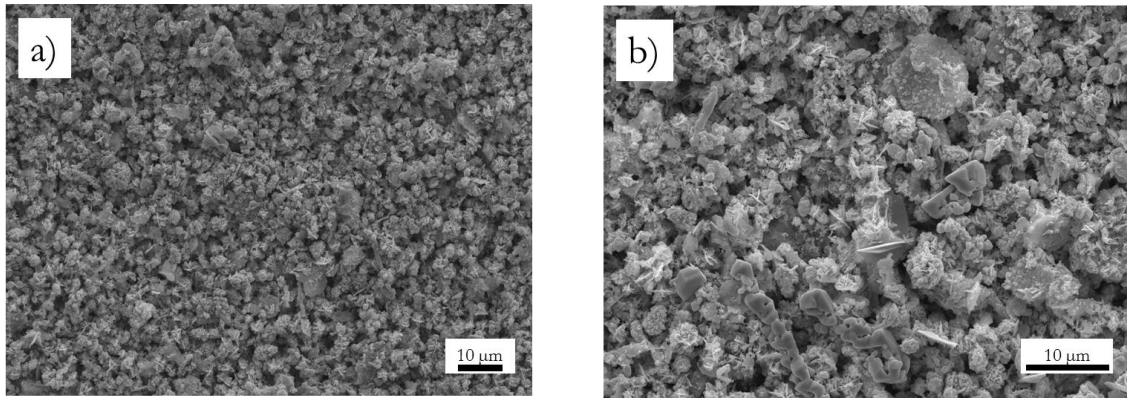


Figura 112. Micrografía MEB superficial de la muestra CZTS: a) Sulfurizada y b) Selenizada

La imagen de la sección transversal (Figura 113) muestra partículas homogéneamente distribuidas, pero no bien sinterizadas. Ambas muestras presentan microestructuras similares. El grosor de las capas se encuentra alrededor de  $7\ \mu\text{m}$  (Figura X) como en las muestras CZTSe y también hay presencia de algunos agujeros y grietas. La deposición y el ciclo térmico deben de ser mejorados.

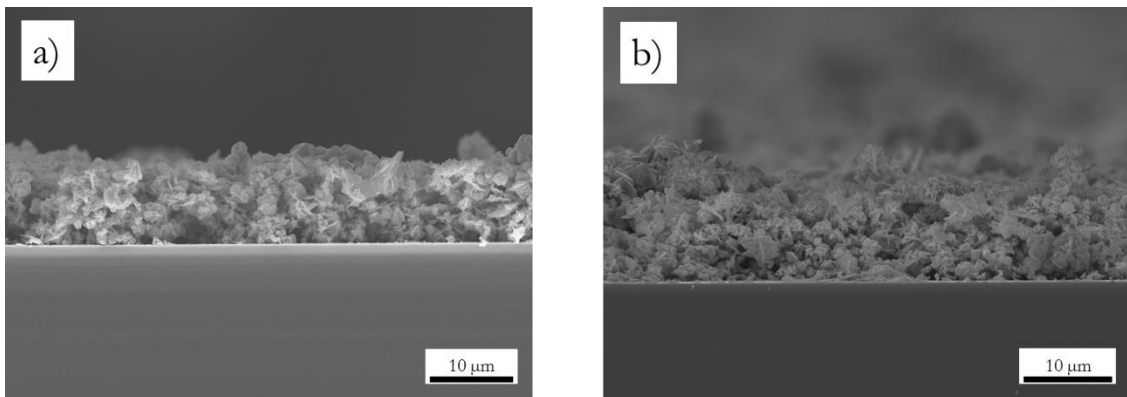


Figura 113. Micrografía MEB sección transversal muestra CZTS: a) Sulfurizada y b) Selenizada.

El band GAP teórico de la estructura CZTS de situarse entre 1,45-1,5 eV pudiendo este disminuir hasta 1 eV con la sustitución parcial de S por Se. La muestra CZTS selenizada (Figura 114a) presentan una curva en la que se pueden apreciar diferentes pendientes, al igual que para la muestra CZTSe selenizada. La existencia de fases que absorben radiación junto con el absorbente impide una medida del band GAP correcta del compuesto kesterita obtenido. La muestra CZTS sulfurizada (Figura 114 b) presenta un valor de band GAP de 1,49 eV el cual está en concordancia con los valores de band GAP esperados para la estructura CZTS [112, 113].

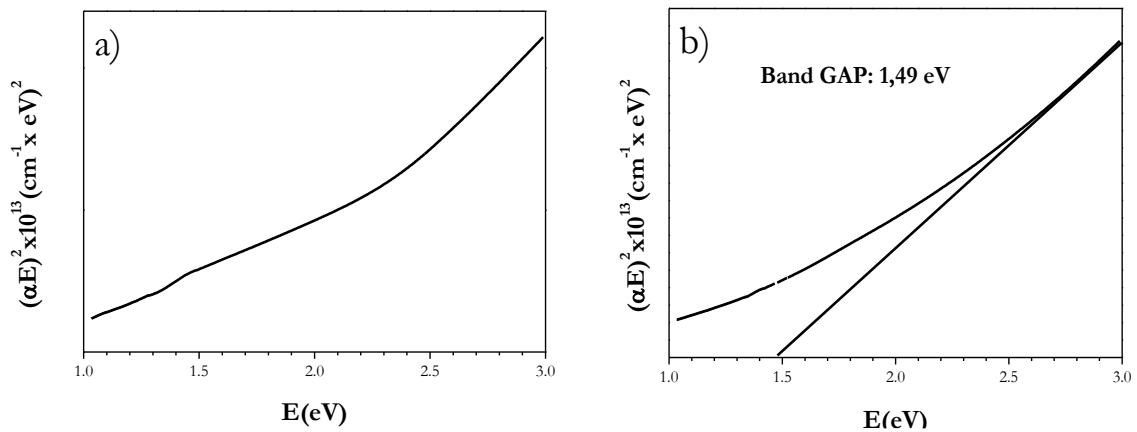


Figura 114. Cálculos energía de band GAP para la muestra CZTS: a) selenizada y b) sulfurizada.

### 3.5. Conclusiones/ Summary

#### Conclusiones

- Se han podido desarrollar con éxito compuestos fotoabsorbentes con estructura kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ . Las propiedades ópticas corresponden a los materiales diseñados. No obstante, algunas variables y parámetros requieren estudios adicionales. A continuación se destacan los resultados más relevantes:
- Se necesitan altas temperaturas ( $220^\circ\text{C}$ ) y tiempos prolongados (120h) para desarrollar la fase cristalina de interés mediante el método hidrotermal.
- El uso de EDTA agente reductor y complejante como es esencial en ambas síntesis.
- El método de deposición necesita optimización, ya que las capas no se adhieren correctamente al sustrato y su morfología no es idónea para aplicaciones fotovoltaicas.
- Los tratamientos térmicos revelan que una rampa de 30 min es necesaria para aumentar la cristalinidad del sistema durante el proceso de selenización. Su ausencia conlleva una baja cristalinidad del producto deseado. En conclusión, el ciclo térmico y sus parámetros requieren estudios adicionales. El post-tratamiento mejora las propiedades morfológicas de las capas (recubrimientos densos, compactos y bien adheridos al soporte se han obtenidos mediante este paso experimental).

## Summary

- Absorber compounds with kesterite structure as  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  were successfully synthesised and their semiconductor parameters as band GAP values fitted with the designed compounds, even though some synthesis parameters should be optimized.

The process parameters lead to the following conclusions:

- Higher temperatures (220°C) and soaking time (120h) are required to obtain the desired crystalline phase during the hydrothermal treatment.
- The use of the reducing agent (i.e. EDTA) is essential.
- The deposition method has to be improved. Bad attachment to the substrate was observed. Thus, different parameters, such as the solvent or the concentration of the paste can be studied in order to optimize it, as well as the thermal cycle.
- The applied thermal cycles reveal that slopes at different levels with soaking times of 30 min increase sample crystallinity as it has been demonstrated during the selenization process. The absence of this slope lead to less crystalline powders (sulfurization treatment). Thus, it is desirable to improve absorber properties. However, refining the cycles is also necessary to obtain dense, sintered, well-attached, crystallised and homogeneous layers.

## V. General Conclusions: Kesterite

- Photoabsorbents with kesterite structure have been developed by different methods, the order of effectiveness is as follows:

**Co-precipitation → solvothermal → hot-injection → non-injection**

- Co-precipitation method has confirmed its effectiveness, developing materials suitable for use in solar cells. This method has achieved the record efficiency with sample C1 (tubular furnace, sulfurized): Eff. = 4,89%,  $V_{OC} = 0,53$  V,  $J_{SC} = 21,5$  mA/cm<sup>2</sup> and FF = 42,8%.
- The solvothermal method has been successful according to chemical reactivity, obtaining  $Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2ZnSnSe_4$  and  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ . The optical properties of the materials fit with the theoretical ones. The observed problem has been morphological. Non-compact coatings with multiple defects have been obtained which would damage the electrical properties. The optimization of treatments and deposition parameters is necessary.
- The layers prepared by non-injection and hot-injection have developed materials with heterogeneous compositions (presence of secondary phases).
- In all processes, the strict control of thermal treatments parameters as temperature, time or chalcogen quantities play essential role to the correct execution of the procedure and the photoabsorbent formation.





DOCTORAL  
THESIS  
CONCLUSIONS



## **DOCTORAL THESIS CONCLUSIONS**

The main objective of the thesis is to develop two types of photoabsorber materials based on chalcopyrite  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  and kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS),  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) y  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTSSe) structures by low cost, environmental more friendly and large-scalable way of preparations. Thus, several chemical routes as co-precipitation, sol-gel, solvo/hydrothermal, non-injection and hot-injection methods have been developed. Many process parameters have been analyzed during the preparation in order to achieve optimal conditions. Some valuable and important features are: the used of different solvent and metal precursors for designing appropriate material properties, studies on deposition and thermal treatment conditions have been essentials for the topic investigation. In addition, alkali effect and substrate type have brought an important interpretation on the electrical properties of the materials. Hereafter, some important conclusions are summarized:

- The applied synthesis routes (most of them) achieved the materials object of the present study. Among all methods of preparation, the co-precipitation process highlights as optimal route for absorber development for chalcopyrite and kesterite. This route has obtained solar cell devices with good structural, microstructural characteristics that lead in accurate optical and electric material responds. In addition, it is cheaper and easy to be transferred to large-scale production, due to its simplicity and lower toxicity (the use of water as solvent).

The solvothermal method has also been very effective in terms of good chemical reactivity that reached well crystalline powders with nano-size nature. However, the layer morphology needs improvements. Other methods have been less effective, developing materials with some heterogeneity that required further studies.

- The material morphology differs according the way of preparation, the dispersant agent and thermal treatment. According to the preparation methods, the co-precipitation route still keep first position by obtaining dense and compact layers according to the device requirements. The solvothermal route provides desirable powder precursor properties, but the coatings have inferior characteristics, as well as the rest of the tested procedures. The anime nature of the dispersant agent (in the slurry/paste) is essential for developing of good layer microstructure. The thermal treatments and it parameters is also vital for crystallization of well sintered coating. The heating equipment applied is likewise

significant, but its effect differs according to the material nature. The chalcopyrite best sample has been developed by RTP furnace treatment, while kesterite compounds exhibit better performances after conventional tubular heating.

- The optical properties, expressed in band GAP values, display in most cases the correct compound formation. Some deviations from the theoretical values have been detected in the samples where secondary phase, MoSe<sub>2</sub> interface or amorphous nature is observed.
- The alkali addition seems to be very important for improving the device electrical properties, but its introduction has to be strictly controlled as its excess could be harmful for the solar cell.
- The glass substrate investigations confirm the Na control addition and also differ consistently with the crystal nature. SLG is better for kesterite, while BSG for chalcopyrite structure.

### **Future research lines**

In order to follow up the doubts emerged in this doctoral thesis and to improve the obtained results, some suggestions for future investigations are briefly mentioned below.

- Improving the synthesis parameters to avoid the presence of impurities or secondary phases.
- Looking for different dispersant agents with organic or inorganic nature in order to improve the morphological layer properties and to increase the sample crystallinity.
- Better studies of the heating step on a hot plate to enhance the reduction and decomposition process.
- To decrease the chalcogen quantity during heating that would optimize the Mo-Se interface, essential for the RTP treatments.
- To study the influence of other alkali elements on the electrical properties of the solar cell device.
- Thermal cycle improvements are also necessary for the unsuccessful synthesis routes and to enhance higher efficiency..

## LISTADO DE PUBLICACIONES

- 1) D. Fraga; T. Stoyanova Lyubenova; R. Martí Valls; I. Calvet; E. Barrachina; J. Carda. *Ecologic ceramic substrates for CIGS solar cells*. CERAMICS INTERNATIONAL. 6-42, pp. 7148 - 7154. 2016.
- 2) I. Calvet; E. Barrachina; R. Martí; D. Fraga; T. Stoyanova Lyubenova; J. Carda. *Synthesis, deposition and crystal growth of CZTS nanoparticles onto ceramic tiles*. BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPANOLA DE CERAMICA Y VIDRIO. 5 (54), pp. 175 - 180. 2015.
- 3) I. Calvet; E. Barrachina; R. Martí; D. Fraga; T. Stoyanova Lyubenova; J. Carda. *Development of photovoltaic ceramic tile based on CZTSSe absorber*. MATERIALS LETTERS. (161), pp. 636 - 639. 2015.
- 4) R. Martí; L. Oliveira; T. Stoyanova Lyubenova; T. Todorov; E. Chassaing; D. Lincot; J. Carda. *Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> photovoltaic absorbers by an aqueous metal selenite co-precipitation route*. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. (650), pp. 907 - 911. 2015.
- 5) D. Fraga; T. Stoyanova Lyubenova; A. Rey; R. Martí; I. Calvet; J. Carda. *Ceramic Enamels as New Back Contacts for Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>-based Photovoltaic Tile*. INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED CERAMIC TECHNOLOGY. 4 (12), pp. 728 - 737. 2015.
- 6) D. Fraga; R. Martí; I. Calvet; T. Stoyanova Lyubenova; L. Oliveira; J. Carda. *Síntesis de kesterita Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> mediante métodos de hot-injection y solvotermal*. BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPANOLA DE CERAMICA Y VIDRIO. 6 (56), pp. 260 - 264. 2014.
- 7) T. Stoyanova Lyubenova; M. Peiró; A. Rey; R. Martí; I. Calvet; J. Carda. *Synthesis of Ceramic Pigments by Non-Conventional Methods for New Ceramic Decoration Technologies*. CFI-CERAMIC FORUM INTERNATIONAL. 9 (91), pp. 73. 2014.
- 8) L. Oliveira; T. Stoyanova Lyubenova; R. Martí; D. Fraga; A. Rey; V. Kozhukharov; J. Carda. *In-situ sol-gel synthesis and thin film deposition of Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cells*. JOURNAL OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND METALLURGY. 6 (48), pp. 559 – 566. 2013.

## **CONFERENCIAS NACIONALES**

- 1) R. Martí; D. Fraga; I. Calvet; T. Stoyanova Lyubenova; J. Carda. *Síntesis de  $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$  mediante métodos de co-precipitación y solvotermal*, LIV Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Badajoz, España, Noviembre 2014.
- 2) R. Dimova; I. Calvet; T. Stoyanova Lyubenova; D. Fraga; A. Rey; R. Martí; J. Carda. *Estudio de suspensiones coloidales de nanopartículas de kesterita  $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$* , LIV Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Badajoz, España, Noviembre 2014.
- 3) E. Barrachina; J. Llop; M.D. Abad; D. Fraga; R. Martí; I. Calvet; A. Rey; T. Stoyanova Lyubenova; J. Carda. *Estudio de dos composiciones precursoras de material vitrocerámico con diferente contenido en CaO*, LIV Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Badajoz, España, Noviembre 2014.
- 4) E. Barrachina; D. Fraga; R. Martí; I. Calvet; A. Rey; T. Stoyanova Lyubenova; J. Carda. *Pilot plant design for the glass-ceramics panels production*, 18th Conference on Glass and Ceramics, Nessebar, Bulgaria, Octubre 2014.
- 5) T. Stoyanova Lyubenova; D. Fraga; E. Barrachina; R. Martí; I. Calvet; A. Rey; J. Llop; J. Carda. *Desarrollo de nuevas funcionalidades para la industria cerámica*, 16ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Inorgánica y 10ª Reunión, Bienal del Grupo Especializado de Química del Estado Sólido de la RSEQ (QIES14), Almería, España, Junio 2014. I. Calvet; R.
- 6) Dimova; R. Martí; D. Fraga; A. Rey; E. Barrachina; T. Stoyanova Lyubenova; J. Carda. *Síntesis y deposición de nanopartículas de CZTS sobre sustrato cerámico*, 16ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Inorgánica y 10ª Reunión, Bienal del Grupo Especializado de Química del Estado Sólido de la RSEQ (QIES14), Almería, España, Junio 2014.
- 7) D. Fraga; R. Martí; I. Calvet; A. Rey; E. Barrachina; T. Stoyanova Lyubenova; J. Carda. *Laminar low cost chalcogenide photovoltaic technology based on ceramic and glass*, 16ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Inorgánica y 10ª Reunión, Bienal del Grupo Especializado de Química del Estado Sólido de la RSEQ (QIES14), Almería, España, Junio 2014.

- 8) Calvet; R. Martí; A. Rey; D. Fraga; T. Stoyanova Lyubenova; J. Carda. *Estudio de cerámica fotovoltaica en base a kesterita*, LIII Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (SECV), y XII Congreso del Técnico Cerámico (ATC), Alcora, España, Octubre 2013.
- 9) D. Fraga; R. Martí; I. Calvet; A. Rey; T. Stoyanova Lyubenova; J. Carda. *Esmaltes Conductores como Contacto Inferior de Células Fotovoltaicas*, LIII Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (SECV), y XII Congreso del Técnico Cerámico (ATC), Alcora, España, Octubre 2013.
- 10) R. Martí; T. Stoyanova Lyubenova; A. Rey; D. Fraga; I. Calvet; J. Carda. *Síntesis de Semiconductor  $Cu(In,Ga)Se_2$  Mediante Métodos de Coprecipitación y Solvothermal para Aplicaciones en Baldosas Fotovoltaicas*, LIII Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (SECV), y XII Congreso del Técnico Cerámico (ATC), Alcora, España, Octubre 2013.
- 11) D. Fraga; T. Stoyanova Lyubenova; R. Martí; A. Rey; I. Calvet; J. Carda. *Métodos de bajo coste para la deposición de capas delgadas absorbedoras en dispositivos fotovoltaicos*, XI Reunión Nacional de Electrocerámica (ECXI), Zaragoza, España, Junio 2013.
- 12) T. Stoyanova Lyubenova; D. Fraga; R. Martí; A. Rey; J. Carda. *Estudio morfológico de películas delgadas de células solares fotovoltaicas para aplicaciones de integración arquitectónica*, XI Reunión Nacional de Electrocerámica (ECXI), Zaragoza, España, Junio 2013.
- 13) R. Martí; L. Oliveira; T. Todorov; T. Stoyanova Lyubenova; D. Fraga; M. Ocaña; E. Chassaing; D. Lincot; J. Carda. *Estructuras fotovoltaicas de tipo CIGS, nuevo método de síntesis: Precipitación de selenitos*, LII Congreso Anual Burgos 2012. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Burgos, España, Octubre 2012.
- 14) D. Fraga; R. Martí; T. Stoyanova Lyubenova; L. Oliveira; D. Lincot; E. Chassaing; J. Carda. *Obtención de estructuras fotovoltaicas tipo kesterita, CZTS*, LII Congreso Anual Burgos 2012. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Burgos, España, Octubre 2012.

## CONFERENCIAS INTERNACIONALES

- 1) E. Barrachina; I. Calvet ; D. Fraga; R. Martí; S. Kozhukharov; J. Carda. *Study of devitrification in ceramic frit waste to produce glass-ceramic materials*, 11th Scientific Conference with International Participation, Space, Ecology (SES 2016), Razgrad, Bulgaria, 16 de Octubre 2015.
- 2) I. Calvet; D. Fraga; R. Martí; E. Barrachina; J. Carda. *Development of photovoltaic ceramic tiles based on Kesterite semiconductor*, 14th International Conference European Ceramic Society (ECERS 2015), Toledo, España, Junio 2015.
- 3) E. Barrachina; J. Llop; M.D. Notari; D. Fraga; R. Martí; I. Calvet; A. Rey; T. Stoyanova Lyubenova; S. Kozhukharov; V. Kozhukharov; J. Carda. *Study of different deflocculation mechanisms on a porcelain paste*, University of Rousse. Subsidiary in Razgrad, Annual Conference 2014. Razgrad, Bulgaria, Octubre 2014.
- 4) I. Calvet; R. Martí; D. Fraga; A. Rey; E. Barrachina; R. Dimova; T. Stoyanova Lyubenova; J. Carda. *Synthesis and deposition of CZTS nanoparticles using a solvothermal method*, VIII Encuentro Franco-Español de Química y Física del Estado Sólido, Vila-real, España, Abril 2014.
- 5) D. Fraga; R. Martí; I. Calvet; A. Rey; E. Barrachina; T. Stoyanova Lyubenova; J. Carda. *Study of two new enamels as back contact for CIGS thin films by non-vacuum method*, VIII Encuentro Franco-Español de Química y Física del Estado Sólido, Vila-real, España, Abril 2014.
- 6) D. Fraga; R. Martí; I. Calvet; A. Rey; E. Barrachina; T. Stoyanova Lyubenova; J. Carda. *Laminate low cost chalcogenide photovoltaic technology based on ceramic and glass substrates*, VIII Encuentro Franco-Español de Química y Física del Estado Sólido, Vila-real, España, Abril 2014.
- 7) T. Stoyanova Lyubenova; D. Fraga; A. Rey; R. Martí; S. Kozhukharov; J. Carda. *Electrical and Morphological study of Mo thin films for solar cell applications* Conference RU&SU'13, Pyce, Bulgaria, Noviembre 2013.
- 8) D. Fraga; T. Stoyanova Lyubenova; R. Martí; A. Rey; I. Calvet; J. Carda. *Kesterites-types (CZTS,Se) photovoltaic cells for novel building-integrated applications*, 13th International Conference of the European Ceramic Society (ECERS), Limoges, Francia, Junio 2013.



- 9) D. Fraga; T. Stoyanova Lyubenova; R. Martí; A. Rey; I. Calvet; J. Carda. *New ceramic substrate for CIGS photovoltaic dispositive*, 13th International Conference of the European Ceramic Society (ECERS), Limoges, Francia, Junio 2013.
- 10) L. Oliveira; T. Stoyanova Lyubenova; R. Martí; D. Fraga; A. Rey; V. Kozhukharov; J. Carda. *In-situ sol-gel synthesis and thin film deposition of Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cells*, 60 Years of the University of Chemical Technology and Metallurgy (UCTM 60), Sofia, Bulgaria, Junio 2013.
- 11) D. Fraga; R. Martí; T. Stoyanova Lyubenova; L. Oliveira; A. Rey; S. Kozhukharov; J. Carda. *Solvothermal synthesis of cztsse for photovoltaic technology*, University of Rousse. Subsidiary In Razgard, Annual Conference 2012, Razgard, Bulgaria, Octubre 2012.
- 12) L. Oliveira; R. Martí; M. Peiró; T. Stoyanova Lyubenova; J. Carda. *Synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanoparticles by a soft chemistry method*, MPAtch nanotech conference, Alvor, Portugal, Julio 2012.
- 13) L. Oliveira; T. Todorov.; R. Martí; M. Ocaña; E. Chassaing; D. Lincot; J. Carda. *Selenite-based paste coating deposition method for chalcogenide absorber layers*, VII Encuentro franco-español de física y química del estado sólido (RFE2012), Paris, Francia, Junio 2012.
- 14) D. Fraga; L. Oliveira; T. Stoyanova Lyubenova; R. Martí; J. Carda. *Ecological Ceramic Tiles obtained by Recycling of Wastes*, VII Encuentro franco-español de física y química del estado sólido (RFE2012), Paris, Francia, Junio 2012.
- 15) L. Oliveira; R. Martí; M. Ocaña; T. Stoyanova Lyubenova; J. Carda. *Synthesis and deposition of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> by a soft chemistry method*, E-MRS Spring Meeting 2012, Strasbourg, Francia, Mayo 2012.
- 16) L. Oliveira; R. Martí; M. Peiró; A. Gyoza; A. Kozhukharov; J. Carda. *Synthesis of chalcogenides of I, II and IV groups using a wet-chemistry route*, Conference RU&SU'11, Rousse, Bulgaria Octubre 2011.
- 17) M. Peiró; L. Oliveira; R. Martí; J. Carda. *Influence of experimental parameters on the crystallization and properties of ZnO obtained by precipitation method*, 12th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society (ECERS XII), Estocolmo, Suecia, Junio 2011.

- 18) L. Oliveira; T. Todorov; R. Martí; C.P. Bergmann; E. Chassaing; D. Lincot; J. Carda.  
*Synthesis of nanoparticle precursors for paste coating deposition of CIGS absorber layers*, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition and 5th World, València, España, Setiembre 2010.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] J.K. Casper, *Greenhouse Gases: Worldwide Impacts*, Facts On File, 2010.
- [2] M. Baumüller, *En busca de El Dorado verde*, in: *El País*, 2015.
- [3] R. Perez, M. Perez, *A fundamental look at supply side energy reserves for the planet*, IEA-SHCP-Newsletter, 62 (2015).
- [4] K. Branker, M.J.M. Pathak, J.M. Pearce, *A review of solar photovoltaic levelized cost of electricity*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 4470-4482.
- [5] *Comparing the costs of renewable and conventional energy sources*, in, <http://energyinnovation.org>, 2015.
- [6] *Solar resource maps for Europe*, in, [www.solargis.info](http://www.solargis.info), 2014.
- [7] M.A. Maehlum, *Which Solar Panel Type is Best? Mono- vs. Polycrystalline vs. Thin Film*, in, <http://energyinformative.org/best-solar-panel-monocrystalline-polycrystalline-thin-film/> 2015.
- [8] S. Abermann, *Non-vacuum processed next generation thin film photovoltaics: Towards marketable efficiency and production of CZTS based solar cells*, *Solar Energy*, 94 (2013) 37-70.
- [9] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Park, G. Stephenson, *Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications*, *Journal of Applied Physics*, 100 (2006) 051606.
- [10] L. Kazmerski, *Polycrystalline and amorphous thin films and devices*, Elsevier, 2012.
- [11] Y. Hamakawa, *Thin-film solar cells: next generation photovoltaics and its applications*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [12] Y. Fu, H. Du, W. Huang, S. Zhang, M. Hu, *TiNi-based thin films in MEMS applications: a review*, *Sensors and Actuators A: Physical*, 112 (2004) 395-408.
- [13] C. Jagadish, S.J. Pearton, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*, Elsevier, 2011.
- [14] T.M. Friedlmeier, P. Jackson, A. Bauer, D. Hariskos, O. Kiowski, R. Wuerz, M. Powalla, *Improved Photocurrent in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells: From 20.8% to 21.7%. Efficiency with CdS Buffer and 21.0% Cd-Free*, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5 (2015) 1487-1491.
- [15] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, *Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 22.6%*, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 10 (2016) 583-586.
- [16] R. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, *Acta Crystallographica Section A*, 32 (1976) 751-767.
- [17] H.-T. Tung, I.-G. Chen, J.-M. Song, M.-G. Tsai, I.M. Kempson, G. Margaritondo, Y. Hwu, *Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)S<sub>2</sub> nanocrystals and films: low-temperature synthesis with size and composition control*, *Nanoscale*, 5 (2013) 4706-4710.
- [18] S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, *Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor*, *Physical Review B*, 57 (1998) 9642-9656.
- [19] D. Rudmann, G. Bilger, M. Kaelin, F.J. Haug, H. Zogg, A.N. Tiwari, *Effects of NaF coevaporation on structural properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films*, *Thin Solid Films*, 431-432 (2003) 37-40.
- [20] L. Kronik, D. Cahen, H.W. Schock, *Effects of Sodium on Polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and Its Solar Cell Performance*, *Advanced Materials*, 10 (1998) 31-36.
- [21] S.-H. Wei, S.B. Zhang, A. Zunger, *Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe<sub>2</sub>*, *Journal of Applied Physics*, 85 (1999) 7214-7218.
- [22] J. Schmidt, A. Aberle, R. Hezel, *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (1997).

- [23] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *Journal of Applied Physics*, 32 (1961) 510-519.
- [24] R.J. Matson, Terrestrial solar spectra, solar simulation, and solar cell efficiency measurement, in: R.E. Bird, K. Emery (Eds.), *Solar Energy Research Institute* ;, Golden, Colo. ;, 1981.
- [25] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Bräunig, Efficient CuInS<sub>2</sub> solar cells from a rapid thermal process (RTP), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67 (2001) 159-166.
- [26] A. Jehad, R. Noufi, S. Johnston, S. Ward, X. Wu, Improved performance in CuInSe<sub>2</sub> and surface-modified CuGaSe<sub>2</sub> solar cells, in: *Photovoltaic Specialists Conference, 2005. Conference Record of the Thirty-first IEEE, 2005*, pp. 299-302.
- [27] W. Zhao, Y. Cui, D. Pan, Air-Stable, Low-Toxicity Precursors for CuIn(S<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub> Solar Cells with 10.1 % Efficiency, *Energy Technology*, 1 (2013) 131-134.
- [28] A.R. Uhl, J.K. Katahara, H.W. Hillhouse, Molecular-ink route to 13.0% efficient low-bandgap CuIn(S,Se)<sub>2</sub> and 14.7% efficient Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cells, *Energy & Environmental Science*, 9 (2016) 130-134.
- [29] R. Martí, L. Oliveira, T.S. Lyubenova, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J.B. Carda, Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> photovoltaic absorbers by an aqueous metal selenite coprecipitation route, *Journal of Alloys and Compounds*, 650 (2015) 907-911.
- [30] H. Yoon, S.H. Na, J.Y. Choi, M.W. Kim, H. Kim, H.S. An, B.K. Min, S. Ahn, J.H. Yun, J. Gwak, K. Yoon, S.S. Kolekar, M.F.A.M. van Hest, S.S. Al-Deyab, M.T. Swihart, S.S. Yoon, Carbon- and Oxygen-Free Cu(InGa)(S<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub> Solar Cell with a 4.63% Conversion Efficiency by Electrostatic Spray Deposition, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 8369-8377.
- [31] T.K. Todorov, O. Gunawan, T. Gokmen, D.B. Mitzi, Solution-processed Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> absorber yielding a 15.2% efficient solar cell, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21 (2013) 82-87.
- [32] J. Gifford, Solar Frontier hits 22.3% on CIGS cell, in: *pv magazine*, 2015.
- [33] S. Furue, S. Ishizuka, A. Yamada, M. Iioka, H. Higuchi, H. Shibata, S. Niki, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells and mini-modules fabricated on thin soda-lime glass substrates, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119 (2013) 163-168.
- [34] M. Gloeckler, J.R. Sites, Potential of submicrometer thickness Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 103703.
- [35] K. Mertens, in, [textbook-pv.org](http://textbook-pv.org).
- [36] A.M. Gabor, J.R. Tuttle, D.S. Albin, M.A. Contreras, R. Noufi, A.M. Hermann, High-efficiency CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells made from (In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> precursor films, *Applied Physics Letters*, 65 (1994) 198-200.
- [37] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19 (2011) 894-897.
- [38] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda, Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> thin-film solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 11 (2003) 225-230.
- [39] M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Noufi, Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> polycrystalline thin-film solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 7 (1999) 311-316.
- [40] L. El Char, L.A. Lamont, N. El Zein, Review of photovoltaic technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 2165-2175.
- [41] N.G. Dhare, Toward GW/year of CIGS production within the next decade, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (2007) 1376-1382.

- [42] M. Powalla, B. Dimmler, Development of large-area CIGS modules, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75 (2003) 27-34.
- [43] J. Palm, V. Probst, F.H. Karg, Second generation CIS solar modules, *Solar Energy*, 77 (2004) 757-765.
- [44] J.A. Frantz, R.Y. Bekele, V.Q. Nguyen, J.S. Sanghera, A. Bruce, S.V. Frolov, M. Cyrus, I.D. Aggarwal, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films and devices sputtered from a single target without additional selenization, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 7763-7765.
- [45] L. Ouyang, M. Zhao, D. Zhuang, J. Han, Z. Gao, L. Guo, X. Li, R. Sun, M. Cao, Annealing treatment of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorbers prepared by sputtering a quaternary target for 13.5% conversion efficiency device, *Solar Energy*, 118 (2015) 375-383.
- [46] S.-U. Park, R. Sharma, K. Ashok, S. Kang, J.-K. Sim, C.-R. Lee, A study on composition, structure and optical properties of copper-poor CIGS thin film deposited by sequential sputtering of CuGa/In and In/(CuGa+In) precursors, *Journal of Crystal Growth*, 359 (2012) 1-10.
- [47] N. Tokio, K. Akio, Sequential Sputtering/Selenization Technique for the Growth of CuInSe<sub>2</sub> Thin Films, *Japanese Journal of Applied Physics*, 37 (1998) L1065.
- [48] S. Kang, R. Sharma, J.-K. Sim, C.-R. Lee, Band gap engineering of tandem structured CIGS compound absorption layer fabricated by sputtering and selenization, *Journal of Alloys and Compounds*, 563 (2013) 207-215.
- [49] C.J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D.B. Mitzi, D. Lincot, A.N. Tiwari, Non-vacuum methods for formation of Cu(In, Ga)(Se, S)<sub>2</sub> thin film photovoltaic absorbers, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18 (2010) 434-452.
- [50] M. Leihern, Challenges for vacuum system manufacterrers in the PV industry. Workshop Proceeding of the Third International Workshop. *Thin Films in the Photovotaic Industry 2007*, Ispra, Italy.
- [51] T. Todorov, D.B. Mitzi, Direct Liquid Coating of Chalcopyrite Light-Absorbing Layers for Photovoltaic Devices, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010 (2010) 17-28.
- [52] Y. Liu, D. Kong, J. Li, C. Zhao, C. Chen, J. Brugger, Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Film by Solvothermal and Spin-coating Process, *Energy Procedia*, 16, Part A (2012) 217-222.
- [53] D.B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A.J. Kellock, S.J. Chey, L. Gignac, A.G. Schrott, Hydrazine-based deposition route for device-quality CIGS films, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2158-2162.
- [54] M. Park, S. Ahn, J.H. Yun, J. Gwak, A. Cho, S. Ahn, K. Shin, D. Nam, H. Cheong, K. Yoon, Characteristics of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) thin films deposited by a direct solution coating process, *Journal of Alloys and Compounds*, 513 (2012) 68-74.
- [55] C.-H. Chang, J.-M. Ting, Phase, morphology, and dimension control of CIS powders prepared using a solvothermal process, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 4174-4178.
- [56] A. Khanaki, H. Abdizadeh, M.R. Golobostanfard, Effects of process parameters on the synthesis and characterization of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> nanopowders produced by new modified solvothermal method, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 1397-1404.
- [57] J. Li, Z. Chen, R.-J. Wang, D.M. Proserpio, Low temperature route towards new materials: solvothermal synthesis of metal chalcogenides in ethylenediamine, *Coordination Chemistry Reviews*, 190-192 (1999) 707-735.
- [58] J. Lu, Y. Xie, F. Xu, L. Zhu, Study of the dissolution behavior of selenium and tellurium in different solvents??a novel route to Se, Te tubular bulk single crystals, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 2755-2761.
- [59] J. Ramkumar, S. Ananthakumar, S. Moorthy Babu, Hydrothermal synthesis and characterization of CuInSe<sub>2</sub> nanoparticles using ethylenediamine as capping agent, *Solar Energy*, 106 (2014) 177-183.

- [60] C.-H. Lu, C.-H. Lee, C.-H. Wu, Microemulsion-mediated solvothermal synthesis of copper indium diselenide powders, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (2010) 1622-1626.
- [61] W.-H. Hsu, H.-I. Hsiang, Y.-L. Chang, D.-T. Ray, F.-S. Yen, Formation Mechanisms of Cu(In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)Se<sub>2</sub> Nanocrystallites Synthesized Using Hot-Injection and Heating-Up Processes, *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (2011) 3030-3034.
- [62] J. Tang, S. Hinds, S.O. Kelley, E.H. Sargent, Synthesis of Colloidal CuGaSe<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, and Cu(InGa)Se<sub>2</sub> Nanoparticles, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 6906-6910.
- [63] Q. Guo, G.M. Ford, R. Agrawal, H.W. Hillhouse, Ink formulation and low-temperature incorporation of sodium to yield 12% efficient Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cells from sulfide nanocrystal inks, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21 (2013) 64-71.
- [64] V.K. Kapur, A. Bansal, P. Le, O.I. Asensio, Non-vacuum processing of CuIn<sub>1-x</sub>GaxSe<sub>2</sub> solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks, *Thin Solid Films*, 431-432 (2003) 53-57.
- [65] V.K. Kapur, B.M. Basol, C.R. Leidholm, R.A. Roe, Oxide-based method of making compound semiconductor films and making related electronic devices, in, Google Patents, 2000.
- [66] W. Liu, D.B. Mitzi, M. Yuan, A.J. Kellock, S.J. Chey, O. Gunawan, 12% Efficiency CuIn(S<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Photovoltaic Device Prepared Using a Hydrazine Solution Process†, *Chemistry of Materials*, 22 (2009) 1010-1014.
- [67] L. Oliveira, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda, P. Escribano, CIGSS films prepared by sol-gel route, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2272-2276.
- [68] L. Oliveira, Rutas químicas para la deposición de capas delgadas de los sistemas cigs y czts con aplicaciones fotovoltaicas, in: *Organic and Inorganic Chemistry Department, University Jaume I, Castellón de la Plana (Spain)*, 2012, pp. 183.
- [69] T.K. Todorov, Preparation and study of thin films for photovoltaic applications, in: *Inorganic and Organic Chemistry Department, Universitat Jaume I, Castellón de la Plana (Spain)*, 2008, pp. 223.
- [70] M. Ajili, M. Castagné, N. Kamoun Turki, Characteristics of CuIn<sub>1-x</sub>GaxS<sub>2</sub> thin films synthesized by chemical spray pyrolysis, *Journal of Luminescence*, 150 (2014) 1-7.
- [71] M.A. Hossain, Z. Tianliang, L.K. Keat, L. Xianglin, R.R. Prabhakar, S.K. Batabyal, S.G. Mhaisalkar, L.H. Wong, Synthesis of Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> thin films using an aqueous spray-pyrolysis approach, and their solar cell efficiency of 10.5%, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 4147-4154.
- [72] D. Lincot, J.F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Sicx-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J.P. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P.P. Grand, M. Benfarah, P. Mogensen, O. Kerrec, Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition, *Solar Energy*, 77 (2004) 725-737.
- [73] V.S. Saji, I.-H. Choi, C.-W. Lee, Progress in electrodeposited absorber layer for CuIn(1-x)GaxSe<sub>2</sub> (CIGS) solar cells, *Solar Energy*, 85 (2011) 2666-2678.
- [74] C. Ferekides, U. Balasubramanian, R. Mamazza, V. Viswanathan, H. Zhao, D. Morel, CdTe thin film solar cells: device and technology issues, *Solar Energy*, 77 (2004) 823-830.
- [75] S. Ishizuka, K. Sakurai, A. Yamada, K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, S. Nakamura, Y. Kimura, T. Baba, H. Nakanishi, T. Kojima, S. Niki, Fabrication of wide-gap Cu(In<sub>1-x</sub>Gax)Se<sub>2</sub> thin film solar cells: a study on the correlation of cell performance with highly resistive i-ZnO layer thickness, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87 (2005) 541-548.
- [76] D. Fraga, T. Stoyanova Lyubenova, R. Martí, I. Calvet, E. Barrachina, J.B. Carda, Ecologic ceramic substrates for CIGS solar cells, *Ceramics International*, 42 (2016) 7148-7154.

- [77] A. Chirilă, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A.R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y.E. Romanyuk, G. Bilger, A.N. Tiwari, Highly efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells grown on flexible polymer films, *Nat Mater*, 10 (2011) 857-861.
- [78] R. Wuerz, A. Eicke, F. Kessler, S. Paetel, S. Efimenko, C. Schlegel, CIGS thin-film solar cells and modules on enamelled steel substrates, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 100 (2012) 132-137.
- [79] D. Amouzou, J. Dumont, L. Fourdrinier, J.-B. Richir, F. Maseri, R. Sporcken, Adhesion, resistivity and structural, optical properties of molybdenum on steel sheet coated with barrier layer done by sol-gel for CIGS solar cells, *Thin Solid Films*, 531 (2013) 535-540.
- [80] D. Bae, S. Kwon, J. Oh, W.K. Kim, H. Park, Investigation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diffusion barrier layer fabricated by atomic layer deposition for flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells, *Renewable Energy*, 55 (2013) 62-68.
- [81] W.-S. Liu, H.-C. Hu, N.-W. Pu, S.-C. Liang, Developing flexible CIGS solar cells on stainless steel substrates by using Ti/TiN composite structures as the diffusion barrier layer, *Journal of Alloys and Compounds*, 631 (2015) 146-152.
- [82] J. Yun, K. Kim, M. Kim, B. Ahn, S. .Ahn, J. Lee, K. Yoon, Fabrication of CIGS Solar Cells with a Na-doped Monolayer on a Na-free Substrate, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5876-5879.
- [83] D. Braunger, D. Hariskos, G. Bilger, U. Rau, H.W. Schock, Influence of sodium on the growth of polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films, *Thin Solid Films*, 361–362 (2000) 161-166.
- [84] F. Kessler, D. Rudmann, Technological Aspects of Flexible CIGS Solar Cells and Modules, *Solar Energy* 77 (2004) 685-690.
- [85] D. Fraga, T.S. Lyubenova, A. Rey, I. Calvet, R. Martí, J.B. Carda, Ceramic Enamels as New Back Contacts for Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>-Based Photovoltaic Tile, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 12 (2015) 728-737.
- [86] I. Becerril-Romero, S. Giraldo, S. López-Marino, M. Placidi, Y. Sánchez, D. Sylla, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, P. Pistor, Vitreous enamel as sodium source for efficient kesterite solar cells on commercial ceramic tiles, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 154 (2016) 11-17.
- [87] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kälin, F.V. Kurdesau, A.N. Tiwari, M. Döbeli, Formation and characterisation of MoSe<sub>2</sub> for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based solar cells, *Thin Solid Films*, 480–481 (2005) 433-438.
- [88] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, T. Negami, Characterization of the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo interface in CIGS solar cells, *Thin Solid Films*, 387 (2001) 118-122.
- [89] J.-H. Yoon, J.-H. Kim, W.M. Kim, J.-K. Park, Y.-J. Baik, T.-Y. Seong, J.-h. Jeong, Electrical properties of CIGS/Mo junctions as a function of MoSe<sub>2</sub> orientation and Na doping, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22 (2014) 90-96.
- [90] K. Orgassa, H.W. Schock, J.H. Werner, Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells, *Thin Solid Films*, 431–432 (2003) 387-391.
- [91] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, T. Mise, Novel device structure for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells using transparent conducting oxide back and front contacts, *Solar Energy*, 77 (2004) 739-747.
- [92] A. Goetzberger, C. Hebling, Photovoltaic materials, past, present, future, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 62 (2000) 1-19.
- [93] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (Version 45), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23 (2015) 1-9.
- [94] T. Todorov, J. Carda, P. Escribano, A. Grimm, J. Klaer, R. Klenk, Electro deposited In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> buffer layers for CuInS<sub>2</sub> solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 (2008) 1274-1278.

- [95] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C.H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A.N. Tiwari, T. Törndahl, Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  based thin film photovoltaics: present status and current developments, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18 (2010) 411-433.
- [96] H. Sugimoto, High efficiency and large volume production of CIS-based modules, in: 2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2014, pp. 2767-2770.
- [97] M. Mathew, Engineering the properties of indium sulfide for thin film solar cells by doping, in: Cochin University of Science and Technology, 2009.
- [98] A.H. Jahagirdar, A.A. Kadam, N.G. Dhere, Role of i-ZnO in Optimizing Open Circuit Voltage of CIGS2 and CIGS Thin Film Solar Cells, in: 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference, 2006, pp. 557-559.
- [99] Y.E. Romanyuk, H. Hagendorfer, P. Stücheli, P. Fuchs, A.R. Uhl, C.M. Sutter-Fella, M. Werner, S. Haass, J. Stükelberger, C. Broussillou, P.-P. Grand, V. Bermudez, A.N. Tiwari, All Solution-Processed Chalcogenide Solar Cells – from Single Functional Layers Towards a 13.8% Efficient CIGS Device, *Advanced Functional Materials*, 25 (2015) 12-27.
- [100] K.-M. Lin, P. Tsai, Parametric study on preparation and characterization of ZnO:Al films by sol-gel method for solar cells, *Materials Science and Engineering: B*, 139 (2007) 81-87.
- [101] J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter, G. Zoppi, I. Forbes, New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  as an alternative absorber material, *physica status solidi (b)*, 245 (2008) 1772-1778.
- [102] X. Fontané, L. Calvo-Barrio, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, D.M. Berg, P.J. Dale, S. Siebentritt, In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  layers for solar cell applications, *Applied Physics Letters*, 98 (2011) 181905.
- [103] J. Just, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, S. Schorr, T. Unold, Determination of secondary phases in kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by x-ray absorption near edge structure analysis, *Applied Physics Letters*, 99 (2011) 262105.
- [104] S. Schorr, Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5985-5991.
- [105] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, *Advanced Energy Materials*, 4 (2014).
- [106] C.K. Miskin, W.-C. Yang, C.J. Hages, N.J. Carter, C.S. Joglekar, E.A. Stach, R. Agrawal, 9.0% efficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  solar cells from selenized nanoparticle inks, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23 (2015) 654-659.
- [107] L. Yin, G. Cheng, Y. Feng, Z. Li, C. Yang, X. Xiao, Limitation factors for the performance of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells studied by defect characterization, *RSC Advances*, 5 (2015) 40369-40374.
- [108] K. Yu, E.A. Carter, Elucidating Structural Disorder and the Effects of Cu Vacancies on the Electronic Properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , *Chemistry of Materials*, 28 (2016) 864-869.
- [109] H. Xie, Y. Sánchez, S. López-Marino, M. Espindola-Rodríguez, M. Neuschitzer, D. Sylla, A. Fairbrother, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, Impact of Sn(S,Se) Secondary Phases in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  Solar Cells: a Chemical Route for Their Selective Removal and Absorber Surface Passivation, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 12744-12751.
- [110] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, Study of polycrystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films by Raman scattering, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 7600-7606.



- [111] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, Growth and Raman scattering characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2519-2523.
- [112] R. Haight, A. Barkhouse, O. Gunawan, B. Shin, M. Copel, M. Hopstaken, D.B. Mitzi, Band alignment at the Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>/CdS interface, *Applied Physics Letters*, 98 (2011) 253502.
- [113] S. Chen, A. Walsh, J.-H. Yang, X.G. Gong, L. Sun, P.-X. Yang, J.-H. Chu, S.-H. Wei, Compositional dependence of structural and electronic properties of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> alloys for thin film solar cells, *Physical Review B*, 83 (2011) 125201.
- [114] D.A.R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, D.B. Mitzi, Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed Cu<sub>2</sub>ZnSn(Se,S)<sub>4</sub> solar cell, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20 (2012) 6-11.
- [115] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> Solar Cells, *Advanced Energy Materials*, 3 (2013) 34-38.
- [116] B. Shin, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, S. Jay Chey, S. Guha, Control of an interfacial MoSe<sub>2</sub> layer in Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin film solar cells: 8.9% power conversion efficiency with a TiN diffusion barrier, *Applied Physics Letters*, 101 (2012) 053903.
- [117] Y.S. Lee, T. Gershon, O. Gunawan, T.K. Todorov, T. Gokmen, Y. Virgus, S. Guha, Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Thin-Film Solar Cells by Thermal Co-evaporation with 11.6% Efficiency and Improved Minority Carrier Diffusion Length, *Advanced Energy Materials*, 5 (2015).
- [118] B. Shin, N.A. Bojarczuk, S. Guha, On the kinetics of MoSe<sub>2</sub> interfacial layer formation in chalcogen-based thin film solar cells with a molybdenum back contact, *Applied Physics Letters*, 102 (2013) 091907.
- [119] T. Gershon, B. Shin, N. Bojarczuk, M. Hopstaken, D.B. Mitzi, S. Guha, The Role of Sodium as a Surfactant and Suppressor of Non-Radiative Recombination at Internal Surfaces in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, *Advanced Energy Materials*, 5 (2015).
- [120] J.J. Scragg, T. Kubart, J.T. Wätjen, T. Ericson, M.K. Linnarsson, C. Platzer-Björkman, Effects of Back Contact Instability on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Devices and Processes, *Chemistry of Materials*, 25 (2013) 3162-3171.
- [121] F. Liu, K. Sun, W. Li, C. Yan, H. Cui, L. Jiang, X. Hao, M.A. Green, Enhancing the Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cell efficiency by back contact modification: Inserting a thin TiB<sub>2</sub> intermediate layer at Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>/Mo interface, *Applied Physics Letters*, 104 (2014) 051105.
- [122] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, S.J. Chey, S. Guha, Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21 (2013) 72-76.
- [123] S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Hydrazine-Processed Ge-Substituted CZTSe Solar Cells, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 4588-4593.
- [124] J. Chen, L. Zhao, F. Liu, S. Huang, X. Hao, Preparation and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub> thin films by sulfurizing reactively sputtered precursors, in: 2014 Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials & Devices, 2014, pp. 254-257.
- [125] M. Ibáñez, R. Zamani, A. LaLonde, D. Cadavid, W. Li, A. Shavel, J. Arbiol, J.R. Morante, S. Gorsse, G.J. Snyder, A. Cabot, Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub> Nanocrystals: Synthesis and Thermoelectric Properties, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 4060-4063.
- [126] A.D. Collord, H.W. Hillhouse, Germanium Alloyed Kesterite Solar Cells with Low Voltage Deficits, *Chemistry of Materials*, 28 (2016) 2067-2073.
- [127] G. Brammertz, Y. Ren, M. Buffière, S. Mertens, J. Hendrickx, H. Marko, A.E. Zaghi, N. Lenaers, C. Köble, J. Vleugels, M. Meuris, J. Poortmans, Electrical characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> solar cells from selenization of sputtered metal layers, *Thin Solid Films*, 535 (2013) 348-352.

- [128] G. Brammertz, M. Buffière, S. Oueslati, H. ElAnzeery, K. Ben Messaoud, S. Sahayaraj, C. Köble, M. Meuris, J. Poortmans, Characterization of defects in 9.7% efficient Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>-CdS-ZnO solar cells, *Applied Physics Letters*, 103 (2013) 163904.
- [129] J.J. Scragg, T. Ericson, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, T. Kubart, M. Edoff, C. Platzer-Björkman, Rapid annealing of reactively sputtered precursors for Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22 (2014) 10-17.
- [130] I. Calvet, E. Barrachina, R. Martí, D. Fraga, T. Stoyanova Lyubenova, J.B. Carda, Development of photovoltaic ceramic tile based on CZTSSe absorber, *Materials Letters*, 161 (2015) 636-639.
- [131] F. Long, S. Chi, J. He, J. Wang, X. Wu, S. Mo, Z. Zou, Synthesis of hexagonal wurtzite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> prisms by an ultrasound-assisted microwave solvothermal method, *Journal of Solid State Chemistry*, 229 (2015) 228-234.
- [132] L. Shi, P. Yin, H. Zhu, Q. Li, Synthesis and Photoelectric Properties of Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub> Single-Crystalline Nanowire Arrays, *Langmuir*, 29 (2013) 8713-8717.
- [133] H. Wei, W. Guo, Y. Sun, Z. Yang, Y. Zhang, Hot-injection synthesis and characterization of quaternary Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> nanocrystals, *Materials Letters*, 64 (2010) 1424-1426.
- [134] S.C. Riha, B.A. Parkinson, A.L. Prieto, Solution-Based Synthesis and Characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 12054-12055.
- [135] Q. Guo, G.M. Ford, W.-C. Yang, B.C. Walker, E.A. Stach, H.W. Hillhouse, R. Agrawal, Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 17384-17386.
- [136] T. Rath, W. Haas, A. Pein, R. Saf, E. Maier, B. Kunert, F. Hofer, R. Resel, G. Trimmel, Synthesis and characterization of copper zinc tin chalcogenide nanoparticles: Influence of reactants on the chemical composition, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101 (2012) 87-94.
- [137] D. Fraga, Síntesis de kesterita Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> mediante métodos de hot-injection y solvotermal, *Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2014.
- [138] G.M. Ford, Q. Guo, R. Agrawal, H.W. Hillhouse, Earth Abundant Element Cu<sub>2</sub>Zn(Sn<sub>1-x</sub>Gex)<sub>4</sub> Nanocrystals for Tunable Band Gap Solar Cells: 6.8% Efficient Device Fabrication, *Chemistry of Materials*, 23 (2011) 2626-2629.
- [139] Z. Zhou, Y. Wang, D. Xu, Y. Zhang, Fabrication of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> screen printed layers for solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (2010) 2042-2045.
- [140] S.W. Shin, J.H. Han, C.Y. Park, A.V. Moholkar, J.Y. Lee, J.H. Kim, Quaternary Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanocrystals: Facile and low cost synthesis by microwave-assisted solution method, *Journal of Alloys and Compounds*, 516 (2012) 96-101.
- [141] T. Schnabel, Abzieher, T., Friedlmeier, T.M., Ahlswede, E., Solution-Based Preparation of CZTSSe for Solar Cells-Comparison of SnSe<sub>2</sub> and Elemental Se as Chalcogen Source. , *Photovoltaics, IEEE Journal of* 5(2015) 670-675.
- [142] S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, T.K. Todorov, D.B. Mitzi, Low band gap liquid-processed CZTSe solar cell with 10.1% efficiency, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 7060-7065.
- [143] T.K. Chaudhuri, D. Tiwari, Earth-abundant non-toxic Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by direct liquid coating from metal-thiourea precursor solution, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101 (2012) 46-50.
- [144] R. Zhang, S.M. Szczepaniak, N.J. Carter, C.A. Handwerker, R. Agrawal, A Versatile Solution Route to Efficient Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> Thin-Film Solar Cells, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 2114-2120.

- [145] Y. Sun, Y. Zhang, H. Wang, M. Xie, K. Zong, H. Zheng, Y. Shu, J. Liu, H. Yan, M. Zhu, W. Lau, Novel non-hydrazine solution processing of earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  absorbers for thin-film solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 6880-6887.
- [146] W. Ki, H.W. Hillhouse, Earth-Abundant Element Photovoltaics Directly from Soluble Precursors with High Yield Using a Non-Toxic Solvent, *Advanced Energy Materials*, 1 (2011) 732-735.
- [147] M. Jiang, F. Lan, X. Yan, G. Li,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$  thin film solar cells prepared by water-based solution process, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 8 (2014) 223-227.
- [148] K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake, H. Uchiki, Chemical composition dependence of morphological and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by sol-gel sulfurization and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cell efficiency, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 838-842.
- [149] K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, H. Uchiki, thin film solar cells prepared by non-vacuum processing, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2009) 583-587.
- [150] C.M. Fella, A.R. Uhl, Y.E. Romanyuk, A.N. Tiwari,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  absorbers processed from solution deposited metal salt precursors under different selenization conditions, *physica status solidi (a)*, 209 (2012) 1043-1048.
- [151] N. Moritake, Y. Fukui, M. Oonuki, K. Tanaka, H. Uchiki, Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells under non-vacuum condition, *physica status solidi (c)*, 6 (2009) 1233-1236.
- [152] X. Zeng, K.F. Tai, T. Zhang, C.W.J. Ho, X. Chen, A. Huan, T.C. Sum, L.H. Wong,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  kesterite solar cell with 5.1% efficiency using spray pyrolysis of aqueous precursor solution followed by selenization, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 124 (2014) 55-60.
- [153] G. Larramona, S. Levchenko, S. Bourdais, A. Jacob, C. Choné, B. Delatouche, C. Moisan, J. Just, T. Unold, G. Dennler, Fine-Tuning the Sn Content in CZTSSe Thin Films to Achieve 10.8% Solar Cell Efficiency from Spray-Deposited Water-Ethanol-Based Colloidal Inks, *Advanced Energy Materials*, 5 (2015).
- [154] L. Guo, Y. Zhu, O. Gunawan, T. Gokmen, V.R. Deline, S. Ahmed, L.T. Romankiw, H. Deligianni, Electrodeposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin film solar cell with 7% power conversion efficiency, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22 (2014) 58-68.
- [155] S. Ahmed, K.B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L.T. Romankiw, H. Deligianni, A High Efficiency Electrodeposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Solar Cell, *Advanced Energy Materials*, 2 (2012) 253-259.
- [156] J. Xu, Z. Cao, Y. Yang, Z. Xie, Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films on flexible metal foil substrates, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 (2015) 726-733.
- [157] S. Lopez-Marino, Y. Sanchez, M. Espindola-Rodriguez, X. Alcobe, H. Xie, M. Neuschitzer, I. Becerril, S. Giraldo, M. Dimitrievska, M. Placidi, L. Fourdrinier, V. Izquierdo-Roca, A. Perez-Rodriguez, E. Saucedo, Alkali doping strategies for flexible and light-weight  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 1895-1907.
- [158] B. Shin, Y. Zhu, T. Gershon, N.A. Bojarczuk, S. Guha, Epitaxial growth of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  on a Si(001) substrate by thermal co-evaporation, *Thin Solid Films*, 556 (2014) 9-12.
- [159] T. Todorov, J. Olenick, K. A. Olenick, O. Gunawan, T. Gershon, C. Sturdevant, L. Yun Seog, C. Liang-yi, S. Guha, Flexible kesterite solar cells on ceramic substrates for advanced thermal processing, in: *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2015 IEEE 42nd, 2015, pp. 1-3.

- [160] T. Prabhakar, N. Jampana, Effect of sodium diffusion on the structural and electrical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 1001-1004.
- [161] K.-J. Yang, J.-H. Sim, B. Jeon, D.-H. Son, D.-H. Kim, S.-J. Sung, D.-K. Hwang, S. Song, D.B. Khadka, J. Kim, J.-K. Kang, Effects of Na and MoS<sub>2</sub> on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin-film solar cell, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23 (2015) 862-873.
- [162] J.J. Scragg, J.T. Wätjen, M. Edoff, T. Ericson, T. Kubart, C. Platzer-Björkman, A Detrimental Reaction at the Molybdenum Back Contact in Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> Thin-Film Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 19330-19333.
- [163] S. Lopez-Marino, M. Placidi, A. Perez-Tomas, J. Llobet, V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, A. Fairbrother, M. Espindola-Rodriguez, D. Sylla, A. Perez-Rodriguez, E. Saucedo, Inhibiting the absorber/Mo-back contact decomposition reaction in Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> solar cells: the role of a ZnO intermediate nanolayer, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 8338-8343.
- [164] J.J. Scragg, P.J. Dale, D. Colombara, L.M. Peter, Thermodynamic Aspects of the Synthesis of Thin-Film Materials for Solar Cells, *ChemPhysChem*, 13 (2012) 3035-3046.
- [165] O. Souhaib, B. Guy, B. Marie, E. Hossam, M. Denis, E. Ounsi, T. Oualid, K. Christine, M. Marc, P. Jef, Study of alternative back contacts for thin film Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>-based solar cells, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48 (2015) 035103.
- [166] H. Cui, C.-Y. Lee, W. Li, X. Liu, X. Wen, X. Hao, Improving Efficiency of Evaporated Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Thin Film Solar Cells by a Thin Ag Intermediate Layer between Absorber and Back Contact, *International Journal of Photoenergy*, 2015 (2015) 9.
- [167] G. Altamura, L. Grenet, C. Roger, F. Roux, V. Reita, R. Fillon, H. Fournier, S. Perraud, H. Mariette, Alternative back contacts in kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>4</sub> thin film solar cells, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 6 (2014) 011401.
- [168] J. Ge, J. Chu, J. Jiang, Y. Yan, P. Yang, Characteristics of In-Substituted CZTS Thin Film and Bifacial Solar Cell, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 21118-21130.
- [169] P.K. Sarswat, M.L. Free, A Comparative Study of Co-electrodeposited Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Absorber Material on Fluorinated Tin Oxide and Molybdenum Substrates, *Journal of Elec Materi*, 41 (2012) 2210-2215.
- [170] J. Tao, J. Liu, J. He, K. Zhang, J. Jiang, L. Sun, P. Yang, J. Chu, Synthesis and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by the sulfurization of co-electrodeposited Cu-Zn-Sn-S precursor layers for solar cell applications, *RSC Advances*, 4 (2014) 23977-23984.
- [171] Y. Ren, J.J.S. Scragg, C. Frisk, J.K. Larsen, S.-Y. Li, C. Platzer-Björkman, Influence of the Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber thickness on thin film solar cells, *physica status solidi (a)*, 212 (2015) 2889-2896.
- [172] J. Tao, K. Zhang, C. Zhang, L. Chen, H. Cao, J. Liu, J. Jiang, L. Sun, P. Yang, J. Chu, A sputtered CdS buffer layer for co-electrodeposited Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells with 6.6% efficiency, *Chemical Communications*, 51 (2015) 10337-10340.
- [173] M.T. Winkler, W. Wang, O. Gunawan, H.J. Hovel, T.K. Todorov, D.B. Mitzi, Optical designs that improve the efficiency of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> solar cells, *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 1029-1036.
- [174] S. Adachi, *Handbook on physical properties of semiconductors*, Springer Science & Business Media, 2004.
- [175] F. Haque, N. Khan, K. Rahman, M. Islam, M.M. Alam, K. Sopian, N. Amin, Prospects of Zinc Sulphide as an alternative buffer layer for CZTS solar cells from numerical analysis, in: *Electrical and Computer Engineering (ICECE)*, 2014 International Conference on, IEEE, 2014, pp. 504-507.
- [176] T. Ericson, J.J. Scragg, A. Hultqvist, J.T. Watjen, P. Szaniawski, T. Torndahl, C. Platzer-Björkman, Zn(O, S) Buffer Layers and Thickness Variations of CdS Buffer for Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Solar Cells, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 4 (2014) 465-469.

- [177] M. Neuschitzer, K. Lienau, M. Guc, L. Calvo-Barrio, S. Haass, J. Marquez-Prieto, Y. Sanchez, M. Espindola-Rodriguez, Y. Romanyuk, A. Perez-Rodriguez, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, Towards high performance Cd-free CZTSe solar cells with a ZnS(O,OH) buffer layer: the influence of thiourea concentration on chemical bath deposition, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49 (2016) 125602.
- [178] V.G. Rajeshmon, N. Poornima, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, Modification of the optoelectronic properties of sprayed In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films by indium diffusion for application as buffer layer in CZTS based solar cell, *Journal of Alloys and Compounds*, 553 (2013) 239-244.
- [179] H. Hiroi, N. Sakai, T. Kato, H. Sugimoto, High voltage Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> submodules by hybrid buffer layer, in: 2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2013, pp. 0863-0866.
- [180] C.Y. Peng, T.P. Dhakal, A. Emrani, S. Lu, C.R. Westgate, Stability of CZTS thin film solar cells upon accelerated thermal cycling and damp heat exposure, in: 2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2014, pp. 2022-2026.
- [181] T.P. Dhakal, C.Y. Peng, R. Reid Tobias, R. Dasharathy, C.R. Westgate, Characterization of a CZTS thin film solar cell grown by sputtering method, *Solar Energy*, 100 (2014) 23-30.
- [182] J. Tao, L. Chen, H. Cao, C. Zhang, J. Liu, Y. Zhang, L. Huang, J. Jiang, P. Yang, J. Chu, Co-electrodeposited Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin-film solar cells with over 7% efficiency fabricated via fine-tuning of the Zn content in absorber layers, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 3798-3805.
- [183] S.R. Kodigala, Cu (In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>) Se<sub>2</sub> Based thin film solar cells, Academic Press, 2011.
- [184] F.A. Lindholm, J.G. Fossum, E.L. Burgess, Application of the superposition principle to solar-cell analysis, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 26 (1979) 165-171.
- [185] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press, Londres, 2003.
- [186] V. Berbenni, C. Milanese, G. Bruni, A. Marini, Thermal decomposition of gallium nitrate hydrate Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82 (2005) 401-407.
- [187] V.S. Saji, C.-W. Lee, Selenium electrochemistry, *RSC Advances*, 3 (2013) 10058-10077.
- [188] L.T. Vlaev, G.G. Gospodinov, Study on the kinetics of the isothermal decomposition of selenites from IIIB group of the periodic system, *Thermochimica Acta*, 370 (2001) 15-19.
- [189] W.C. Benzing, Process for preparing metal selenides, in, Google Patents, 1960.
- [190] K. Kohn, K. Inoue, O. Horie, S.-I. Akimoto, Crystal chemistry of MSeO<sub>3</sub> and MTeO<sub>3</sub> (M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, and Zn), *Journal of Solid State Chemistry*, 18 (1976) 27-37.
- [191] A. Larrañaga, J.L. Mesa, L. Lezama, M.I. Arriortua, T. Rojo, Mild Hydrothermal Synthesis of Cu(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O: Structural Characterization, Thermal, Spectroscopic and Magnetic Studies, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72 (2009) 356-360.
- [192] K.M. Ok, P.S. Halasyamani, New Selenites: Syntheses, Structures, and Characterization of Centrosymmetric Al<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>3</sub> and Non-centrosymmetric In<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 2360-2364.
- [193] L.T. Vlaev, M.M. Nikolova, G.G. Gospodinov, Non-isothermal kinetics of dehydration of some selenite hexahydrates, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 2663-2669.
- [194] T. Curtin, F. O' Regan, C. Deconinck, N. Knüttle, B.K. Hodnett, The catalytic oxidation of ammonia: influence of water and sulfur on selectivity to nitrogen over promoted copper oxide/alumina catalysts, *Catalysis Today*, 55 (2000) 189-195.
- [195] F. Nishida, T. Yamada, N. Suzuki, T. Takeda, T. Yanagihara, K. Adachi, T. Asanabe, K. Ohsato, K. Tsuda, Process for removal of nitrogen oxides from waste gas, in, Google Patents, 1978.

- [196] H.S. Barud, T. Regiani, R.F.C. Marques, W.R. Lustrì, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, Antimicrobial bacterial cellulose-silver nanoparticles composite membranes, *Journal of Nanomaterials*, 2011 (2011) 1-8.
- [197] H.-Q. Jiang, J. Che, Z.-M. Li, X. Yao, A reduction approach to prepare ZnSe nanocrystallites, *Transactions of nonferrous metals society of China*, 16 (2006) s419-s422.
- [198] X. Yang, D. Albrecht, J. Caro, Revision of Charnell's procedure towards the synthesis of large and uniform crystals of zeolite A and X, *Microporous and Mesoporous Materials*, 90 (2006) 53-61.
- [199] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic press, 2013.
- [200] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis, *Materials Horizons*, 3 (2016) 91-112.
- [201] M. Kakihana, Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 6 (1996) 7-55.
- [202] G. Demazeau, Solvothermal processes : definition, key factors governing the involved chemical reactions and new trends, *Zeitschrift fur Naturforschung B*, 65 (2010) 999-1006.
- [203] G. Demazeau, Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials, *Journal of Materials Science*, 43 (2008) 2104-2114.
- [204] S.H. Hong, G. Sin-il, S. Hyo-soon, Y. Dong-hun, K. Jong-hee, N. Sahn, Synthesis and Low-temperature Sintering of CuInSe<sub>2</sub>-CuGaSe<sub>2</sub> Powder, *Journal of the Korean Physical Society*, 57 (2010) 1020.
- [205] C.-J. Wang, S.-C. Shei, S.-J. Chang, Novel solution process for synthesis of CIGS nanoparticles using polyetheramine as solvent, *Materials Letters*, 122 (2014) 52-54.
- [206] W.-C. Huang, C.-H. Tseng, S.-H. Chang, H.-Y. Tuan, C.-C. Chiang, L.-M. Lyu, M.H. Huang, Solvothermal Synthesis of Zincblende and Wurtzite CuInS<sub>2</sub> Nanocrystals and Their Photovoltaic Application, *Langmuir*, 28 (2012) 8496-8501.
- [207] C.P. Liu, M.W. Chang, C.L. Chuang, N.P. Chen, Synthesis of Cu-Poor Copper-Indium-Gallium-Diselenide Nanoparticles by Solvothermal Route for Solar Cell Applications, *International Journal of Photoenergy*, 2014 (2014) 1-6.
- [208] S. Sujan, K. Baskar, R. Dhanasekaran, Hydrothermal synthesis of chalcopyrite CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub> and CuInTe<sub>2</sub> nanocubes and their characterization, *Current Applied Physics*, 14 (2014) 1416-1420.
- [209] M.G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, J.P. Schmidtke, L. Dunn, A. Dodabalapur, P.F. Barbara, B.A. Korgel, Synthesis of CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, and Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)Se<sub>2</sub> (CIGS) Nanocrystal "Inks" for Printable Photovoltaics, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 16770-16777.
- [210] W. Wang, Y.-W. Su, C.-h. Chang, Inkjet printed chalcopyrite CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> thin film solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 2616-2620.
- [211] J.C.W. Ho, T. Zhang, K.K. Lee, S.K. Batabyal, A.I.Y. Tok, L.H. Wong, Spray Pyrolysis of CuIn(S,Se)<sub>2</sub> Solar Cells with 5.9% Efficiency: A Method to Prevent Mo Oxidation in Ambient Atmosphere, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 6638-6643.
- [212] M. Turcu, O. Pakma, U. Rau, Interdependence of absorber composition and recombination mechanism in Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> heterojunction solar cells, *Applied Physics Letters*, 80 (2002) 2598-2600.
- [213] T.-P. Hsieh, C.-C. Chuang, C.-S. Wu, J.-C. Chang, J.-W. Guo, W.-C. Chen, Effects of residual copper selenide on CuInGaSe<sub>2</sub> solar cells, *Solid-State Electronics*, 56 (2011) 175-178.
- [214] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Thomson Brooks/Cole, 2007.
- [215] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Materials Research Bulletin*, 3 (1968) 37-46.

- [216] R.K. Marcus, J.A. Broekaert, *Glow discharge plasmas in analytical spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2003.
- [217] W.H.R. C. D. Wagner, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Minnesota, 1973.
- [218] J.P. Espinós, J. Morales, A. Barranco, A. Caballero, J.P. Holgado, A.R. González-Elipe, Interface Effects for Cu, CuO, and Cu<sub>2</sub>O Deposited on SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>. XPS Determination of the Valence State of Copper in Cu/SiO<sub>2</sub> and Cu/ZrO<sub>2</sub> Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 6921-6929.
- [219] L. Assmann, J.C. Bernède, A. Drici, C. Amory, E. Halgand, M. Morsli, Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties, *Applied Surface Science*, 246 (2005) 159-166.
- [220] M. Venkatachalam, M.D. Kannan, S. Jayakumar, R. Balasundaraprabhu, N. Muthukumarasamy, Effect of annealing on the structural properties of electron beam deposited CIGS thin films, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 6848-6852.
- [221] V. Haug, A. Quintilla, I. Klugius, E. Ahlswede, Influence of an additional carbon layer at the back contact–absorber interface in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 7464-7467.
- [222] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer, A.N. Tiwari, Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization, *Thin Solid Films*, 480–481 (2005) 486-490.
- [223] N. Kohara, S. Nishiwaki, Y. Hashimoto, T. Negami, T. Wada, Electrical properties of the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/ MoSe<sub>2</sub>/Mo structure, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67 (2001) 209-215.
- [224] N. Tokio, I. Daisuke, O. Hiroki, K. Akio, Effects of Sodium on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Based Thin Films and Solar Cells, *Japanese Journal of Applied Physics*, 36 (1997) 732.
- [225] W.-T. Lin, S.-H. Chan, S.-Z. Tseng, J.-J. He, S.-H. Chen, R.-F. Shih, C.-W. Tseng, T.T. Li, S.-C. Hu, W.-X. Peng, Y.-T. Lu, Manipulation of MoSe<sub>2</sub> Films on CuIn(Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells during Rapid Thermal Process, *International Journal of Photoenergy*, 2014 (2014) 5.
- [226] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T.M. Friedlmeier, M. Powalla, Properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with new record efficiencies up to 21.7%, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 9 (2015) 28-31.
- [227] Y.-C. Lin, D.-H. Hong, Y.-T. Hsieh, L.-C. Wang, H.-R. Hsu, Role of Mo:Na layer on the formation of MoSe<sub>2</sub> phase in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 155 (2016) 226-233.
- [228] U. Berner, D. Colombara, J. de Wild, E.V.C. Robert, M. Schütze, F. Hergert, N. Valle, M. Widenmeyer, P.J. Dale, 13.3% efficient solution deposited Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells processed with different sodium salt sources, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 24 (2016) 749-759.
- [229] J.-H. Yoon, T.-Y. Seong, J.-h. Jeong, Effect of a Mo back contact on Na diffusion in CIGS thin film solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21 (2013) 58-63.
- [230] D. Rudmann, A.F. da Cunha, M. Kaelin, F. Kurdesau, H. Zogg, A.N. Tiwari, G. Bilger, Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells due to post-deposition Na incorporation, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 1129-1131.
- [231] M.A. Contreras, L.M. Mansfield, B. Egaas, J. Li, M. Romero, R. Noufi, E. Rudiger-Voigt, W. Mannstadt, Improved energy conversion efficiency in wide bandgap Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> solar cells, in: *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2011 37th IEEE, 2011, pp. 000026-000031.
- [232] I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi, 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> solar cell with 81.2% fill factor, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 16 (2008) 235-239.

- [233] S.-I. Gu, H.-S. Shin, D.-H. Yeo, Y.-W. Hong, S. Nahm, Synthesis of the single phase CIGS particle by solvothermal method for solar cell application, *Current Applied Physics*, 11 (2011) S99-S102.
- [234] J. Pettersson, T. Torndahl, C. Platzer-Bjorkman, A. Hultqvist, M. Edoff, The Influence of Absorber Thickness on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells With Different Buffer Layers, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3 (2013) 1376-1382.
- [235] L. Zhang, J. Liang, S. Peng, Y. Shi, J. Chen, Solvothermal synthesis and optical characterization of chalcopyrite CuInSe<sub>2</sub> microspheres, *Materials Chemistry and Physics*, 106 (2007) 296-300.
- [236] J. Xia, Y. Liu, X. Qiu, Y. Mao, J. He, L. Chen, Solvothermal synthesis of nanostructured CuInS<sub>2</sub> thin films on FTO substrates and their photoelectrochemical properties, *Materials Chemistry and Physics*, 136 (2012) 823-830.
- [237] J. Wang, J. Zhu, Y.X. He, The influence of different locations of sputter guns on the morphological and structural properties of Cu–In–Ga precursors and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films, *Applied Surface Science*, 288 (2014) 109-114.
- [238] J. Palm, S. Jost, R. Hock, V. Probst, Raman spectroscopy for quality control and process optimization of chalcopyrite thin films and devices, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5913-5916.
- [239] T. Mise, T. Nakada, Microstructural properties of (In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> precursor layers for efficient CIGS thin-film solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2009) 1000-1003.
- [240] O. Ramdani, J.F. Guillemoles, D. Lincot, P.P. Grand, E. Chassaing, O. Kerrec, E. Rzepka, One-step electrodeposited CuInSe<sub>2</sub> thin films studied by Raman spectroscopy, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5909-5912.
- [241] F. Liu, F. Zeng, N. Song, L. Jiang, Z. Han, Z. Su, C. Yan, X. Wen, X. Hao, Y. Liu, Kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> Solar Cells with beyond 8% Efficiency by a Sol–Gel and Selenization Process, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015) 14376-14383.
- [242] M.V. Charykova, V.G. Krivovichev, N.M. Ivanova, V.V. Semenova, The thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores. XI. Solubility of synthetic chalcocite analog and zinc selenite at 25°C, *Geology of Ore Deposits*, 57 (2015) 691-698.
- [243] G. Steinhäuser, C. Luef, M. Wildner, G. Giester, Syntheses and crystal structures of Pb(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and two modifications of Sn(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *Journal of Alloys and Compounds*, 419 (2006) 45-49.
- [244] K. Chen, Y. Si, D. Xue, Diethanolamine Reduction Route to Shaped Cuprous Oxide, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 3 (2011) 423-428.
- [245] J. Madarász, P. Bombicz, M. Okuya, S. Kaneko, Thermal decomposition of thiourea complexes of Cu(I), Zn(II), and Sn(II) chlorides as precursors for the spray pyrolysis deposition of sulfide thin films, *Solid State Ionics*, 141–142 (2001) 439-446.
- [246] W. Xie, X. Jiang, C. Zou, D. Li, J. Zhang, J. Quan, L. Shao, Synthesis of highly dispersed Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanoparticles by solvothermal method for photovoltaic application, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 45 (2012) 16-20.
- [247] M. Pal, N.R. Mathews, F. Paraguay-Delgado, X. Mathew, Phase controlled solvothermal synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Nanocrystals: The effect of Se and S sources on phase purity, *Materials Chemistry and Physics*, 166 (2015) 201-206.
- [248] M. Cao, Y. Shen, A mild solvothermal route to kesterite quaternary Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanoparticles, *Journal of Crystal Growth*, 318 (2011) 1117-1120.
- [249] M. Pal, N.R. Mathews, R.S. Gonzalez, X. Mathew, Synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanocrystals by solvothermal method, *Thin Solid Films*, 535 (2013) 78-82.



- [250] R.B.V. Chalapathy, S. Das, J.-S. Ma, J.-C. Sung, C.-H. Lu, Characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (CZTSe) nanoparticles synthesized via solvothermal method for solar cell applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 (2015) 7673-7682.
- [251] C.-J. Wang, S.-C. Shei, S.-J. Chang, Synthesis and characterization of CZTSe nanoinks using polyetheramine as solvent, *Opt. Mater. Express*, 4 (2014) 1593-1600.
- [252] S. Chen, H. Tao, Y. Shen, L. Zhu, X. Zeng, J. Tao, T. Wang, Facile synthesis of single crystalline sub-micron Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) powders using solvothermal treatment, *RSC Advances*, 5 (2015) 6682-6686.
- [253] Y.-F. Du, W.-H. Zhou, Y.-L. Zhou, P.-W. Li, J.-Q. Fan, J.-J. He, S.-X. Wu, Solvothermal synthesis and characterization of quaternary Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> particles, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15 (2012) 214-217.
- [254] S.A. Vanalakar, G.L. Agwane, M.G. Gang, P.S. Patil, J.H. Kim, J.Y. Kim, A mild hydrothermal route to synthesis of CZTS nanoparticle inks for solar cell applications, *physica status solidi (c)*, 12 (2015) 500-503.
- [255] V.T. Tiong, J. Bell, H. Wang, One-step synthesis of high quality kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanocrystals – a hydrothermal approach, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5 (2014) 438-446.
- [256] Y. Xia, Z. Chen, Z. Zhang, X. Fang, G. Liang, A nontoxic and low-cost hydrothermal route for synthesis of hierarchical Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> particles, *Nanoscale Research Letters*, 9 (2014) 1-7.
- [257] V.T. Tiong, Hydrothermal synthesis and characterisation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> light absorbers for solar cells, (2014).
- [258] K. Liu, N. Ji, L. Shi, H. Liu, The Phase and Morphology of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Nanopowders by Hydrothermal Method, *Journal of Nanomaterials*, 2014 (2014) 5.
- [259] H. Dozol, G. Mériquet, B. Ancian, V. Cabuil, H. Xu, D. Wang, A. Abou-Hassan, On the Synthesis of Au Nanoparticles Using EDTA as a Reducing Agent, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 20958-20966.
- [260] D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, S. Guha, The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 1421-1436.
- [261] T. Schnabel, T. Abzieher, T.M. Friedlmeier, E. Ahlswede, Solution-Based Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> for Solar Cells-Comparison of SnSe<sub>2</sub> and Elemental Se as Chalcogen Source, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5 (2015) 670-675.
- [262] A. Nagaoka, H. Miyake, T. Taniyama, K. Kakimoto, Y. Nose, M.A. Scarpulla, K. Yoshino, Effects of sodium on electrical properties in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> single crystal, *Applied Physics Letters*, 104 (2014) 152101.
- [263] B.-A. Schubert, B. Marsen, S. Cinque, T. Unold, R. Klenk, S. Schorr, H.-W. Schock, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells by fast coevaporation, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19 (2011) 93-96.
- [264] A. Fairbrother, E. García-Hemme, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, F.A. Pulgarín-Agudelo, O. Vigil-Galán, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, Development of a Selective Chemical Etch To Improve the Conversion Efficiency of Zn-Rich Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 8018-8021.
- [265] S. López-Marino, Y. Sánchez, M. Placidi, A. Fairbrother, M. Espindola-Rodríguez, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, J. López-García, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, ZnSe Etching of Zn-Rich Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>: An Oxidation Route for Improved Solar-Cell Efficiency, *Chemistry – A European Journal*, 19 (2013) 14814-14822.
- [266] M. Mousel, A. Redinger, R. Djemour, M. Arasimowicz, N. Valle, P. Dale, S. Siebentritt, HCl and Br<sub>2</sub>-MeOH etching of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> polycrystalline absorbers, *Thin Solid Films*, 535 (2013) 83-87.

- [267] B. Zhou, S. Hann, R. Raja, G.A. Somorjai, S. American Chemical, Meeting, Nanotechnology in catalysis, in, Springer, New York, 2007.
- [268] S. Sakka, Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing, Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [269] V. Chawla, B. Clemens, Effect of composition on high efficiency CZTSSe devices fabricated using co-sputtering of compound targets, in: Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2012 38th IEEE, 2012, pp. 002990-002992.
- [270] W.C. Benzing, J.B. Conn, J.V. Magee, E.J. Sheehan, Synthesis of Selenides and Tellurides. I. The Reduction of Selenites by Hydrazine, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) 2657-2659.
- [271] J.J. Lin, Y.H. Wu, Method for producing complex of metallic nanoparticle and inorganic clay and ethanolamine promoter, in, Google Patents, 2012.
- [272] A. Fairbrother, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, M. Placidi, D. Sylla, M. Espindola-Rodriguez, S. López-Mariño, F.A. Pulgarín, O. Vigil-Galán, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, Secondary phase formation in Zn-rich Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>-based solar cells annealed in low pressure and temperature conditions, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22 (2014) 479-487.
- [273] B.G. Mendis, M.C.J. Goodman, J.D. Major, A.A. Taylor, K. Durose, D.P. Halliday, The role of secondary phase precipitation on grain boundary electrical activity in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) photovoltaic absorber layer material, *Journal of Applied Physics*, 112 (2012) 124508.
- [274] E. Mkawi, K. Ibrahim, M. Ali, A.S. Mohamed, Dependence of copper concentration on the properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films prepared by electrochemical method, *Int. J. Electrochem. Sci*, 8 (2013) 359-368.
- [275] X. Fontane, Caracterización por espectroscopía Raman de semiconductores Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> para nuevas tecnología fotovoltaicas in, Universidad de Barcelona, España, 2013
- [276] P.M.P. Salomé, P.A. Fernandes, J.P. Leitão, M.G. Sousa, J.P. Teixeira, A.F. da Cunha, Secondary crystalline phases identification in Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films: contributions from Raman scattering and photoluminescence, *Journal of Materials Science*, 49 (2014) 7425-7436.
- [277] A. Redinger, K. Hönes, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, N. Valle, A. Pérez-Rodríguez, S. Siebentritt, Detection of a ZnSe secondary phase in coevaporated Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films, *Applied Physics Letters*, 98 (2011) 101907.
- [278] S. Tongay, J. Zhou, C. Ataca, K. Lo, T.S. Matthews, J. Li, J.C. Grossman, J. Wu, Thermally Driven Crossover from Indirect toward Direct Bandgap in 2D Semiconductors: MoSe<sub>2</sub> versus MoS<sub>2</sub>, *Nano Letters*, 12 (2012) 5576-5580.
- [279] Y.E. Romanyuk, C.M. Fella, A.R. Uhl, M. Werner, A.N. Tiwari, T. Schnabel, E. Ahlswede, Recent trends in direct solution coating of kesterite absorber layers in solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119 (2013) 181-189.
- [280] T. Schnabel, M. Löw, E. Ahlswede, Vacuum-free preparation of 7.5% efficient Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> solar cells based on metal salt precursors, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 117 (2013) 324-328.
- [281] M. Placidi, M. Espindola-Rodriguez, S. Lopez-Marino, Y. Sanchez, S. Giraldo, L. Acebo, M. Neuschitzer, X. Alcobé, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, Effect of rapid thermal annealing on the Mo back contact properties for Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 675 (2016) 158-162.
- [282] M. Neuschitzer, Y. Sanchez, T. Olar, T. Thersleff, S. Lopez-Marino, F. Oliva, M. Espindola-Rodriguez, H. Xie, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, I. Lauer mann, K. Leifer, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, Complex Surface Chemistry of Kesterites: Cu/Zn Reordering after Low Temperature Postdeposition Annealing and Its Role in High Performance Devices, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 5279-5287.

- [283] H. Xin, J.K. Katahara, I.L. Braly, H.W. Hillhouse, 8% Efficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  Solar Cells from Redox Equilibrated Simple Precursors in DMSO, *Advanced Energy Materials*, 4 (2014).
- [284] M. Werner, C.M. Sutter-Fella, Y.E. Romanyuk, A.N. Tiwari, 8.3% efficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  solar cells processed from sodium-containing solution precursors in a closed reactor, *Thin Solid Films*, 582 (2015) 308-312.
- [285] Y. Qu, G. Zoppi, N.S. Beattie, The role of nanoparticle inks in determining the performance of solution processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  thin film solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 24 (2016) 836-845.
- [286] C.J. Doona, D.M. Stanbury, Equilibrium and Redox Kinetics of Copper(II)–Thiourea Complexes, *Inorganic Chemistry*, 35 (1996) 3210-3216.
- [287] M. Grossberg, J. Krustok, K. Timmo, M. Altsaar, Radiative recombination in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  monograins studied by photoluminescence spectroscopy, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2489-2492.
- [288] P. Uday Bhaskar, G. Suresh Babu, Y.B. Kishore Kumar, V. Sundara Raja, Investigations on co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-ZnSe}$  thin films, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 8529-8534.
- [289] P.A. Fernandes, M.G. Sousa, P.M.P. Salome, J.P. Leitao, A.F. da Cunha, Thermodynamic pathway for the formation of SnSe and SnSe<sub>2</sub> polycrystalline thin films by selenization of metal precursors, *CrystEngComm*, 15 (2013) 10278-10286.
- [290] L. Sun, J. He, H. Kong, F. Yue, P. Yang, J. Chu, Structure, composition and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by Pulsed Laser Deposition method, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 2907-2913.
- [291] H. Yoo, J. Kim, Comparative study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  film growth, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 239-244.
- [292] J. Chao, Z. Xie, X. Duan, Y. Dong, Z. Wang, J. Xu, B. Liang, B. Shan, J. Ye, D. Chen, G. Shen, Visible-light-driven photocatalytic and photoelectrochemical properties of porous  $\text{SnS}_x$  ( $x = 1,2$ ) architectures, *CrystEngComm*, 14 (2012) 3163-3168.
- [293] S. Delbos, Kesterite thin films for photovoltaics : a review, *EPJ Photovolt.*, 3 (2012).

