

Contactos Selectivos De Portadores Basados En Óxidos Metálicos De Transición Para Células Solares De Kesterita

Rosa Estefanía Almache Hernández





UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Departament d'Enginyeria Electrònica

Contactos Selectivos De Portadores Basados En Óxidos Metálicos De Transición Para Células Solares De Kesterita

Thesis submitted in partial fulfilment
Of the requirement for the PhD
Degree issued by the Universitat
Politécnica de Catalunya, in its
Electronic Engineering program.

Rosa Estefanía Almache Hernández

DIRECTORES:

Pablo Ortega

Joaquim Puigdollers.

Barcelona, 2023

A Martina, María Teresa y Marco Polo

*“Amor eterno e ilimitado que brilla a mi alrededor como un millón de soles,
me llama una y otra vez, a través del universo”*

AGRADECIMIENTOS

La historia de esta tesis no comenzó en octubre de 2018 sino un poco antes: era la época de los 90's y ahí estaba yo, preguntándome como funcionaban algunas cosas. El más grande misterio, para mí en ese momento, era la posibilidad de escuchar la voz de una persona a miles de kilómetros de distancia (*soy de la época del teléfono de disco y la tele sin control remoto*). Cuando tuve que elegir la carrera de grado hice telecomunicaciones (*pensando que se resolverían mis dudas*), durante esa etapa logré entender la transmisión de ondas electromagnéticas, pero eso no era suficiente. A medida que pasaba el tiempo (*y el smartphone se iba volviendo más inteligente*) las preguntas iban en aumento. Cuando me matriculé en el Master en Microelectrónica aprendí sobre la física que interviene en los fenómenos que ocurren en los dispositivos electrónicos y sobre la partícula cuántica que hace posible la magia: el electrón. Ese tiempo fue simplemente cautivador, me permitió ser consciente de que esto es lo que quiero hacer el resto de mi vida y dentro de mí escuchaba esa voz insistente: *tienes que hacer el doctorado*, apoyada también por el consejo de mi mentor, a quien admiro tanto. En efecto, pocos años después y con una hija pequeña estaba camino a Barcelona a cumplir, eso tan ansiado para mí. Allí viví épocas hermosas en una ciudad igual de hermosa, conocí personas increíbles de la universidad y fuera de ella, y aunque tuvimos una pandemia y otros inconvenientes más, puedo sentirme satisfecha.

Entonces, es pertinente, agradecer a todas las personas involucradas durante todo este proceso. En primer lugar, a Martina, porque mucho de su tiempo lo dedique a esta tesis y porque ella es el sol de mi vida. A mis papis: Marco Polo y María Teresa, porque me dieron las herramientas para afrontar la vida. De ellos tengo: fortaleza, endereza y honradez. Me dieron un buen hogar (*al que siempre puedo regresar*) y trabajaron arduamente cada día para que a mí y a mis hermanas no nos falte nada, asimismo, a mis hermanas y sobrinos, porque están conmigo, me acompañan y compartimos muchas alegrías.

A Pablo Ortega y Joaquim Puigdollers, mis tutores, por ser los profesores en quienes deseo convertirme algún día. Gracias por sus consejos, sus correcciones, sus palabras de ánimo y porque, aunque hemos pasado una pandemia y un montón de inconvenientes durante la tesis, ellos siempre me dieron sus votos de confianza. Voy a llevar conmigo el

¡ostras! De Pablo cuando veía una linda EQE y el *-¿cómo va la depresión?-* de Kim, como unos gratos recuerdos de este tiempo.

A Cristóbal Voz, Eloi Ros y Gerard Masmitjá, amigos del grupo MNT-UPC, por sus consejos, conversaciones y porque son unas personas super increíbles que siempre han compartido conmigo todos sus conocimientos.

A Gema por ser una gran profesora en el entrenamiento en sala blanca, conoce a detalle cada equipo, siempre tiene las soluciones a todos los problemas y es una persona admirable porque siempre a donde vá, llega con una gran sonrisa y eso, te hace sentir bienvenida.

A Miguel y Xavi por ayudarnos amablemente con los problemas en la sala blanca y a Tere, por recibirme cada día con mucha alegría.

A mis amigos Diana, Carlos, Bernardo y Hugo, porque siempre estuvieron allí cuando lo necesitaba y también cuando no lo necesitaba. Su amistad es una de las cosas más bonitas que me llevo de Barcelona (junto con las tardes de playa y cervezas).

A las personas del IREC, sobre todo a Kunal y Alex, quienes me ayudaron, enseñaron, entrenaron y sobretodo me dieron muchas kesteritas.

A la Secretaría Nacional de Educación Superior, Ciencia y Tecnología del Ecuador a través del programa de becas de postgrados internacionales 2018, por estos 4.5 años de beca.

Y, sobre todo, a Benji (*mi hogar, dulce hogar*), porque no hubo un solo día en que no me haya sostenido de su mano, porque ha sido mi más grande apoyo en los problemas y hemos celebrado juntos todas las cosas buenas.

¡¡Gracias!!

RESUMEN

En los últimos años, ha aumentado la necesidad de encontrar una alternativa respetuosa con el medio ambiente y de baja contaminación para la producción de energía eléctrica mediante la absorción de la luz solar. Desde 1950, los investigadores en el ámbito fotovoltaico han estado trabajando en encontrar una tecnología fotovoltaica de bajo costo que permita un mayor acceso de la población mundial a la energía fotovoltaica. A pesar de que las células de silicio cristalino dominan el mercado fotovoltaico, la búsqueda de nuevos materiales que permitan la fabricación de células solares con nuevas funcionalidades continúa muy activa. Entre estas nuevas funcionalidades podemos destacar la fabricación de células solares flexibles, semitransparentes o con una energía del gap controlable. Dichas nuevas funcionalidades permitirían fabricar células solares compatibles con las fachadas de los edificios, o compatibles con la fabricación de células tándem. Las células solares de capa fina basadas en kesterita, surgen como una alternativa a las tecnologías tradicionales de silicio, con el fin de reducir el costo de fabricación y materiales, y permitir su compatibilidad con tecnologías emergentes como las células solares tándem, bifaciales y su aplicación o integración en fachadas de edificios. Además las células solares de kesterita tienen un límite teórico de eficiencia de conversión fotovoltaica del 33%, que es superior al calculado para células solares de silicio. Esta tecnología tiene como principal ventaja el utilizar materiales abundantes en la superficie terrestre y su proceso de fabricación es relativamente sencillo. No obstante, la forma convencional de realizar el contacto selectivo de electrones en células de Kesterita es mediante capas de sulfuro de cadmio, cuyo compuesto principal (el cadmio) es reconocido como tóxico y cancerígeno.

El objetivo de esta tesis es implementar capas selectoras de cargas (electrones y huecos) a partir del uso de óxidos metálicos de transición para células solares de kesterita. La experiencia del grupo MNT-UPC en la aplicación de estos materiales en capas selectivas de cargas en tecnologías de silicio y la experiencia del IREC en el crecimiento y fabricación de células solares de kesterita son aliados para el desarrollo de esta investigación. Se analiza la posibilidad de incluir al V_2O_x depositado por ALD como capa transportadora de huecos. La utilización de un contacto trasero transparente basado en este material abre la puerta a la fabricación de células solares semitransparentes, obteniéndose una célula solar de aproximadamente el 4%.

En cuanto a la capa selectora de electrones, se han analizado diferentes alternativas libres de Cd. Concretamente, se han estudiado combinaciones (stacks) de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ y de $\text{ZnO(i)}/\text{AZO}$, todas ellas depositadas por ALD. También se ha explorado la aplicación de dipolos basados en polímeros (PEI/Glicina) para la mejora de la selectividad de los comentados ETLs, mejorando las prestaciones de las células solares fabricadas. Como resultado de esta investigación se han fabricado células solares bifaciales de CZTSe libres de cadmio que utilizan contactos transparentes basados en ZnO como capa de transporte de electrones (ETL) y V_2O_x como capa de transporte de huecos (HTL). Estas nuevas células han logrado alcanzar una eficiencia de aproximadamente el 3.5%.

ABSTRACT

In recent years, there has been an increasing need to find an environmentally friendly and low-pollution alternative for electricity production through solar energy absorption. Since 1950, photovoltaic researchers have been working to find a low-cost photovoltaic technology to allow access for more people around the world. Although silicon cells dominate the photovoltaic market, the search for new materials that allow the production of solar cells with new functionalities continues to be very active. Among these new functionalities, we can highlight the manufacture of flexible, semi-transparent or with controllable energy gap solar cells. These new functionalities would allow the manufacture of solar cells compatible with building facades or compatible with the production of tandem cells.

Thin-film solar cells, such as kesterite, emerge as an alternative to traditional silicon technologies, in order to reduce manufacturing and material costs, and to allow compatibility with emerging technologies such as tandem and bifacial solar cells, as well as their application or integration into building facades. In addition, kesterite solar cells have a theoretical limit of 33%, which is higher than that calculated for silicon solar cells. The main advantage of this PV technology is that it uses abundant materials on the earth's surface. However, the conventional way to implement the electron selective contact is uses cadmium sulfide layers, whose main compound (cadmium) is recognized as toxic and carcinogenic.

The objective of this thesis is to implement charge-selective layers (electrons and holes) using transition metal oxides for kesterite solar cells. The experience of the MNT-UPC group in the application of these materials in charge selective layers in silicon technologies and the experience of IREC in the growth and manufacturing of kesterite solar cells are allies for the development of this research. The possibility of including V_2O_x films deposited by ALD technique as a hole transport layers are studied. This material opens the door to the production of semi-transparent solar cells, reaching a solar cell with photovoltaic efficiency about 4%.

Regarding electron selective contacts, multiple Cd-free alternatives are presented in this work. Concretely, ALD stacks of Al_2O_3/TiO_2 and $ZnO(i)/AZO$ has been studied as potential ETLs. The application of polymer-based dipoles (PEI/Glycine) is also explored. These dipoles allow to improve the selectivity of the aforementioned ETLs increasing the

efficiency of the manufactured solar cells. As a result of this research work, CZTSe bifacial and cadmium free solar cells have been fabricated using transparent contacts based on ZnO as an electron transport layer (ETL) and V₂O_x as a hole transport layer (HTL). The efficiency achieved for these solar cells is approximately 3.5%.

CONTENIDO

<i>CAPÍTULO 1: Introducción</i>	1
1.1. Contexto	1
1.2. Motivación.....	1
1.3. Objetivos	3
1.4. Estructura de la tesis.....	4
2.1. Visión General de Células solares	6
2.1.1. Foto-generación	7
2.1.2. Separación de cargas	9
2.1.3. Ecuación de la célula solar	12
2.1.4. Parámetros Fotovoltaicos	13
2.2. Absorbedores de capa fina.....	15
2.2.1. La Kesterita	16
2.3. Contacto metal-semiconductor (MS).....	19
2.4. Contactos selectivos de portadorEs (CSC)	23
2.4.1. Contactos selectivos de cargas en dispositivos fotovoltaicos	24
2.5. Óxidos Metálicos de Transición como contactos selectivos de cargas.....	27
2.5.1. ETL's basados en Óxidos Metálicos de Transición	27
2.5.2. HTL's basados en Óxidos Metálicos de Transición.....	32
2.6. Contactos selectivos de portadores para células solares de Kesterita	36
2.6.1. ETL's tradicionales para células solares de kesterita.	37
2.6.2. HTL's tradicionales para células solares de kesterita.	38
2.6.3. TMO's como contactos selectivos de portadoras para células solares de kesterita	39
<i>CAPÍTULO 3: Procedimientos experimenta-les</i>	40
3.1. Procesos de fabricación de dispositivos	40
3.1.1. Proceso de limpieza del sustrato.....	40

3.1.2. Sintetización de kesterita.....	41
3.1.3. Limpieza de la kesterita.....	43
3.1.4. Técnicas de depósito de materiales.....	43
3.2. Instrumentos y técnicas de medidas de dispositivos.	50
3.2.1. Medidas J-V.....	50
3.2.2. Eficiencia Cuántica Externa (EQE).....	51
3.2.3. Análisis TLM.....	51
3.3. Técnicas de caracterización de material.....	54
3.3.1. Análisis STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy)	54
3.3.2. X-ray Fluorescence Spectroscopy.....	55
3.3.3. Raman Spectroscopy.....	55
<i>CAPITULO 4: Contacto selectivo de huecos basado en óxidos Metálicos de Transición para células solares de CZTSe</i>	<i>57</i>
4.1. Introducción.....	57
4.2. Tratamiento de limpieza de sustratos de CZTSe mediante HF.....	60
4.2.1. Experimental. Síntesis de absorbedores y motivos de test TLM.....	60
4.2.2. Resistencia de contacto.....	62
4.2.3. Influencia de la limpieza con HF: Análisis en XRF y caracterización Raman ...	65
4.2.4. Análisis Elemental.....	67
4.3. Células solares de CZTSe basadas en ALD-V ₂ O _x	68
4.3.1. Experimental. detalles de fabricación.....	68
4.3.2. Resultados de células solares. influencia del tratamiento térmico posterior.....	69
<i>CAPITULO 5: Contacto selectivo de Electrones basado en óxidos Metálicos de Transición para células solares de Kesterita.....</i>	<i>75</i>
5.1. Introducción.....	75
5.2. ETLs basados en capas de Al ₂ O ₃ /TiO ₂ depositadas por ALD.....	77
5.2.1. Detalles experimentales.....	77
5.2.2 Células con cubrimiento de Mg/Al.....	78

5.2.3 Células con cubrimiento de Mg semitransparente	81
5.2.4. Célula solar bifacial (TCO:AZO ALD)	84
5.2.5. Célula solar bifacial (TCO:ITO Sputtering).....	85
5.3. ZnO(i) como ETL para células solares de CZTSe libres de Cd.....	86
5.3.1. Detalles experimentales:	86
5.3.2. Células solares bifaciales libres de Cd: ZnO(i)/PEI/AZO como ETL y HTL basado en V ₂ O _x 88	
5.3.3. Células solares con ZnO(i)/PEI como ETL y HTL basado en Mo	98
CAPITULO 6: Conclusiones.....	104
Bibliografía	107

ABREVIATURAS

SLG	Soda Lime Glass – Vidrio Común
ETL	Electron Transport Layer – Capa Conductora de Electrones
HTL	Hole Transport Layer - Capa Conductora de Huecos
CB	Conduction Band – Banda de Conducción
VB	Valence Band – Banda de Valencia
BIPV	Building Integrated Photovoltaics – Fotovoltaica integrada en edificios
BAPV	Building Applied Photovoltaics – Fotovoltaica aplicada en edificios
CRM	Critical Raw Materials – Materias Primas Críticas
J_{sc}	Densidad de Corriente de Cortocircuito
V_{oc}	Voltaje de Circuito Abierto
FF	Fill Factor o Factor de Forma
TMO	Transition Metal Oxides – Óxidos Metálicos de Transición
MNT	Grupo de Micro y Nanotecnologías
IREC	Instituto de Investigación de Energía de Catalunya
TCO	Transparent Conductive Oxides - Óxidos Conductivos Transparentes
ITO	Indium Tin Oxide – Óxido de estaño indio
AZO	Aluminium Zin Oxide - Óxido de zinc aluminio
FTO	Fluor Tin Oxide – Óxido de Estaño Flúor
CZTSe	Cobre, zinc, estaño, selenio (kesterita)
CZTS	Cobre, zinc, estaño, azufre (kesterita)
ALD	Atomic Layer Deposition – Depósito por capa atómica
TLM	Transfer Length Method - Método Longitud de Transferencia
SQ	Límite Shockley-Queisser
SBH	Schottky Barrier Height – Altura de la Barrera Schottky
EQE	External Quantum Efficiency – Eficiencia Cuántica Externa

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. CONTEXTO

El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente ha contemplado el año 2030 como fecha límite para la reducción de emisiones de efecto invernadero [1], [2], con el fin de evitar posibles efectos negativos por el aumento de la temperatura global.

La energía fotovoltaica es una alternativa [2], [3], cada vez más usual, para la obtención de energía eléctrica totalmente limpia, a partir de la absorción de luz solar.

Por ejemplo, en los últimos 3 años la generación de energía fotovoltaica en España se ha triplicado, en 2018 solamente se generaban ~5000 MW y en 2021 se ha alcanzado ~15200 MW, y cada vez son más las industrias y hogares que buscan aligerar el precio de la electricidad con la instalación de paneles fotovoltaicos [4].

El material tradicional para la fabricación de células solares es el silicio [5], sin embargo, el proceso de extracción y preparación de las obleas de silicio representa un alto porcentaje del precio final de los paneles solares comerciales, entonces, es importante buscar semiconductores alternativos que permitan abaratar los precios y lograr mayor acceso a esta tecnología

Las células solares de capa fina nacen como una alternativa [6], [7], además que permiten la fabricación de paneles solares ligeros, baratos y flexibles.

Esta tesis estudia la fabricación de células solares de capa fina basados en kesterita, enfatizando el diseño de contactos selectivos de cargas mediante el uso de Óxidos Metálicos de Transición para obtener células solares con contactos transparentes, útiles para aplicaciones como *Building Integrated Photovoltaics/Building Applied Photovoltaics* (BIPV o BAPV) o como célula frontal “*top cell*” para células solares tipo tándem.

1.2. MOTIVACIÓN

En la actualidad, casi todas las actividades de nuestra vida están sujetas al uso de tecnologías que involucran el uso de dispositivos electrónicos, estos a su vez están compuestos por al menos 70 elementos de la tabla periódica, entre ellos, silicio, germanio, indio, galio, oro, entre otros.

La Sostenibilidad Elemental [8] [9] promueve que “el uso de los elementos químicos por parte de la generación actual no debe restringir el uso para las próximas generaciones” a partir de esto se fomenta la utilización eficiente y responsable de los elementos sin restringirlo [10].

La lista CRM (*Critical raw material*) se publica en Europa y USA contiene todos los elementos cuyas reservas están en riesgo [11]–[13], esto no significa que sean escasos, sino que su uso debe ser moderado y responsable para garantizar su uso a las futuras generaciones.

Materiales como el silicio (Si), germanio (Ge), indio (In), galio (Ga), boro (B), fósforo (P) son ampliamente utilizados en la industria electrónica y se encuentran dentro de los materiales CRM. Una de las estrategias adoptadas para combatir y preservar estos materiales es la producción CRM-free.

Las células solares de kesterita CZTSe/CZTS, conocidas así por su composición cuaternaria y su estructura cristalina tetragonal son considerados para producción fotovoltaica CRM-free y no tóxico. Su composición permite la integración de cobre (Cu), zinc (Zn), estaño (Sn,T) y selenio (Se) o azufre (S) con amplias propiedades fotovoltaicas dado el gap directo y gran absorción en el espectro solar [14]. No obstante, las células solares de este tipo reportadas en la literatura tienen una deficiencia notable en tensión en circuito abierto (V_{oc}) y factor de forma o *Fill Factor* (FF). Valores bajos de ambos parámetros podrían ser consecuencia de una baja calidad del sustrato debido a altos niveles de defectos nativos en su propia estructura [15], además de pérdidas por recombinación en las fronteras de los granos [16] y posiblemente a un esquema de contactos selectivos no optimizado. La mejora de estas dos figuras de mérito son un gran reto para la comunidad científica que trabaja con este material [17]. El gran margen de mejora de este absorbedor augura que este material se perfile como uno de los semiconductores inorgánicos en capa delgada y CRM-free favoritos en el futuro.

Tradicionalmente el sulfuro de cadmio es el material más comúnmente usado en semiconductores de capa delgada como capa de transporte de electrones (ETL). Este

material presenta una alta toxicidad durante el proceso de fabricación del dispositivo y también durante su uso debido a la baja adherencia sobre la kesterita o su volatilidad ser sometido a impactos de baja magnitud. Además, la principal causa de deficiencia de V_{oc} en las células solares de CZTSe es la alineación de bandas en la interfaz CZTSe/CdS [18], [19]. Por lo tanto, es crítica la fabricación de células solares de CZTSe libre de cadmio, lo que constituye actualmente un reto en la investigación fotovoltaica.

Gracias a su banda prohibida regulable, su composición no tóxica y abundante, la kesterita es una buena alternativa como célula frontal para células solares *tándem* junto con células solares de fondo basadas en silicio [20]–[23] u otros absorbedores (Perovskita [24] o Se-kesterita [25]). Esto es debido a que su banda prohibida puede alcanzar valores de 1.5 eV, siendo su eficiencia teórica de 30%. Además, es un material de capa delgada, puede ser sintetizada en laboratorio a temperaturas cercanas a los 400°C [24], y no requiere dopaje adicional [26]. Un reto importante a considerar en esta tecnología es la de lograr contactos selectivos transparentes, eso es, la sustitución del ETL y HTL tradicionales por otros alternativos de alta transparencia, siendo este aspecto un punto clave en el desarrollo de células solares basados en estos nuevos absorbedores.

En este contexto, la utilización de Óxidos Metálicos de Transición (TMOs), que tan buenos resultados han dado en las células orgánicas y de silicio [27] [28], [29], puede ser una buena alternativa en la fabricación de las células solares con los absorbedores comentados anteriormente. Otra ventaja adicional es que se depositan a baja temperatura, abaratando los costes de producción.

1.3. OBJETIVOS

Esta tesis ha sido realizada en colaboración de dos grupos importantes de investigación en materia fotovoltaica: el grupo MNT (Micro y Nanotecnologías), situado en el campus Nord de la UPC, y el grupo en sistemas solares de IREC (*Institut de Recerca en Energía de Catalunya*), situado muy cerca del campus del Besos de la UPC.

El grupo de IREC está especializado en la fabricación de células de kesteritas, siendo uno de los principales grupos europeos en esta temática. El grupo MNT-UPC posee una Sala Blanca, especializada en la fabricación de células solares de silicio cristalino. Dichas células de silicio cristalino han obtenido una eficiencia máxima del 22% [30], siendo la

más alta en este tipo de materiales en España. En los últimos años el grupo MNT-UPC se ha especializado en el estudio de capas delgadas que actúan como contactos selectivos de portadores

Esta tesis ha sido realizada básicamente en la sala blanca del Campus Nord, aunque las visitas a IREC han sido frecuentes. Como se ha comentado anteriormente, el principal objetivo de la tesis ha sido trasladar la experiencia del grupo MNT-UPC en la fabricación de contactos selectivos (utilizados en células de silicio) basados en Óxidos metálicos de transición a las células solares de kesterita, para ello se han propuesto los siguientes objetivos específicos:

1. Analizar el estado del arte acerca de absorbedores de capa fina, específicamente CZTSe; para definir las ventajas de usar este material como absorbedor, así como sus desventajas en la fabricación de células solares.
2. Estudiar los óxidos metálicos de transición como contactos selectivos de cargas sobre kesterita y otras tecnologías.
3. Fabricar dispositivos fotovoltaicos de CZTSe utilizando TMOs como HTL
4. Fabricar dispositivos fotovoltaicos de CZTSe utilizando TMOs como ETL

1.4. ESTRUCTURA DE LA TESIS

La tesis contiene 6 capítulos, cada uno de ellos contiene información útil para alcanzar el objetivo de poder incluir capas selectoras de cargas basadas en TMOs en células solares de kesterita.

Primer capítulo: Introducción

Es introductorio y pretende dar una visión general de la tesis, comprende la motivación, los objetivos y estructura de la tesis.

Segundo Capítulo: Fundamentos y Estado del Arte

En este capítulo se abordan las temáticas teóricas necesarias para la comprensión de células solares, el absorbedor y los contactos selectivos de cargas, cuenta también con el estado del arte de la investigación respecto a la aplicación de TMOs en kesterita y otras tecnologías de dispositivos fotovoltaicos.

Tercer Capítulo: Procedimientos experimentales

El tercer capítulo contiene los detalles experimentales de los procesos de fabricación, caracterización y medición de las células solares o dispositivos de prueba realizados para la evaluación de los materiales ETL y HTL.

Cuarto capítulo: Capas Transportadoras de huecos alternativas para células solares de CZTSe.

Este capítulo presenta los resultados de la aplicación de los materiales como Capas Transportadoras de Huecos, así como un proceso alternativo a la limpieza de la kesterita usando ácido hidrofúorhídrico.

Basado en el artículo “*Hole Transport Layer based on atomic layer deposited V₂O_x films: Paving the road to semi-transparent CZTSe solar cells*” Solar Energy, Volume 226, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.08.007>.

Quinto capítulo: Capas Transportadoras de electrones alternativas para células solares de CZTSe.

El quinto capítulo presenta los resultados de utilización de diferentes materiales como Capas Transportadoras de Electrones, así como también el uso de dipolos permanentes como capas intermedias entre el ETL y el contacto para el mejoramiento de su rendimiento.

Y finalmente, en el sexto y séptimo capítulo muestran las conclusiones y referencias de este trabajo de investigación.

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS Y ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se desarrolla una revisión teórica de los fundamentos científicos que sustentan el desarrollo de esta tesis, comenzando por la teoría sobre células solares, así como absorbedores de capa fina y el estado del arte acerca de la aplicación de Óxidos metálicos de transición como contactos selectivos de portadores en tecnologías de células solares.

2.1. VISIÓN GENERAL DE CÉLULAS SOLARES

Los sistemas fotovoltaicos comprenden un conjunto de componentes interconectados que trabajan juntos para convertir la luz solar en energía eléctrica [31], en base al efecto fotoeléctrico, que se refiere al fenómeno mediante el cual, un material emite electrones debido a la incidencia de la luz [32].

Los sistemas fotovoltaicos se han convertido en el sistema de generación eléctrica más barato a largo plazo y, además, el de menor impacto medioambiental [33].

El componente básico de los sistemas fotovoltaicos es la célula solar, que se encarga de la generación de energía eléctrica partiendo de la irradiación solar [34]. La figura 2.1, muestra un diagrama de la estructura de una célula solar, sus principales elementos son el absorbedor y las regiones adyacentes que permiten el flujo de las cargas hacia los contactos metálicos. En la siguiente figura mostramos un esquema de la célula solar. Las iniciales ETL y HTL hacen referencia a los acrónimos en inglés *Electron / Hole Transport layers*, respectivamente. Son capas que actúan como filtro de portadores.

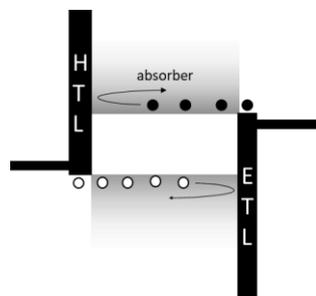


Figura 2.1: Estructura de una célula solar; el material absorbedor de la luz (i.e. Si) permite la generación de un par electrón-hueco; estas cargas son seleccionadas y transportadas por las capas HTL y ETL hacia los contactos.

La generación eléctrica en una célula solar se da en dos pasos fundamentales[35]:

1. *Fotogeneración*: debido a la absorción de fotones en el absorbedor se generan pares electrón-hueco. Esto ocurre para energías del fotón mayores que la energía del gap del semiconductor.
2. *Separación de cargas*: las cargas generadas (electrones y huecos) difunden en todo el absorbedor y son separadas por los contactos selectivos de cargas. La capa selectiva *Electron Transport Layer* permite el paso de los electrones y bloquea el paso de los huecos. Por otra parte, el contacto selectivo *Hole Transport Layer* permite el paso de los huecos bloqueando el paso de los electrones.

2.1.1. FOTOGENERACIÓN

Los materiales que hacen la función de absorbedor en una célula solar son semiconductores con buenas cualidades en la generación de un par-electrón hueco debido a la incidencia de la luz [36], esta característica es dependiente de su estructura electrónica de bandas. Solamente fotones cuya energía es mayor o igual que la banda prohibida del semiconductor pueden excitar al semiconductor y generar un par electrón-hueco [37]. El absorbedor más usado en la industria fotovoltaica es el silicio [38]–[40].

En un semiconductor, la banda prohibida (E_g) es la mínima cantidad de energía que necesita un electrón para escapar de la banda de valencia hacia la banda de conducción, la figura 2.2 muestra un diagrama sencillo de los niveles de energía en un semiconductor.

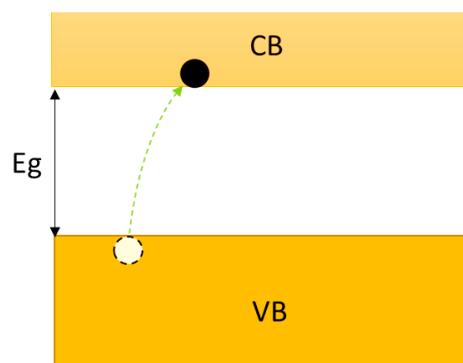


Figura 2.2. Diagrama básico de bandas de energía en un semiconductor; un electrón abandona la banda de valencia hacia la banda de conducción debido a la absorción de un fotón.

Los fotones viajan en el espacio con energía E_{ph} , ésta tiene relación inversa con la longitud de onda de la luz, según la ecuación (1)

$$E_{ph} = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Donde, h es la constante de Planck ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ joule. s}$), c es la velocidad de la luz ($c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$) y λ es la longitud de onda de la luz.

Cuando los fotones inciden sobre el material semiconductor y su energía es mayor o igual a E_g , el fotón es absorbido, entonces, un electrón es excitado desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, dejando en su lugar un hueco.

La recombinación describe el proceso por el cual, un electrón generado es atraído hacia un hueco, el tiempo que transcurre desde la generación del electrón hasta su recombinación, se conoce como tiempo de vida.

Si la energía del fotón es mucho mayor que la banda prohibida del semiconductor ($E_{ph} \gg E_g$), ocurre una absorción muy fuerte, la energía excedente se desperdicia térmicamente, entonces, una absorción eficiente podría suceder en condiciones de $E_{ph} \approx E_g$.

La tabla 2.I, muestra los valores de E_g de algunos semiconductores fotovoltaicos.

Tabla 2.I. Semiconductores y sus E_g

Semiconductor	E_g (eV)
Si	1.1
Ge	0.6
GaAs	1.5
CdTe	1.5
CZTSe/CZTS	1/1.5

Las células solares están clasificadas en tres generaciones, de acuerdo a los absorbedores que las constituyen:

- La primera generación son las células tradicionales o convencionales, están basadas en silicio cristalino (espesor: $\sim 300 \mu\text{m}$) y es la tecnología fotovoltaica que predomina industrial y comercialmente.
- La segunda generación incluye a células de capa fina (espesor: $\sim 2 \mu\text{m}$) como: a-Si, CdTe, CIGS, CZTSe y su uso es significativo en relación costo/beneficio para

estaciones de energía fotovoltaica, también es la tecnología favorita para BIPV [41] y para sustratos flexibles.

- La tercera generación de células solares incluye las células solares orgánicas y tecnologías multi-capas como células solares tándem, muchas de ellas no están disponibles comercialmente y se encuentran en fase de investigación o desarrollo [42]

2.1.2. Separación de cargas

En la figura 2.3 se muestra un esquema de una célula solar, así como una descripción de su principio de funcionamiento. Todas las células solares pueden describirse con un esquema parecido. Se compone de un absorbedor intercalado entre dos filtros selectivos. La estructura se finaliza con dos electrodos metálicos.

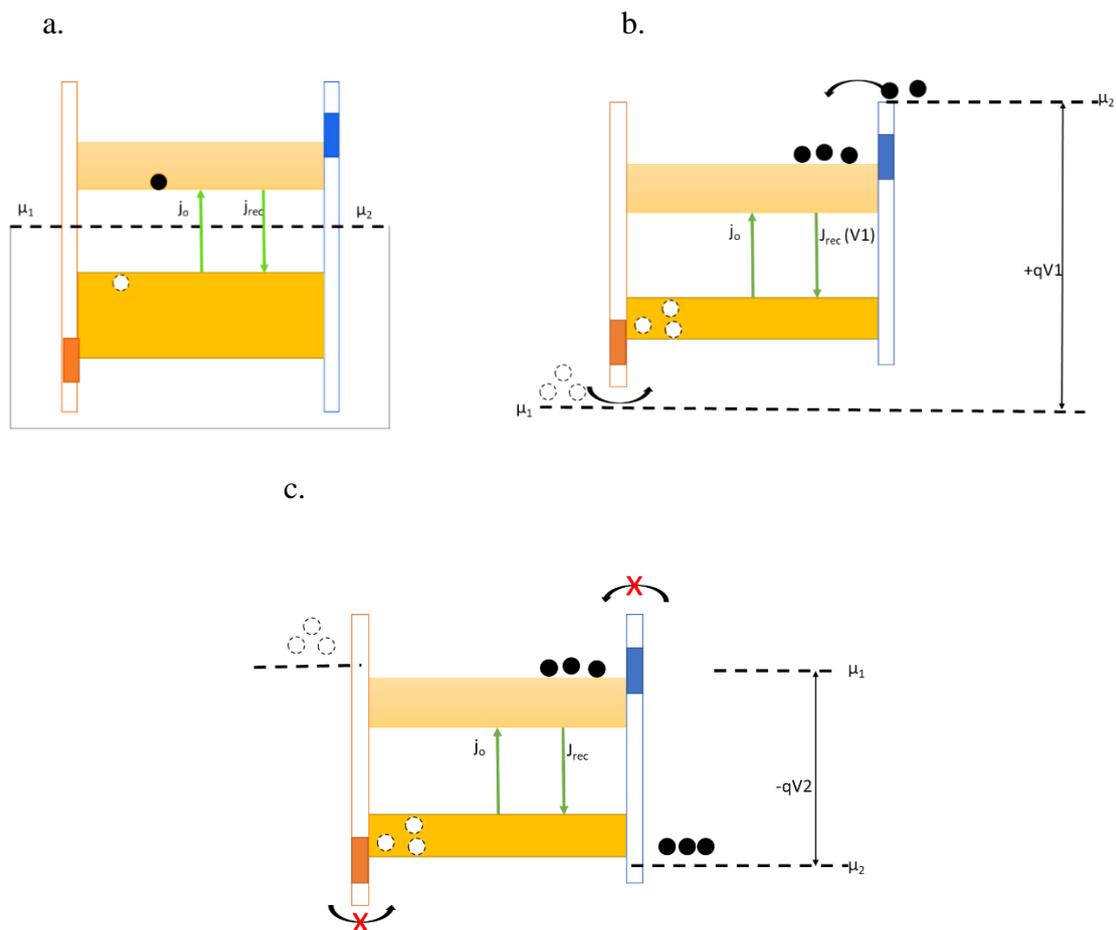


Figura 2.3. Diagramas de funcionamiento de una célula solar en condiciones de oscuridad y a. $V=0$, b. $V=+qV1$, c. $V=-qV2$.

El absorbedor se compone de un semiconductor, mientras que las capas selectivas que actúan de filtro pueden ser de diferentes compuestos, tal como veremos a continuación. Los electrodos se componen de metales, aunque en muchas células, en especial las de capa delgada, el electrodo debe ser de un material transparente, siendo los óxidos conductores los más utilizados (TCO - *Transparent Conductive Oxides*). En la figura dibujamos también los potenciales electroquímicos de los electrodos exteriores. El potencial electroquímico*, similar al nivel de Fermi, viene definido por la función de trabajo del compuesto. Recordemos que los potenciales electroquímicos (niveles de Fermi) de un sistema en equilibrio deben de ser iguales a lo largo de todo el sistema. Cuando el sistema (célula solar en nuestro caso) se encuentra fuera del equilibrio, debido a que ha sido iluminado, por ejemplo, los electrones y huecos presentes en todo el sistema se desplazarán a posiciones de menor energía para conseguir equilibrar el potencial electroquímico. Con esta idea en mente podemos explicar el funcionamiento de una célula solar. Así, por ejemplo, la separación en el exterior de una célula solar de las cargas fotogeneradas en el absorbedor, es posible, gracias a las regiones adyacentes, HTL y ETL, que se encargan de su selección y transporte hacia los contactos metálicos. En la figura 2.3, se muestran los diagramas de funcionamiento de una célula solar en condiciones de oscuridad, se visualiza el absorbedor y las regiones adyacentes que permiten o impiden el paso de las cargas. (*Nota: a lo largo de esta tesis utilizaremos indistintamente nivel de Fermi y potencial electroquímico para referirnos al mismo concepto. El uso de potencial electroquímico es más amplio, ya que incluye variaciones de energía de los portadores de carga debido a, posibles, reacciones químicas. Mientras que el nivel de Fermi suele utilizarse cuando las variaciones de energía de los portadores son debidas a potenciales eléctricos. En todo caso, son conceptos equivalentes)

Cuando la célula solar no está iluminada y no cuenta con polarización externa ($V=0$, es decir los electrodos externos están cortocircuitados), el nivel de Fermi del absorbedor y los potenciales electroquímicos de las regiones adyacentes están en equilibrio, es decir alineados ($\mu_1=\mu_2$), como se muestra en la figura 2.3a. Debido a la temperatura externa hay una cierta probabilidad que electrones de la banda de valencia pasen a la banda de conducción (generación térmica). Dicha generación tiene unidades de corriente (J_0). Dichos portadores, al no ser colectados ni transportados, se recombinan, dando lugar a una corriente de recombinación (J_{rec}), por lo tanto se cumple la ecuación (2):

$$J_0 = J_{rec} \quad (2)$$

Dark Conditions (Forward)

Al aplicar una diferencia de potencial alta en polarización directa (+V1), como se muestra en la figura 2.3b, el potencial electroquímico del electrodo en contacto con la capa selectiva colectora de huecos (HTL) (μ_1) se desplaza con respecto al potencial electroquímico del electrodo en contacto con la capa selectiva colectora de electrones (ETL) los electrones (μ_2) por un valor $+qV1$, según la ecuación (3)

$$\mu_1 - \mu_2 = +qV1 \quad (3)$$

Los electrones y los huecos son inyectados en el absorbedor gracias a la ausencia de barreras desde los contactos, al aumentar la densidad de las cargas inyectadas, se incrementa la corriente de recombinación, entonces, la corriente de recombinación depende del voltaje aplicado.

Es importante comentar que el principio de funcionamiento de las células solares se entiende mejor con la estructura que estamos utilizando, es decir un absorbedor intercalado entre una capa HTL y otra capa ETL. Dicha estructura es similar a la unión pn utilizada como diodo rectificador. Por este motivo el lenguaje que se utiliza es similar al que se utiliza en uniones pn. Es decir, cuando mencionamos polarización en directa, o positiva nos estamos refiriendo a la aplicación de tensión positiva a la capa p con respecto a la capa n, es decir tensión positiva a la capa selectiva HTL con respecto a la capa selectiva ETL.

Dark Conditions (Reverse)

Se aplica una diferencia de potencial en polarización inversa (-V2), como se muestra en la figura 2.3c, el potencial aplicado en la región de transporte de electrones es mayor que el potencial aplicado en los huecos, se cumple que:

$$\mu_1 - \mu_2 = -qV2 \quad (4)$$

En este caso, los electrones no pueden ser inyectados al absorbedor porque existe una alta barrera energética que es imposibilita su paso, por lo tanto, la corriente de electrones que se generan es igual a la corriente de recombinación, como en la ecuación (2).

2.1.3. ECUACIÓN DE LA CÉLULA SOLAR

En oscuridad y cuando en el sistema se aplica un voltaje externo intermedio ($V < V_1$), como se muestra en la figura 2.4^a, los electrones y huecos pueden atravesar la barrera energética hasta ser inyectados en el absorbedor.

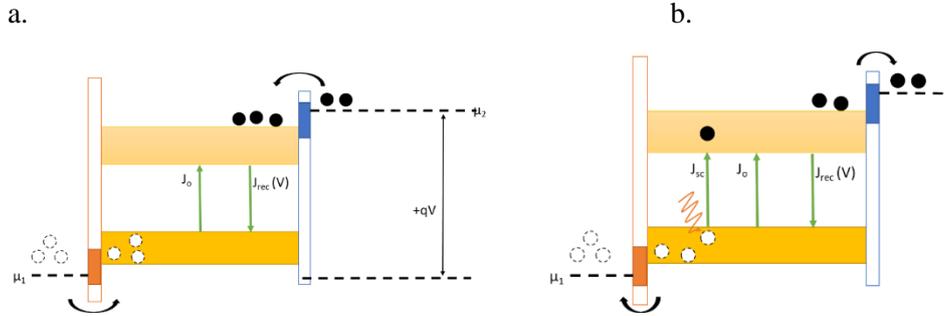


Figura 2.4. Funcionamiento de la célula solar en a. oscuridad y b. bajo luz.

Dichos portadores inyectados en el absorbedor recombinarán. Dicha corriente de recombinación depende exponencialmente del voltaje aplicado (V), según la Ley de Boltzmann, dada por la ecuación (5)

$$J_{rec}(V) = A e^{qV/nK_B T} \quad (5)$$

Donde, n es la constante de idealidad, K_B la constante de Boltzman y T la Temperatura.

Si el voltaje aplicado es $V=0$;

$$J_{rec}(0) = A = j_0 \quad (6)$$

Entonces, la ecuación (5), pasa a ser:

$$j_{rec}(V) = j_0 e^{qV/nK_B T} \quad (7)$$

Por lo tanto, la corriente total del sistema

$$j = j_0 - j_{rec} = j_0 - j_0 e^{qV/nK_B T} = j_0(1 - e^{qV/nK_B T}) \quad (8)$$

Cuando una célula solar es expuesta a luz, se genera una densidad de corriente correspondiente a la generación fotovoltaica (j_{sc}), tal como se muestra en la figura 2.4b, por lo tanto, la corriente total que atraviesa el dispositivo es:

$$j = j_{sc} + j_0 - j_{rec} = j_{sc} + j_0(1 - e^{qV/nK_B T}) \quad (9)$$

Donde la ecuación (9) representa a la ecuación de la célula solar.

2.1.4. PARÁMETROS FOTOVOLTAICOS

La figura 2.5 representa la curva J - V para una célula solar, el diagrama también muestra los parámetros fotovoltaicos.

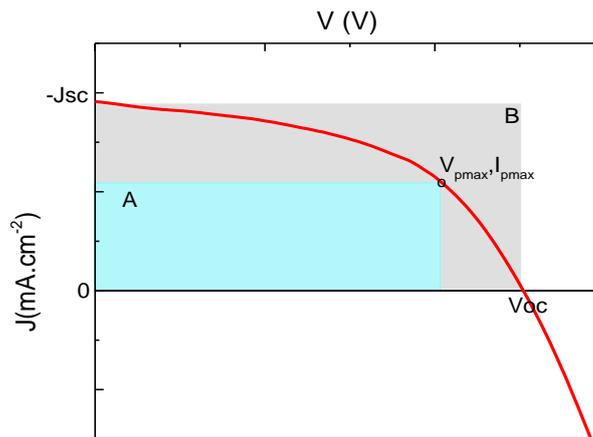


Figura 2.5. Curva J - V característica de una célula solar bajo iluminación, la intersección de la curva con el eje x representa el valor del voltaje de circuito abierto V_{oc} y la intersección de la curva con el eje y representa la densidad de corriente en cortocircuito J_{sc} .

Corriente de cortocircuito (J_{sc})

La corriente de cortocircuito es la corriente cuando el $V=0$, se acuerdo a la ecuación (9) la corriente de corto-circuito y es la máxima corriente generada por la absorción fotónica.

Voltaje de circuito abierto (V_{oc})

Es la tensión medida en los terminales de la célula solar cuando $J=0$; por lo tanto, a partir de la ecuación (9) se obtiene:

$$V_{oc} = \frac{nK_B T}{q} \ln \left(\frac{j_{sc}}{j_0} + 1 \right) \quad (10)$$

De acuerdo a la ecuación (10), se puede concluir que el voltaje de circuito abierto es proporcional a la temperatura.

Factor de llenado (FF)

La corriente en cortocircuito (J_{sc}) y el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), son los valores máximos de corriente y voltaje que se pueden alcanzar en una célula solar.

No obstante, la medida de la potencia en cualquiera de estas dos situaciones es cero, por lo tanto, el Factor de llenado (FF), es el parámetro que determina la máxima potencia que puede alcanzar el dispositivo, de acuerdo a la figura 2.5, el FF está definido por la ecuación (11)

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} = \frac{V_{pmax} \times J_{pmax}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (11)$$

Eficiencia (η)

La eficiencia de una célula solar mide la fracción de la energía solar incidente que es convertida en energía eléctrica, está dada por la ecuación (12)

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (12)$$

Donde, P_{in} es la potencia incidente. Para la potencia incidente se suele trabajar en valores estándares que corresponden a 1000 W/m^2 (100 mW/cm^2). Y en particular en condiciones de AM1.5G (*Air Mass 1.5G*). Las condiciones de AM1.5G hacen referencia que el espectro de la luz corresponde al espectro de la luz del sol en aplicaciones terrestres una vez atravesada la atmósfera.

La eficiencia máxima de las células solares está designada por el límite teórico establecido por el cálculo Shockley-Queisser [43] y depende, entre otros aspectos, del valor de la energía de la banda prohibida del semiconductor [44]. Por ejemplo, para el caso del silicio, este límite se encuentra en el 29% [45].

Lograr la máxima eficiencia comprende la aplicación de estrategias tecnológicas, entre ellas:

- Aumentar la absorción óptica mediante el aumento del atrapamiento de luz por texturización y capas antireflectantes [46] [47], [48]
- Absorbedores de alta calidad, es decir con pocos defectos en el interior del gap, para reducir la recombinación de los portadores fotogenerados en el material [49].
- Materiales pasivadores para reducir la recombinación en la superficie [50], [51] [52] (SiO_2 , SiN_x , Al_2O_3 y a-Si:H).

- Optimización de los contactos selectivos, de manera que permitan el paso de un tipo de portador a la vez que bloquean totalmente el otro portador [53].
- Materiales funcionales usados para mejorar la recolección de las cargas y su transportación (TCOs y electrodos metálicos)

A.2. ABSORBEDORES DE CAPA FINA

Actualmente las células solares de silicio cristalino dominan el mercado comercial en tecnologías fotovoltaicas, sin embargo, alrededor del 50% de su costo es debido al costo de la producción de las obleas de silicio [54], el espesor de las obleas de silicio (250-300 μm) podría ser el factor determinante en cuanto al costo de los paneles fotovoltaicos.

Con el objetivo de aumentar el consumo de generación fotovoltaica, se propone producir células solares más baratas utilizando menos cantidad de material y también métodos de procesamiento más sencillos [55], las células solares de capa fina nacen como una alternativa para fabricar paneles solares baratos, ligeros y flexibles.

Estos materiales, además de presentar buenas características semiconductoras utilizan procesos de depósito que permiten controlar en cierta medida sus propiedades optoelectrónicas. En particular, controlando la composición se puede controlar la energía del gap del semiconductor. Asimismo, al utilizar procesos de depósito de baja/moderada temperatura permite ser fabricadas con electrodos transparentes. Estos dos aspectos, control de la energía del *gap* y posibilidad de electrodos transparentes, las convierten en potenciales candidatos como célula delantera para células tándem con silicio cristalino [56].

Las tecnologías de células solares de capa fina inorgánicas no basadas en Silicio son principalmente: Cadmiun Telluride $-CdTe-$, y Calcopiritas: $-CIGS (CuInGa(S/Se)_2)$ y $CZTS (Cu_2ZnSn(S/Se)_4)-$, la tabla 2.II muestra las máximas eficiencias alcanzadas para cada uno de estos tipos de tecnologías, CIGS es la tecnología con mejor eficiencia, comparable con los dispositivos fotovoltaicos de silicio [57].

Tabla 2.II: Máximas eficiencias alcanzadas para 4 tipos de células solares de capa fina hasta el año 2021.

Thin-film Absorber	CdTe	Chalcopyrite	
		CIGS	CZTS
Eg (eV)	1.5	1.12	1.13
Efficiency (%)	21	23.3	12.6
Reference	[58]	[59]	[60]

La tecnología de calcopiritas –*CIGS*, *CZTS*–, llamadas calcopiritas por la disposición tetraédrica de sus cristales, se han convertido en una de las tecnologías de capa fina de mayor interés en los últimos años, que ha logrado grandes progresos en laboratorios e industrias [61].

Esta tecnología ha alcanzado niveles de eficiencia superiores al 23%, sin embargo, el uso de indio, que es un material escaso y costoso, dificulta su escalada a altos niveles industriales.

Las células solares de capa fina, de acuerdo a la disposición de sus elementos, pueden estar configuradas en dos subtipos:

- Superestrato, donde, la capa ETL se encuentra cercana al sustrato (SLG) y el HTL recubierto por un metal al otro lado del absorbedor, por lo tanto, la iluminación se realiza por la parte trasera (la luz entra por el vidrio)
- Sustrato, cuya tipología aloja el ETL cubierto por un TCO, en la cara frontal del dispositivo y el HTL cercana al vidrio, por lo tanto, la iluminación se realiza por la parte frontal del dispositivo. La figura 2.6, muestra las dos configuraciones posibles para células solares de capa fina.

2.2.1. LA KESTERITA

La kesterita es un semiconductor cuaternario de capa fina compuesto por materiales abundantes y no tóxicos [62], Cu-Zn-Sn y (S/Se), cuya estructura es análoga a las calcopiritas y nace de la necesidad de sustituir el indio en las estructuras CIS (CuInS₂) [63]. Se obtiene reemplazando la mitad de cationes de In con Zn y la otra mitad con Sn [64].

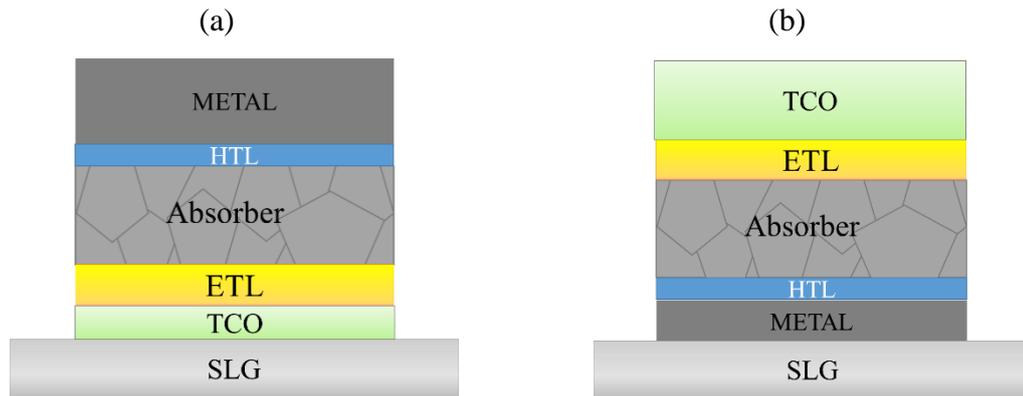


Figura 2.6: Configuraciones de células solares de capa delgada a) Superestrato; la iluminación se realiza en la parte trasera del dispositivo b) Sustrato; la iluminación se realiza en la parte frontal del dispositivo.

Como se ha comentado anteriormente, la banda prohibida es una de las propiedades más importantes de un material fotovoltaico y un valor óptimo de banda prohibida cercano a 1.5 eV es ideal para la efectiva absorción óptica y foto generación. Un valor muy elevado de E_g permitiría obtener elevados valores de tensión en circuito abierto, pero fotocorrientes muy pequeñas, mientras que un valor muy pequeño de E_g permitiría altos valores de fotocorriente con pequeñas tensiones en circuito abierto. En la kesterita, la presencia de diferentes elementos permite variar la relación entre ellos, lo que se traduce en diferentes valores de la banda prohibida. En particular, la banda prohibida de la kesterita es controlada por la alteración del radio entre selenio y azufre en su composición $[Se/(S+Se)]$ [65] [66] [67], de tal manera la banda prohibida puede ser regulado entre 1.0 eV para kesterita tipo “*Se-rich*” (CZTSe) hasta 1.5 eV para kesterita tipo “*S-rich*” (CZTS) [68]

El espesor estándar del absorbedor de kesterita es de aproximadamente 1.5-2 μm . Para su crecimiento, se realiza el depósito de los materiales Cu-Zn-Sn mediante co-sputtering sobre vidrio recubierto con Mo, a temperatura ambiente, después se realiza el proceso de recocido en atmosfera de selenio, azufre o ambos, alcanzado temperaturas de hasta 600 $^{\circ}\text{C}$ [69], el proceso de recocido es llamado también selenización o sulfuración.

Otro tipo de crecimiento del material es realizado a partir de nano partículas de kesteritas depositadas sobre vidrio recubierto con Mo mediante la técnica de *doctor-blading* y sintetizadas en ambiente de vapor de selenio elemental a 500 $^{\circ}\text{C}$ [70].

La primera célula solar de kesterita fue fabricada en el año 1997 logrando una eficiencia de 0.66% y V_{oc} de 400 mV [71], a partir de entonces, el interés en este absorbedor ha ido aumentando significativamente, la figura 2.7 muestra la evolución de la eficiencia de la kesterita a través de los años.

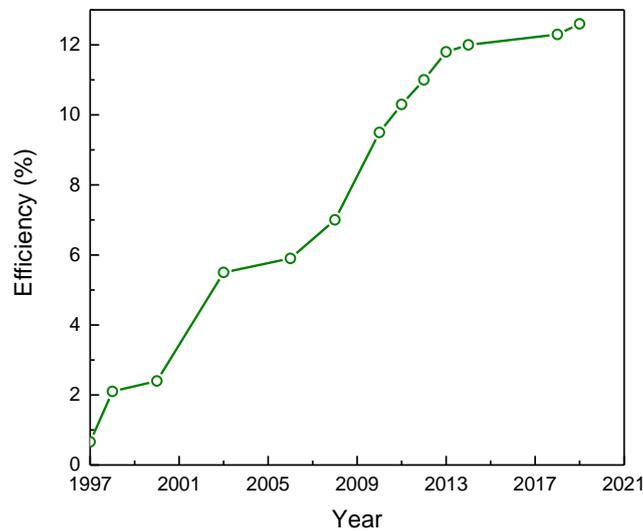


Figura 2.7. Evolución de eficiencias para células solares de kesterita a partir del año 1997, la eficiencia ha crecido de 0.5% en el año 1997 a casi 13% en el año 2021 [72].

El límite Shockley-Queisser (SQ) teórico para el absorbedor CZTSe se encuentra en 30.9% [73], sin embargo, aún su eficiencia se encuentra distante a este valor. La eficiencia máxima registrada para kesterita se encuentra en 12.6% para configuración sustrato, según la tabla 2.II.

La gran diferencia entre la eficiencia SQ y la mejor eficiencia certificada alcanzada, puede ser debido principalmente al alto déficit de V_{oc} y *fill factor* y en menor proporción a las pérdidas ópticas que presentan la célula solar de kesterita.

Según Giraldo et al. [72], el déficit de V_{oc} de la kesterita podría estar relacionado a defectos propios del absorbedor, como fases secundarias [$\text{Sn}_{\text{Zn}} - \text{Zn}_{\text{Sn}}$] [74], defectos intrínsecos del material como *Band Tailings* debido a desordenes en los átomos de Cu-Zn [75], inhomogeneidad del material producido posiblemente durante el recocido, mecanismos de recombinación en las interfaces y dentro del absorbedor (CdS-absorbedor y fronteras de grano) [76] y bajos niveles de tiempo de vida [77]. Las pérdidas ópticas, en cambio, pueden ser debido a la reflexión en la capa de ZnO y por la absorción de la capa de CdS ($E_g=2.42\text{eV}$), materiales que constituyen la parte frontal del dispositivo.

Además, la variación del espesor de kesterita también podría estar ligado a su eficiencia, existiendo evidencias del mejoramiento de la eficiencia al decrementar el espesor del absorbedor en configuración superestrato [78].

En resumen, la kesterita cuenta con excelentes propiedades ópticas, que la convierten en una alternativa atractiva como absorbedor de capa fina [79]:

- Propiedades semiconductoras robustas tipo-p
- Alto coeficiente óptico de absorción de 10^4 cm^{-1}
- Banda Prohibida directa y sintonizable
- Procesos de fabricación de bajo costo [80]

2.3. CONTACTO METAL-SEMICONDUCTOR (MS)

La energía eléctrica generada en una célula solar se transmite al resto de etapas del sistema fotovoltaico a través de hilos conductores desde la célula solar, todas las células solares tienen dos regiones metálicas que permiten la extracción del voltaje y la corriente.

El contacto metal-semiconductor puede ser definido como la región entre el absorbedor y la interfaz de las regiones metálicas, donde existen extremadamente altas densidades de defectos y una velocidad de recombinación infinita, la figura 2.8 muestra un diagrama esquemático donde se detallan dos regiones metálicas A y B, el semiconductor y los contactos, R_c representa la Resistencia de contacto.

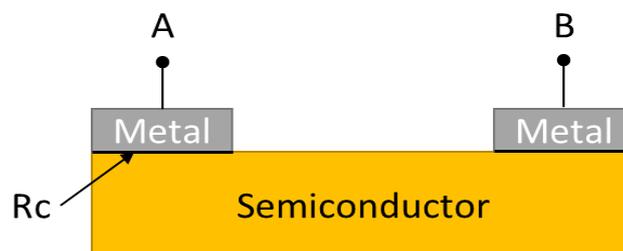


Figura 2.8. Diagrama esquemático que detalla los metales conectados a los puntos A y B, las regiones metálicas están unidas directamente al semiconductor, la interfaz entre metal-semiconductor define el contacto M-S y R_c es la resistencia del contacto.

Partiendo de la figura 2.8, la corriente que fluiría entre los puntos A y B debería atravesar verticalmente las dos regiones metálicas y horizontalmente por el semiconductor y

además los dos contactos Metal-Semiconductor formados en las interfaces, por lo tanto, la resistencia total puede ser definida según la ecuación (13).

$$R_T = R_{AB} = 2R_{metal} + 2R_C + R_{Semiconductor} \quad (13)$$

Donde R_{metal} es la resistencia vertical del metal (entre la punta de medida A y el semiconductor), $R_{Semiconductor}$ es la resistencia lateral del semiconductor (y depende de la distancia entre A y B) y R_C es la resistencia en la interfaz M-S

Uno de los métodos para calcular la resistencia de contacto es *TLM Transfer Length Measurement*, usado ampliamente en este trabajo y detallado en los próximos capítulos.

Un contacto ideal permitiría pasar la mayor cantidad de corriente y la caída de voltaje sobre este debería ser nula ($R_c \rightarrow 0$), es decir, el contacto sería capaz de permitir que toda la energía pueda fluir fuera de la célula solar..

Sin embargo, en la realidad esto no ocurre así, cuando dos capas adyacentes tienen diferentes funciones de trabajo ($\Phi_M \neq \Phi_S$) sucede que, cuando se equilibran los potenciales electroquímicos (o niveles de Fermi) se produce transferencia de carga, creando una zona de carga de espacio en la que hay un campo eléctrico y, por lo tanto, una caída de voltaje estará presente en las cercanías de la unión [81].

A partir de esta información, los contactos M-S podrían ser de dos tipos: óhmicos, que presentan resistencia de contacto mínima, lo que significa que, al ser comparado con la generación de voltaje en la célula solar, la caída de voltaje en el contacto es despreciable, su comportamiento es lineal y cumple con la Ley de Ohm [82], y, el contacto *Schottky* que presenta alta resistencia de contacto y su comportamiento es el de rectificador [83].

De acuerdo con *Schottky*, el comportamiento rectificador de los contactos es atribuible al agotamiento de las portadoras mayoritarias móviles sobre el lado del semiconductor en la unión, causando una región cargada de iones, estas zonas de agotamiento entre las interfaces metal-semiconductor son conocidas como barreras o contacto *Schottky*[84], este efecto se observa en la figura 2.9.

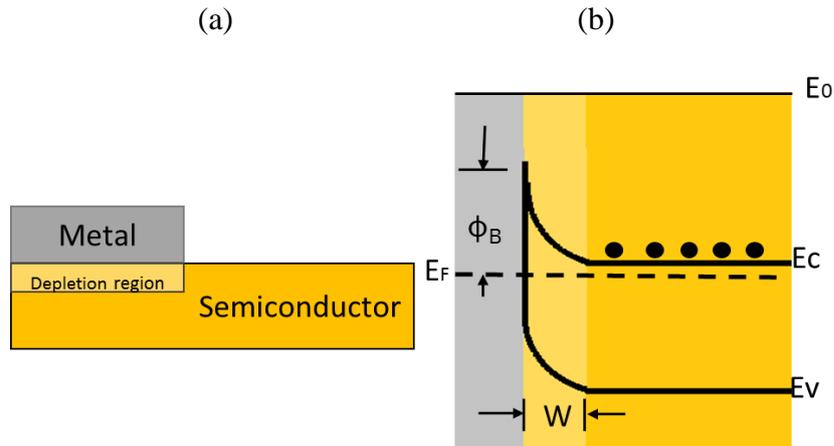


Figura 2.9. (a) Diagrama del contacto Schottky, en la interfaz del semiconductor se crea una barrera o zona de agotamiento y (b) Diagrama de bandas del contacto M-S, Φ_B representa la altura de la barrera y W es el ancho de la región de agotamiento.

Como se muestra en la figura 2.9, Φ_B es la altura de la barrera creada en la interfaz metal-semiconductor y está definida como la distancia entre el nivel de Fermi de la estructura y el borde de la banda de conducción de los portadores mayoritarios justo en la interfaz.

La función de trabajo Φ está definida como la energía mínima necesaria para arrancar un electrón desde un sólido a un punto fuera de él, y es la diferencia de energía entre el nivel de Vacío y el nivel de Fermi, como se muestra en la ecuación (14)

$$\Phi_M = E_0 - E_F \quad (14)$$

De donde,

$$E_F = E_0 - \Phi_M \quad (15)$$

La afinidad electrónica de un semiconductor se define como la energía liberada cuando un electrón se une a un átomo y es el potencial entre el fondo de la banda de conducción y el nivel de vacío, como se detalla en la ecuación (16)

$$\chi = \frac{E_0 - E_c}{q} \quad (16)$$

Donde,

$$E_c = E_0 - \chi q \quad (17)$$

La altura de la barrera está definida como la distancia entre el nivel de Fermi y el borde superior de la banda de conducción doblada, como se muestra en la figura 2.9, entonces:

$$\Phi_B = E_C - E_F \quad (18)$$

Sustituyendo (16) y (17) en (18),

$$\Phi_B = E_0 - \chi q - (E_0 - \Phi_M) \quad (19)$$

Por lo tanto, la altura de la barrera está definida según la “regla Schottky-Mott” (20):

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi q \quad (20)$$

En términos de potencial electrostático:

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi \quad (21)$$

Por lo tanto, la altura de la barrera Schottky depende de la función de trabajo del Metal y de la afinidad electrónica del semiconductor [85].

A partir de esta información pueden suceder dos situaciones:

a) $\Phi_M \approx \chi$

En el primer caso, la diferencia entre el potencial electroquímico del metal y la afinidad electrónica del semiconductor es pequeña, la altura de la barrera es baja y, por lo tanto, las cargas tienen la facilidad de atravesar la barrera Schottky.

a) $\Phi_M < \chi ; \Phi_M > \chi$

En cambio, cuando la diferencia entre el potencial electroquímico del metal y la afinidad electrónica del semiconductor es grande, se habla de un contacto por agotamiento o Schottky, es generada una barrera en la interfaz y su ancho (W) depende del nivel de dopaje del semiconductor.

La resistencia de contacto, en consecuencia, también tiene dependencia con el nivel de dopaje del semiconductor, logrando niveles muy bajos en situaciones de fuerte dopaje [86].

El análisis del contacto M-S es una etapa importante en el diseño de dispositivos semiconductores y según esta teoría, sería muy fácil variar la altura y ancho de la barrera para lograr un contacto óhmico con la adecuada selección de los metales con apropiadas funciones de trabajo y semiconductores con determinados niveles de dopaje y afinidad

electrónica, sin embargo y por desgracia, existen pocas combinaciones de metal-semiconductor que cumplan estos requisitos.

Para solucionar este problema, se utilizan capas intermedias [87] fuertemente dopadas entre los contactos para contribuir al estrechamiento de la barrera, de forma que se permita a las cargas atravesarla fácilmente por el efecto túnel. Dichas capas dopadas pueden depositarse por diferentes métodos.

2.4. CONTACTOS SELECTIVOS DE PORTADORES (CSC)

Varios experimentos lograron comprobar que en la interfaz M-S existe una caída de voltaje relevante debido al dipolo producido por el reordenamiento de las cargas [88], por lo tanto y desafortunadamente, la ecuación (20) no estaba de acuerdo con los resultados experimentales.

Entonces, la altura de la barrera Schottky (*Schottky Barrier Heigt - SBH*), además de tener dependencia con la función de trabajo del metal y la afinidad electrónica, también tiene dependencia con la caída de voltaje en la interfaz, como se muestra en la ecuación (22)

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi + V_{int} \quad (22)$$

Donde, V_{int} es la caída de voltaje en la interfaz.

Dichos experimentos comprobaron que, en realidad, la altura de la barrera tiene débil dependencia con la función de trabajo del metal [89] debido al anclaje de nivel de Fermi.

El anclaje del nivel de fermi para las barreras Schottky en la interfaz M-S se refiere al fenómeno en el que los estados superficiales del semiconductor dan lugar a una barrera de altura fija independiente del metal, incluso para grandes variaciones de función de trabajo [90]. Este anclaje de nivel de Fermi se conoce en inglés como *Fermi level pinning*.

Este fenómeno también incrementa la recombinación en la interfaz, una solución es la aplicación de una capa dieléctrica formando una estructura de tipo: Metal – *Insulator*– Semiconductor o MIS [91][92][93], como lo muestra la figura 2.10.

Las capas finas dieléctricas intercaladas cumplen el rol de adecuar el contacto para permitir el des anclaje del nivel de Fermi [94] [95] y además contribuyen a la reducción de la recombinación en la interfaz del contacto [96] [97] [98]. Estas capas pueden ampliar

la barrera para bloquear el flujo de portadores (mayoritarios/minoritarios) y adelgazar la barrera para permitir el flujo de portadores (minoritarios/mayoritarios) respectivamente.

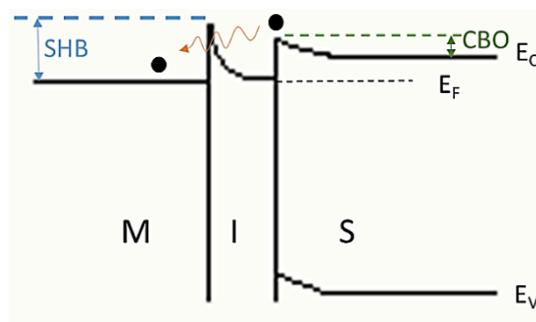


Figura 2.10. Diagrama esquemático de la estructura MIS

El desplazamiento de la banda de conducción (*Conduction Band Offset*) –CBO–, depende de la diferencia entre las afinidades electrónicas entre la capa intermedia y el semiconductor y tiene efecto dominante en la resistencia de contacto [99] [100].

La resistencia de contacto, además, depende de la conductividad de la capa intermedia que actúa como una resistencia en serie en la estructura MIS [101] [102].

La curvatura de la banda de conducción en una capa intermedia de alta conductividad permite que los electrones atraviesen la barrera por el efecto túnel [103], tal como se aprecia en la figura 2.10. Por lo tanto, para una buena conducción de cargas, las capas intermedias deben garantizar alta conductividad, lo que se puede conseguir con altos niveles de dopaje.

2.4.1. CONTACTOS SELECTIVOS DE CARGAS EN DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Würfel et al. [104], proponen el actual modelo de funcionamiento de células solares “p-a-n” (región p – absorbedor – región n), según el cual, la selectividad y transporte de las cargas (J_n, J_p) tienen dependencia en las conductividades de las regiones de “camino” a cada contacto, esto significa, que los electrones se mueven hacia el contacto negativo, a través de regiones con gran conductividad de electrones mientras que la corriente de huecos en esa dirección es suprimida por una conductividad de huecos muy pequeña y lo mismo ocurre con los huecos al moverse hacia su contacto, estas condiciones se mantienen en luz y oscuridad.

La figura 2.11 muestra la arquitectura de una célula solar, la incidencia de un fotón en el absorbedor genera un par electrón-hueco, ambas cargas se difunden a lo largo del semiconductor y gracias a las capas selectivas, que podríamos llamar transportadoras de cargas, se consigue la separación física de los portadores. Dichas capas selectivas, que actúan como filtros las llamaremos capa Transportadora de Electrones ETL (región tipo-n), que permite el flujo de los electrones y bloquea a los huecos, y por otro, la capa Transportadora de Huecos HTL (región tipo-p) permite el flujo de huecos mientras bloquea los electrones.

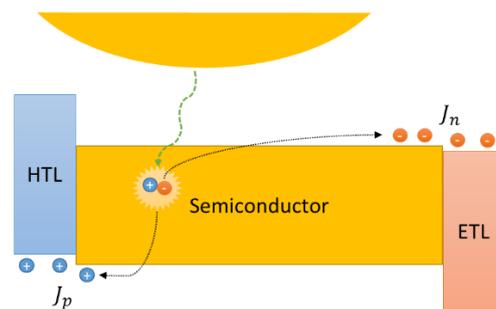


Figura 2.11. Modelo de funcionamiento de una célula solar; el absorbedor genera un par electrón-hueco por la absorción de un fotón, las cargas generadas son seleccionadas y transportadas por las regiones adyacentes: ETL y HTL.

Para fabricar capas selectivas se siguen diferentes estrategias. Por ejemplo, una manera de conseguir capas selectivas es mediante la combinación de materiales con diferente función de trabajo (o diferente nivel de Fermi). La unión de dos materiales con diferente nivel de Fermi generará barreras de energía para un cierto portador. Otra opción es el uso de materiales con energía de gap diferente a la del material absorbedor. Otra estrategia es la de utilizar materiales con diferentes movilidades para electrones y huecos. Muchas veces la estrategia utilizada es la combinación de varias de las opciones mencionadas. Dichas capas selectivas, para ser eficientes también deberán tener una baja resistencia de contacto con el metal. Por ejemplo, la utilización de materiales con baja función de trabajo es una estrategia ampliamente utilizada para conseguir contactos ETL. Al tener baja función de trabajo, es probable que, en la mayoría de casos, al combinarla con el absorbedor el equilibrio de los diferentes potenciales electroquímicos (o niveles de Fermi) se traduzca en transferencia de electrones hacia el absorbedor, produciendo una curvatura de bandas favorable al transporte de electrones y una barrera de energía para el transporte de huecos. Esta es la base de los Óxidos Metálicos de Transición de gran popularidad como ETL destacan TiO_2 [105], ZnO , Ta_2O_5 y otros menos usados, pero en investigación

son HfO_2 , Al_2O_3 y ZrO_2 , otros materiales inorgánicos de buen rendimiento como ETL son los sulfuros: ZnS , MoS_2 , CdS , una de las ventajas de usar este tipo de materiales es que estos pueden otorgar a la célula buena pasivación, el silicio amorfo dopado - a-Si:H(p/n) - también ha alcanzado buenos resultados en tecnologías de silicio [106].

La misma estrategia se utiliza para conseguir capas selectivas HTL [69], entre los que podemos destacar [108] MoO_x [107], V_2O_x [108] y NiO otros materiales inorgánicos también investigados, pero con bajo rendimiento son: Cu_2Se , CuS y CdTe .

La adecuada elección de los materiales que actúan como contactos selectivos en los dispositivos fotovoltaicos es una etapa crucial en el proceso de fabricación de dispositivos fotovoltaicos para alcanzar la eficiencia límite teórica [97] [109].

Las capas selectoras de cargas “ideales” deberían cumplir algunas características para favorecer la generación fotovoltaica [110], la tabla 2.III resume estas características y su implicación en la eficiencia de las células solares:

Tabla 2.III. Características de Contactos Selectivos de portadores y su Implicación en los parámetros fotovoltaicos.

Características	Objetivo	Implicación en los parámetros fotovoltaicos
Auto-pasivacion	Eliminar o reducir al mínimo la recombinación en el contacto	Alto $i-V_{oc}^*$
Buena selectividad de cargas	Permitir el flujo de un tipo de portadoras mientras se bloquea al otro	Alto V_{oc}
Baja resistividad de contacto	Baja caída de voltaje en el contacto	Alto FF
Alta transparencia	Permitir el paso de la luz	Alta J_{sc}

*Voltaje de circuito abierto implícito: Voltaje de la célula calculado a partir de las medidas de J_{sc} y FF

El mejoramiento de la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos depende de la reducción de la recombinación. La recombinación se da tanto en el material absorbedor (por defectos o impurezas) y también en regiones fuera de él, como podría ser en los contactos.

Por lo tanto, el mejoramiento del absorbedor es válido y necesario, así como también lo es, el mejoramiento de las regiones de contacto.

2.5. ÓXIDOS METÁLICOS DE TRANSICIÓN COMO CONTACTOS SELECTIVOS DE CARGAS

Los óxidos metálicos de transición (TMO) han sido investigados durante décadas, sin embargo, su utilización en dispositivos electrónicos comienza a finales de los años 90's cuando se reporta su uso como capas intermedias entre el ánodo y el semiconductor orgánico para OLED's (diodos orgánicos emisores de luz). A partir de ese momento, su uso se extendió a aplicaciones fotovoltaicas debido a su alta transparencia y buenas propiedades semiconductoras.

Estos materiales, debido a sus funciones de trabajo pueden generar diferencias de potenciales [111] que permiten y facilitan una efectiva separación de cargas. Asimismo, poseen bajas velocidades de recombinación superficial y casi despreciables resistencias de contacto, son robustos mecánica y eléctricamente, tienen excelente estabilidad medioambiental, son transparentes, de bajo costo, y además el control de su morfología para micro y nano escala es relativamente sencillo.

Los TMOs emergen como una alternativa tecnológica moderna y en investigación para conseguir células solares de bajo costo y fabricados a baja temperatura, éstos podrían ser el reemplazo para los procesos tradicionales de dopaje (i.e. difusión a altas temperatura en tecnologías de silicio).

El gran desafío para los contactos basados en TMOs en células solares, es lograr la adecuada alineación de los niveles de energía entre las capas que constituyen la célula solar, lo que es muy importante en la formación de un contacto selector de huecos o electrones [112].

2.5.1. ETL'S BASADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS DE TRANSICIÓN

Los TMOs comúnmente usados como ETL son: TiO_2 , SnO_2 , ZnO y MgO . Estos materiales poseen buenas características semiconductoras tipo-n, tienen baja función de

trabajo (~ 3 a 5 eV) y además pueden ser preparados a bajas temperaturas, proporcionando altas eficiencias y estabilidad, comparables incluso con los procesos a alta temperatura [113].

La función de estos materiales es disminuir la barrera de potencial para la transferencia de electrones y bloquear el transporte de huecos, para lograr un mejor alineamiento energético entre el absorbedor y el contacto metálico, estos materiales además cuentan con altas movilidades electrónicas para minimizar la acumulación de las cargas [114].

La figura 2.12, muestra el diagrama de bandas de los TMOs más comúnmente utilizados como ETL, destacan su función de trabajo baja y su banda prohibida ancha (>3 eV).

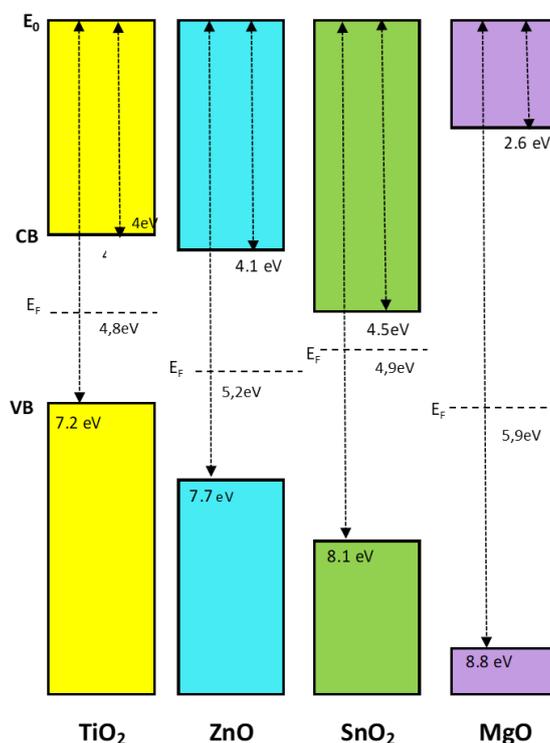


Figura 2.12. Diagrama de bandas para TiO₂, ZnO, SnO₂ y MgO [115], materiales comúnmente usados como ETL.

TiO₂

Es un semiconductor de banda prohibida ancha y sintonizable en el rango de 2.9 a 3.2 eV, su fase más estable (rutilo) es alcanzada después de un recocido a 500°C [116], aunque también muestra buen comportamiento a menores temperaturas (anatasa).

Existen muchos métodos disponibles para el depósito de capas finas de TiO₂, que incluyen: RF sputtering, ALD o spin coating [117] [118].

Como ETL, ha sido utilizado en varias tecnologías fotovoltaicas. Por ejemplo, en células solares orgánicas se reporta una eficiencia de ~6.8% cuyo V_{oc} corresponde a ~730 mV, J_{sc} de 15.7 mA/cm² para capas de TiO₂ depositadas por sputtering a una temperatura de 355 °C y con un espesor de 40 nm [119].

Para crecimientos a temperatura ambiente, se reporta una célula solar de perovskita alcanzando una eficiencia de ~21.4% que incluye una capa fina de SnO₂ sobre TiO₂ y 18.6% de eficiencia sin esta capa adicional, logrando buen rendimiento y estabilidad [120].

Añadir capas modificadoras de la superficie del TiO₂ es una estrategia para mejorar sus propiedades como transportador de electrones [121] [122] y evitar los problemas inherentes a su depósito a bajas temperaturas [123]: pobre cristalinidad, baja conductividad eléctrica [124], alta densidad de estados de trampa [125] y alta recombinación [126] [127].

Además, se pueden usar metales (i.e. plata [Ag]) como capas dopantes del TiO₂, para mejorar los parámetros fotovoltaicos al incrementar su conductividad eléctrica y decrecer la resistencia de contacto [128].

También, se ha demostrado que la uniformidad de depósito y la morfología de la capa de TiO₂ es un factor predominante para el rendimiento de esta capa como ETL [129], además de su espesor [130], la técnica y temperatura de depósito [131].

En tecnologías de silicio, este material ha sido usado para pasivación de superficies [132] [133], además, se ha explorado su papel como ETL [134] y como capa antireflectante [135].

Nuestro grupo de investigación reportó la fabricación de una célula solar de c-Si[n] con estructura IBC (*Interdigitated Back Contact*) cuya eficiencia fue de 19.1% [136], el stack ETL para esta célula está compuesto por Al₂O₃/TiO₂/Mg, la capa fina de TiO₂ tiene un espesor de ~1.5 nm, demostrando que con una capa fina es posible mejorar significativamente la pasivación de la superficie y lograr buena selección de electrones.

ZnO

El ZnO es un candidato prometedor como ETL, debido a sus buenas características semiconductoras: tiene alta movilidad de electrones, baja capacidad de absorción de luz, alta estabilidad medioambiental, es capaz de bloquear huecos, tiene una banda prohibida sintonizable (3 - 3.4 eV) [137] [138] y cuenta con buenas características físicas: alta movilidad electrónica [139] y su procesamiento y depósito es de bajo costo.

La alta movilidad del ZnO en comparación con el TiO₂ lo hace un material ideal como ETL, sobre todo para aplicaciones de baja temperatura [140].

Entre las técnicas de depósito de este material exploradas se reportan: *Spin-coating* [141], *Spray Pyrolysis* [142], *sputtering* [143] [144], ALD [145].

En tecnologías de perovskitas, se reporta una célula solar fabricada con ZnO depositado mediante *sputtering*, cuya eficiencia alcanza los 13.04%, la optimización del ETL mediante una capa ultradelgada de SnO₂ permite la mejora de la eficiencia hasta 15.82% [146].

Otro método común de depósito del ZnO es *Gel-Solution*, se reporta una célula solar usando esta técnica, cuya eficiencia alcanza el 19.55% para capas c-ZnO, además, esta capa muestra buena compatibilidad química con el absorbedor [147].

Ma et al. [148], reportan el análisis de la rugosidad de la capa de ZnO como factor importante para mejorar la eficiencia de células solares.

El ZnO ha sido utilizado junto con otros materiales para mejorar sus características como ETL, Ma et al. [149], lo utilizan en conjunto con una capa de TiO₂ alcanzando una eficiencia mayor a 20%, siendo una buena alternativa para aplicaciones a baja temperatura.

En dispositivos fotovoltaicos orgánicos, el óxido de zinc ha sido evaluado para diferentes estructuras logrando buena estabilidad, debido a que no existe gran diferencia en su eficiencia después de 3 o más meses de almacenamiento sin encapsulación [150]

MgO

El óxido de magnesio es el TMO con baja función de trabajo y banda prohibida más ancha, para su depósito, se reportan diferentes técnicas: ALD [151], spin coating [152]

Varios estudios reportan la formación de contacto óhmico entre c-Si y MgO, Yu et al. [153], reportan la fabricación de dispositivos con MgO como ETL cuyo espesor óptimo se ubica en ~1.5 nm, alcanzando una eficiencia de 14.2%, V_{oc} de ~600mV y J_{sc} de 32.6 mA/cm² demostrando la posibilidad de desarrollar dispositivos de alta eficiencia libres de dopantes.

Se reporta también la optimización de la capa ETL para células solares de c-Si, mediante la incorporación de una capa fina de MgO (~1nm) depositada mediante *E-beam evaporation* alcanzando una eficiencia de 16.3% [154].

Yang et al. reportan la fabricación de una célula solar de c-Si IBC, el MgO depositado mediante *e-beam evaporation* cumple el rol de ETL, logrando una eficiencia de ~24% [155].

SnO₂

El óxido de estaño se presenta como un candidato ideal para la sustitución del TiO₂ como ETL, entre las ventajas de este material se encuentran su alta movilidad de electrones (240 cm²V⁻¹s⁻¹) [156] y banda prohibida ancha de ~3.8 eV (incluso mayor a la del TiO₂) [157].

En comparación con el TiO₂, el SnO₂ posee similares niveles de energía, estructuras cristalinas y propiedades físicas, por lo que atrae elevada atención de los investigadores para reemplazar al TiO₂ en procesos a baja temperatura[158] .

Diversas metodologías han sido reportadas para la preparación y depósito de este material: Tao et al. [159], presentan el análisis de capas de SnO₂ depositadas mediante sputtering a temperatura ambiente, la mejor eficiencia alcanzada para células solares de perovskita reportada en este estudio, es de 13.68%.

El método más común de depósito de esta capa es *spin-coating*, cuya ventaja es la facilidad de control de la composición de los elementos químicos y el espesor de la capa, además que es un proceso a baja temperatura. Weijun Ke et al. [160], reportan la aplicación de SnO₂ –depositado mediante *spin coating*- como ETL para células solares de perovskita alcanzando una eficiencia alta de 17.21%.

Otro método de depósito muy usado es ALD, mostrándose como una herramienta poderosa para el depósito de capas finas como ETL [161], se reporta una eficiencia de 18.3% para células solares de perovskita (tras un proceso de recocido a 180°C) cuya capa ETL corresponde a ALD-SnO₂ [162], esta técnica es conveniente para crecimientos uniformes sobre sustratos rugosos.

En silicio, se reporta la fabricación de una célula solar de c-Si con ETL basado en SnO₂ con espesor de varios nanómetros, resultando en una súper alta barrera bloqueadora de huecos, la eficiencia alcanzada es de 20.1% [163].

2.5.2. HTL'S BASADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS DE TRANSICIÓN

Los TMO's usualmente usados como HTL son semiconductores de tipo-n con estados electrónicos excepcionalmente profundos [164], la figura 2.13 muestra las funciones de trabajo, Bandas de valencia y conducción para el MoO_x, V₂O_x y WO₃, que son los TMO's más utilizados como HTL, la posición del Nivel de Fermi para los tres casos es cercana a la banda de conducción, lo que intuye su comportamiento como semiconductor tipo-n.

Una de las características para ser considerados candidatos prometedores como HTLs es que estos materiales cuentan con potenciales electroquímicos grandes: 6.9, 7, 6.7 eV para el MoO_x, V₂O_x, WO₃ respectivamente [164], estos son incluso más grandes que los que presentan algunos metales.

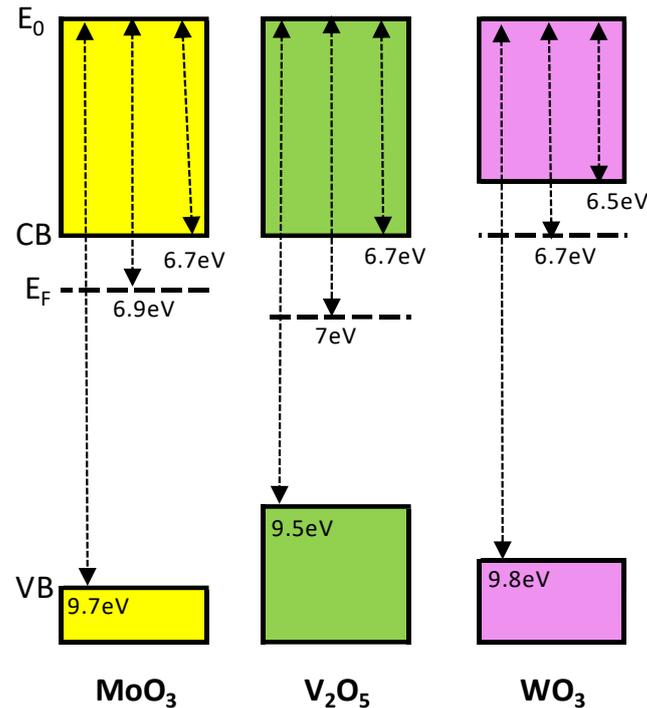


Figura 2.13. Diagrama de bandas para MoO_x , V_2O_x y WO_3 [164], materiales candidatos comunes usados como HTL.

MoO_x

A inicios de los 2000, se reporta la posibilidad de reemplazar el tradicional contacto HTL en células solares orgánicas por MoO_x , a partir de ese momento, este material se convierte en uno de los más atractivos como HTL debido a su relativamente buena movilidad de huecos, estabilidad medioambiental y transparencia [165].

Se han reportado varios métodos de depósito para esta capa: evaporación térmica [166] [167], sputtering [168] [169], plasma [170], *spin coating* [171] [172] [173] y ALD [174]. Según la figura 2.13, para una capa de MoO_x depositada por evaporación térmica, el borde de la banda de valencia está en 9.7 eV, el borde de la banda de conducción está en 6.7 eV y la función de trabajo se encuentra en 6.9 eV, sin embargo, estos valores pueden cambiar de acuerdo al método, los parámetros del depósito [175] o la concentración de oxígeno en su composición, varios estudios revelan que la función de trabajo del MoO_x muestra fuerte dependencia con la estequiometría del material y es altamente sensitivo a la contaminación de la superficie [176].

El MoO_x es un material con buenas características de inyección de huecos y funciona bien como HTL, por lo que en muchas publicaciones se identifica como material semiconductor tipo-p, aunque posee características de semiconductor tipo-n, es decir, ser un material semiconductor tipo-p puede ser conveniente, pero no es un requisito fundamental para funcionar como HTL.

El MoO_x también ha sido investigado como material HTL para células solares de silicio cristalino logrando altos niveles de eficiencia debido a su banda prohibida ancha (~ 3 eV), bajo coeficiente de absorción y alta transmitancia ($>80\%$) [177] [178], Geissbühler et al, reportan una célula solar de c-Si cuya eficiencia es de 22.50% para un área de 3.93 cm^2 , con un V_{oc} de 725.4 mV, J_{sc} de 38.6 mA/cm^2 y FF de 80.36% [179], la mayor eficiencia reportada para este material en tecnología de silicio es de 23.5% [180] para una capa de MoO_x evaporada, mostrándose como un rival importante contra los HTL's tradicionales.

V_2O_x

Para capas evaporadas térmicamente, el ancho de banda de este material es de ~ 2.8 eV y su función de trabajo es de ~ 7 eV, estas cualidades lo hacen una buena alternativa como HTL y con la ventaja de que su depósito no requiere altas temperaturas.

Se reportan varias técnicas para el depósito de esta capa: evaporación térmica, ALD [181] [182], spin coating [183] [184], sputtering [185] [186] o chemical vapor deposition [187].

Los primeros dispositivos fabricados con V_2O_x como HTL se reportan para absorbedores orgánicos, alcanzando una eficiencia de 2.25% [188]. A partir de ese momento, el interés sobre este material ha ido incrementándose y logrando buenos rendimientos en algunas tecnologías.

En perovskita, la aplicación de V_2O_x como HTL ha logrado buenos resultados, comparables incluso con los HTL tradicionales, Guo *et al.* [189] reportan una célula solar de perovskita con una eficiencia de $\sim 15\%$, alcanzando un V_{oc} de 960 mV y J_{sc} de $\sim 21 \text{ mA/cm}^2$.

En absorbedores de capa fina, el V_2O_x ha sido usado para células solares de Sb_2Se_3 [190], alcanzando una eficiencia de 6.33% , con un proceso de recocido a 200°C .

Las primeras células solares de c-Si fabricadas usando V_2O_x como HTL se reportan en el año 2016, Wu *et al.* [191] fabricaron una célula solar de contacto trasero cuya eficiencia es de 16.59%, V_{oc} de 610 mV, J_{sc} de 38.85 mA/cm² y FF de 70%, además que demuestran la dependencia de la función de trabajo del TMO y la resistividad de contacto para lograr altas eficiencias [192].

Gerling *et al.*[193], reportan una célula solar de c-Si, cuya eficiencia es de 15.7% con V_2O_x como HTL depositado por evaporación térmica, en tecnologías de silicio y en comparación con el MoO_x , el V_2O_x ha mostrado un mejor desempeño como HTL, que puede ser debido a que esta capa ofrece una mejor pasivación en la interfaz $V_2O_x/c-Si$ [194].

Se reporta también una célula solar de c-Si con V_2O_x como HTL depositado mediante ALD [195], cuya eficiencia es de 18.6%, demostrando además que esta técnica de depósito permite mayor uniformidad de la capa para un stack de $V_2O_x/ITO/Ag$ sobre c-Si, además se calcula que el HTL representa el 35% de la resistencia en serie total para el dispositivo fabricado.

WO₃

La banda prohibida de este semiconductor tipo-n es de ~3.3 eV para capas evaporadas térmicamente, la transmitancia se reporta en valores >80% [196] y los métodos de depósito explorados para este material, según la literatura son: ALD [197], evaporación térmica, sputtering [198]

El WO_3 ha sido utilizado como HTL para células solares orgánicas, en 2013, se reporta una célula solar orgánica cuya eficiencia alcanza los 6.67% [199] usando WO_3 como HTL, logrando establecer este material como un eficiente extractor y transportador de huecos y muy prometedor para los dispositivos fotovoltaicos orgánicos del futuro.

En células solares de silicio, se reporta un dispositivo fabricado con una capa fina de WO_3 como HTL depositada mediante evaporación térmica [200], mostrando alta transparencia, y por consiguiente, mayor J_{sc} en comparación con el MoO_x , aunque menor V_{oc} .

Mews *et al.* [201], reportan una célula solar de c-Si fabricada con capas de WO_x como HTL preparadas con diferentes radios de flujo de oxígeno y argón durante su depósito mediante sputtering, la mejor eficiencia alcanzada es de 16.6% usando 7.5% de oxígeno,

aunque, se reporta también que, para el WO_x sin dopaje, la conductividad esta debajo de los valores para los típicos óxidos conductivos, alcanzando mayor absorción que el ITO, por ejemplo.

Sus beneficios se centran en la ventaja que ofrece el WO_3 al ser un material no tóxico, ni para el ser humano ni para el medioambiente, en comparación con el MoO_x que es sospechoso de ser cancerígeno y el V_2O_x que es tóxico a prolongadas exposiciones [202].

2.6. CONTACTOS SELECTIVOS DE PORTADORES PARA CÉLULAS SOLARES DE KESTERITA

La estructura estándar de la célula solar de kesterita en configuración Sustrato se detalla en la figura 2.14, el molibdeno que fue depositado sobre vidrio, actúa como electrodo metálico trasero del dispositivo, en la interfaz Mo/CZTSe crece la capa de MoSe_2 durante la etapa de recocido, ésta actúa como HTL. En la parte frontal del absorbedor se deposita una capa delgada de sulfuro de cadmio (CdS) de ~50 nm de espesor como ETL, el óxido de zinc (ZnO) (~50 nm) como capa de seguridad o *buffer layer* e ITO como electrodo transparente.

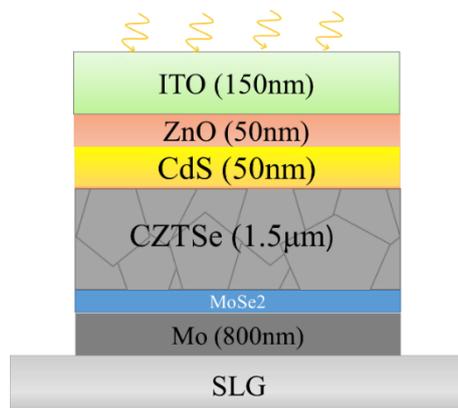


Figura 2.14. Estructura de una célula solar de kesterita en configuración sustrato

2.6.1. ETL'S TRADICIONALES PARA CÉLULAS SOLARES DE KESTERITA.

La capa ETL tradicional para células solares de kesterita está basada en CdS con espesor de ~ 25-50 nm [203], el ancho de la banda prohibida del CdS es de ~2.4 eV, tiene alta transmitancia de luz visible (~80%) y baja reflectancia cercana a IR (~20%) y presenta un borde de absorción en ~500 nm [204]

El depósito por Baño Químico es la metodología más usada para el depósito de la capa de CdS, sin embargo, el análisis del crecimiento de la capa es conveniente para evitar los problemas derivados a este proceso, según Neuschitzer *et al.* [205], un crecimiento rápido es responsable de defectos en la capa y altera su rendimiento como ETL, incrementando la resistencia en serie del dispositivo y produciendo bajo *FF*, en cambio, un crecimiento lento definitivamente reduce la cantidad de defectos sensitivos a la luz, reduce la resistencia en serie del dispositivo y además mejora el *FF*, a partir de esta optimización se fabrica una célula solar cuya eficiencia alcanza el 8.2% y el *FF* es de 64.4%

Otra técnica de depósito reportada, es mediante sputtering usando un target de CdS (99.9% pureza) fabricado a partir de polvo de CdS prensado en frío [206].

Una de las estrategias usadas para mejorar el rendimiento de la capa de CdS es doparla con otros materiales y así mejorar sus propiedades en términos de recubrimiento, transmisión de la luz y alineamiento de la banda de conducción con el absorbedor CZTSe, se reporta una capa CdS dopada con Zn, logrando el mejoramiento de la eficiencia en al menos 1% [207].

Bär *et al.* [208], reportan la evidencia de la creación de enlaces Cd-S-Se-Zn en la interfaz CZTSe/CdS, resultado de un intercambio iónico, re deposición o incorporación de Zn en el CdS formado o la formación inicial de los enlaces durante el inicio del crecimiento de la capa CdS durante el baño químico.

El reemplazo de la capa CdS, debido su alta toxicidad que puede acarrear problemas a la salud y el medio ambiente [209] y también, debido a la absorción de luz por parte de esta capa, es uno de los retos de los investigadores fotovoltaicos.

Su toxicidad se debe principalmente al cadmio en su composición, éste presenta alto riesgo para la salud a corto, mediano y largo plazo, pudiendo causar cáncer de pulmones y graves efectos en los riñones y huesos. Usualmente, los compuestos de cadmio son

usados en forma de polvo o soluciones líquidas, la principal ruta de exposición a este material es por inhalación de vapores que contienen cadmio [210].

2.6.2. HTL'S TRADICIONALES PARA CÉLULAS SOLARES DE KESTERITA.

El HTL tradicional para células solares de kesterita está formado por una capa delgada de Seleniuro/Sulfuro de molibdeno ($\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$) [211], ésta crece durante la etapa de sulfuración/selenización [212] en el crecimiento de la kesterita, debido a la difusión de Se a través de la capa CZTSe [213]

En la figura 2.15 se detalla la imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la interfaz Mo/CZTSe evidenciando el crecimiento de la capa MoSe_2 que actúa como HTL.

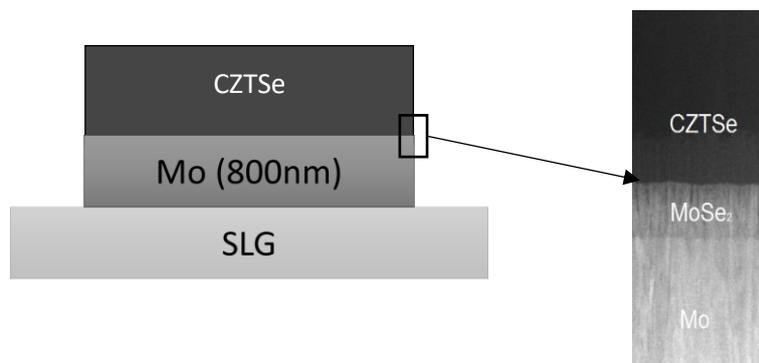


Figura 2.15. Imagen TEM (realizada para esta tesis) del contacto Mo/CZTSe donde se evidencia el crecimiento de la capa MoSe_2 .

El espesor de la capa MoSe_2 puede ser regulado a partir de la temperatura de recocido durante el crecimiento de la kesterita. Con el aumento de la temperatura, el grosor aumenta y esto perjudica el rendimiento de la célula solar [214]. También puede ser ajustada mediante el tiempo de exposición al selenio durante el crecimiento de la kesterita, reportándose en la literatura un grosor óptimo ($>10\text{nm}$) [215].

El dopaje de la capa de MoSe₂ también es una estrategia para mejorar la eficiencia de células solares de kesterita, se reporta una capa de MoSe₂ dopada con átomos fósforo (P-doped MoSe₂) logrando el aumento de la eficiencia en 1.1% [216]

El MoSe₂ crece en la superficie del Mo, que es un material opaco, no se han reportado depósitos alternativos para esta capa, lo que se convierte en un limitante para su aplicación en células solares de kesterita bifaciales o como “Top cell” para células tándem, en donde, los contactos transparentes son un requisito fundamental.

En estudios previos, se reportó la posibilidad de crecer CZTSe sobre otros sustratos [217] como una alternativa al Mo. El FTO destaca en comparación con otras soluciones por su robustez/estabilidad química y frente a los procesos de alta temperatura. Además, se sabe que la transmitancia disminuye del 80% al 76% a 550 nm debido al proceso de selenización de la kesterita [218]. La resistencia de cuadro del FTO parece ser perfectamente estable a altas temperaturas [219], ofreciendo una mayor estabilidad en los dispositivos fotovoltaicos frente a cambios climáticos repentinos [220].

2.6.3. TMO'S COMO CONTACTOS SELECTIVOS DE PORTADORAS PARA CÉLULAS SOLARES DE KESTERITA

Se han reportado en la literatura células solares de kesterita con TMOs como contactos selectivos. Giraldo et al. [221], depositan capas de diferentes espesores (5,10 y 20) nm de TMO's sobre vidrios recubiertos con Mo. Además, se realiza un proceso de optimización de estas capas al depositar una capa delgada de Mo (15nm) sobre el TMO. Como resultado, el MoO_x se reporta una eficiencia de 5% y 7.7%, el V₂O_x de 4.2% y 7.4% y el TiO₂ de 5% y 7.9% antes y después de la optimización respectivamente, para 10nm de espesor.

Otro estudio muestra la aplicación de una capa delgada de ZnO como capa intermedia en la interfaz Mo/CZTSe [222] con un espesor de 10 nm, se alcanza una eficiencia de ~6%, lo que significa un incremento de ~3.5% en comparación con células solares sin esta capa.

También, se reporta el estudio de la aplicación de TMOs como contactos selectivos para dispositivos fotovoltaicos cuyo contacto trasero es FTO [223]. Adicionalmente, se realiza la optimización mediante el depósito de una capa de Mo:Na en la interfaz CZTSe/Mo, se obtienen 6.4% y 7.9% de eficiencia para TiO₂ y V₂O_x respectivamente.

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se detallan los equipos, materiales y técnicas usadas para la fabricación y caracterización de los dispositivos de prueba y dispositivos fotovoltaicos, así como también los instrumentos y técnicas de caracterización de materiales.

3.1. PROCESOS DE FABRICACIÓN DE DISPOSITIVOS

En esta sección se detallan todos los procesos para la fabricación de los dispositivos de prueba y células solares, partiendo de la limpieza y preparación del sustrato (SLG - SLG/FTO), la síntesis de kesterita y finalmente el depósito de los distintos materiales a través de diferentes técnicas de depósito como: Evaporación Térmica, Sputtering, Depósito por Capa Atómica o *Spin-coating*.

3.1.1. PROCESO DE LIMPIEZA DEL SUSTRATO

El crecimiento de la kesterita se realiza sobre sustratos de vidrio (SLG), en algunos casos, el vidrio tiene recubrimiento de FTO.

El proceso de limpieza de los sustratos inicia con un enjuague con detergente líquido para limpieza crítica (Liquinox) y agua común, continuando con un enjuague “ligero” usando detergente y agua desionizada.

Se continúa con cinco etapas de limpieza por ultrasonidos, según la secuencia: agua desionizada, acetona, agua desionizada, isopropanol y agua desionizada, cada etapa tiene una duración de aproximadamente 10 minutos garantizando la adecuada preparación del vidrio y también una buena calidad del depósito posterior. El agua desionizada tiene una resistencia de aproximadamente 18 M Ω . La figura 3.1 muestra el diagrama de flujo del proceso de limpieza del sustrato:

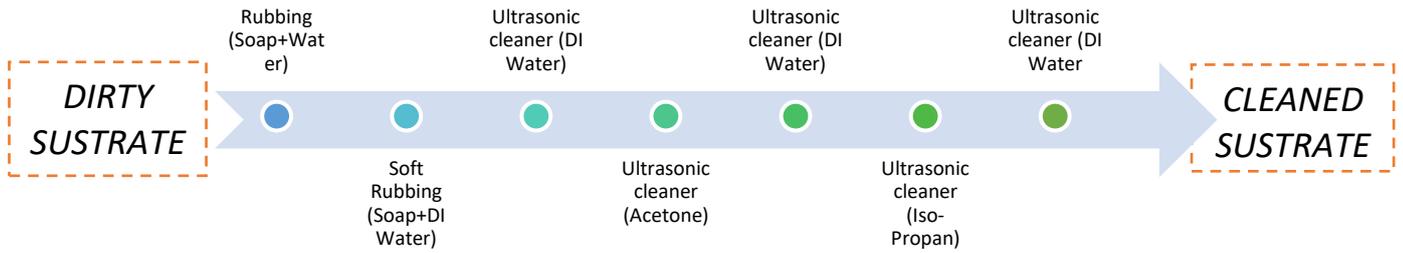


Figura 3.1. Diagrama de flujo del proceso de limpieza del sustrato SLG o SLG/FTO.

3.1.2. SINTETIZACIÓN DE KESTERITA

Previo al depósito de kesterita sobre el sustrato de SLG se realiza el depósito de una capa de molibdeno de aproximadamente ~ 700 nm de espesor y resistencia de cuadro de $\sim 0.3 - 0.4 \Omega/\square$, como contacto trasero.

La capa es depositada mediante DC-pulsed Magnetron Sputtering en un ambiente controlado de vacío de $\sim 6 \times 10^{-6}$ mbar, este depósito cuenta con en tres etapas. La Tabla 3.I presenta los parámetros de depósito para cada etapa.

Tabla 3.I: Parámetros de depósito de la capa de molibdeno mediante Sputtering

Mo layer stage	Thickness nm	POWER W	Argon (sccm)	Presion mbar	Deposition rate nm.min-1
A	150	330	15	$\sim 1.5 \times 10^{-3}$	~ 20
B	200-500	220	15	$\sim 5 \times 10^{-3}$	~ 15
C	50	330	15	$\sim 1.5 \times 10^{-3}$	~ 20

La figura 3.2, muestra el proceso para el crecimiento de la kesterita. Primero se depositan las capas de Cu, Sn y Zn y a continuación se realiza un recocido en atmosfera de selenio/azufre

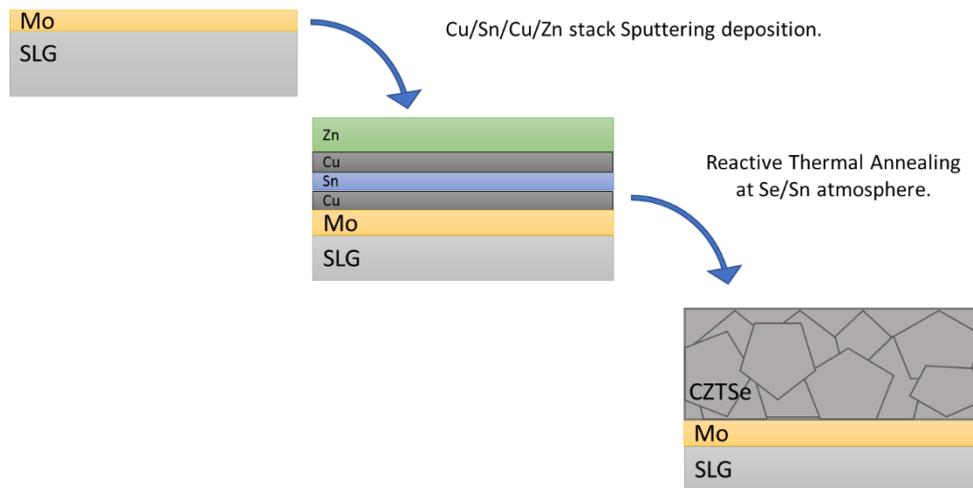


Figura 3.2: Diagrama del proceso de crecimiento de kesterita sobre un sustrato SLG/Mo; las capas metálicas de Cu, Zn y Sn son depositadas por sputtering, la estructura de la calcopirita crece al someter las capas metálicas a un proceso de recocido térmico reactivo en atmósfera de selenio/azufre.

Las capas precursoras del absorbedor de kesterita son depositadas según la secuencia: Cu/Sn/Cu/Zn desde láminas metálicas en una unidad de depósito sputtering (Alliance Concept AC-450 DC) en un ambiente controlado de vacío de $\sim 7 \times 10^{-6}$ mbar. El espesor total de la capa es aproximadamente ~ 650 nm y su composición radial es Cu/Zn+Sn ~ 0.72 y Zn/Sn ~ 1.05 .

A continuación, las capas precursoras están sujetas a dos etapas de Recocido Térmico de corta duración (*Rapid Thermal Annealing* RTA) en un horno Hobersal tubular de tres zonas. Este proceso térmico es conocido como selenización, sulfuración [224] o calcogenización porque el selenio modifica la composición del material expuesto, ajusta la banda prohibida y facilita el crecimiento de los granos de la capa [225], obteniendo la estructura de kesterita.

Las muestras son cargadas en una caja de grafito junto con un polvo precursor de 100 mg de selenio y 5 mg de estaño y son ubicados en la cámara del horno para mantener la atmósfera de selenio y evitar la pérdida de estaño en la capa precursora. El proceso de recocido se realiza en dos etapas:

La primera etapa del tratamiento se desarrolla a temperatura de 400 °C por 30 minutos bajo flujo constante de Argón a ~ 1.5 mbar de presión.

Para la segunda etapa de temperatura se aplica una rampa de subida de temperatura hasta alcanzar el valor de 550 °C y una presión constante de 950 mbar la cual fue mantenida durante 15 min para después enfriarse naturalmente. La temperatura aumento con una tasa de 20 °C/min para ambas atapas de tratamiento térmico. De esta manera se consigue una capa absorbedora de kesterita cuyo espesor es de ~ 1.9 μm.

3.1.3. LIMPIEZA DE LA KESTERITA

La kesterita puede ser considerada un material prometedor en el campo fotovoltaico. Sin embargo, el control limitado en su composición y las microestructuras que aparecen durante su crecimiento y fabricación de dispositivos perjudican su desempeño [226]. El baño químico es ampliamente usado como método clásico para remover las fases secundarias que podrán estar presentes en la superficie de las capas delgadas de kesterita [227].

El proceso de limpieza pre-depósito sobre la superficie superior consiste en sumergir el sustrato en una solución de permanganato de potasio $KMnO_4$ y ácido sulfúrico H_2SO_4 (40 segundos y 2 minutos respectivamente [228]) para remover impurezas y además una solución de sulfuro de amonio $(NH_4)_2S$ al 20% [229] para remover agentes oxidantes. Seguidamente se somete a las muestras a una solución de cianuro de potasio KCN al 2% durante 2 minutos [230]) para concluir el proceso de limpieza.

Un método alternativo de limpieza desarrollado como parte de este trabajo de investigación consiste en sumergir el sustrato en una solución al 1% de ácido fluorhídrico (HF) durante 30 segundos. Esta técnica comúnmente usada en tecnología de silicio remueve eficazmente el óxido producto de la exposición al aire o soluciones acuosas [231] y muestra buenos resultados en kesterita tal como se comentará en el capítulo 4.

3.1.4. TÉCNICAS DE DEPÓSITO DE MATERIALES

En esta sección se detallan los procesos de depósito de materiales sobre la superficie de la kesterita para fabricar dispositivos de prueba y fotovoltaicos.

3.1.4.1. EVAPORACIÓN TÉRMICA

Para la evaporación de capas metálicas se ha utilizado un equipo *Alcatel – Ebeam & thermal evaporator* que se muestra en la figura 3.3a y una estación *Kurt J. Lesker - Glovebox evaporator*

El depósito por evaporación térmica de un material en condiciones de alto vacío se refiere al calentamiento del material hasta su evaporación. El depósito se realiza en presiones reducidas en el orden de los 10^{-6} - 10^{-5} mbar para evitar posibles interacciones entre el material y los átomos de la atmosfera ambiente y garantizar poca contaminación de la capa depositada.

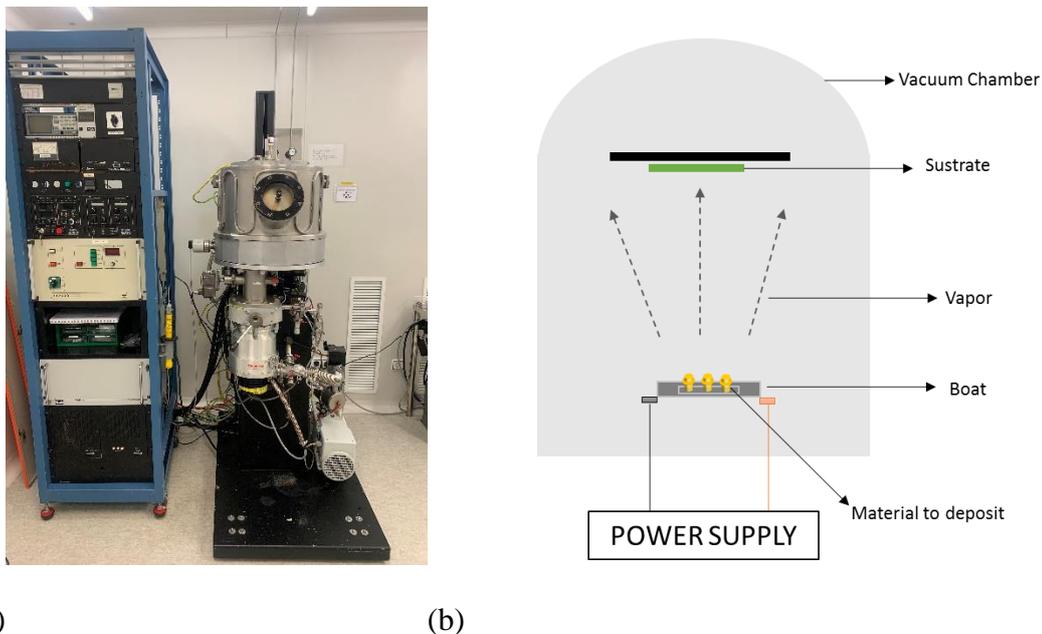


Figura 3.3. (a) Foto del equipo de evaporación térmica Alcatel de la sala blanca del grupo MNT – UPC (b) Diagrama de la estructura de una cámara de vaporación térmica.

En presiones muy bajas, los átomos de vapor son transportados en trayectoria lineal desde el contenedor del material (*boat*) hasta el sustrato. La linealidad de su trayectoria se debe al recorrido en un espacio relativamente pequeño. Los átomos de vapor que llegar a la superficie del sustrato tienen baja energía, lo que afecta negativamente la morfología de las capas, resultando en un material de pobre densidad y poco adherente, aunque se garantiza una excelente pureza y buen control del espesor.

El paso de corriente eléctrica a través de un filamento o recipiente (*boat*), sobre el cual se ubica el material permite su calentamiento hasta su fusión y posterior evaporación, como se observa en la figura 3.3b. Los recipientes normalmente utilizados son de W, Mo y Ta debido a que su temperatura de fusión está en el rango de 2000-3000 °C y presentan una baja presión de evaporación a estas temperaturas.

La tabla 3.II muestra los materiales depositados por evaporación térmica, además de los materiales comúnmente usados como recipiente y sus parámetros físicos considerados durante el proceso de evaporación térmica.

Tabla 3.II. Lista de materiales evaporados durante la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, su punto de fusión, densidad y tipo de crucible usado para su evaporación

Material	MP (°C)	d (g/cm ³)	Recipiente
Al	660	2.7	W
Mg	649	1.74	W
Ag	962	10.5	W, Mo
Ni	1453	8.9	W, Mo
V ₂ O _x	690	3.36	W
MoO _x	795	4.69	W
Mo	2617	10.2	-
Ta	2996	16.6	-
W	3410	19.35	-

Es posible estimar la cantidad de material necesaria para depositar una capa de espesor específico “*t*” si se consideran la distancia entre el material y el sustrato “*r*”, y la densidad del material “*d*”, según la ecuación (1)

$$m_d = d \times \frac{4\pi r^2}{2} \times t \quad (1)$$

3.1.4.2. ATOMIC LAYER DEPOSITION

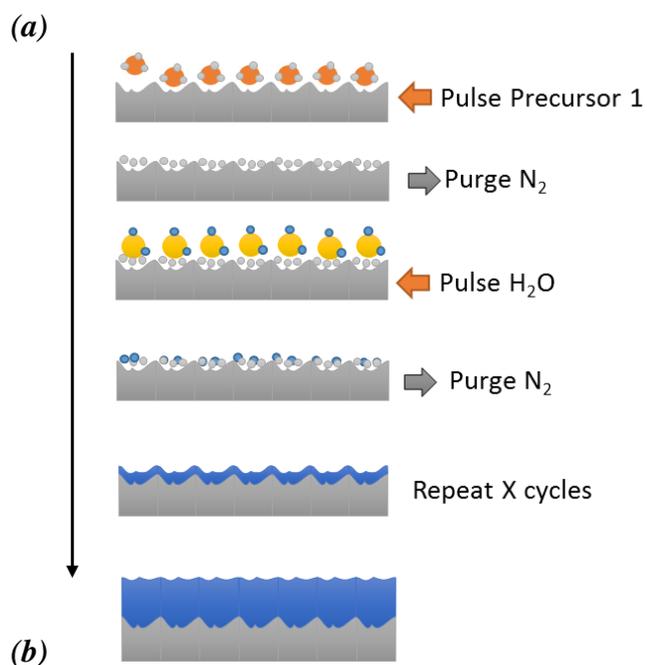


Figura 3.4. (a) Equipo ALD Savannah S200 de la sala blanca del grupo MNT-UPC (b) Diagrama descriptivo del proceso de depósito por capa atómica de óxido de aluminio; el precursor 1 corresponde a TrimethylAluminium y el agente oxidante es H_2O .

El depósito de capas se realiza con un equipo ALD Savannah S200, que se muestra en la figura 3.4a. El depósito de capa atómica (ALD) es un proceso de depósito en vacío que permite el crecimiento de las capas por una secuencia de reacciones químicas, las ventajas

que proporciona este depósito son el fácil y preciso control del espesor, buen recubrimiento y crecimiento uniforme sobre el sustrato.

Los depósitos por ALD son usados ampliamente en microelectrónica, incluye depósito de óxidos, nitridos y capas metálicas para metalización [232].

La figura 3.4b muestra el proceso de crecimiento por ALD de una capa delgada de Al_2O_3 la capa crece por dos semirreacciones en que se dan en la superficie del sustrato [233], la primera tiene lugar entre las moléculas del precursor 1 (*TrimethylAluminium*) con los grupos hidroxilo (OH) adheridos a la superficie del sustrato, estas moléculas interaccionan hasta que se alcanza la saturación de los sitios disponibles. Durante la segunda semirreacción la superficie se oxida por vapor de agua. Este proceso se repite de forma cíclica hasta alcanzar el espesor deseado.

Tabla 3.III. Precursores utilizados para el crecimiento de diferentes materiales por ALD

Material	Temperatura de Depósito	Precursor 1 / Temperatura	Precursor 2 / Temperatura	Tasa de Depósito ($\text{\AA}/\text{cycle}$)
Al_2O_3	100 °C	<i>TrimethylAluminium</i> TMA / 25°C	-	~1.1 @ T.A. ~1.3 @ 100°C [234]
V_2O_x	125 °C	<i>Vanadium(V) oxytriisopropoxide</i> VTIP / 58 °C		~0.7 @ 150°C [235]
ZnO	100 - 125°C	<i>Diethylzinc</i> DEZ / 75 °C	-	~2 .1 @ 320°C [236]
TiO_2	100 °C	<i>Tetrakis (dimethylamido) titanium (IV)</i> TDMAT / 75 °C	-	~1.2 @ 200°C [237]
AZO	150 - 175 °C	TMA / 25°C	DEZ / 75 °C	~ 1.1 @ 80°C ~2 @ 150°C [238]

Como resultado de este proceso, se obtiene una capa uniforme y libre de *pin-holes*. Los residuos y compuestos no utilizados de cada semirreacción son retirados mediante purgas de N_2 para su evacuación por bombeo.

La Tabla 3.III, muestra los diferentes materiales depositados mediante ALD en nuestras instalaciones de Sala Blanca, con sus respectivos precursores y parámetros de depósito, el Agente Oxidante utilizado para todos los depósitos es vapor de agua (H_2O).

3.1.4.2. Sputtering

Los procesos de depósito sputtering se realizan en el equipo *Univex 350 – Leybold* que se encuentra en la sala blanca del grupo MNT-UPC y se observa en la figura 3.5a. Los depósitos de capas por sputtering son procesos a alto vacío, consisten en la extracción de átomos desde la superficie de un electrodo (*target*) debido al bombardeo de iones energéticos (usualmente iones de Argón) a los átomos de la superficie, como se muestra en la figura 3.5b, durante este proceso se produce vapor del material del *target*, por lo tanto, se utiliza para el depósito de capas finas, similar a la evaporación.

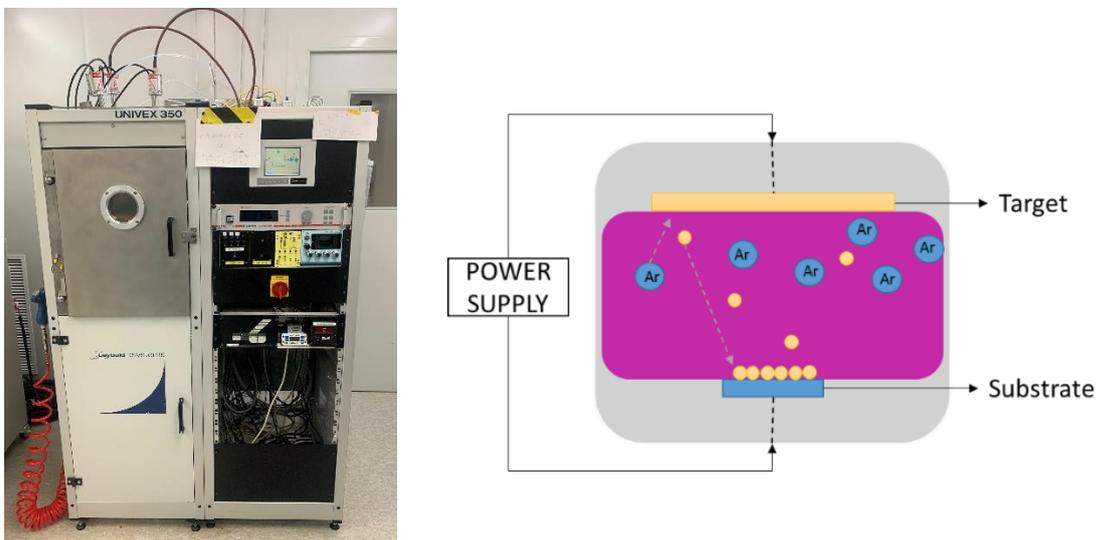


Figura 3.5. (a) Equipo Sputtering Univex 350 – Leybold perteneciente a la sala blanca del grupo MNT-UPC (b) Diagrama Esquemático del proceso de depósito mediante sputtering; los átomos del target son extraídos mediante el bombardeo de iones energéticos y depositados en el sustrato.

La tabla 3.IV. Resumen de los materiales depositados mediante la técnica de depósito sputtering y sus parámetros de depósito.

Tabla 3.IV. Parámetros de depósito para los materiales depositados por sputtering.

MATERIAL	Base Pressure/ Power / Plasma / Deposition Pressure	Deposition Time/Thickness
ITO (Indium doped Tin Oxide)	$1E^{-6}$ / 50 W / Ar / $2.3E^{-3}$	50 min / 150nm
Aluminium	$1E^{-6}$ / 80 W / Ar / $2.3E^{-3}$	40 min / 200nm

3.1.4.3. SPIN COATING

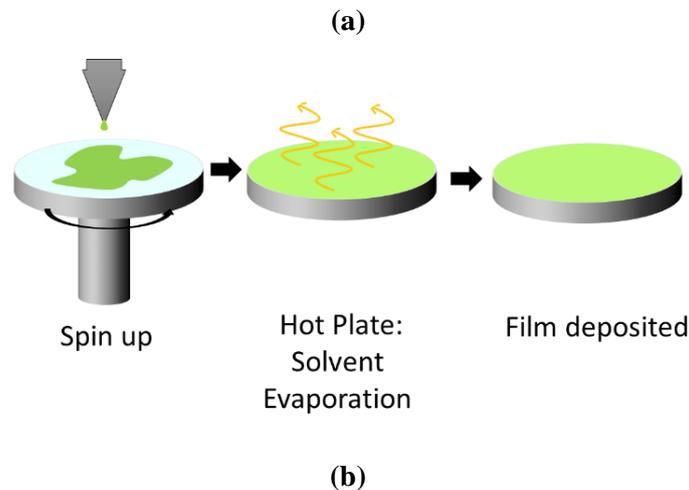


Figura 3.6. (a) Sala de litografía de la sala blanca del grupo MNT-UPC donde está ubicado el equipo de spin coating (b) Diagrama del proceso de depósito por spin-coating.

El grupo de MNT-UPC cuenta con un equipo de depósito de *spin coating* en la sala de litografía, la figura 3.6a muestra una vista de este laboratorio y el equipo.

La técnica de *spin coating* comprende una serie de pasos para depositar una capa de material a atmósfera y temperatura ambiente a partir de una solución, logrando buena cobertura y uniformidad, la figura 3.6b muestra el proceso de depósito por *spin coating*.

Primero, el material es mezclado con un solvente para obtener una solución de concentración establecida. Seguidamente, éste se deposita sobre un sustrato sometido a rotación y acelerado hasta alcanzar una velocidad deseada. De esta manera, el material se distribuye uniformemente debido a la fuerza centrífuga que genera el movimiento rotacional [239]. El espesor de la capa está controlado por la concentración de la solución, la velocidad y tiempo de rotación. Generalmente, altas velocidades y largos tiempos de rotación crean capas más finas [240].

La solución puede ser depositada de las siguientes maneras: como una intensa lluvia que inunda todo el sustrato, un charco en el centro al comenzar la rotación o como un flujo constante de solución en el centro del sustrato durante la rotación.

Después, los sustratos son ubicados sobre un calefactor (hot plate) o alternativamente mediante una estufa para lograr la evaporación del solvente. La temperatura y tiempo de secado dependen del material y del espesor deseado.

La tabla 3.V detalla los materiales depositados bajo la técnica de spin coating, además de otros parámetros como el solvente, temperatura y tiempo de evaporación.

Tabla 3.V. Materiales depositados por spin coating

Material	Solvent / Concentration	Evaporation Temperature	Evaporation Time
Glycine	Ethanol / 0.01%	110°C	10 min
Polyethylenimine (PEI)	Ethanol-Methanol / 0.001%	80°C	5 min

3.2. INSTRUMENTOS Y TÉCNICAS DE MEDIDAS DE DISPOSITIVOS.

En esta sección se detallan los instrumentos y técnicas para medición de dispositivos y caracterización de dispositivos fotovoltaicos.

3.2.1. MEDIDA DENSIDAD DE CORRIENTE-TENSIÓN J - V

Los parámetros fotovoltaicos de las células solares fabricadas son obtenidos mediante las medidas J - V bajo iluminación, se utiliza el equipo KEITHLEY 3601B como dispositivo

de fuente y medida, usando la configuración de cuatro puntas y un barrido de tensión J - V . El límite o complianza de corriente se establece en 50 mA para no dañar a los dispositivos.

Se utiliza el equipo ORIEL 94021A (Newport Corp) como simulador solar, los dispositivos son medidos bajo espectro solar AM1.5G (1 kW/m²) a temperatura ambiente.

3.2.2. EFICIENCIA CUÁNTICA EXTERNA (EQE)

La respuesta EQE (*External Quantum Efficiency*) de las células solares fabricadas son medidas usando un instrumento QEX10 (*PV Measurements, Inc*), el *spot* de medida tiene un área de 5 mm x1 mm.

La resultante curva EQE representa la relación entre el número de cargas colectadas por la célula solar en función del número de fotones incidentes Φ de una determinada energía [241].

La medida de la EQE , además permite obtener el valor de la corriente fotogenerada de acuerdo a la ecuación (2) [242], siendo q la carga elemental ($1.6 \cdot 10^{-19}$ C). A partir de ésta se concluye que mientras mayor es la respuesta EQE de una célula solar, mayor es la J_{sc} .

$$J_{sc} = q \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} EQE(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot d\lambda \quad (2)$$

3.2.3. ANÁLISIS TLM

La caracterización eléctrica mediante TLM (Transfer Length Method) permite evaluar la calidad eléctrica de los contactos metal/semiconductor en distribución lateral o planar. En particular, permite obtener una estimación de la resistencia de contacto. Este parámetro es muy importante en la optimización de las propiedades eléctricas de los dispositivos semiconductores. Los contactos metálicos son inevitables y no deberían degradar el rendimiento de los dispositivos ni alterar sus características eléctricas.

En la estructura TLM, una fuente de corriente está conectada a dos contactos de área amplia (de ancho L y largo W) como lo muestra la figura 3.7b., la corriente (J) es obligada

a fluir desde una el contacto metálico hacia abajo a una capa de semiconductor, atravesar lateralmente el semiconductor y después fluir hacia arriba al otro contacto metálico, tal como se representa en la figura 3.7a. La caída de voltaje asociada con el flujo de corriente es atribuida a dos parámetros físicos: la resistencia de cuadro del semiconductor (R_{sh}) y la resistencia de contacto (R_c) entre el metal y el semiconductor [243].

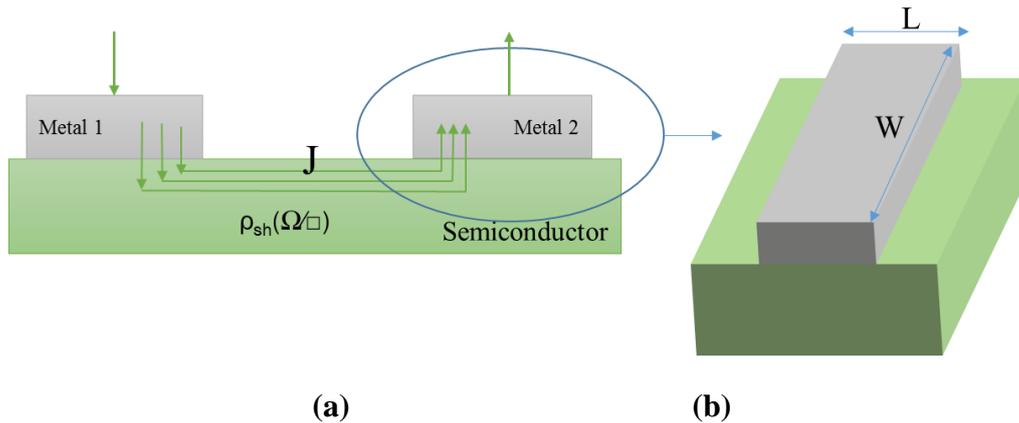


Figura 3.7. (a) Corte transversal de la estructura TLM: la corriente viaja a través del semiconductor desde el contacto metálico 1 al contacto metálico 2. (b) Vista superior y dimensiones del contacto metálico 2.

La estructura de prueba TLM cuenta con varias pistas, cada par de pistas está separado una distancia d_i , la cual crece de manera progresiva, tal como se muestra en la figura 3.8a. La resistencia total $R_T (V/J)$ está medida entre las pistas por cada distancia y es graficada en función de la distancia entre ellas (d_1, d_2, d_3, d_4, d_5). Mediante una regresión lineal como método de inferencia estadística [244], se analiza el comportamiento de la resistencia total en función de la distancia, como lo muestra la figura 3.8b, donde la línea punteada representa a la línea de tendencia de los valores de resistencias.

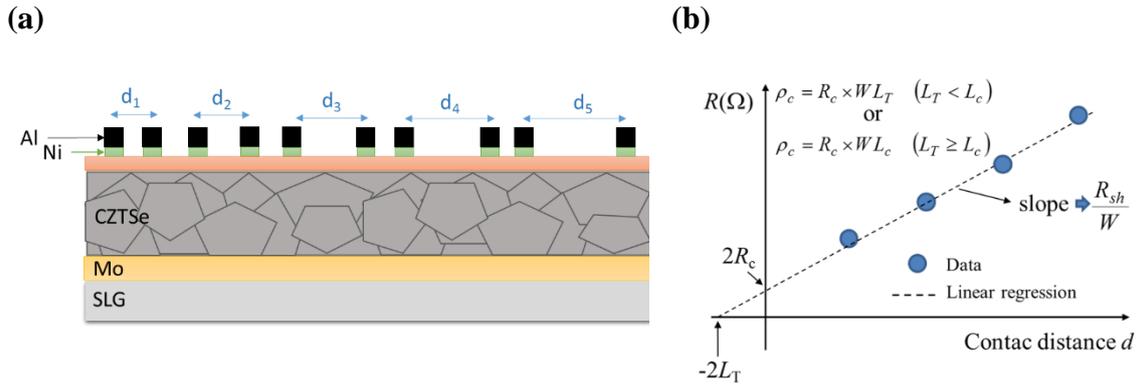


Figura 3.8. a) Diagrama lateral de la estructura TLM, b) Medida de la R_T en función de la distancia entre contactos

Como la distancia entre contactos crece, el efecto de la resistencia de cuadro en la medición de la resistencia total aumenta [245], lo cual es evidente con la curva de pendiente k en el gráfico R vs. d (figura 3.8b). Por lo tanto, la pendiente k está definida por (3):

$$k = \frac{\Delta R}{\Delta d} = \frac{R_{sh}}{W} \quad (3)$$

Donde, R_{sh} es la resistencia de cuadro del semiconductor y W el largo de la pista de contacto. La resistencia de cuadro R_{sh} representa la resistencia del semiconductor por unidad de superficie por donde fluye la corriente y está definida Por (4).

$$R_{SH} = k W \quad (4)$$

Aunque la corriente fluye uniformemente a través del semiconductor, no ocurre lo mismo en el contacto, la mayor parte del flujo de corriente ocurre en los bordes próximos de los contactos. La corriente disminuye a medida que nos alejamos del borde, hasta anularse. Por lo tanto, se define la longitud de transferencia (L_t), como la distancia sobre la cual la mayor parte de corriente se transfiere desde el semiconductor al metal o desde el metal hacia el semiconductor [246] como lo muestra la figura 3.7a, su valor duplicado está medido como la intercepción de la curva en $R_T = 0$ en la figura 3.8b y está definida por (5):

$$L_t = \sqrt{\rho_c R_{sh}} \quad (5)$$

Donde, ρ_c es la resistividad de contacto.

La resistencia de contacto (R_c) es la resistencia asociada con la barrera metal/semiconductor en la interfaz entre el semiconductor y el contacto metálico, y representa una propiedad importante para la eficiencia de varios dispositivos electrónicos. Su valor duplicado se calcula a partir de la intercepción de la curva en $d = 0$ y está dada por (6):

$$R_c = \frac{\rho_c}{L_t W} \coth\left(\frac{L}{L_t}\right) \quad (6)$$

Para simplificar el cálculo, se advierten dos posibles casos:

1. Si $L_t < L$; entonces, a partir de la ecuación 6, la resistividad de contacto está dada por (7)

$$\rho_c = R_c \times W L_t \quad (7)$$

2. Si $L_t \geq L$; la resistividad de contacto está dada por (8)

$$\rho_c = R_c \times W L \quad (8)$$

Generalmente en una célula solar típica de kesterita muestra una no homogeneidad en la calidad del contacto y R_{sh} (debido a las diferencias en composición de los compuestos). El cálculo de R_c y R_{sh} por medio de la regresión lineal ignora completamente estas no homogeneidades [244] y nos proporciona un valor aproximado a las medidas reales de estos valores.

Para definir las pistas de la estructura TLM se utiliza una máscara metálica. Para ello se deposita una capa fina de níquel de ~5 nm y sobre ella una capa de aluminio de ~200 nm a través de evaporación térmica. En ambos casos se usa hilo de cada material (Sigma Aldrich >99.99% de pureza).

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL

En esta sección se detallan los instrumentos y técnicas para la caracterización de materiales

3.3.1. ANÁLISIS STEM (SCANNING TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY)

Las técnicas de microscopía electrónica de transmisión de barrido permiten la obtención de información química e imágenes magnificadas a partir del uso de un haz de electrones de alto voltaje [247].

En microscopia STEM, los electrones del haz que se dispersan en un ángulo relativamente grande son detectados utilizando un detector HAADF (High Angle Annular Dark Field). Dichas imágenes HAADF-STEM son muy sensibles al número atómico de los átomos de la muestra, lo que significa que son imágenes de alta resolución, de buena calidad y capaces de proveer medidas analíticas sobre la composición de las muestras analizadas.

El análisis de la composición de los materiales puede ser desarrollado a partir de EDX (Energy Dispersive X-Ray). Este sistema está añadido a los microscopios STEM y permiten tener información de la composición del material en proporciones atómicas de los elementos presentes en función de la profundidad [248].

Se utiliza un Microscopio electrónico de transmisión Cs-corrected FEI Titan equipado con una fuente emisora Schottky de alto brillo (X-FEG gun), un monocromador, y una cámara Gatan 2k×2k CCD.

3.3.2. X-RAY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY

La espectroscopía XRF es una técnica de análisis de materiales para determinar su composición química, además brinda la posibilidad de determinar el espesor de las capas.

Las mediciones XRF se realizaron utilizando el instrumento Fischerscope modelo XDV con una fuente de energía de rayos X de 50 KV equipada con un filtro Ni10. El sistema XRF fue precalibrado con el ICP-OES (espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente). En cada muestra, se recolectaron datos XRF en 5 puntos diferentes para tener una estimación estadísticamente significativa del valor del porcentaje atómico de cada elemento constituyente de CZTSe.

3.3.3. RAMAN SPECTROSCOPY

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización de materiales para aplicaciones industriales y científicas [249], utilizada más frecuentemente en las últimas décadas debido a su capacidad de análisis y precisión de análisis de hasta una molécula

[250], [251]. El espectrógrafo Raman permite realizar la medida del desplazamiento de la frecuencia de la dispersión inelástica de un fotón desde una muestra donde un fotón de luz incidente golpea una molécula y produce un fotón disperso [251], [252].

El fotón disperso producido puede ser un fotón con una frecuencia menor que el original, este caso se conoce como Dispersión Raman Stokes o en cambio, puede tener frecuencia mayor que el original, que se conoce como Dispersión Raman Anti – Stokes [253] .

El espectro Raman de la kesterita presenta un pico de desplazamiento en 195 cm^{-1} [254]; este pico es independiente de la temperatura de calcogenización [255], sin embargo, los picos de fases secundarias están presentes en temperaturas de recocido más bajas [256], [257].

Los espectros Raman realizados en esta tesis fueron realizados usando un Espectrómetro Raman T64000 Horiba Jobin-Yvon con un *spot* de 100 nm de diámetro, esta medida fue realizada en el laboratorio de caracterización del IREC.

CAPITULO 4: CONTACTO SELECTIVO DE HUECOS BASADO EN ÓXIDOS METÁLICOS DE TRANSICIÓN PARA CÉLULAS SOLARES DE CZTSe

Basado en el artículo: “Hole Transport Layer based on atomic layer deposited V₂O_x films: Paving the road to semi-transparent CZTSe solar cells” Solar Energy, Volume 226, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.08.007>.

En este capítulo se explica el uso de capas delgadas transparentes de óxido de vanadio depositadas por ALD como capas transportadoras de huecos para células solares de CZTSe, siendo una alternativa a los contactos opacos basados en molibdeno.

En primer lugar, se presentan las medidas de resistividad de contacto entre el absorbedor CZTSe y la capa de óxido de vanadio mediante la técnica de TLM. Con el fin de mejorar la calidad del contacto, se analiza la influencia de la inmersión en ácido fluorhídrico en la resistencia de contacto como tratamiento novedoso de limpieza de la superficie del absorbedor.

Posteriormente, se analiza la fabricación de células solares de CZTSe con V₂O_x como capa transportadora de huecos. El análisis de la caracterización elemental y composicional de las capas de V₂O_x, el impacto de los tratamientos térmicos post-fabricación y el rendimiento de las células es también estudiado.

4.1. INTRODUCCIÓN

Las tecnologías de células solares de kesterita usan como material absorbedor de luz un semiconductor de capa fina, cuya estructura se basa en el compuesto de Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) o Cu₂ZnSnSe₄ (CZTSe).

Estos materiales muestran ventajas comparadas con otras tecnologías de células solares, entre ellas:

i) un proceso de fabricación simple que reduce los costos de fabricación con retorno de inversión bajo [258], [259].

ii) el uso de elementos abundantes en la corteza Terrestre y no tóxicos [260] y el consumo bajo de materiales RAW [261]

iii) Un alto potencial como material absorbedor para dispositivos fotovoltaicos debido a la posibilidad relativamente sencilla de ajustar la energía de gap del semiconductor (E_{gap}) entre 1.0 eV y 1.5 eV [262], [263].

iv) Finalmente, dichos materiales presentan altos coeficientes de absorción en el rango útil de longitudes de onda del espectro solar, permitiendo la fabricación de células solares flexibles y delgadas [264].

La fabricación de células solares convencionales basadas en tecnología de kesterita incluye, entre otras técnicas, depósito mediante sputtering y selenización para la síntesis del absorbedor en un proceso secuencial [265]. Adicionalmente, una capa transparente de CdS depositada mediante Baño Químico (CBD) cubierto con un óxido Conductivo Transparente (TCO), es la alternativa más usada como contacto frontal de la célula. La opción preferida para el contacto trasero es el uso de molibdeno como capa transportadora de huecos. En efecto, el récord alcanzado por células solares de kesterita publicado es de 12.6% utiliza este esquema de contactos [265]. Desafortunadamente, esta configuración de contacto puede no ser usada en aplicaciones emergentes y avanzadas de tecnologías fotovoltaicas como por ejemplo bifacial [218], células solares multi-junction, o para aplicaciones semitransparentes y dispositivos no intrusivos de tecnologías fotovoltaicas integradas en edificaciones (BIPV) [266] debido a la naturaleza no transparente de las capas de molibdeno. Adicionalmente, esta alternativa con contactos traseros transparente es especialmente interesante para células solares tipo tándem usando sustratos de kesterita dopada con átomos de germanio, el cual tiene un E_{gap} elevado [267], como material de la célula solar superior.

Los materiales libres de dopantes basados en óxidos metálicos de transición (TMO) emergen como materiales selectivos de cargas [191], [193], [268] debido a sus buenas propiedades como contacto selector de cargas (electrones y huecos), i.e. alta transparencia óptica y buena pasivación de superficie con baja resistividad de contacto. Los contactos selectivos basados en TMOs permitirían potencialmente alcanzar eficiencias fotovoltaicas cercanas al límite termodinámico teórico máximo [269], [270].

Respecto al uso de TMOs en células solares de kesterita cabe mencionar diversas soluciones, como el V_2O_x , TiO_2 , MoO_3 , NiO , CuO y Co_3O_4 han sido estudiados como

capa transportadora de huecos [223]. El objetivo de otros estudios es reemplazar el CdS por su alta toxicidad [271]. Grenet et al. [230] evaluaron capas de ZnSnO depositadas por sputtering como capa transportadora de huecos para células solares de kesterita alcanzando una eficiencia de 5.2%.

El V_2O_x ha sido estudiado a profundidad en diferentes tecnologías fotovoltaicas debido a su E_{gap} elevado (alta transparencia) y alta función de trabajo, resultando en un excelente material como capa transportadora de huecos para diferentes absorbentes de luz. El óxido de vanadio depositado por sputtering ha sido usado en tecnologías emergentes como células solares de perovskita [185]. En tecnologías de kesterita, el V_2O_x depositado por sputtering ha sido evaluado por Becerril et al. [223]. Su uso en tecnologías de silicio es relevante y prometedor [272].

Las capas de óxido de vanadio evaporado han mostrado buen rendimiento en células solares IBC (Interdigitated Back Contact solar cells) de c-Si [273]. Capas de óxido de vanadio depositados por ALD (Atomic Layer Deposition) también permiten alcanzar un buen rendimiento y células solares de alta eficiencia [181]. No obstante, sus prestaciones son un poco inferior a su variante evaporada térmicamente [274]. Una gran ventaja de utilizar ALD como técnica de depósito es la posibilidad de fabricación dispositivos de gran área, y utilizando bajas temperaturas, en lo que se denomina en inglés un *thermal budget* bajo [275]. Otra ventaja que ofrece el V_2O_x depositado por ALD es su buena estabilidad bajo exposición del aire, tasa baja de defectos o *pin-holes* y tiene un crecimiento uniforme incluso en dispositivos de área grande [274], [276]. Esta última propiedad es además muy interesante para el cubrimiento de superficies rugosas (kesterita o sustrato de vidrio) [274], [276].

En este trabajo, el molibdeno es reemplazado por una capa de óxido de vanadio depositada por ALD como capa transportadora de huecos para células solares de CZTSe, presentando una caracterización eléctrica del contacto. La resistividad del contacto entre V_2O_x y CZTSe fue determinado usando el método TLM ya explicado en el capítulo 3 [277].

Además, se presenta un pretratamiento mediante ácido fluorhídrico diluido en agua desionizada para limpiar la superficie de CZTSe mejorando la calidad eléctrica del contacto. La caracterización de la composición del contacto se ha realizado mediante XRF, Raman spectroscopy, TEM y EDX. Finalmente, se han fabricado células solares de

CZTSe usando esta capa transportadora de huecos en la parte trasera. El resultado es una célula solar semitransparente, demostrando con ello el potencial de la capa ALD- V_2O_x como contacto de huecos transparente para materiales fotovoltaicos emergentes de capa delgada como las basadas en calcogenuros.

4.2. TRATAMIENTO DE LIMPIEZA DE SUSTRATOS DE CZTSE MEDIANTE HF

4.2.1. EXPERIMENTAL. SÍNTESIS DE ABSORBEDORES Y MOTIVOS DE TEST TLM

Las capas absorbedoras de CZTSe fueron depositadas en sustratos de vidrio recubiertos por molibdeno (SLG/Mo substrates). Primero, las capas precursoras fueron preparadas por depósitos secuenciales de capas metálicas: Cu/Sn/Cu/Zn en la unidad Sputtering Alliance Concept AC-450 DC. El espesor total de las capas fue de acerca 650 nm con un radio de composición determinada: $Cu/(Zn+Sn) = 0.72$ y $Zn/Sn = 1.05$. Las capas precursoras fueron sometidas a dos etapas de recocidos térmicos (RTA) en un horno tubular Hobersal three-zone. Las muestras fueron cargadas en una caja de grafito con 100 mg de polvo de Se y 5 mg de Sn, con el fin de mantener la atmosfera de Se durante todo el proceso térmico, así como, prevenir la pérdida de Sn desde la capa precursora. La primera etapa del tratamiento térmico fue desarrollada a una temperatura de 400 °C por 30 min bajo flujo constante de Ar de 1.5 mbar. Para la segunda etapa la temperatura se eleva al valor de 550 °C manteniendo una presión constante de 950 mbar durante todo el ciclo que duró 15 min. Seguidamente, las muestras se dejan enfriar de forma natural en el horno hasta temperatura ambiente para su extracción. La rampa de temperatura fue de 20 °C/min para la primera y segunda etapa de calentamiento. La composición y espesor de la capa absorbedora de CZTSe fue determinada a través de una medida pre calibrada de XRF. Los radios atómicos fueron encontrados $Cu/(Zn+Sn) = 0.71$ y $Zn/Sn = 1.1$ con el espesor total del absorbedor de 1.9 μm .

Después, algunas muestras fueron limpiadas usando una inmersión en una solución de HF (1%) durante 30 s, con el fin de remover las fases secundarias de la capa CZTSe. La superficie de kesterita es limpiada típicamente usando un proceso de grabado tradicional con ácido clorhídrico (HCl), cianuro de potasio (KCN) y amonía (NH₃) [278]. El proceso de limpieza por HF es explorado en este trabajo como un tratamiento completamente

novedoso inspirado en tecnología de silicio cristalino. Muestras con y sin tratamiento de HF fueron introducidos en la cámara para evaporar óxido de vanadio como muestras de referencia a comparar con las depositadas por ALD. La evaporación térmica fue desarrollada a temperatura ambiente con presión de vacío de 8×10^{-6} mbar. El óxido de vanadio fue depositado a partir de polvos de alta pureza ($>99.99\%$ purity, Sigma Aldrich) calentados en un recipiente (*boat*) de tántalo con una tasa de depósito de 0.25 \AA/s .

Dos conjuntos de muestras, con y sin proceso de limpieza con HF, fueron expuestas al depósito de V_2O_x por ALD (Savannah S200, Cambridge Nanotech ALD system) a 125°C , usando N_2 como gas portador (20 sscm). Vanadium oxytriisopropoxide (VTIP; Sigma Aldrich $>99.99\%$ purity) fue usado como precursor de vanadio y agua desionizada como agente oxidante. El precursor VTIP fue calentado a 58°C , siendo la duración de los diferentes pulsos 2s:5s:5s:5s en la secuencia agua/purga/VTIP/purga, respectivamente. Un total de 200 ciclos ALD fueron aplicados a las muestras para obtener una capa con espesor final de aproximadamente 10 nm.

Finalmente, los electrodos metálicos de TLM fueron depositados sobre todas las muestras, como se muestra en la Figura 4.1a, utilizando para ello una máscara de sombra. Los contactos metálicos consisten en dos capas apiladas de Ni (25nm) y Al (200nm). Una evaporación térmica ultra rápida fue usada para el depósito de Ni para evitar sobrecalentamiento de los sustratos durante la evaporación. Cable de Ni ($>99.99\%$ purity, Sigma Aldrich) ubicado en un boat de tungsteno fue usado como fuente de evaporación. La evaporación de Ni fue realizada a temperatura ambiente con una velocidad de depósito $\sim 30 \text{ \AA/s}$ y una presión de vacío de 1×10^{-6} mbar, resultando en un espesor final de aproximadamente 5 nm. Sin romper vacío, una capa de aluminio de 200 nm fue depositada de manera similar usando gránulos o *pellets* (en inglés) de Al ($>99.99\%$ purity, Sigma Aldrich) en un boat de tungsteno con un ritmo de depósito de 4 \AA/s .

La influencia de la etapa de limpieza por HF sobre los sustratos de CZTSe fue examinada por XRF (X-Ray Fluorescence) y Espectroscopía Raman. Las medidas de XRF fueron desarrolladas usando un Fischerscopio modelo XDV instrumento con una fuente de energía de X-ray de 50 KV equipada con un filtro Ni10. El sistema XRF fue pre-calibrado con ICP-OES (inductively coupled plasm optical emission spectroscopy). Sobre cada muestra se recolectaron los datos XRF en 5 posiciones diferentes para tener una estimación estadísticamente significativa del valor del porcentaje atómico de cada

elemento constituyente de la capa de CZTSe. La espectroscopía Raman fue usada para determinar la presencia de diferentes fases en el material. Para ello se utilizó el sistema iHR320 Horiba Jobin Yvon en configuración de retro dispersión. La densidad de la potencia de excitación fue mantenida baja en alrededor 50 W/cm^2 con un diámetro de exposición de alrededor de $1 \mu\text{m}$ para evitar un calentamiento excesivo de la muestra. La composición elemental de la interfaz del contacto entre la kesterita y el óxido de vanadio fue determinada usando un sistema EDX y las imágenes (HAADF-STEM) usando un microscopio electrónico Cs-corrected FEI Titan (60-300 kV) equipado con una fuente emisora Schottky de alto brillo (X-FEG gun), un monocromador, y una cámara Gatan $2\text{k}\times 2\text{k}$ CCD. Las lamelas de corte transversal fueron preparadas desde muestras de prueba de resistencia de contacto, usando un haz de iones enfocado (FIB) y la técnica de lift-out. Antes del análisis con el sistema FEI Titan, las muestras fueron sujetas a una limpieza por plasma de O_2 .

4.2.2. RESISTENCIA DE CONTACTO

El método TLM se utiliza comúnmente para obtener la resistencia de contacto entre metales y semiconductores con el fin de evaluar su impacto en el rendimiento del dispositivo [246], [279], [280]. En esta técnica la resistencia entre dos electrodos vecinos separadas por una distancia (d) (ver la figura 4.1a) es extraída a partir de la pendiente de la curva de corriente-voltaje (J - V) medida. La distancia entre los contactos se incrementa progresivamente para obtener un conjunto de valores de resistencia R vs. d . A partir de la grafica $R(d)$, teóricamente una recta, se puede extraer la resistividad de contacto (ρ_c) y la resistencia de cuadro (R_{sh}) de las capas bajo los contactos [281], tal como se ha explicado con detalle en el capítulo 3. En la imagen insertada en la gráfica de la Figura 4.1b se puede ver el motivo TLM utilizado en este trabajo mostrando la geometría de los diferentes contactos.

Las medidas TLM fueron desarrolladas a temperatura ambiente bajo condiciones de vacío para evitar aire y humedad residual. La Figura 4.1b muestra la comparación de las curvas características J - V entre dos muestras de ALD- V_2O_x , con y sin tratamiento de limpieza de HF y considerando 3 diferentes distancias (0.25, 0.35, y 0.45 mm). Las curvas características J - V con muy simétricas y lineales en ambos casos, lo que confirma su

comportamiento óhmico [246]. A partir de la Figura 4.1b es claro que la limpieza con HF mejora la calidad de los contactos, causando un incremento en la pendiente de la curva J - V lo que implica una menor resistencia. Un beneficio adicional de inmersión con HF es la mejora de adhesión del material de los electrodos a la superficie de la capa CZTSe, como se pudo comprobar en las muestras con y sin tratamiento de limpieza.

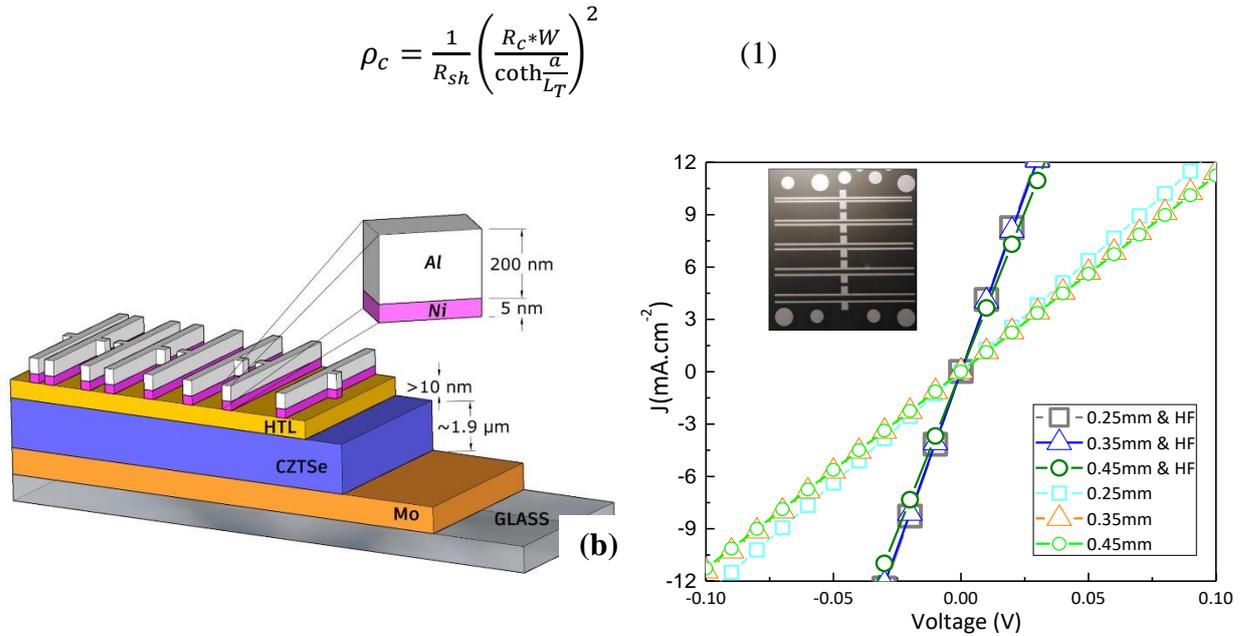


Figura 4.1. (a) Esquema de la estructura TLM (b) Características J - V a dos tipos de muestras (con y sin grabado HF) para diferentes valores d (0.25, 0.35, 0.45 mm). En el recuadro se muestra una imagen de vista superior de la estructura TLM.

La resistencia total en función de la distancia entre electrodos medida en las estructuras TLM con y sin inmersión en HF se muestran en la Figura 4.2. La curva de tendencia lineal (línea punteada) es también mostrada en la figura 4.2. Usando la eq. (1), la resistividad de contacto puede ser calculada [282]. Donde, W y a son la longitud de los electrodos (1.5 cm) y el ancho (0.02 cm) respectivamente. Adicionalmente, R_c y L_T representa los valores medios de las intersecciones de las líneas de tendencia con los ejes de resistencia y distancia, respectivamente. La resistencia de cuadro R_{sh} puede ser extraída también desde la pendiente del ajuste lineal.

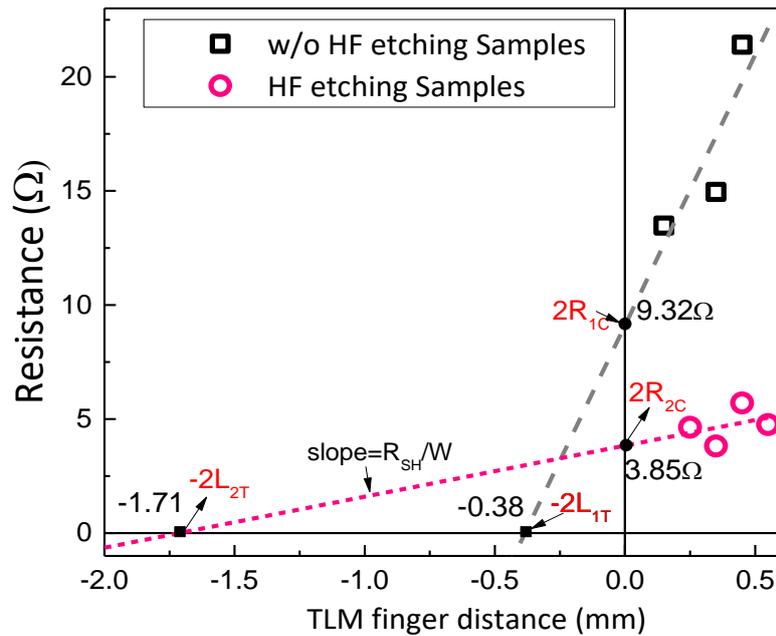


Figura 4.2. Resistencia total frente a la distancia del electrodo (símbolos) para muestras con y sin inmersión HF. Se muestran también los ajustes lineales (líneas discontinuas) y los valores numéricos de las intersecciones con los ejes.

La Figura 4.3 compara los resultados de la resistencia de contacto en la interfaz CZTSe/ V_2O_x considerando las dos técnicas de depósito del óxido de vanadio, ya sea por ALD o por evaporación térmica [283]. El impacto del tratamiento con HF está también incluido en este estudio.

Las muestras sin la inmersión en HF exhiben una resistividad de contacto muy similar independientemente de la técnica de depósito. Un mejoramiento notable en la calidad eléctrica del contacto, es decir una menor resistividad de contacto, fue observada para las muestras de ALD con tratamiento por HF. Es importante mencionar que para las capas depositadas por evaporación térmica, el procedimiento de limpieza tiene una pequeña influencia en los valores finales de ρ_c . No obstante, los mejores resultados son los obtenidos para las capas depositadas por ALD con tratamiento de HF, con excelentes valores de ρ_c por debajo de $10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$. Como una conclusión de este estudio, las capas de V_2O_x depositadas por ALD con un tratamiento en HF (1%, 30 s) son una muy buena opción, desde el punto de vista de resistencia de contacto, como capas transportadoras de huecos en absorbedores de CZTSe.

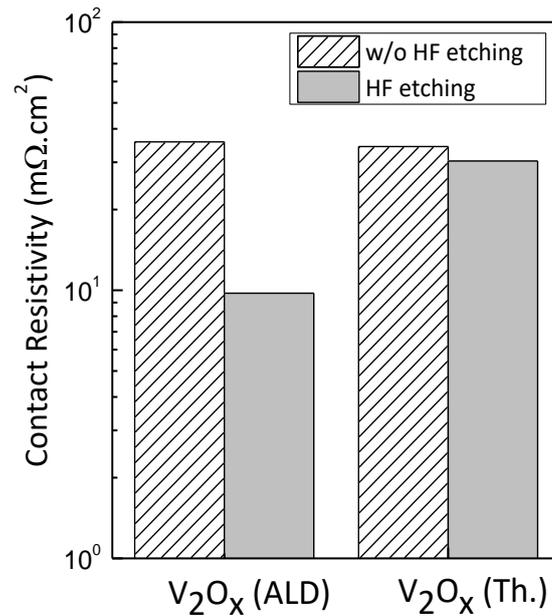


Figura 4.3. La resistividad de contacto entre CZTSe y las películas de óxido de vanadio V_2O_x se depositaron utilizando dos tipos de técnicas de depósito, ya sea ALD o evaporación térmica. Los resultados se comparan para muestras con y sin tratamiento por inmersión en HF antes del depósito.

4.2.3. INFLUENCIA DE LA LIMPIEZA CON HF. ANÁLISIS EN XRF Y CARACTERIZACIÓN RAMAN

Para evaluar el impacto del tratamiento de HF sobre el absorbedor CZTSe, medidas por XRF fueron realizadas considerando cinco diferentes puntos en la superficie de las muestras. Los valores de porcentajes atómicos son mostrados en la Tabla 4.I. En general, las muestras parecen ser homogéneas sin desviaciones significativas de la estequiometría deseada para una kesterita óptima tipo Cu-empobrecido ($0.7 \leq \text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) \leq 0.9$ y $1.1 \leq \text{Zn}/\text{Sn} \leq 1.4$) [284], y no existe notable diferencia con las muestras que no fueron sujetas al tratamiento con HF.

Tabla 4.I. Promedio de los valores de porcentaje atómico y relación de metal medidos en 5 puntos diferentes de la superficie de CZTSe grabada con HF.

	Cu (at%)	Zn (at%)	Sn (at%)	Se (at%)	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	Cu/(Zn+Sn)*	Zn/Sn*
Average	17.7	12.8	11.6	58	0.7	1.1	0.7	1.1

*Muestras no tratadas con HF

Las muestras de CZTSe con tratamiento de HF fueron estudiadas también mediante análisis Raman. Las medidas fueron hechas en 5 diferentes puntos usando longitudes de onda de excitación de 442 y 785 nm, como se puede ver en la figura 4.4a y figura 4.4b respectivamente. La longitud de onda corta (442 nm) es altamente sensible a la presencia de fases secundarias ZnSe, mientras que la longitud de onda de excitación de 785 nm es más sensible a las fases de Sn-Se y Cu-Se. Analizando los picos del espectro de Raman se puede confirmar la presencia de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, compuesto con buena calidad cristalina, como ocurre cuando se usan otros procedimientos de limpieza estándar [285]. La intensidad relativa y FWHM (full-width at half-maximum) de estos picos es muy similar en los cinco puntos medidos, indicando buena homogeneidad en la muestra y sugiriendo que el gravado con HF no deteriora la calidad de la superficie.

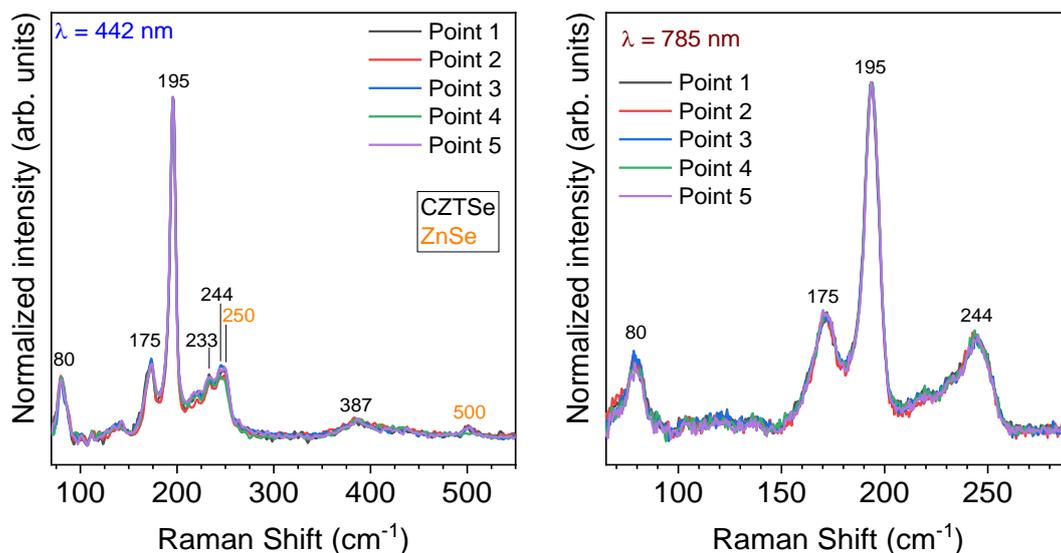


Figura 4.4. (Línea coloreada). Espectros Raman utilizando longitudes de onda de excitación de 442 y 785 nm medidos en cinco puntos diferentes de una muestra con tratamiento de inmersión HF. Los números negros indican picos de CZTSe, mientras que los números naranjas indican picos de ZnSe.

Los picos de Raman que corresponden a la fase ZnSe [286] son también detectadas incluso en condiciones de cuasi - resonancia, pero sus intensidades son débiles comparadas con el pico de CZTSe en 196 cm^{-1} , indicando formación marginal de estas fases secundarias en la superficie. El radio del pico de los picos que se encuentran en los rangos de 175 cm^{-1} a 195 cm^{-1} es menor para la excitación del láser de 442 nm, lo que

podría apuntar a una disminución de Cu cerca de la superficie. Este efecto no debe atribuirse a la inmersión en HF utilizado como limpieza en este trabajo, como ya se observó en un trabajo nuestro anterior. Es importante señalar que no se detectaron otras fases secundarias en la superficie después del tratamiento con HF. Por lo tanto, concluimos que este procedimiento de limpieza es compatible con el procesamiento de células solares CZTSe.

4.2.4. ANÁLISIS ELEMENTAL

El espesor de la película ALD V_2O_x se midió en muestras con el tratamiento de limpieza con HF usando una vista transversal de la imagen HAADF, como se muestra en el recuadro de la figura 4.5. El espesor observado de alrededor de 10 nm es consistente con una tasa de crecimiento ALD de aproximadamente 0.5 \AA/ciclo . La capa de V_2O_x aparece perfectamente lisa, homogénea, moldeada y plana, sin presencia de fronteras de grano, tal como se espera en capas depositadas mediante la técnica ALD. Es importante destacar la ausencia de cualquier defecto o vacío en la interfaz CZTSe/ V_2O_x , lo que confirma un proceso de deposición optimizado y una excelente adhesión en la superficie de kesterita para nuestras muestras.

El análisis de la composición elemental de todo el esquema de contacto, incluido el electrodo metálico superior de Ni/Al, se realizó utilizando mediciones EDX como se muestra en la figura 4.5. Con base en el análisis EDX, se revela una interfaz altamente rica en Cu en la superficie de kesterita, como fue confirmado por la presencia de un pico de cobre justo antes de la capa V_2O_x . Es importante señalar que esta región rica en Cu en la interfaz está presente en las mediciones de escaneo EDX de sustratos de kesterita procesados con capas alternativas de transporte de huecos [287], [288]. Este hecho podría explicar la menor resistencia de contacto alcanzada en nuestro caso. De hecho, esta es una observación muy interesante porque la interfaz frontal CZTSe solía estar empobrecida en Cu [205]. En el caso de superficies más ricas en Cu, se espera una disminución en la banda prohibida de la superficie debido a un aumento de la banda de valencia que puede contribuir a la mejora de la selectividad de recolección del hueco.

Además, aparece cierta interdifusión local de Ni entre las capas de Ni y V_2O_x , como puede verse por el contenido de Ni justo antes de la interfase V_2O_x /Ni (a una distancia de 15 nm

en el gráfico). El compuesto de oxígeno está presente en toda la capa de V_2O_x como se esperaba. La concentración de oxígeno relativamente alta después de la interfaz V_2O_x/Ni confirma la presencia de una capa intermedia de NiO_x oxidada, como también se ha informado en otros trabajos [273].

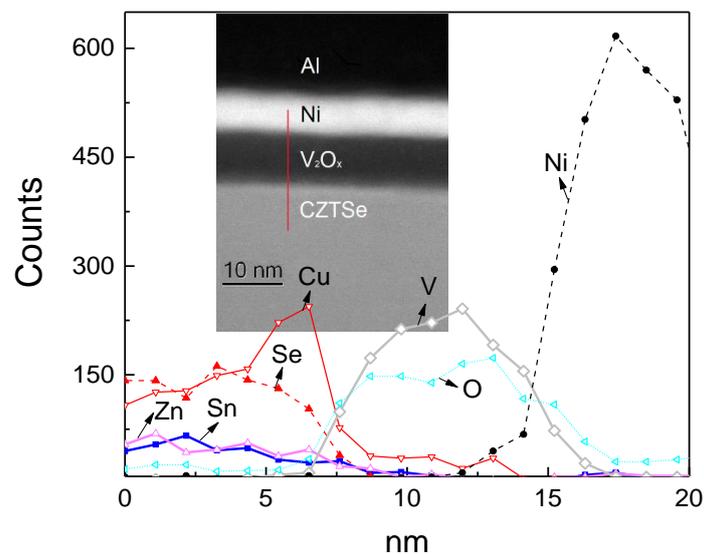


Figura 4.5. Caracterización STEM de la interfaz CZTSe/ V_2O_x por espectros EDX. Imagen STEM/HAADF mostrando un corte transversal de las diferentes capas de la estructura de contacto se muestra en el recuadro.

4.3. CÉLULAS SOLARES DE CZTSe BASADAS EN ALD- V_2O_x

4.3.1. EXPERIMENTAL. DETALLES DE FABRICACIÓN

Las capas absorbedoras de CZTSe se crecieron en sustratos de vidrio recubiertos por FTO (SLG/FTO). En primer lugar, una capa de ALD V_2O_x fue depositada sobre el sustrato SLG/FTO usando la técnica ALD, como fue explicado en la sección 4.2.1.

Después del depósito del absorbedor de CZTSe, las muestras fueron limpiadas con una solución de $KMnO_4 + H_2SO_4$ y $(NH_4)_2S$ con un baño secuencial de KCN para remover las impurezas de la superficie [289]. Después del depósito de la capa de CdS (30-60nm) por la técnica de CBD, un stack de ZnO(i)/ITO (50-100 nm/250-500 nm) fue depositado a 200 °C por sputtering DC como electrodo superior transparente. Finalmente, un área

activa de 0.3 cm x 0.3 cm fue definido para la célula solar mediante trazado de la superficie (*scribing*) con una punta de diamante.

Una vez que las células solares fueron fabricadas, un recocido adicional acumulativo fue realizado empezando desde 120°C hasta 250°C usando hotplate en ambiente de aire en pasos de 5 minutos.

Las curvas fotovoltaicas *J-V* de las células solares fueron medidas en oscuridad y bajo iluminación de un sol (ORIEL Instruments solar simulator) usando condiciones estándar de test (AM1.5G solar spectrum 1 kW/m², T=25°C). La eficiencia cuántica externa (EQE) fue medida en un equipo de medida de respuesta espectral (QEX10 PV Measurement system) con una luz de polarización de 0.2 Soles.

4.3.2. RESULTADOS DE CÉLULAS SOLARES. INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO POSTERIOR

Con el fin de verificar el buen desempeño de las capas de V₂O_x depositadas por ALD en la tecnología fotovoltaica de kesterita, se fabricaron algunas células solares que incluían dicha capa como capa de transporte de huecos posterior. Estas células solares se fabricaron sobre sustratos de vidrio utilizando una estructura vertical, como se muestra en el *inset* de la figura 4.7b. La estructura consta de diferentes capas apiladas, con el siguiente orden de depósito: SLG/FTO/V₂O_x(ALD)/CZTSe/CdS/ZnO:i/ITO. Es importante tener en cuenta que tanto la parte posterior como la superior son semitransparentes, lo que resulta esencialmente en una arquitectura de celda solar bifacial.

La Figura 4.6a. muestra la caracterización de la interficie (CZTSe/V₂O_x/FTO) por TEM-EDS considerando los diferentes compuestos representativos involucrados. El espesor de la capa de óxido de vanadio es de unos ~10 nm. Un contenido notable de Cu, Zn y Se está presente en las capas de FTO y V₂O_x, lo que indica que se produce cierta difusión/reacción de estos materiales desde el absorbedor de CZTSe. Además, la figura 4.6b. muestra una imagen de vista transversal de HAADF que muestra una pila de CZTSe/V₂O_x conformal y bien adherida a la superficie rugosa de vidrio revestido con FTO

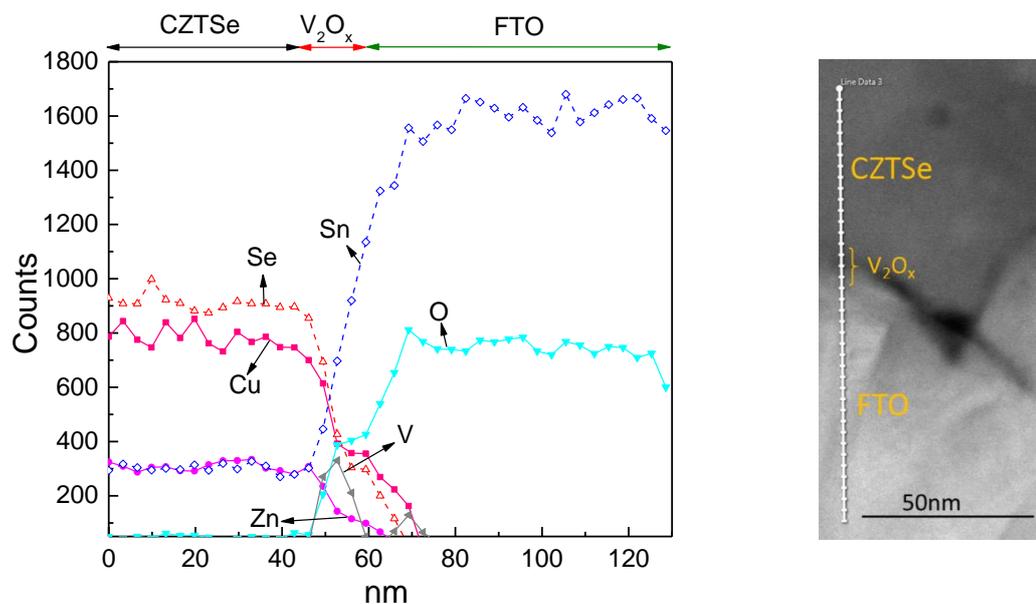


Figura 4.6. a) Caracterización de la interfaz ($CZTSe/V_2O_x/FTO$) por STEM-EDS b) Imagen de vista transversal HAADF.

Las células solares fabricadas se sometieron a un tratamiento posterior al recocido para mejorar su rendimiento, como se informó en la sección experimental. Algunos estudios previos reportan los efectos beneficiosos de un recocido (*post-annealing*) en el comportamiento eléctrico la célula solar CZTSe una vez finalizada su fabricación [290]. En estos estudios se sugiere que la inclusión de un paso posterior de recocido disminuye la recombinación no radiativa en la interficie CZTSe/CdS. Además, es conocido también que el post-recocido mejora la difusión beneficiosa del sodio desde el vidrio hacia la capa activa.

La figura 4.7a muestra las características J - V para el mejor dispositivo bajo iluminación (espectro AM1.5G, 1 kW/m^2 , $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$) considerando diferentes temperaturas posteriores al recocido.

La eficiencia cuántica externa (EQE) para esta celda se muestra en la figura 4.6b. Los resultados se comparan directamente con una célula solar convencional de kesterita utilizando molibdeno como contacto posterior. [291]. Al comparar ambas curvas de EQE , la gran caída en la curva para la célula solar con V_2O_x (línea discontinua) en el rango de longitud de onda visible e infrarrojo cercano (600-1000 nm) puede explicarse por la ausencia de un reflector trasero ocasionando que parte de los fotones puedan escapar de la estructura cuando llegan a la superficie trasera. Sin embargo, este hecho podría ser

adecuado o interesante para la generación de energía fotovoltaica integrada en edificios como una fachada semitransparente.

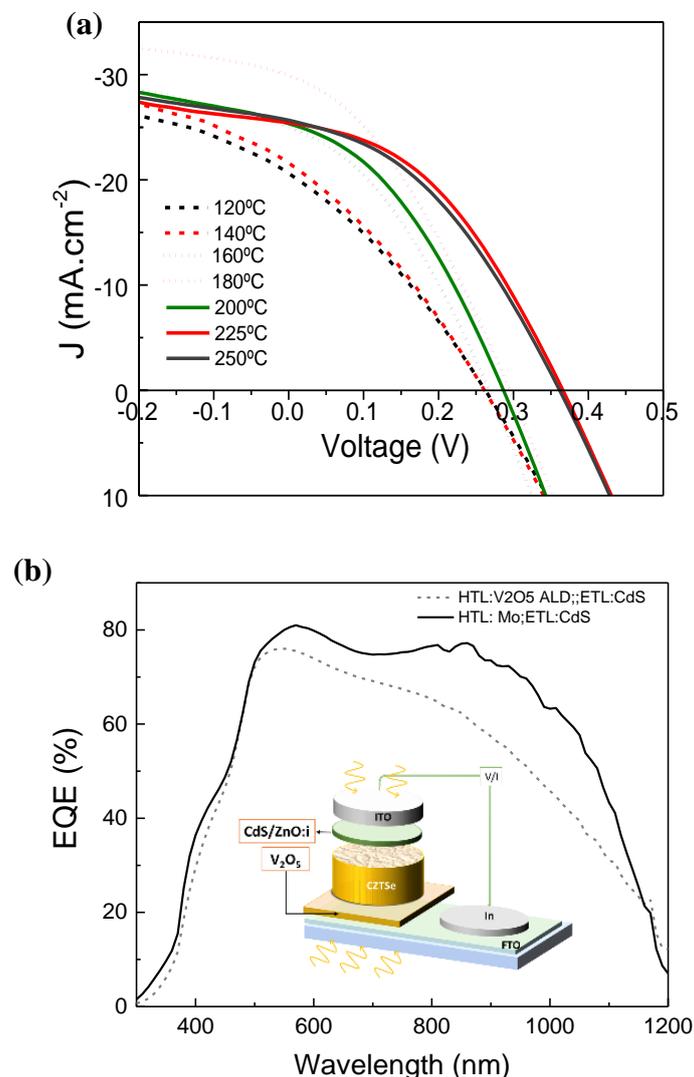


Figura 4.7. a) Características J-V de la célula solar CZTSe con V_2O_x y CdS como HTL y ETL, respectivamente. b) Mediciones de eficiencia cuántica externa (EQE) de la célula solar utilizando el transporte de huecos basado en ALD V_2O_x propuesto en la parte trasera. Los resultados de EQE se comparan utilizando un dispositivo CZTSe convencional con un contacto posterior opaco basado en Mo. Insertada en la gráfica se muestra un esquema de la célula solar CZTSe con contactos transparentes.

La figura 4.8 muestra las curvas de transmisión (T), reflexión (R) y absorción (A) del dispositivo final antes del proceso de recocido. La alta absorción, más del 90% en la parte UV-visible del espectro (rango de longitud de onda de 300-700 nm), es debida al espesor del absorbedor, que es relativamente grueso ($\sim 1.9 \mu\text{m}$), involucrado en nuestros

dispositivos. Sin embargo, como puede verse en la gráfica insertada de la figura 4.8, parte de la absorción se debe al sustrato FTO/vidrio. Esta absorción del sustrato es especialmente relevante en el rango de longitud de onda de 600-1200 nm, lo que explica la caída significativa en la curva *EQE* que se muestra en la figura 4.7b de nuestros dispositivos solares semitransparentes sin el esquema de reflector trasero basado en molibdeno.

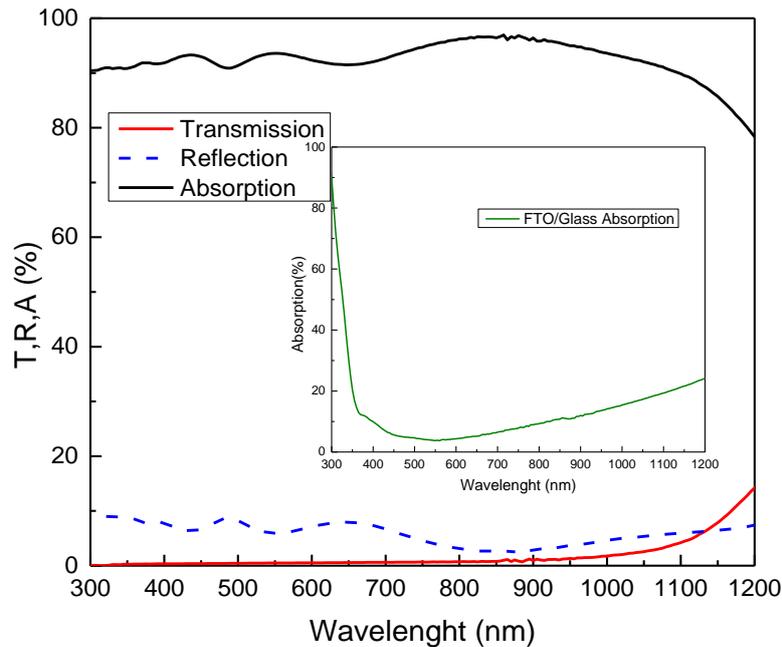


Figura 4.8. Mediciones de transmisión (T), reflexión (R) y absorción (A) del dispositivo de celda solar final, incluido el sustrato FTO/vidrio. La absorción del FTO/Glass también se muestra en el recuadro en aras de la claridad.

El efecto de la temperatura de recocido en los parámetros fotovoltaicos se detalla en la figura 4.9, donde η , FF , J_{sc} y V_{oc} son la eficiencia de conversión, el factor de llenado o Fill Factor, la densidad de corriente de cortocircuito y el voltaje de circuito abierto, respectivamente. Como se puede observar en la figura 4.8, la mejor temperatura de recocido corresponde a 225 °C. Las temperaturas de recocido más altas tienen poco impacto en el rendimiento eléctrico.

La Tabla 4.II resume los parámetros fotovoltaicos para la mejor celda solar. Los resultados de la tabla se comparan con la celda solar de referencia con Mo como capa posterior de transporte de huecos.

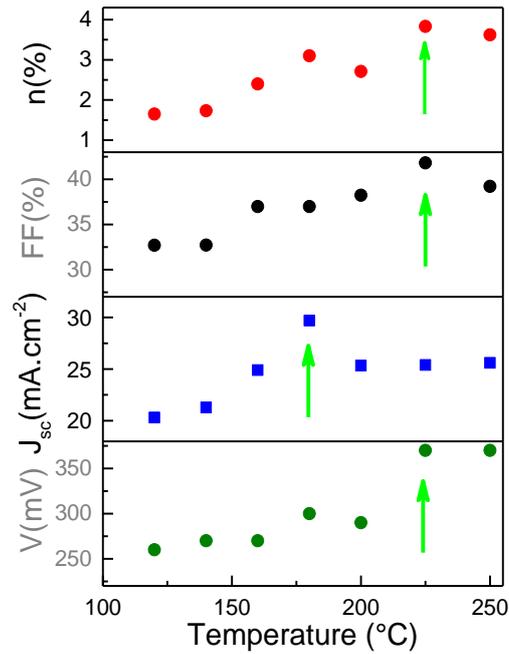


Figura 4.9. Parámetros fotovoltaicos en función de las temperaturas post-recocido.

Tabla 4.II. Parámetros fotovoltaicos para la mejor celda solar CZTSe que incorpora un HTL basado en ALD V_2O_x en comparación con una celda solar de kesterita HTL basada en Mo de referencia. En ambos casos, se utiliza una capa de CdS como capa frontal de transporte de electrones.

Hole Transport Layer Material	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($mA.cm^{-2}$)	FF (%)	n (%)
V_2O_x (transparent)	<u>375</u>	25.4	<u>41.8</u>	<u>3.9</u>
Mo (opaque)	320	<u>32.0</u>	36.3	3.7

De la tabla 4.II, podemos concluir que el uso de una película ALD V_2O_x como capa de transporte de huecos mejora el parámetro FF como consecuencia de una posible baja resistencia de contacto entre CZTSe y V_2O_x , lo que reduce la resistencia serie de la célula solar [292]. El mayor valor de V_{oc} podría atribuirse a una mejor pasivación de la superficie trasera proporcionada por las películas ALD V_2O_x . Desafortunadamente, J_{sc} es notablemente más bajo que el obtenido en el dispositivo de referencia debido a las pérdidas ópticas provocadas por la ausencia de un reflector trasero, como se explicó

anteriormente. Sin embargo, la eficiencia final sigue siendo un poco más alta a pesar de una J_{sc} menor. Por otro lado, esta arquitectura de dispositivo sería especialmente atractiva para aplicaciones que requieran un dispositivo semitransparente.

CAPITULO 5: CONTACTO SELECTIVO DE ELECTRONES BASADO EN ÓXIDOS METÁLICOS DE TRANSICIÓN PARA CÉLULAS SOLARES DE KESTERITA

Basado en el artículo: “Transparent & ALD deposited selective carrier contacts for bifacial and Cd-free CZTSe thin-film solar cells”, Rosa Estefanía Almache et al, pendiente de publicación.

En este capítulo se explica el uso de capas delgadas de óxidos metálicos de transición como capas transportadoras de electrones (ETL) como alternativa para los contactos tradicionales basados en sulfuro de cadmio en CZTSe como alternativa al Cd dada su alta toxicidad.

Se estudia una combinación o stack ultrafino de $Al_2O_3+TiO_2$ depositadas por ALD. En algunos casos, finalizando el contacto con un cubrimiento de un metal de baja función de trabajo como es el magnesio (Mg) evaporado, y otros casos recubriendo el comentado stack mediante un TCO, ya sea AZO de ALD o ITO depositado por sputtering. Alternativamente, se analizará el ZnO junto a un cubrimiento de un TCO basado en AZO como capa selectora y de transporte de electrones. Ambos materiales depositados por ALD.

También se analiza, la posibilidad de incluir Dipolos como Glicina o PEI para mejorar el rendimiento de los TMOs comentados anteriormente como ETLs.

5.1. INTRODUCCIÓN

Una de las estrategias para mejorar la eficiencia de células solares de kesterita es lograr el adecuado alineamiento entre las bandas en la interfície ETL/CZTSe y HTL/CZTSe y así, conseguir una óptima selección de cargas [293], lo que significa que, la apropiada elección de los materiales ETL y HTL es un paso importante durante el proceso de fabricación de células solares de capa fina.

El ETL basado en sulfuro de cadmio (CdS) en células solares de kesterita es conocido por su elevada toxicidad y representa un riesgo para la salud y el medioambiente [209] no solamente durante su manipulación en la fabricación de los dispositivos sino, también

durante su uso [294]. Sin embargo, es curioso el poco interés que se ha puesto en la sustitución de este material como capa transportadora de electrones o en el mejoramiento de esta capa para conseguir mayores eficiencias [295].

El uso de TMO's como capas selectoras de cargas ha logrado atraer la atención debido a su éxito en células solares de silicio. Este material tiene característica que lo hacen atractivo para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, i.e. muy alta transparencia óptica, baja temperatura de depósito [296] [223] y la buena pasivación y baja resistividad de contacto. Simón López-Marino et al. [297] analiza el uso de óxido de zinc como intercapa para mejorar el contacto trasero en una célula solar de kesterita aumentando significativamente su eficiencia. El óxido de vanadio ha sido utilizado como HTL para obtener una célula solar semitransparente [298]. Otros TMO's han sido utilizados como parte del contacto frontal de las células como capa intermedia entre el material ETL y el TCO o como capas de pasivación. Xin Cui et al. [299] analizó la aplicación de una capa delgada de Al_2O_3 como capa de pasivación, cuyo uso incrementa significativamente el V_{oc} , otro ejemplo, es la aplicación el óxido de titanio como ETL en células solares de kesterita libres de cadmio en configuración superestrato [300].

Actualmente, las moléculas orgánicas han despertado el interés en el campo fotovoltaico por su capacidad para mejorar el desempeño de células solares de kesterita, i.e. Payno et al.[264] analiza la sustitución parcial del CdS aplicando fullereno, consiguiendo buen comportamiento fotovoltaico debido al incremento del V_{oc} .

Algunas moléculas orgánicas son consideradas un camino prometedor para modificar la superficie y la interfaz entre el TCO y el material ETL, permiten mejorar la alineación de las funciones de trabajo de los materiales por medio del efecto dipolo que algunas de ellas poseen [301]. El efecto de dipolo juega un papel importante para dictaminar la alineación de las bandas y por lo tanto, también de la concentración de las portadoras en la interfaz más cercana del contacto de electrones [302].

En tecnologías de silicio, las moléculas orgánicas han sido investigadas para modificar la interfaz entre c-Si tipo n y un electrodo metálico de aluminio. Recientemente, los dipolos como glicina, histina, fenilalanina o sarcosina ha sido exitosamente empleados en células solares como una interfaz molecular entre el material fotoactivo y el contacto de electrones.

La glicina es el aminoácido más simple [303] y existe un considerable interés en la estructura de esta molécula debido a su propiedad de dipolo en estado sólido, aunque también la logrado un buen desempeño en otros usos, por ejemplo, en la sintetización de kesterita [304].

En este trabajo, se investiga la introducción de TMO's como contactos selectivos de electrones en reemplazo al CdS en células solares de kesterita. Una primera alternativa está basada en capas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de ALD con un cubrimiento, o bien metálico opaco a la luz de Mg/Al, o bien, mediante un electrodo transparente conductor de AZO o de ITO.

Una segunda alternativa se basa en el depósito de un stack de ZnO/AZO como combinación de ETL/TCO depositado todo el conjunto por ALD.

En ambas alternativas se investigará los beneficios de introducir moléculas orgánicas (Glicina y/o PEI) como dipolos en la interfaz ETL/TCO, con el fin de mejorar el comportamiento global del dispositivo.

5.2. ETLs BASADOS EN CAPAS DE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ DEPOSITADAS POR ALD

5.2.1. DETALLES EXPERIMENTALES

El crecimiento de absorbedores de CZTSe se realiza sobre vidrios recubiertos por FTO o bien sobre Mo. El depósito del absorbedor se realiza de la misma manera explicada en el capítulo 4 (sección 4.2.1). A continuación, se limpian las muestras mediante inmersión en una solución de HF diluido al 1% con agua desionizada, tal como se detalla también en dicho capítulo.

A continuación, una capa delgada de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ es depositada por ALD sobre los sustratos limpios en dos etapas de 6 y 20 ciclos respectivamente. Las muestras se exponen al aire durante aproximadamente 12 horas previamente al depósito del resto de capas delanteras. El proceso de ALD está explicado con detalle en la referencia [305], resultando en un grosor del conjunto de capas o *stack* de ~ 1.5 nm.

En algunas muestras se deposita Mg/Al como electrodo frontal opaco. Para ello se evaporan térmicamente películas de espesor de 25 nm y 1 μm , respectivamente, a partir de pellets de Mg y Al (Sigma Aldrich, >99% pureza) en ambiente controlado de alto vacío de $\sim 1 \times 10^{-5}$ mbar; el depósito de ambos materiales se realiza consecutivamente y sin romper vacío, con tasas de evaporación controladas de 0.8 y 2 $\text{\AA}/\text{s}$, en cada caso.

En el caso de no utilizar Mg/Al como electrodo frontal, se preparan las siguientes muestras: **a)** muestras con una capa fina de glicina por medio de evaporación térmica. Para ello las muestras son cargadas en una cámara de alto vacío, la presión de base es de aproximadamente 5×10^{-6} mbar. El precursor es una solución de glicina (Sigma Aldrich, >99% pureza) que se ubica en un recipiente (*boat*) de cerámica. La tasa de evaporación es de aproximadamente 0.9 $\text{\AA}/\text{s}$ hasta lograr un espesor de ~ 5 nm. **b)** En otro conjunto de muestras se deposita una capa fina de glicina por Spin-Coating, usando una solución diluida en agua al 0.01%, con una velocidad de 5000 rpm durante 50 s, la muestra se seca durante 10 minutos a una temperatura de 110°C. **c)** Finalmente, una solución de glicina y PEI (Poli etilenimina) (3:7) es preparada a partir de una solución de glicina al 0.01% diluida en H_2O y PEI al 0.01% diluida en metanol CH_3OH . Esta solución se deposita en algunas muestras por spin-coating a 5000 rpm durante 50 s, se secan las muestras durante 5 min a 110°C. A continuación, en todas estas muestras se deposita una capa de aproximadamente 100 nm de AZO por ALD, o alternativamente una capa de ITO por sputtering como TCO.

5.2.2 CÉLULAS CON CUBRIMIENTO DE Mg/Al

La capa transportadora de Electrones basada en una capa delgada de óxido de aluminio y óxido de titanio (~ 1.5 nm) cubierta de magnesio ha sido utilizada en tecnología de silicio mostrando buen rendimiento como capa transportadora de Electrones en células IBC tipo n [306]. Para comprobar el rendimiento de esta capa como ETL sobre el absorbedor CZTSe se prepara una estructura de prueba como la mostrada en el inset de la figura 5.1. En dicha figura se analiza la respuesta J - V en oscuridad en función de los distintos materiales utilizados como ETLs y HTLs.

Los materiales usados como HTL fueron molibdeno y óxido de vanadio, la figura 5.1 muestra las curvas J - V en oscuridad para los dos HTL utilizados, es notable que la

estructura compuesta por óxido de vanadio/FTO como HTL en combinación con el stack de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Mg}/\text{Al}$ como ETL tiene un mejor comportamiento de diodo en comparación el dispositivo cuyo HTL está basado en Mo, a juzgar por el comportamiento exponencial de la curva J - V en escala semilogarítmica. La resistencia en serie obtenida en esta estructura es de unos $0.9 \Omega\text{cm}^2$.

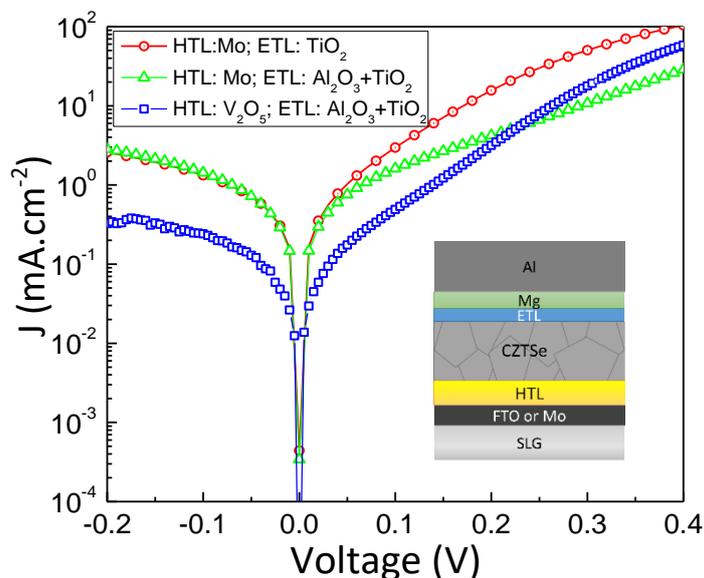


Figura 5.1. Curvas I - V comparativas entre diferentes materiales ETL y HTL en diodos oscuros de CZTSe

La estructura con Mg/Al frontal, si se quiere utilizar como célula solar, requiere de un contacto trasero transparente basado en $\text{V}_2\text{O}_x/\text{FTO}$. En este caso, la iluminación debe ser introducida por la parte trasera, resultando un dispositivo de unión trasera (*back-junction*). En este caso, el contacto de minoritarios se encuentra en la parte frontal, cara opuesta a la de introducción de luz, y está constituido por el stack de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Mg}/\text{Al}$. En la imagen insertada en figura 5.2 se muestra la estructura *back-junction* utilizada en este estudio. La figura 5.2 muestra las curvas J - V bajo iluminación con espectro solar standard y en oscuridad de la mejor célula realizada con esta arquitectura.

En relación al comportamiento fotovoltaico, este dispositivo alcanza una J_{sc} de aproximadamente 5 mAcm^{-2} y una V_{oc} de aproximadamente $\sim 190 \text{ mV}$, con un fill factor de $\sim 43\%$, siendo su eficiencia menor del 1%. Posiblemente la baja densidad de corriente fotogenerada y el bajo valor de V_{oc} sea debida a la baja calidad del absorbedor [307]. Es importante mencionar que esta estructura es muy exigente, en el sentido que para tener altas prestaciones es necesario disponer de longitudes de difusión del portador minoritario

elevadas, lo que es difícil de conseguir en absorbedores de baja calidad. Si la longitud de difusión es pequeña, los electrones, portadores minoritarios en absorbedores tipo p, generados en los primeros nanómetros cercanos a la superficie de la kesterita no alcanzan el ETL, ya que éstos recombinan dentro del volumen debido a su bajo tiempo de vida [308]. A pesar que los dispositivos fabricados son de baja eficiencia, éstos permiten validar el correcto funcionamiento del ETL propuesto.

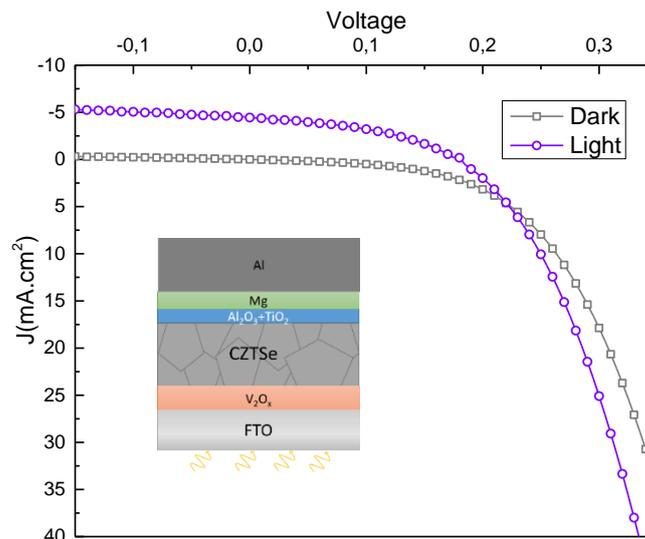


Figure 5.2. Curva J-V bajo luz y en oscuridad de una célula solar de kesterita cuya iluminación está en la parte trasera (arquitectura back-junction).

La figura 5.3 muestra una imagen TEM y un análisis composicional por EDX realizado en la cercanía del contacto ETL (CZTSe/ $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2/\text{Mg}$). El aluminio por su baja concentración y el pequeño grosor de alumina depositado (6 ciclos de ALD) es irreconocible durante la prueba, aunque se tiene la evidencia de su existencia por el nivel alto de oxígeno justo después de la superficie de la kesterita. Se observan además unos 4 nm de óxido de titanio producidos por los 20 ciclos depositados por ALD.

En la superficie del óxido de titanio, que fue expuesto al aire durante al menos 12 horas, existe una capa de al menos 2 nm de oxígeno el cual al combinarse con el magnesio que fue depositado a continuación por evaporación térmica, forman una capa de óxido de magnesio (~ 2 nm) previo al depósito de $\sim 2\mu\text{m}$ aluminio.

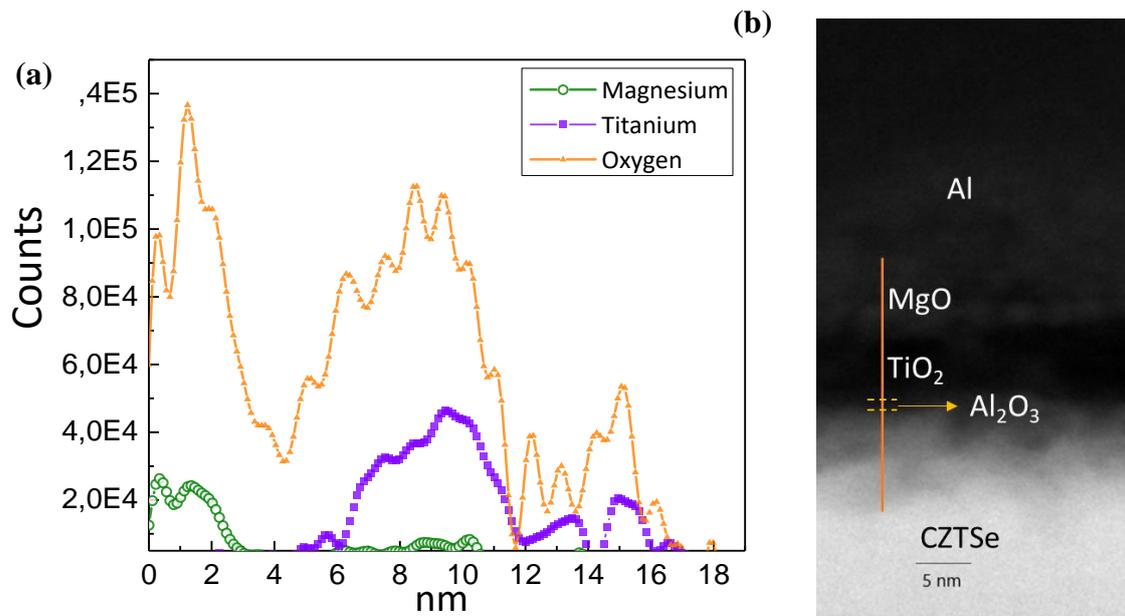


Figure 5.3. Imagen TEM y análisis EDX del contacto ETL.

5.2.3 CÉLULAS CON CUBRIMIENTO DE Mg SEMITRANSARENTE

La estructura anteriormente presentada basada en un cubrimiento frontal de Mg/Al opaco a la luz requiere que se ilumine por la parte trasera lo que limita las prestaciones fotovoltaicas del dispositivo. Si se requiere una iluminación frontal es necesario utilizar un electrodo frontal transparente o semitransparente. En esta sección se estudia una estructura con un electrodo frontal formado por una capa delgada de Mg de unos 5 nm y una capa de ITO depositado por sputtering como TCO. Las células solares se fabrican según el experimental explicado en la sección 5.2.2, pero sacando en este caso el aluminio y depositando una capa ultrafina de Mg.

La figura 5.4a muestra un esquema de la estructura de célula solar fabricada. El magnesio depositado por evaporación térmica es metálico y, por lo tanto, presenta alta opacidad incluso con 5 nm de espesor. Durante los experimentos y con el fin de mantener una capa de Mg lo suficientemente transparente se mantiene una tasa de depósito de 0.8~1 Å/s. Dicha baja tasa de depósito podría permitir una posible oxidación de la capa metálica en MgO_x tal como se sugería en el estudio TEM/EDX de la figura 5.3, lo que aumentaría su transparencia.

La figura 5.4b muestra la medida de la *EQE* de las células fabricadas, es notable la baja absorción de la luz como consecuencia de la alta opacidad del magnesio.

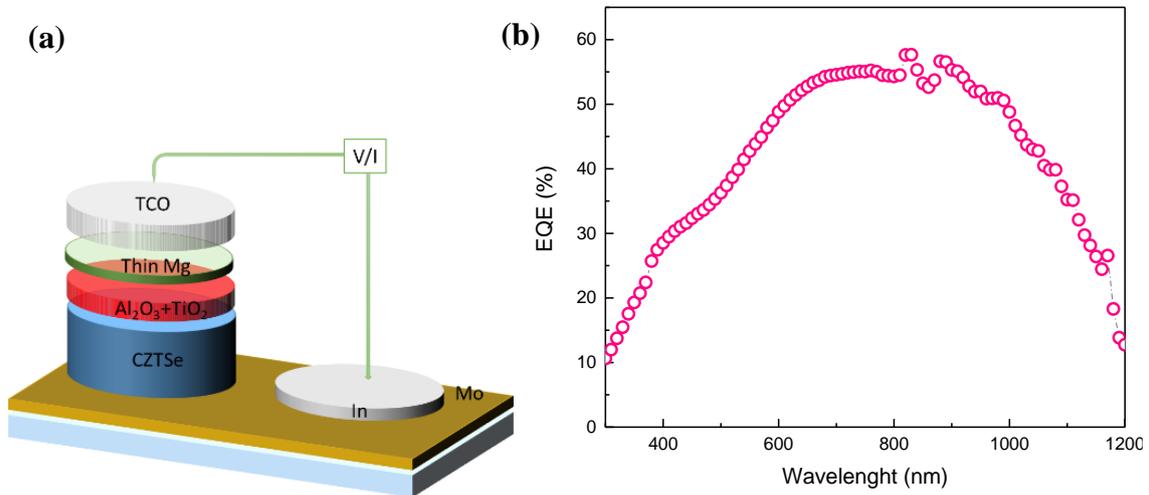


Figura 5.4. a) Diagrama esquemático de las estructuras de célula solar fabricadas. b) *EQE* de los dispositivos fotovoltaicos fabricados.

La figura 5.5 muestra las características *J-V* en oscuridad y bajo luz de las estructuras fabricadas. Como se observa en la figura 5.5a, gracias a un tratamiento térmico posterior a la fabricación, es posible el mejoramiento de algunos parámetros fotovoltaicos, entre ellos la resistencia shunt (fugas). Este proceso de recocido se realiza dentro de la Sala Blanca del grupo MNT-UPC, se calientan las muestras a temperaturas de 100°C, 125°C y 150°C en un hot plate, las medidas se realizan inmediatamente después del recocido. A pesar que el rendimiento mejora tras recocidos a bajas temperaturas, 100°C y 125°C, la eficiencia decrece de nuevo para una temperatura de 150°C, como se observa en la figura 5.5b. Los mejores resultados acaecen para el recocido a 125°C tal como se muestra en la tabla 5.I.

La Tabla 5.I presenta un resumen de los parámetros fotovoltaicos de los dispositivos fabricados para diferentes temperaturas de recocido.

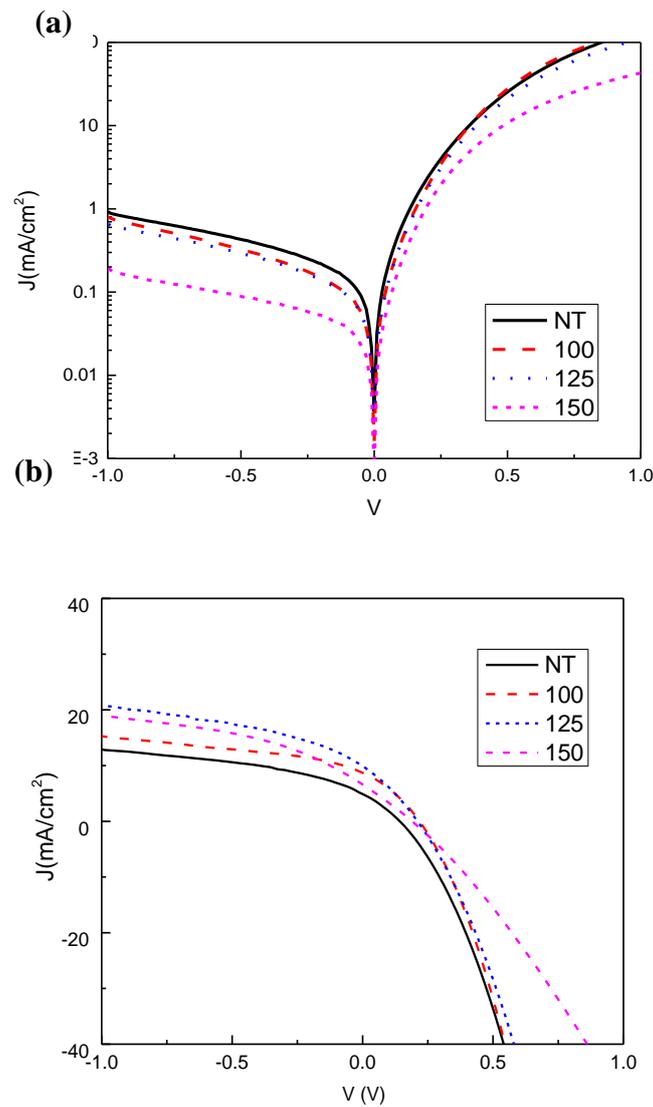


Figura 5.5. a) Características J - V en oscuridad para diferentes de los dispositivos fabricados en escala semilogarítmica y para los diferentes valores de temperatura de recocido. b) Características J - V bajo luz (espectro solar AM1.5G 1 kW/m²) en escala lineal.

Tabla 5.I: Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados. Análisis térmico para diferentes temperaturas de recocido. NT significa sin tratamiento térmico

	NT	100°C	125°C	150°C
J_{sc} (mA/cm ²)	12.8	15.1	21.2	19.1
V_{oc} (mV)	142	218	220	192
FF (%)	30	33.8	30	28.2
η (%)	0.6	1.1	1.4	1

Se observa que los parámetros fotovoltaicos aumentan con la temperatura hasta alcanzar los 125 °C, sin embargo, al alcanzar los 150°C todos empiezan a disminuir. Se alcanza

una eficiencia de ~1.4% para los dispositivos fabricados y recocidos a una temperatura del 125°C como caso óptimo.

5.2.4. CÉLULA SOLAR BIFACIAL (TCO:AZO ALD)

De acuerdo a los resultados del apartado anterior, el contacto selector de electrones debería encontrarse en la superficie iluminada para evitar las pérdidas por recombinación en el sustrato. Además, el Mg ultrafino, aun siendo semitransparente, provoca pérdidas ópticas que disminuyen la eficiencia. Con esta idea en mente, se fabrica una célula solar de estructura bifacial donde el contacto de electrones es totalmente transparente. La figura 5.6a. muestra el diagrama de la estructura fabricada. Encima de la capa ETL se deposita un dipolo, basado en moléculas orgánicas, sobre el cual se deposita una capa de 200 nm ($\sim 40 \Omega/\text{sq}$) de AZO depositado mediante ALD. Se analizan 3 tipos de dipolos: glicina evaporada, glicina depositada por sping coating y una mezcla de glicina y PEI (Poli etilenimina) depositada por sping-coating. El papel del dipolo sería disminuir la función trabajo del TCO, mejorando el transporte de electrones hacia el electrodo superior, y en consecuencia incrementar el rendimiento de la célula solar.

La figura 5.6b muestra las curvas J - V para los 3 tipos de dipolos en condiciones de luz y oscuridad, la densidad de corriente alcanza los 12 mAcm^{-2} para la glicina evaporada y también por spin coating, en cambio, el V_{oc} para la mezcla de glicina y PEI alcanza un valor de 210 mV, siendo el valor más alto. En todos los casos, el FF es bajo como consecuencia de una alta resistencia serie del dispositivo, posiblemente a un grosor no optimizado de los dipolos utilizados, ya que éstos presentan un comportamiento aislante.

La Tabla 5.II, presenta un resumen de los resultados de los parámetros fotovoltaicos de las células solares fabricadas en relación a los materiales utilizados como dipolos.

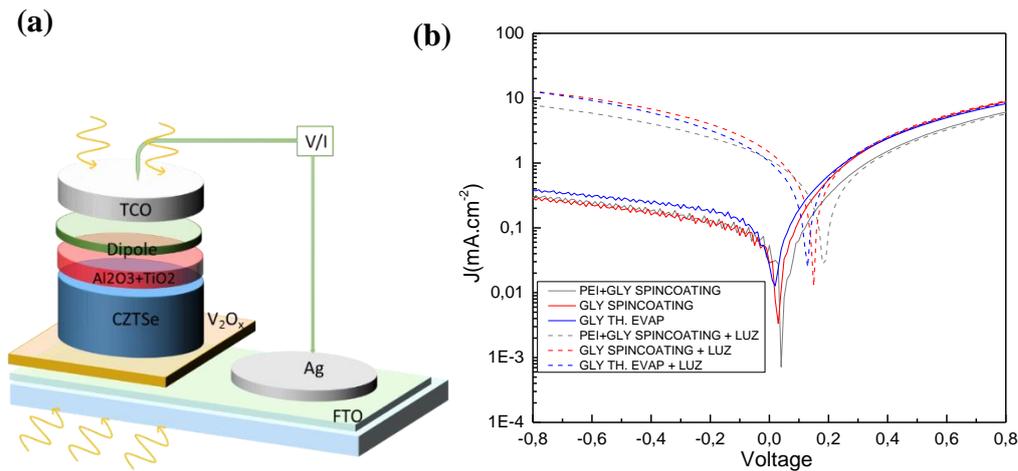


Figura 5.6. a) Diagrama esquemático de la estructura de la célula solar bifacial de CZTSe fabricada en este trabajo, b) curvas J - V en oscuridad y bajo luz para las diferentes configuraciones de dipolo/TCO.

Tabla 5.II: Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados en relación a los diferentes materiales usados como dipolos

Dipolo	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
PEI+GLY s.c.	210	8	33	0.5
GLY s.c.	170	12.1	28	0.6
GLY t.e.	130	12	23	0.4

5.2.5. CÉLULA SOLAR BIFACIAL (TCO:ITO SPUTTERING).

Para minimizar las pérdidas óhmicas, en este apartado se reemplaza el AZO de ALD por ITO de sputtering. Se fabrican células solares de estructura bifacial, CZTSe/Al₂O₃+TiO₂/ITO y CZTSe/Al₂O₃+TiO₂/Glicina/ITO para analizar el efecto de la glicina como dipolo en el rendimiento de la célula solar.

El papel del dipolo en la célula solar es evidente, en la figura 5.7a se muestra las curvas J - V de una célula bifacial para las dos estructuras fabricadas, el mejoramiento del V_{oc} para la célula solar con glicina es notable, alcanzando aproximadamente 190 mV en comparación con los 50 mV para una célula solar sin glicina. En condiciones de oscuridad, es considerable la mejora de la resistencia shunt, la cual está ligada a las corrientes de fugas debidas a *pinholes* y/o recombinación en las fronteras de granos [309] dentro de la estructura. La mejor célula alcanza una eficiencia de 1.2%, aunque en cuanto a la absorción, para ambas células se obtiene una J_{sc} de aproximadamente ~ 25 mAcm⁻².

Dicha corriente ha estado confirmada con la medida de *EQE* en la mejor célula, esta curva corresponde a la célula solar con iluminación trasera con luz de bias (ver figura 5.7b).

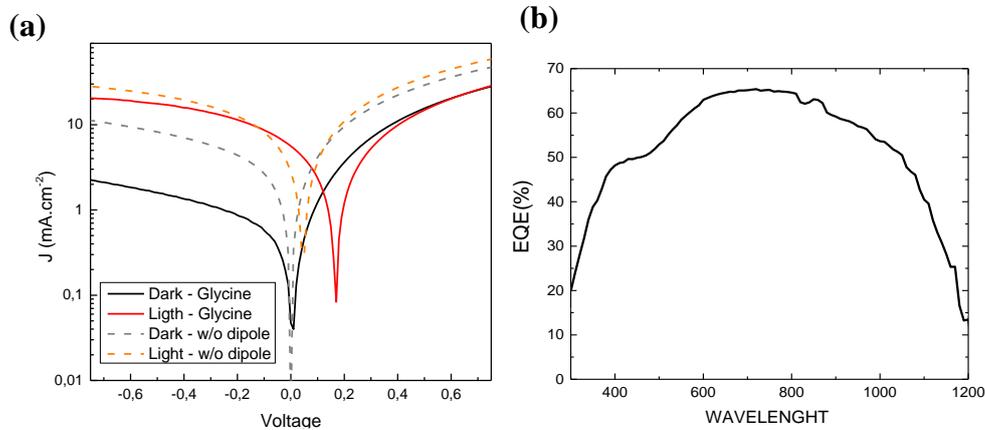


Figura 5.7. (a) Curvas *J-V* comparativas para células solares de kesterita cuya estructura incluye o excluye el uso de glicina como dipolo interfacial. (b) *EQE* medida en la mejor célula con dipolo de glicina, se realizan las medidas con iluminación de bias.

5.3. ZnO(i) COMO ETL PARA CÉLULAS SOLARES DE CZTSe LIBRES DE Cd

Varios estudios reportan la aplicación de ZnO como capa transportadora de Electrones para algunas tecnologías de células solares [310] [148], los experimentos sugieren el alto rendimiento de este material en la selección y transporte de electrones durante la operación de las células solares. La aplicación de ZnO como ETL en células solares Kesterita se convierte en una buena alternativa para reemplazar el CdS estándar, abriendo la puerta a la fabricación de células solares no tóxicas y respetuosas con el medio ambiente [311]. En todo este estudio, se probará la mejora del contacto de ZnO mediante la inclusión o no de un dipolo, en este caso centrándonos en el PEI como dipolo prometedor.

5.3.1. DETALLES EXPERIMENTALES:

- Estructura célula solar: Mo/CZTSe/ZnO(i)/PEI/AZO

Se realiza el crecimiento de absorbedores de CZTSe sobre vidrio recubierto por Mo, se limpian las muestras mediante inmersión en una solución de HF diluido en agua al 1%, por 30 segundos

En algunas muestras (células de referencia convencionales con CdS) se depositó CdS por CBD (*Chemical Bath Deposition*). En estas muestras se depositó 50nm de ZnO(i) y opcionalmente y 200nm de ITO por sputtering. Todos estos procesos se efectuaron externamente en el IREC.

En las muestras libres de Cd, una capa delgada de ZnO(i) de ~20 nm como grosor de referencia fue depositada mediante ALD. En algunos experimentos se modificó el grosor de 15 nm hasta 75 nm. En el proceso ALD se utilizó DEZ (Diethylzinc; 99.99% purity, UP Chemical Co. Ltda, Korea) como precursor metálico y H₂O como agente oxidante. El número de ciclos se ajustó para tener el grosor deseado (~1.7 Å/ciclo) siguiendo la secuencia H₂O:purge:DEZ:purge con duración de pulsos de 0.02s:5s:0.015s:5s. El precursor fue calentado a 75°C y la cámara de depósito fue calentada a una temperatura de 100°C, siempre que no se diga lo contrario. La capa de PEI fue depositada mediante spin-coating cubriendo levemente la superficie a partir de una solución PEI/MetOH al 0.01%, la velocidad de rotación fue establecida en 5000 rpm durante 50 s, y las muestras fueron calentadas por 5 min a 80°C t en presión ambiente para promover la evaporación del solvente, usando un hotplate.

El contacto transparente de AZO fue depositado por ALD a una temperatura de depósito de 150°C, siempre que no se diga lo contrario. Para el dopado de aluminio se utilizó el concepto de superciclo, el cual está definido como un conjunto de 19 ciclos de ZnO y un ciclo del precursor de aluminio TMAH (TrimethylAluminium). Se depositaron 45 superciclos de AZO, alcanzando un espesor de ~150 nm. La resistencia de cuadro resultante de esta capa está en el rango de 80 – 100 Ω/□.

- Estructura célula solar bifacial: FTO/V₂O_x/CZTSe/ZnO(i)/PEI/AZO

Se realiza el crecimiento de absorbedores de CZTSe sobre vidrio recubierto en este caso por FTO/V₂O_x. El óxido de vanadio se deposita por ALD de la misma forma detallada en el capítulo 4. Una vez limpiadas las muestras mediante inmersión en HF (1%) se depositan las capas de ZnO(i), PEI, AZO y electrodos de plata, tal como se ha especificado anteriormente en las muestras libre de Cd. A continuación, se depositó un electrodo de plata frontal de 150 nm de espesor mediante máscara de sombra mediante

evaporación térmica, usando pellets de plata (Sigma Aldrich; 99.99% purity) bajo condiciones de alto vacío.

5.3.2. CÉLULAS SOLARES BIFACIALES LIBRES DE Cd: ZnO(i)/PEI/AZO COMO ETL Y HTL BASADO EN V_2O_x

Para determinar el rendimiento de ZnO(i) como ETL en células solares CZTSe, se fabricaron varios dispositivos utilizando tres estructuras diferentes para el contacto selectivo de electrones ETL: el dispositivo S01 tiene sólo ZnO(i)/AZO, el S02 tiene PEI/AZO y el dispositivo S03 tiene una combinación de ZnO(i)/PEI/AZO. La temperatura de depósito del ZnO(i) fue de 110°C.

El material HTL para todos los dispositivos fue siempre V_2O_x de ALD. La figura 5.8a. muestra el esquema de la estructura S03. Ambos contactos transparentes permiten la transmisión de luz a través de la célula solar, permitiendo una iluminación frontal o trasera, estructura bifacial.

La figura 5.8b, muestra las características de $J-V$ para el dispositivo mejor fabricado para estructuras S01, S02 y S03, es evidente el buen desempeño del dispositivo cuyo ETL está basado en ZnO/PEI (S03) en comparación con los otros dispositivos.

La Tabla 5.III muestra los parámetros fotovoltaicos medidos de los dispositivos fabricados. Los resultados muestran el mejor rendimiento del dispositivo S01 en comparación con el dispositivo S02, estos resultados prueban el buen rendimiento de ZnO(i) para seleccionar y transportar los electrones durante la operación de la célula solar en comparación a la aplicación única de PEI como ETL. El dispositivo S01 logra una eficiencia de alrededor del 1.3 %, siendo la eficiencia del dispositivo S03 muy pobre inferior a 0.1%.

Aunque el desempeño de PEI como ETL es bajo, algunos estudios reportan su uso como dipolo entre capas para mejorar la selección y transporte de electrones en otras tecnologías de células solares, de manera individual [312] o junto con capas de TMOs [313] alcanzando buenas prestaciones fotovoltaicas en los dispositivos fabricados.

No obstante, la mejor eficiencia, de un 1.9%, se consigue para un dispositivo que contiene ZnO/PEI/AZO como ETL (S03). La V_{oc} en este caso es la más alta (260 mV) pero sigue siendo baja comparada con los dispositivos convencionales de CZTSe fabricados por

IREC (~ 350 mV). También la J_{sc} fue la más alta en las tres estructuras analizadas, llegándose a 23 mA/cm². Es importante mencionar que todas estas estructuras no presentan un contacto trasero metálico reflector de la luz (*back reflector*), por lo que los fotones pueden escapar de la estructura una vez que llegan a la parte posterior. El FF es de aproximadamente 31% para el dispositivo S03, el valor más alto de las tres estructuras. Por lo tanto, podemos concluir que la aplicación de la capa delgada de PEI sobre el ZnO(i) mejora a todas luces el contacto selectivo de electrones.

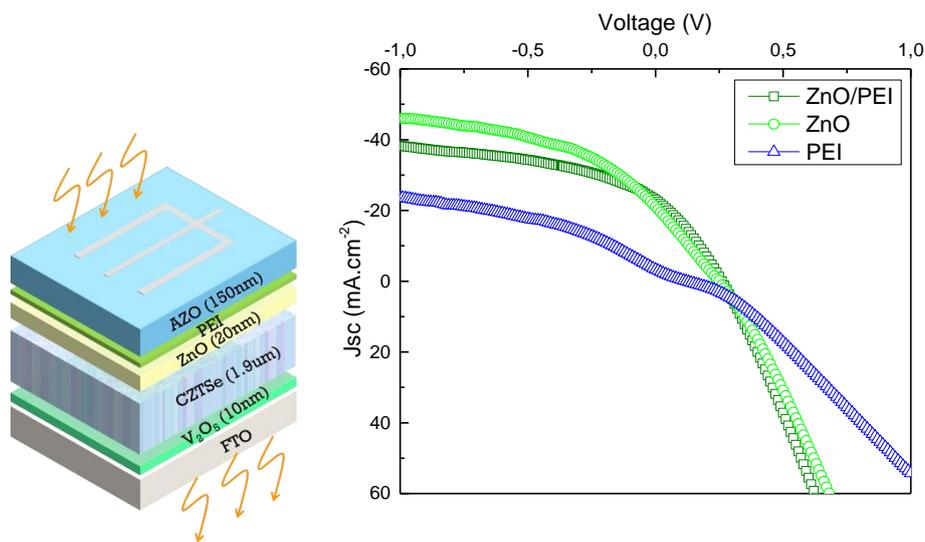


Figura 5.8. a) Diagrama esquemático de la celda solar CZTSe fabricada con ZnO(i)/PEI/AZO como ETL. b) Características J-V bajo luz para tres tipos de dispositivos que utilizan ZnO(i)/AZO (S01), PEI/AZO (S02) y ZnO(i)/PEI/AZO (S03) como ETL.

Tabla 5.III. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares de CZTSe con ZnO, PEI y ZnO/PEI ETLs

DEVICE	ETL	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
S01	ZnO	248	21	26	1.3
S02	PEI	120	3.4	23	0.08
S03	ZnO/PEI	260	23	31	1.9

Tomando como referencia el dispositivo S03, la tabla 5.IV muestra los parámetros fotovoltaicos de los mejores dispositivos utilizando diferentes temperaturas de depósito de la capa de ZnO(i), a saber 100°C, 110 °C (muestra S03 de referencia) y 125°C.

Es evidente la mejora de la eficiencia cuando la temperatura de depósito disminuye, la eficiencia crece de 1.9% a un 3.5% cuando la temperatura de depósito pasa de 110°C a 100°C. Por el contrario, cuando la temperatura de depósito aumenta, el rendimiento disminuye. Esta mejora podría deberse a que la conductividad del ZnO(i) disminuye al disminuir la temperatura de depósito, y el efecto aislante mitiga la presencia de pinholes en el absorbedor de CZTSe.

Tabla 5.IV: Parámetros fotovoltaicos para celdas solares de CZTSe para diferentes temperaturas de depósito de ZnO(i).

Temperature de depósito (°C)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm²)	FF (%)	η (%)
125	258	20.5	32.6	1.7
110 (S03: Reference)	260	23.0	30.5	1.9
100	260	34.7	38.0	3.5

La figura 5.9 muestra la respuesta de EQE a la celda solar mejor fabricada en dos casos: iluminación frontal e iluminación posterior. Al reemplazar el ETL estándar, se evita la absorción relacionada con CdS en longitudes de onda < 500 nm, el pico máximo se ubica en 460 nm alcanzando ~90%, y la respuesta muestra buena estabilidad por debajo de 1000 nm, donde comienza a caer. La célula solar fabricada muestra una alta absorción, a 1000 nm, la respuesta EQE es ~80%, este hecho se puede explicar debido la buena pasivación relacionada con el HTL basado en V_2O_x en la parte trasera y confirma el buen comportamiento de CZTSe como absorbente.

En comparación con las células solares CZTSe estándar (Mo/MoSe₂/CZTSe/CdS/ZnO/ITO) [314], la respuesta de EQE para este estudio muestra mejor respuesta en el UV-Vis de nuestros dispositivos, lo que se explicaría por la absorción parásita de la capa ETL basada en CdS.

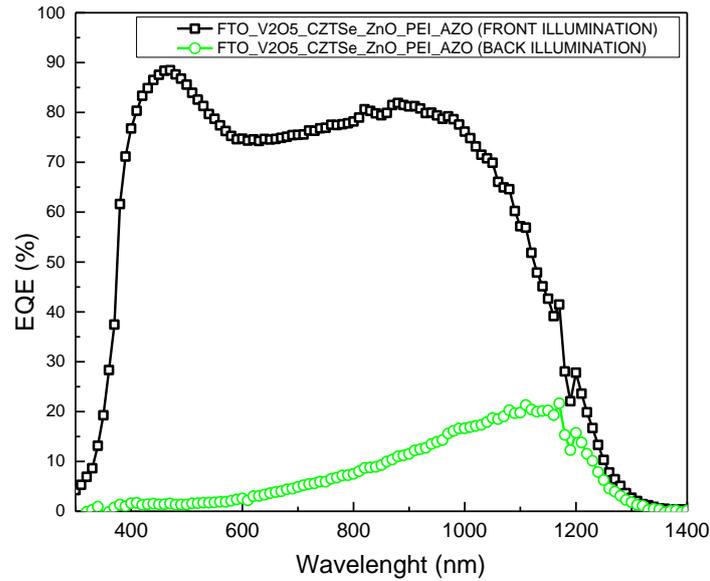


Figura 5.9. Respuesta EQE de la mejor célula con iluminación frontal y trasera.

Las fotocorrientes generadas son $\sim 35 \text{ mAcm}^{-2}$ y de $\sim 5 \text{ mAcm}^{-2}$ para iluminación frontal y trasera, respectivamente, lo que confirma su comportamiento bifacial a pesar de tener un absorbedor de calidad presumiblemente pobre.

La figura 5.10a muestra las características J - V bajo luz de la mejor célula solar en comparación con una célula solar basada en un ETL convencional sintetizado en el IREC de CdS/ZnO(i)/ITO como contacto frontal y $\text{V}_2\text{O}_x/\text{FTO}$ como contacto posterior. Comentar que en la muestra de IREC el ZnO(i) ($\sim 50 \text{ nm}$) y el ITO ($\sim 200 \text{ nm}$; $60 \Omega/\text{sq}$) se depositan ambos por sputtering. Es evidente la mejora en fotocorriente para la célula solar basada en ZnO(i)/PEI/AZO como ETL (Cd-free), esto podría deberse a la baja absorción en el UV relacionada con el contacto frontal en comparación con la capa ETL estándar basada en CdS como se ha comentado previamente, que produce absorción parásita y pérdidas de J_{sc} [315].

La figura 5.10b muestra las curvas J - V en oscuridad en escala semi-logarítmica para dichos dispositivos. Se observa claramente una menor fuga en inversa, mayor R_{sh} , en el dispositivo con ZnO(i)/PEI/AZO como ETL, en comparación con el dispositivo con ETL convencional. Por el contrario, éste último tiene una menor resistencia serie R_s , $0.6 \Omega\text{cm}^2$ frente a $1.2 \Omega\text{cm}^2$, quizá debido a una mejor conductividad (resistencia de cuadro) del ITO frente al AZO. Tanto R_s como R_{shunt} , intervienen en la eficiencia final del dispositivo [316], y por lo tanto conviene minimizar y aumentar respectivamente para mejorar las

prestaciones del dispositivo final. En este aspecto, la inclusión de un ZnO(i) aumenta R_{shunt} , pero para la disminución de R_s , hay que disminuir la resistencia de cuadro del AZO, por ejemplo, aumentando su grosor.

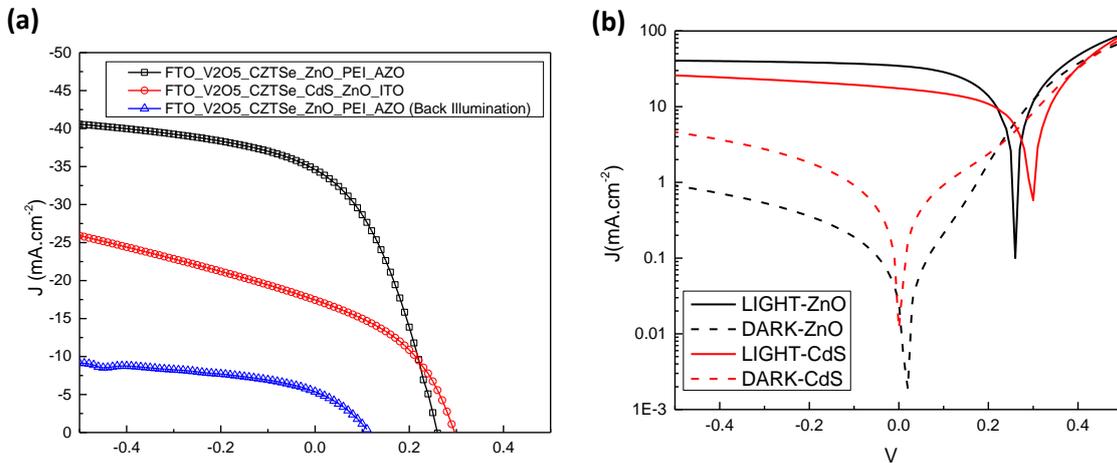


Figura 5.10. (a) Características J - V bajo luz en escala lineal y (b) medidas bajo luz y oscuridad en escala semilogarítmica para células solares CZTSe de contactos transparentes.

La Tabla 5.V muestra los parámetros fotovoltaicos relacionados con el rendimiento de la mejor célula solar fabricada, considerando iluminación frontal y trasera en comparación con la célula solar con ETL convencional de CdS/ZnO(i)/ITO.

Tabla 5.V: Características eléctricas de la mejor célula fabricada considerando iluminación frontal o trasera. Los resultados se comparan con los de un dispositivo con ETL convencional basado en Cd.

Solar cell Structure	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	n (%)
FTO/V ₂ O _x /CZTSe/ZnO(i)/PEI/AZO	260	34.7	38	3.5
FTO_V ₂ O _x _CZTSe_ZnO_PeI_AZO (Back illumination)	160	5.3	35.8	0.3
FTO_V ₂ O _x _CZTSe_CdS_ZnO_ITO	300	20	41	2.4

Las medidas J - V confirman el valor alto de J_{sc} para la estructura libre de Cd llegando a 35 mAcm⁻² con iluminación frontal en comparación con los 20 mAcm⁻² alcanzados por la célula solar basada en CdS. Es importante mencionar que, aunque teniendo una menor

V_{oc} , la estructura sin Cd alcanza una eficiencia del 3.5%, sensiblemente superior al valor de 2.4% de la estructura bifacial con ETL basado en CdS.

Con el fin de profundizar en las propiedades ópticas del ETL de ZnO/PEI/AZO se hizo un estudio mediante espectroscopia UV-Visible-NIR. La figura 5.11a muestra las medidas de transmisión y reflexión para la estructura ZnO(i)/AZO en comparación con ZnO(i)/PEI/AZO. Esta gráfica nos permite conocer la influencia de la capa de PEI en el proceso de absorción en las células solares.

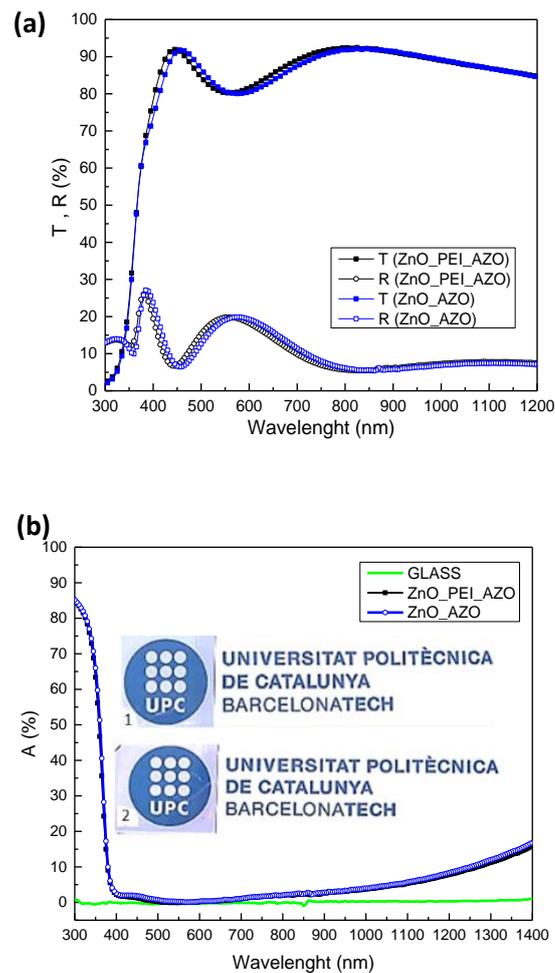


Figura 5.11. a) Transmitancia y reflectancia y b) absorción de las capas Glass/ZnO(i)/PEI/AZO y Glass/ZnO(i)/AZO. Las fotos insertadas muestran la transparencia de las capas (1: ZnO/PEI/AZO, 2: ZnO/AZO)

La integración de PEI como dipolo produce un cambio imperceptible en el pico de la curva de transmisión de 445 nm a 459 nm, y se observa el mismo efecto leve en la curva de reflectancia. La figura 5.11b muestra la característica de absorción A para el ETL

basado en ZnO(i)/PEI/AZO en comparación con ZnO(i)/AZO. También se muestra la absorción del vidrio, la cual es prácticamente insignificante y con escasa o nula influencia en las medidas. En conclusión, ambas estructuras, con y sin PEI, permiten el paso de la luz con apenas absorción. La eliminación de una capa absorbente de CdS es por lo tanto muy interesante para mejorar las prestaciones del dispositivo [317] [318].

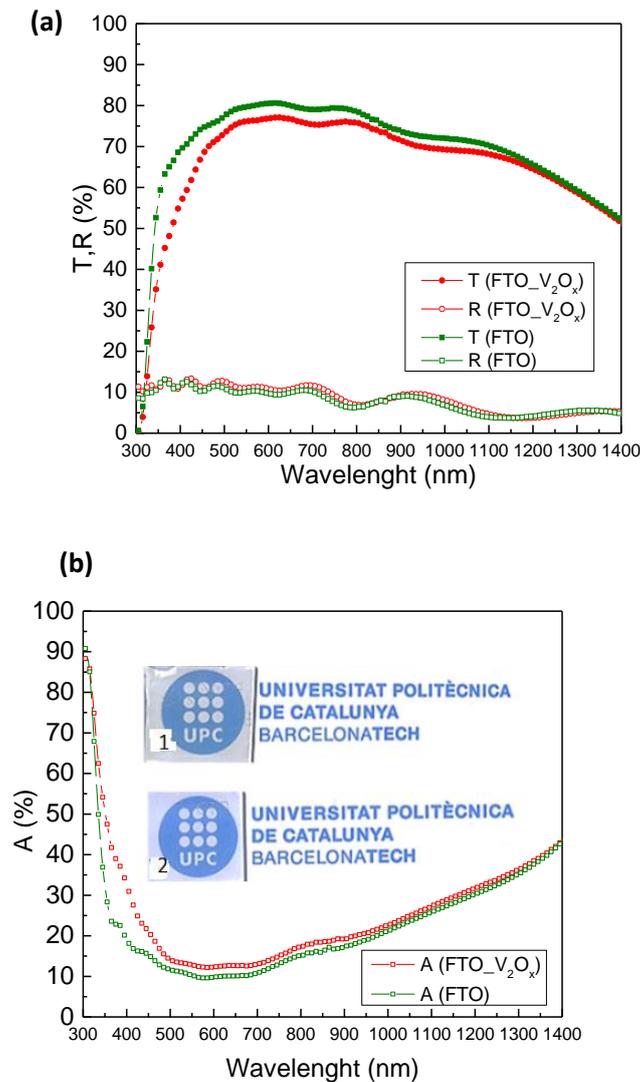


Figura 5.12. a) Transmitancia y reflectancia y b) absorción de las capas de glass/FTO/V₂O_x y Glass/FTO. Las figuras insertadas muestran la transparencia visual de las capas (1: Glass/FTO/V₂O_x y 2: Glass/FTO).

El análisis de espectroscopía UV-Visible-NIR del contacto trasero de la célula solar fabricada nos permite conocer las propiedades ópticas del HTL formado por las capas

Glass/FTO/V₂O_x. La Figura 5.12a muestra la curva de Transmitancia y Reflectancia del contacto trasero en comparación con una muestra sin V₂O_x. La capa FTO utilizada para la fabricación tiene una resistencia de cuadro de 8 Ω/□ y lamentablemente es la capa que produce más pérdidas ópticas.

La Figura 5.12b muestra la absorción para las estructuras medidas, se puede observar que la presencia del FTO representa alrededor del 20% de la absorción de la luz en el infrarrojo cercano (>800 nm). Por otro lado, comentar que la absorción de la capa de V₂O_x es mínima.

ANÁLISIS COMPOSICIONAL Y ELEMENTAL

La figura 5.13 muestra imágenes STEM que corresponden a una vista transversal de la estructura de los dispositivos fotovoltaicos fabricados basados de CZTSe. La kesterita se sintetizó sobre FTO/V₂O_x.

Como se observa en la figura 5.13, el crecimiento del absorbedor de kesterita sobre la capa de V₂O_x es conformal y compacto, aunque se observan áreas oscuras (en círculos) que representan zonas vacías. Estos defectos están presentes en otras estructuras de CZTSe basadas en Mo como capa posterior [314] y puede deberse al crecimiento de granos con distinta orientación en el absorbedor. A partir de estas medidas se confirma que la capa de V₂O_x tiene un espesor de unos 10 nm.

El absorbedor de kesterita tiene buena morfología, los granos son de tamaño mediano/grande como se muestra en la figura 5.13, el espesor de CZTSe es de aproximadamente ~1.6 μm. Las imágenes EDS de mapeo evidencian la presencia de los elementos composicionales del absorbedor: Cu, Zn, Sn y Se. El oxígeno está presente en toda la estructura, aunque tiene poca presencia en la kesterita, su presencia es debido a la capa de FTO y V₂O_x en el contacto posterior y las capas de ZnO(i) y AZO en el contacto frontal.

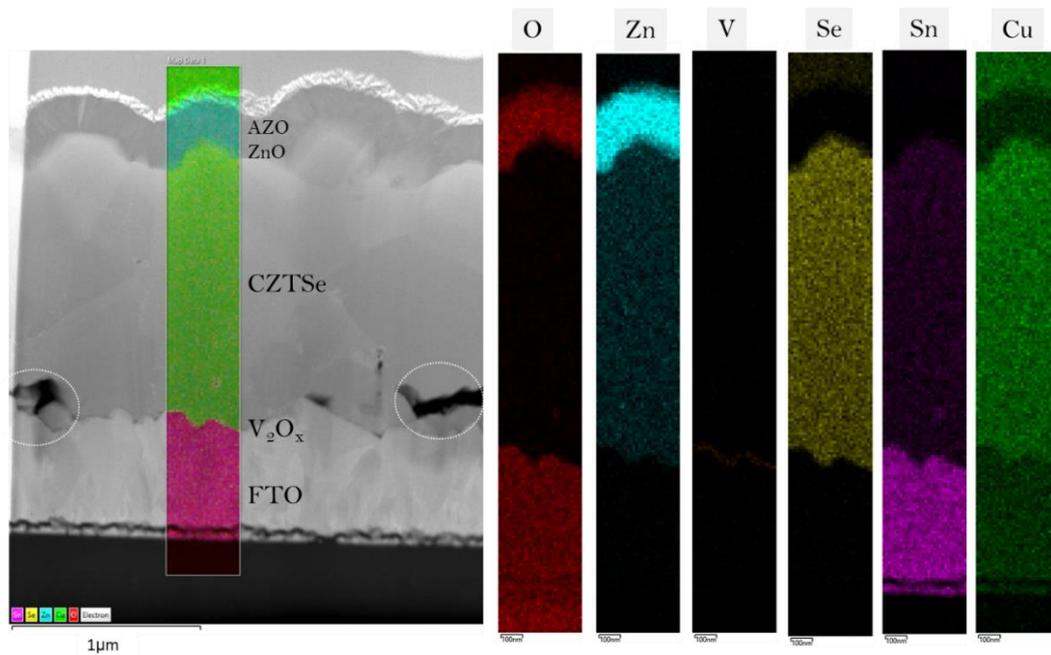


Figura 5.13. Imagen STEM de una vista transversal de la célula solar CZTSe y análisis composicional EDS.

La figura 5.14 muestra una imagen STEM transversal del contacto frontal formado por las capas de ZnO(i)/PEI/AZO. El mapeo EDS de los elementos O, Zn y Al brinda una visión clara de la composición elemental de estas capas. Según la imagen STEM, la capa AZO tiene un espesor de unos 150 nm y el ETL basado en ZnO(i) tiene un espesor de unos 20 nm. Aunque el aluminio está difundido aparentemente en toda la estructura, la capa de ZnO(i) se puede diferenciar debido a la baja densidad de Al en el borde cercano a la kesterita. Desafortunadamente, el PEI no ha sido reconocido bajo imágenes STEM o análisis EDS debido a la resolución de las imágenes.

La figura 5.15 muestra una imagen STEM de la sección transversal del contacto posterior (FTO/V₂O_x) y las imágenes EDS de mapeo de los elementos composicionales. El oxígeno está presente en las capas de FTO y V₂O_x. La capa de V₂O_x se encuentra en el límite con la kesterita y muestra un crecimiento conforme y uniforme sobre el FTO.

La presencia del Cu en la totalidad del dispositivo, incluyendo el FTO, se observa en otros estudios [319] debido a la difusión de este elemento desde el absorbedor hacia toda la estructura.

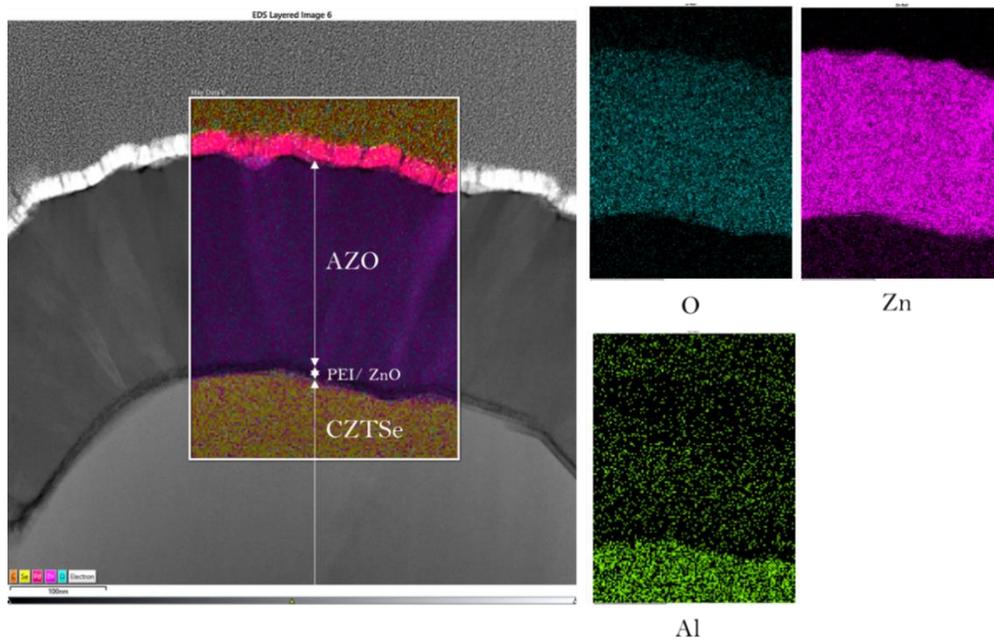


Figura 5.14. Imagen STEM de la vista transversal del contacto frontal de la celda solar CZTSe e imágenes de mapeo EDS

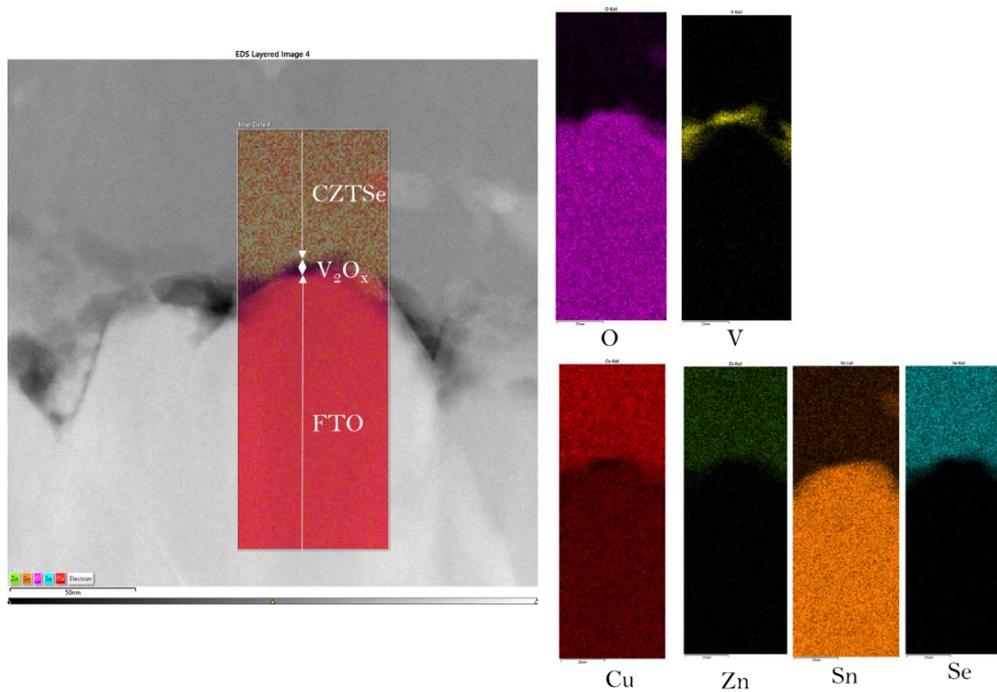


Figura 5.15. Imagen STEM de una vista transversal del contacto posterior de la celda solar CZTSe e imágenes de mapeo EDS.

5.3.3. CÉLULAS SOLARES CON ZnO(i)/PEI COMO ETL Y HTL BASADO EN MO

De los estudios precedentes se deduce que puede ser interesante reemplazar el esquema tradicional de ETL basado en CdS por capas de ZnO(i). La introducción de un dipolo PEI también mejoraría las prestaciones del contacto. Dada su transparencia y baja absorción también es una buena solución para mejorar la corriente fotogenerada de la célula solar. Con este fin, y en colaboración con IREC, se planteó la idea de estudiar con detalle esta opción.

Para conocer el rendimiento del ZnO(i) con y sin dipolo PEI como capa transportadora de electrones, se fabricaron varios sets de dispositivos fotovoltaicos, la estructura de cada set de dispositivos se detalla a continuación:

E1: Mo/CZTSe/CdS/ZnO(i)/ITO (estructura de célula solar convencional, referencia)

E2: Mo/CZTSe/CdS/ZnO(i)/AZO (estructura de célula solar convencional con el reemplazo del TCO frontal de ITO (sputtering) por AZO depositado por ALD)

E3: Mo/CZTSe/ZnO(i)/PEI/AZO (estructura de célula solar con HTL convencional, pero con ETL libre de Cd y basado en un *stack* de ZnO(i)/PEI/AZO)

E4: Mo/CZTSe/ZnO(i)/AZO (estructura de célula solar con HTL convencional, pero el ETL se basa únicamente en un *stack* de ZnO(i)/AZO (sin dipolo PEI)

La figura 5.16a muestra el esquema de la estructura E3. Esta estructura contiene ZnO/PEI/AZO como alternativa de reemplazo al CdS. En todos los casos el HTL basado en Mo, el absorbedor, las muestras E1 y E2 (esta última sin el AZO) fueron sintetizados en el IREC. El resto de pasos se efectuaron en la UPC.

La figura 5.16b muestra las curvas características *J-V* de los dispositivos E2, E3 y E4. De acuerdo a estos resultados, el reemplazo de ITO con AZO (muestra E2) no es perjudicial para las células solares, además, se añade el hecho de que el AZO depositado por ALD es menos agresivo para las capas bajo el TCO en comparación con el ITO depositado por Sputtering. Si se analizan las curvas de los dispositivos E3 y E4. Es evidente, el mejor rendimiento de los dispositivos E3, es decir, mediante el uso del dipolo PEI. Este análisis permite corroborar también el buen desempeño del ZnO(i) como ETL, ya sea con o sin dipolo, y su potencial como ETL alternativo al CdS.

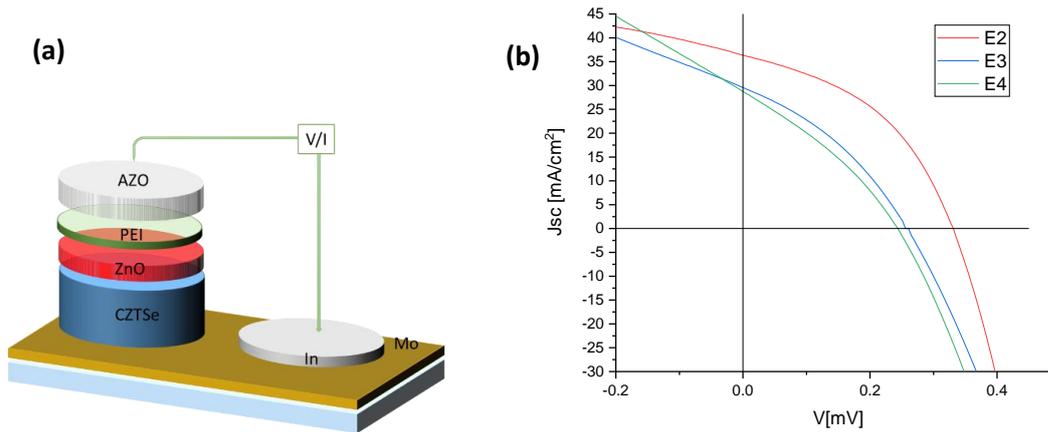


Figura 5.16. a) Diagrama esquemático de la estructura de célula solar fabricada. b) Características J - V para los dispositivos fabricados.

La figura 5.17 muestra las medidas EQE , IQE y reflectancia R de los dispositivos fabricados. En cuanto a la EQE es evidente la mejor absorción de la luz al reemplazar el ITO delantero por AZO (muestras E2) la curva alcanza un pico de absorción en longitudes de onda ~ 500 nm. Además, este comportamiento se mantiene hasta los 1050 nm donde comienza a caer rápidamente. La EQE , para el conjunto de muestras E3, muestra mayor absorción en de luz en el UV que el resto de muestras con ETL convencional. En cuanto a las muestras del set E4, es evidente que la falta de PEI es perjudicial para los dispositivos. Se observa baja absorción de luz en todo el espectro, posiblemente por la presencia de pinholes, que la capa semiaislante PEI podría parcialmente apantallar, lo que repercute en los bajos niveles de fotocorriente. La baja corriente fotogenerada obtenida tanto en las muestras E3 y E4 podrían sugerir la necesidad de aumentar el grosor de ZnO(i) para disminuir el efecto pernicioso de pinholes. Este aspecto se estudiará más adelante. Las curvas de reflectancia de las muestras permiten comprender el comportamiento óptico de las capas. Se observan interferencias ópticas para todas las muestras medidas, presencia de varios máximos y mínimos, lo que es compatible con los grosores relativamente elevados de ZnO, AZO e ITO.

Analizando las curvas de IQE de las muestras E1 y E2 es evidente la mejora importante de reemplazar el ITO de sputtering por AZO de ALD. Desafortunadamente las muestras E3 y E4 no muestran su verdadero potencial en todo el espectro a consecuencia de las pérdidas por fotocorriente debidas, posiblemente, a pinholes como ya se ha comentado anteriormente.

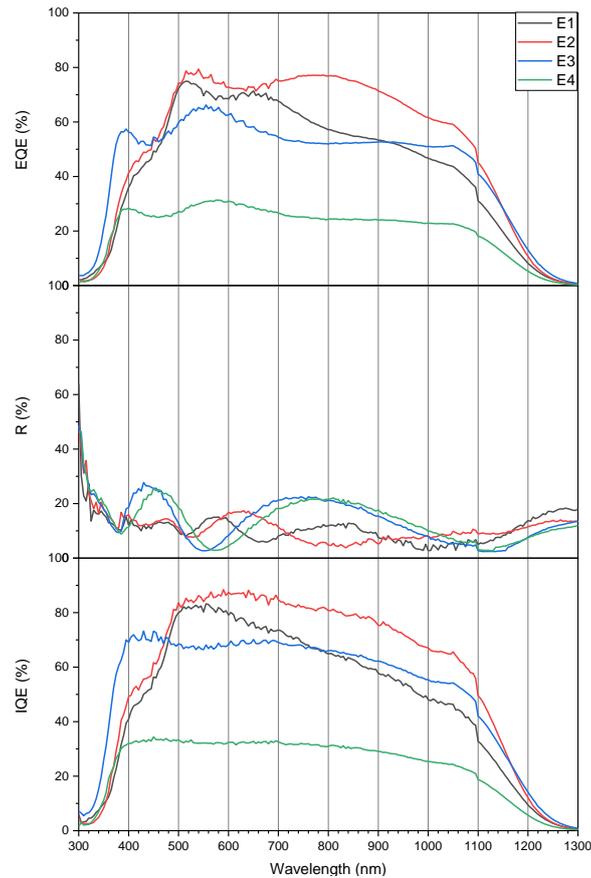


Figura 5.17. Medidas de EQE, R y IQE de los dispositivos fotovoltaicos fabricados.

La Tabla 5.VI muestra los parámetros fotovoltaicos para las mejores células solares fabricadas. La muestra cuyo ETL se basa en CdS muestra mejor rendimiento en comparación con aquellas cuyo ETL está basado en ZnO. Es importante remarcar una excelente J_{sc} de 36.6 mA/cm^2 para la muestra E2, es decir, la presencia de un AZO de ALD sustitutorio de un ITO de sputtering es una importante mejora en el proceso de fabricación.

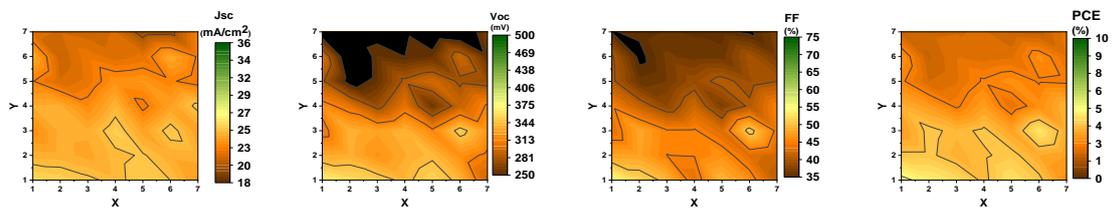
Tabla 5.VI: Parámetros fotovoltaicos para las mejores células solares para los 4 grupos de estructuras fabricadas. En este estudio no se ha efectuado ningún tratamiento térmico (annealing) post fabricación

	E1	E2	E3	E4
$J_{sc}(\text{mA/cm}^2)$	25.7	36.3	29.3	28.6
$V_{oc}(\text{mV})$	369	329	258	242
$FF(\%)$	55.1	43.3	35.3	32.1
$\eta (\%)$	5.2	5.2	2.7	2.2

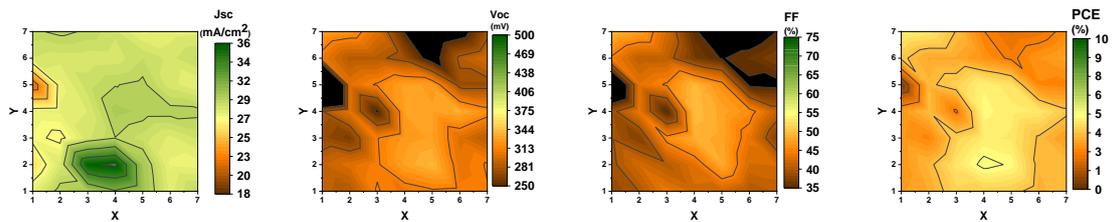
La figura 5.18 muestra los mapas de homogeneidad de los parámetros fotovoltaicos para las muestras fabricadas. Se han usado sustratos de $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$. Las células solares se trazan en áreas efectivas de $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, resultando en un total de 49 células solares por sustrato.

De acuerdo a las imágenes de la figura 5.18 se determina la caída de todos los parámetros fotovoltaicos en determinadas zonas de las muestras y a su alrededor, se podría concluir que son defectos del absorbedor provocados durante su crecimiento, sobre todo, éstos son de gran influencia en los bordes de las muestras.

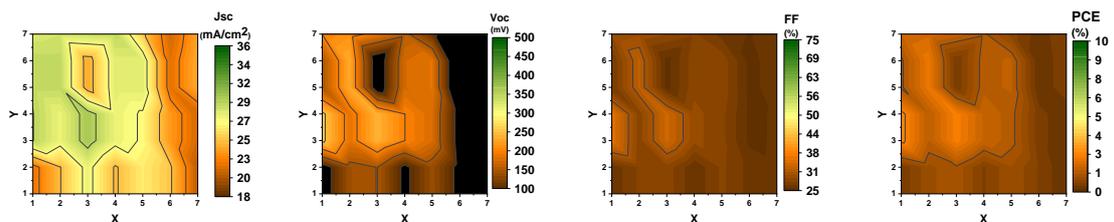
(E1) As Deposited:



(E2) As Deposited:



(E3) As Deposited:



(E4) As Deposited:

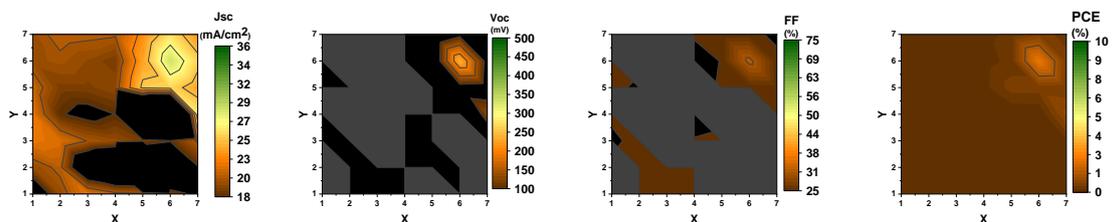


Figura 5.18. Mapas de homogeneidad de los parámetros fotovoltaicos para las muestras fabricadas

Tal como se ha comentado anteriormente, el espesor de la capa de ZnO(i) puede tomar un papel importante a la hora de mejorar las prestaciones de los dispositivos libres de Cd. Para ello se analiza el efecto del espesor de la capa de ZnO(i) en los parámetros fotovoltaicos de las células solares de CZTSe. Con este fin, se fabrican varios sets de células solares, incrementando paulatinamente el espesor de la capa.

La figura 5.19 muestra un cuadro comparativo para los distintos tipos de células fabricados. Las muestras 3 corresponden a las células solares, cuya estructura corresponde a: ZnO(i)/PEI/AZO, y las subvariantes E3.1, E3.2, E3.3, E3.4 y E3.5 corresponden a los distintos espesores de la capa ZnO(i), a saber, 15 nm, 25 nm, 35 nm, 50 nm y 75 nm respectivamente.

De manera similar se fabrican células solares de estructura 4: ZnO(i)/AZO, cuyas subvariantes E4.1, E4.2, E4.3, E4.4 y E4.5 corresponden a los espesores de la capa de ZnO(i) de 15 nm, 25 nm, 35 nm, 50 nm y 75 nm respectivamente.

Del análisis de los resultados, se observa el gran papel que desempeña la capa de PEI en el rendimiento de la célula solar; además el mejoramiento su rendimiento al incrementar el espesor de la capa de ZnO(i).

El mejor rendimiento se observa para las células solares de estructura ZnO(i)/PEI/AZO con 75 nm de ZnO, logrando una eficiencia, en las mejores células, de $\sim 4\%$ y una fotocorriente excelente de hasta $\sim 40 \text{ mAcm}^{-2}$. No obstante, para todos los casos, se observa un déficit de V_{oc} de unos 50 mV o 100 mV con respecto a una estructura convencional basada en Cd, si se usa o no el dipolo PEI respectivamente (360 mV frente a unos 300 mV y 250 mV respectivamente). Si comparamos las estructuras con y sin PEI, se observa la mejora relevante de incorporar el dipolo PEI en la estructura. Sin el uso de dipolo las eficiencias máximas se ven reducidas a un 2.5% y todo el resto de parámetros son menores también en media. De este estudio también se deduce que se podrían conseguir mejores prestaciones en el futuro aumentando el grosor de ZnO(i). Las mejoras con el grosor podrían deberse al apantallamiento parcial de defectos/pinholes que repercuten negativamente en el comportamiento fotovoltaico de los dispositivos fabricados.

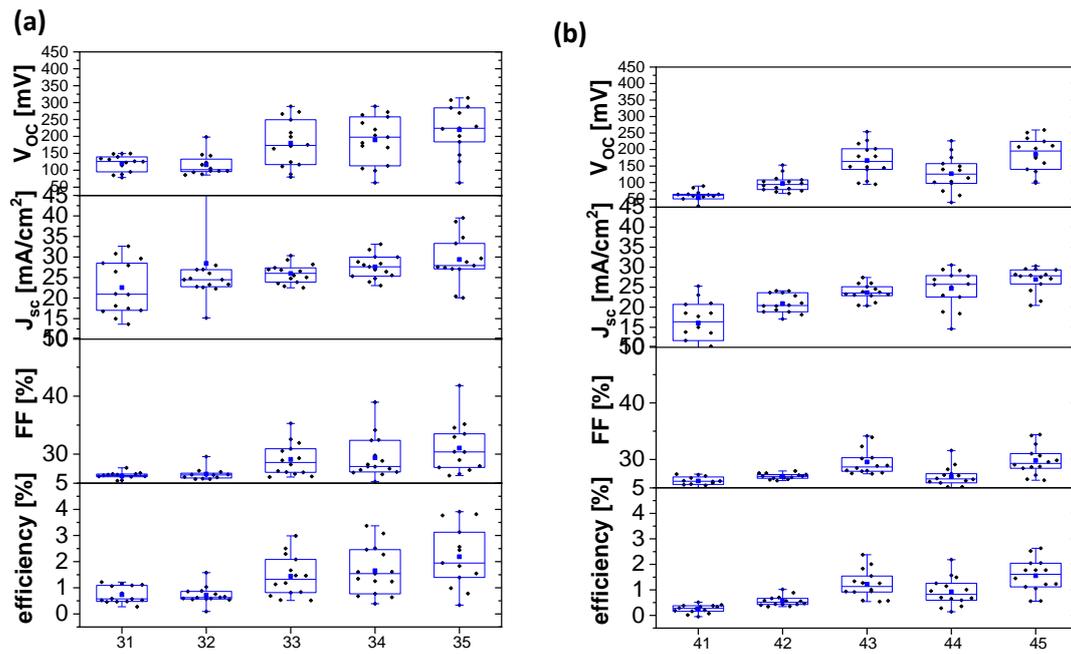


Figura 5.19. a) Parámetros fotovoltaicos medidos para diferentes estructuras fabricadas con dipolo PEI y para diferentes grosores de ZnO(i): E3.1, E3.2, E3.3, E3.4 con 15 nm, 25 nm (referencia), 35 nm, 50 nm, 75 nm. b) Y sin dipolo PEI: E4.1, E4.2, E4.3, E4.4, E4.5 con 15 nm, 25 nm (referencia), 35 nm, 50 nm, 75 nm.

CAPITULO 6: CONCLUSIONES

Este trabajo explora la posibilidad de fabricar células solares eficientes de CZTSe basados en Óxidos Metálicos de Transición como capas selectoras y transportadoras de cargas, se analiza el uso de V_2O_x como HTL. En cuanto a los materiales usados como ETL, se han analizado el stack de Al_2O_3/TiO_2 y el $ZnO(i)$. Además se analiza el uso de moléculas orgánicas como dipolos para mejorar la selectividad del contacto de electrones.

Se ha explorado como contacto transportador de huecos una capa delgada (~ 10 nm) de V_2O_x depositada por ALD. Dicha capa se ha dispuesto como contacto posterior de una célula solar de kesterita depositada sobre un sustrato SLG/FTO. La arquitectura final del dispositivo puede considerarse una célula solar semitransparente con eficiencias superiores al 3.9 % tras un paso posterior de recocido a 225 °C. Estos resultados allanan el camino para la aplicación de películas ALD V_2O_x a dispositivos fotovoltaicos bifaciales y/o semitransparentes integrados en edificios o BIPV.

La caracterización del contacto eléctrico entre CZTSe y V_2O_x es un paso importante en el proceso de fabricación para predecir el rendimiento de un dispositivo final. Los bajos valores de resistividad de contacto por debajo de $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ obtenidos por el método de longitud de transferencia demuestran la compatibilidad de las películas ALD V_2O_x como capa de transporte de huecos en células solares de CZTSe. Las mediciones de resistencia de contacto confirman el beneficio de un paso de limpieza por inmersión en HF de la superficie de CZTSe antes de la deposición de ALD en las muestras de prueba de TLM. La caracterización elemental del contacto (espectroscopia STEM-HAADF, XRF y Raman) también revela que el paso de limpieza por inmersión en HF no afectó la composición del absorbedor ni dañó la superficie de CZTSe, lo que permitió su uso en la fabricación de células solares de kesterita. El uso de V_2O_x como HTL permite el crecimiento conforme y uniforme del absorbedor, además, su aplicación permite el crecimiento de kesterita en otros sustratos como sustratos metálicos flexibles u otros metales depositados por diferentes técnicas en sustitución de la capa de Mo (Sputtering).

Con el fin de reemplazar el ETL habitual de células solares de kesterita basado en sulfuro de cadmio por una capa delgada de TMO's, se analiza el uso de una combinación o *stack* de Al_2O_3/TiO_2 depositados mediante ALD, el espesor de la capa resultante es de aproximadamente ~ 1.5 nm según el análisis TEM realizado. Al analizar la estructura de

célula solar de unión trasera, como punto de partida para la fabricación de células solares bifaciales, se obtienen bajos niveles de fotocorriente (5 mAcm^{-2}) aunque se observa buen comportamiento de la característica de oscuridad prediciendo un buen rendimiento como ETL para células solares de kesterita

Del análisis de la incorporación de dipolos basados en moléculas orgánicas, como Glicina o PEI, para el mejoramiento de los parámetros fotovoltaicos de las células bifaciales se fabrica una célula solar bifacial libre de sulfuro de cadmio, cuyo ETL está basado en $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ /Glicina esta célula alcanza una eficiencia de 1.2%, con un incremento de al menos 1.2 mAcm^{-2} gracias a iluminación trasera alcanzando una fotocorriente de 26.2 mAcm^{-2} . Se comprueba que el uso glicina evaporada como dipolo permite mejorar significativamente los parámetros fotovoltaicos.

Al analizar la aplicación de una capa delgada de Mg ($\sim 5 \text{ nm}$) depositado mediante evaporación térmica como capa selectora y transportadora de electrones, se obtiene una célula solar de CZTSe libre de cadmio cuya eficiencia es de $\sim 1\%$, sin embargo, la alta opacidad de este material dificulta la absorción del luz por parte de la kesterita, la respuesta de *EQE* alcanza un pico de 60% a $\sim 800 \text{ nm}$, logrando una fotocorriente de 21.2 mAcm^{-2} .

La utilización de un ETL basado de una capa delgada de ZnO(i) de ALD es analizado. Se han fabricado células solares cuyo HTL está basado en Mo y en la parte superior se dispone de una capa de 25 nm de ZnO(i) depositado mediante ALD, PEI depositado por spin-coating y AZO depositado por ALD. Con esta estructura se han alcanzado eficiencias del 2.7% y fotocorriente de 29.3 mA.cm^{-2} . Se ha analizado también la posibilidad de reemplazar el tradicional contacto delantero basado en ITO (Sputtering) por una capa de 200 nm de AZO (ALD) en la configuración estándar de célula solar de kesterita (Mo/CZTSe/CdS/i-ZnO/ITO), obteniéndose un buen rendimiento fotovoltaico de la célula solar. La respuesta de *EQE* permite concluir que se al reemplazar el ITO se eliminan las absorciones parásitas por parte de este material y se evita el proceso de depósito por sputtering, el cual puede ser perjudicial para las capas posteriores. Se ha comprobado el mejoramiento de los parámetros fotovoltaicos al depositar PEI como dipolo para la mejora de selectividad del contacto selectivo de electrones.

También se ha fabricado una célula solar bifacial libre de Cd, en la parte superior de deposita una combinación de capas de ZnO(i)/PEI/AZO como ETL. En este caso, el HTL

está basado en V_2O_x /FTO, se alcanza una eficiencia de alrededor del 3.5%, fotocorriente de $35\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y V_{oc} de alrededor de 260mV. La eliminación del CdS como contacto selector de electrones de la célula solar evita por completo la absorción de luz parásita introducida por esta capa, este novedoso cambio abre la puerta a la fabricación de células solares bifaciales de capa fina libres de Cd para aplicaciones de BIPV o su uso como célula solar Superior en células solares tipo tándem.

Al analizar el espesor de la capa de ZnO(i), se observa mejores resultados en cuanto a los parámetros fotovoltaicos para espesores mayores, se determina que junto con el espesor el rendimiento de las células solares fabricadas también crece. Se obtiene una célula solar de CZTSe con eficiencia de ~4%, y foto corriente de $\sim 40\text{ mAcm}^{-2}$ para una capa de ZnO(i) de 75 nm sin tratamientos térmicos post – fabricación. Es posible que el rendimiento de las células solares mejore con mayores espesores de esta capa (>75nm), estudio que se puede efectuar en el futuro.

A partir del análisis óptico de las capas de contacto, se estiman transmitancias mayores del ~90% y ~80% para los contactos frontal y posterior basados en ZnO(i)/PEI/AZO y V_2O_x respectivamente (en este caso limitado por la absorción del FTO). En cuanto al análisis composicional de estos dispositivos se observa buena adherencia de las capas y depósitos uniformes y conformales.

A partir de la respuesta *EQE* de los dispositivos fabricados, se ha comprobado el potencial de la kesterita como material absorbente. Se concluye que una adecuada selección de los contactos selectores de cargas podría mejorar la eficiencia de estos dispositivos en el futuro.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] N. S. M. N. Iza et al., “Sustainable Development Perspectives of Solar Energy Technologies with Focus on Solar Photovoltaic—A Review,” *Energies (Basel)*, vol. 15, no. 8, 2022, doi: 10.3390/en15082790.
- [2] K. Obaideen et al., “Solar Energy: Applications, Trends Analysis, Bibliometric Analysis and Research Contribution to Sustainable Development Goals (SDGs),” *Sustainability*, vol. 15, no. 2, 2023, doi: 10.3390/su15021418.
- [3] I. J. Mitroczuk et al., “Energy Transformation: Challenges and Opportunities — The Polish Case,” *Environmental Protection and Natural Resources*, vol. 33, no. 3, pp. 21–34, 2022, doi: doi:10.2478/oszn-2022-0010.
- [4] J. D. Santos et al., “Projection of the photovoltaic waste in Spain until 2050,” *J Clean Prod*, vol. 196, pp. 1613–1628, Sep. 2018, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2018.05.252.
- [5] V. A. Milichko et al., “Solar photovoltaics: current state and trends,” *Physics-Uspexhi*, vol. 59, no. 8, p. 727, 2016, doi: 10.3367/UFNe.2016.02.037703.
- [6] L. el Chaa et al., “Review of photovoltaic technologies,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 5, pp. 2165–2175, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.01.004>.
- [7] A. Shah, P. Torres et al., “Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells,” *Science (1979)*, vol. 285, no. 5428, pp. 692–698, 1999, doi: 10.1126/science.285.5428.692.
- [8] A. J. Hunt et al., “The importance of elemental sustainability and critical element recovery,” *Green Chem.*, vol. 17, no. 4, pp. 1949–1950, 2015, doi: 10.1039/C5GC90019K.
- [9] J. R. Dodson et al., “Elemental sustainability: Towards the total recovery of scarce metals,” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 51, pp. 69–78, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.09.008>.
- [10] N. Supanchaiyamat et al., “Conservation of Critical Elements of the Periodic Table,” *ChemSusChem*, vol. 12, no. 2, pp. 397–403, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201802556>.
- [11] M. L. Grilli et al., “Solutions for Critical Raw Materials under Extreme Conditions: A Review,” *Materials*, vol. 10, no. 3, 2017, doi: 10.3390/ma10030285.
- [12] C. J. Rhodes et al., “Endangered elements, critical raw materials and conflict minerals,” *Sci Prog*, vol. 102, no. 4, pp. 304–350, 2019, doi: 10.1177/0036850419884873.

- [13] M. Hofmann et al., "Critical raw materials: A perspective from the materials science community," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 17, p. e00074, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00074>.
- [14] T. Heine et al., "Transition Metal Chalcogenides: Ultrathin Inorganic Materials with Tunable Electronic Properties," *Acc Chem Res*, vol. 48, no. 1, pp. 65–72, Jan. 2015, doi: [10.1021/ar500277z](https://doi.org/10.1021/ar500277z).
- [15] Tiwari Kunal et al., "Recent Advances in the Kesterite-Based Thin Film Solar Cell Technology: Role of Ge," in *Recent Advances in Thin Film Photovoltaics*, N. B. Singh Udai P. and Chaure, Ed., Singapore: Springer Nature Singapore, 2022, pp. 41–66. doi: [10.1007/978-981-19-3724-8_3](https://doi.org/10.1007/978-981-19-3724-8_3).
- [16] A. Wang et al., "A Critical Review on the Progress of Kesterite Solar Cells: Current Strategies and Insights," *Adv Energy Mater*, vol. 13, no. 2, p. 2203046, 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202203046>.
- [17] D. Shin, B et al., "Defect Engineering in Multinary Earth-Abundant Chalcogenide Photovoltaic Materials," *Adv Energy Mater*, vol. 7, no. 11, p. 1602366, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201602366>.
- [18] Y. Udaka et al., "Electronic structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SxSe}1-x)_4$ surface and $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SxSe}1-x)_4$ interface," *physica status solidi c*, vol. 14, no. 6, p. 1600178, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/pssc.201600178>.
- [19] J. Li et al., "The band alignment at $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ heterojunction interface," *Surface and Interface Analysis*, vol. 45, no. 2, pp. 682–684, 2013, doi: <https://doi.org/10.1002/sia.5095>.
- [20] S. Y. Gezgin et al., "The Effect of Ag and Au Contacts on the Efficiency of CZTS/n-Si Solar Cell: the Confirmation of Experimental and Theoretical Results by SCAPS Simulation," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 52, no. 4, p. 148, 2022, doi: [10.1007/s13538-022-01145-0](https://doi.org/10.1007/s13538-022-01145-0).
- [21] Z. O. Elhmaidi et al., "In-situ tuning of the zinc content of pulsed-laser-deposited CZTS films and its effect on the photoconversion efficiency of p-CZTS/n-Si heterojunction photovoltaic devices," *Appl Surf Sci*, vol. 507, p. 145003, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145003>.
- [22] A. Houimi et al., "Numerical analysis of CZTS/n-Si solar cells using SCAPS-1D. A comparative study between experimental and calculated outputs," *Opt Mater (Amst)*, vol. 121, p. 111544, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111544>.
- [23] M. Yamaguchi et al., "A review of recent progress in heterogeneous silicon tandem solar cells," *J Phys D Appl Phys*, vol. 51, no. 13, p. 133002, Mar. 2018, doi: [10.1088/1361-6463/aaaf08](https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaaf08).
- [24] M. Rehan et al., "Defect Engineering in Earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Absorber Using Efficient Alkali Doping for Flexible and Tandem Solar Cell Applications," *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, vol. n/a, no. n/a, p. e12604, doi: <https://doi.org/10.1002/eem2.12604>.

- [25] S. Amiri et al., "Design of Highly Efficient CZTS/CZTSe Tandem Solar Cells," *J Electron Mater*, vol. 49, no. 3, pp. 2164–2172, 2020, doi: 10.1007/s11664-019-07898-w.
- [26] T. P. White et al., "Tandem Solar Cells Based on High-Efficiency c-Si Bottom Cells: Top Cell Requirements for >30% Efficiency," *IEEE J Photovolt*, vol. 4, no. 1, pp. 208–214, Jan. 2014, doi: 10.1109/JPHOTOV.2013.2283342.
- [27] L. G. Gerling et al., "Origin of passivation in hole-selective transition metal oxides for crystalline silicon heterojunction solar cells," *J Mater Res*, vol. 32, no. 2, pp. 260–268, 2017, doi: 10.1557/jmr.2016.453.
- [28] S. Acharyya et al., "Dopant-free materials for carrier-selective passivating contact solar cells: A review," *Surfaces and Interfaces*, vol. 28, p. 101687, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101687>.
- [29] C. Battaglia et al., "Hole Selective MoO_x Contact for Silicon Solar Cells," *Nano Lett*, vol. 14, no. 2, pp. 967–971, Feb. 2014, doi: 10.1021/nl404389u.
- [30] H. Savin et al., "Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency," *Nat Nanotechnol*, vol. 10, no. 7, pp. 624–628, 2015, doi: 10.1038/nnano.2015.89.
- [31] M. H. Shubbak et al., "Advances in solar photovoltaics: Technology review and patent trends," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 115, p. 109383, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109383>.
- [32] T. Jackson et al., "The viability of solar photovoltaics," *Energy Policy*, vol. 28, no. 14, pp. 983–988, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0301-4215\(00\)00085-9](https://doi.org/10.1016/S0301-4215(00)00085-9).
- [33] A. Mérida García et al., "Comparing the environmental and economic impacts of on- or off-grid solar photovoltaics with traditional energy sources for rural irrigation systems," *Renew Energy*, vol. 140, pp. 895–904, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.122>.
- [34] A. Awasthi et al., "Review on sun tracking technology in solar PV system," *Energy Reports*, vol. 6, pp. 392–405, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.02.004>.
- [35] A. Shah et al., "Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells," *Science* (1979), vol. 285, no. 5428, pp. 692–698, 1999, doi: 10.1126/science.285.5428.692.
- [36] A. K.-W. Chee et al., "On current technology for light absorber materials used in highly efficient industrial solar cells," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 173, p. 113027, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113027>.
- [37] J. Li et al., "4 – Energy band engineering of metal oxide for enhanced visible light absorption," in *Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy*, Z. Lin, M. Ye, and M. Wang, Eds., in Woodhead Publishing in Materials. Woodhead

- Publishing, 2018, pp. 49–78. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101977-1.00005-3>.
- [38] E. Placzek-Popko et al., “Top PV market solar cells 2016,” *Opto-Electronics Review*, vol. 25, no. 2, pp. 55–64, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2017.03.002>.
- [39] V. Avrutin et al., “Semiconductor solar cells: Recent progress in terrestrial applications,” *Superlattices Microstruct*, vol. 49, no. 4, pp. 337–364, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2010.12.011>.
- [40] M. Pagliaro et al., “Flexible Solar Cells,” *ChemSusChem*, vol. 1, no. 11, pp. 880–891, 2008, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.200800127>.
- [41] A. M. Bagher et al., “Types of solar cells and application,” *American Journal of optics and Photonics*, vol. 3, no. 5, pp. 94–113, 2015.
- [42] J. Yan et al., “Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer:fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 82, pp. 43286–43314, 2014, doi: 10.1039/C4RA07064J.
- [43] H. J. Queisser et al., “Detailed balance limit for solar cell efficiency,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 159–160, pp. 322–328, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.06.033>.
- [44] S. Rühle et al., “Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells,” *Solar Energy*, vol. 130, pp. 139–147, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.015>.
- [45] T. Tiedje et al., “Limiting efficiency of silicon solar cells,” *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 31, no. 5, pp. 711–716, May 1984, doi: 10.1109/T-ED.1984.21594.
- [46] P. Panek et al., “Texturization of multicrystalline silicon by wet chemical etching for silicon solar cells,” *J Mater Sci*, vol. 40, no. 6, pp. 1459–1463, 2005, doi: 10.1007/s10853-005-0583-1.
- [47] M. F. Abdullah et al., “Research and development efforts on texturization to reduce the optical losses at front surface of silicon solar cell,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 66, pp. 380–398, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.065>.
- [48] Y. Nishimoto et al., “Investigation of Acidic Texturization for Multicrystalline Silicon Solar Cells,” *J Electrochem Soc*, vol. 146, no. 2, p. 457, Feb. 1999, doi: 10.1149/1.1391628.
- [49] J. Haschke et al., “Towards wafer quality crystalline silicon thin-film solar cells on glass,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 128, pp. 190–197, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.04.035>.
- [50] T. G. Allen et al., “Passivating contacts for crystalline silicon solar cells,” *Nat Energy*, vol. 4, no. 11, pp. 914–928, 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0463-6.

- [51] M. A. Green et al., "Improvements in silicon solar cell efficiency," *Solar Cells*, vol. 17, no. 1, pp. 75–83, 1986, doi: [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(86\)90060-8](https://doi.org/10.1016/0379-6787(86)90060-8).
- [52] R. Hezel et al., "Recent progress in MIS solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 5, no. 2, pp. 109–120, 1997, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-159X\(199703/04\)5:2<109::AID-PIP160>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-159X(199703/04)5:2<109::AID-PIP160>3.0.CO;2-8).
- [53] F. Feldmann et al., "Carrier-selective contacts for Si solar cells," *Appl Phys Lett*, vol. 104, no. 18, p. 181105, 2014, doi: [10.1063/1.4875904](https://doi.org/10.1063/1.4875904).
- [54] A. Goetzberger et al., "Solar cells: past, present, future," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 74, no. 1, pp. 1–11, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00042-9](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00042-9).
- [55] K. L. Chopra et al., "Thin-film solar cells: an overview," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 12, no. 2–3, pp. 69–92, 2004, doi: <https://doi.org/10.1002/pip.541>.
- [56] M. Yamaguchi et al., "Analysis for efficiency potential of II–VI compound, chalcopyrite, and kesterite-based tandem solar cells," *J Mater Res*, vol. 37, no. 2, pp. 445–456, 2022, doi: [10.1557/s43578-021-00440-x](https://doi.org/10.1557/s43578-021-00440-x).
- [57] J. Ramanujam et al., "Copper indium gallium selenide based solar cells – a review," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 6, pp. 1306–1319, 2017, doi: [10.1039/C7EE00826K](https://doi.org/10.1039/C7EE00826K).
- [58] M. Green, E et al., "Solar cell efficiency tables (version 57)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 29, no. 1, pp. 3–15, 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/pip.3371>.
- [59] M. Nakamura et al., "Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35%," *IEEE J Photovolt*, vol. 9, pp. 1863–1867, 2019.
- [60] Z. Su et al., "Device Postannealing Enabling over 12% Efficient Solution-Processed Cu₂ZnSnS₄ Solar Cells with Cd²⁺ Substitution," *Advanced Materials*, vol. 32, no. 32, p. 2000121, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202000121>.
- [61] I. Repins et al., "Kesterites and Chalcopyrites: A Comparison of Close Cousins," *MRS Proceedings*, vol. 1324, pp. mrss11-1324-d17-01, 2011, doi: [DOI: 10.1557/opl.2011.844](https://doi.org/10.1557/opl.2011.844).
- [62] H. Katagiri et al., "Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 426–432, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.024>.
- [63] J. M. Raulot et al. "Ab initio investigation of potential indium and gallium free chalcopyrite compounds for photovoltaic application," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66, no. 11, pp. 2019–2023, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.09.097>.

- [64] M. P. Suryawanshi et al., "CZTS based thin film solar cells: a status review," *Materials Technology*, vol. 28, no. 1–2, pp. 98–109, 2013, doi: 10.1179/1753555712Y.0000000038.
- [65] H. Wei et al., "Tunable band gap $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{Se}_4(1-x)$ nanocrystals: experimental and first-principles calculations," *CrystEngComm*, vol. 13, no. 7, pp. 2222–2226, 2011, doi: 10.1039/C0CE00779J.
- [66] S. Padhy et al., "Graded band gap structure of kesterite material using bilayer of CZTS and CZTSe for enhanced performance: A numerical approach," *Solar Energy*, vol. 216, pp. 601–609, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.01.057>.
- [67] S. Mohammadnejad et al., "CZTSSe solar cell efficiency improvement using a new band-gap grading model in absorber layer," *Applied Physics A*, vol. 123, no. 12, p. 758, 2017, doi: 10.1007/s00339-017-1371-x.
- [68] S. Tripathi et al., "Comparative Analysis of CZTS/CZTSe/CZTSSe Absorber Layer for Solar Cell Applications," in *2020 International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ICE3)*, Feb. 2020, pp. 588–591. doi: 10.1109/ICE348803.2020.9122801.
- [69] R. Bodeux et al., "Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ by cosputtering and reactive annealing atmosphere," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 132, pp. 67–73, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.08.001>.
- [70] B. C. Walker et al., "CZTSe devices fabricated from CZTSSe nanoparticles," in *2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2013, pp. 2548–2551. doi: 10.1109/PVSC.2013.6744994.
- [71] H. Katagiri et al., "Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of $E\text{-}B$ evaporated precursors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 49, no. 1, pp. 407–414, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(97\)00119-0](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00119-0).
- [72] S. Giraldo et al., "Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology: A Critical Review," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 16, p. 1806692, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201806692>.
- [73] S. Siebentritt et al., "Why are kesterite solar cells not 20% efficient?," *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 1–4, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.12.089>.
- [74] J. Timo Wätjen et al, J. Engman, M. Edoff, and C. Platzer-Björkman, "Direct evidence of current blocking by ZnSe in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells," *Appl Phys Lett*, vol. 100, no. 17, p. 173510, 2012, doi: 10.1063/1.4706256.
- [75] S. Siebentritt et al., "What is the bandgap of kesterite?," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 158, pp. 126–129, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.10.017>.

- [76] K.-J. Yang et al., "Comparison of chalcopyrite and kesterite thin-film solar cells," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 45, pp. 78–84, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.09.005>.
- [77] M. Grossberg et al., "The electrical and optical properties of kesterites," *Journal of Physics: Energy*, vol. 1, no. 4, p. 44002, Aug. 2019, doi: [10.1088/2515-7655/ab29a0](https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab29a0).
- [78] A. Tumbul et al., "All solution processed superstrate type Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin film solar cell: Effect of absorber layer thickness," *J Alloys Compd*, vol. 781, pp. 280–288, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.012>.
- [79] A. Walsh et al., "Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of Cu₂ZnSnS₄," *Adv Energy Mater*, vol. 2, no. 4, pp. 400–409, 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201100630>.
- [80] F. Liu et al., "Emerging inorganic compound thin film photovoltaic materials: Progress, challenges and strategies," *Materials Today*, vol. 41, pp. 120–142, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.09.002>.
- [81] P. Koswatta et al., "Carrier-selective contacts in silicon solar cells," in *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, Jun. 2015, pp. 1–4. doi: [10.1109/PVSC.2015.7356143](https://doi.org/10.1109/PVSC.2015.7356143).
- [82] T. González et al., "Physical models of ohmic contact for Monte Carlo device simulation," *Solid State Electron*, vol. 39, no. 4, pp. 555–562, 1996, doi: [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(95\)00188-3](https://doi.org/10.1016/0038-1101(95)00188-3).
- [83] W. Ma et al., "I-V Characteristics of the Metal-Semiconductor Junction," in *2012 International Conference on Computing, Measurement, Control and Sensor Network*, Jul. 2012, pp. 195–198. doi: [10.1109/CMCSN.2012.50](https://doi.org/10.1109/CMCSN.2012.50).
- [84] W. Monch et al., "Electronic structure of metal-semiconductor contacts," in *Perspectives in Condensed Matter Physics*, Milano: Jaca Book, 1990. doi: [10.1007/978-94-009-0657-0](https://doi.org/10.1007/978-94-009-0657-0).
- [85] B. Pellegrini, "A detailed analysis of the metal-semiconductor contact," *Solid State Electron*, vol. 17, no. 3, pp. 217–237, 1974, doi: [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(74\)90010-0](https://doi.org/10.1016/0038-1101(74)90010-0).
- [86] C. Y. Chang et al., "Specific contact resistance of metal-semiconductor barriers," *Solid State Electron*, vol. 14, no. 7, pp. 541–550, 1971, doi: [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(71\)90129-8](https://doi.org/10.1016/0038-1101(71)90129-8).
- [87] R. R. Lieten et al., "Ohmic contact formation on n-type Ge," *Appl Phys Lett*, vol. 92, no. 2, p. 22106, 2008, doi: [10.1063/1.2831918](https://doi.org/10.1063/1.2831918).
- [88] J.-K. Kim et al., "Universal Metal–Interlayer–Semiconductor Contact Modeling Considering Interface-State Effect on Contact Resistivity Degradation," *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 65, no. 11, pp. 4982–4987, Nov. 2018, doi: [10.1109/TED.2018.2868833](https://doi.org/10.1109/TED.2018.2868833).

- [89] R. T. Tung et al., "Chemical Bonding and Fermi Level Pinning at Metal-Semiconductor Interfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 26, pp. 6078–6081, Jun. 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.84.6078.
- [90] A. J. Bard et al., "The concept of Fermi level pinning at semiconductor/liquid junctions. Consequences for energy conversion efficiency and selection of useful solution redox couples in solar devices," *J Am Chem Soc*, vol. 102, no. 11, pp. 3671–3677, May 1980, doi: 10.1021/ja00531a001.
- [91] A. M. Roy et al., "Specific Contact Resistivity of Tunnel Barrier Contacts Used for Fermi Level Depinning," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 31, no. 10, pp. 1077–1079, Oct. 2010, doi: 10.1109/LED.2010.2058838.
- [92] S.-H. Kim et al., "Novel Conductive Filament Metal–Interlayer–Semiconductor Contact Structure for Ultralow Contact Resistance Achievement," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 31, pp. 26378–26386, Aug. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b07066.
- [93] A. Agrawal et al., "Fermi level depinning and contact resistivity reduction using a reduced titania interlayer in n-silicon metal-insulator-semiconductor ohmic contacts," *Appl Phys Lett*, vol. 104, no. 11, p. 112101, 2014, doi: 10.1063/1.4868302.
- [94] D. Connelly et al., "Fermi-level depinning for low-barrier Schottky source/drain transistors," *Appl Phys Lett*, vol. 88, no. 1, p. 12105, 2006, doi: 10.1063/1.2159096.
- [95] P. J. King et al., "Improving metal/semiconductor conductivity using AlOx interlayers on n-type and p-type Si," *Appl Phys Lett*, vol. 105, no. 5, p. 52101, 2014, doi: 10.1063/1.4892003.
- [96] M. Xue et al., "Carrier-selective interlayer materials for silicon solar cell contacts," *J Appl Phys*, vol. 123, no. 14, p. 143101, 2018, doi: 10.1063/1.5020056.
- [97] F. Feldmann et al., "Efficient carrier-selective p- and n-contacts for Si solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 131, pp. 100–104, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.05.039>.
- [98] Z. Huang et al., "Impacts of ITO interlayer thickness on metal/n-Ge contacts," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 224, pp. 103–109, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.07.014>.
- [99] G. Shine et al., "Analysis of Atomistic Dopant Variation and Fermi Level Depinning in Nanoscale Contacts," *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 64, no. 9, pp. 3768–3774, 2017, doi: 10.1109/TED.2017.2720183.
- [100] G.-S. Kim et al., "Effective Schottky Barrier Height Lowering of Metal/n-Ge with a TiO₂/GeO₂ Interlayer Stack," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 51, pp. 35419–35425, Dec. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b10947.

- [101] E. Park et al., "Schottky barrier engineering with a metal nitride–double interlayer–semiconductor contact structure to achieve high thermal stability and ultralow contact resistivity," *Appl Surf Sci*, vol. 531, p. 147329, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147329>.
- [102] S.-H. Kim et al., "Schottky Barrier Height Modulation Using Interface Characteristics of MoS₂ Interlayer for Contact Structure," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 11, no. 6, pp. 6230–6237, Feb. 2019, doi: [10.1021/acsami.8b18860](https://doi.org/10.1021/acsami.8b18860).
- [103] S. Gupta et al., "Contact resistivity reduction through interfacial layer doping in metal–interfacial layer–semiconductor contacts," *J Appl Phys*, vol. 113, no. 23, p. 234505, 2013, doi: [10.1063/1.4811340](https://doi.org/10.1063/1.4811340).
- [104] U. Würfel et al., "Charge Carrier Separation in Solar Cells," *IEEE J Photovolt*, vol. 5, no. 1, pp. 461–469, Jan. 2015, doi: [10.1109/JPHOTOV.2014.2363550](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2014.2363550).
- [105] X. Yang et al., "High-Performance TiO₂-Based Electron-Selective Contacts for Crystalline Silicon Solar Cells," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 28, pp. 5891–5897, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201600926>.
- [106] D. Muñoz et al., "Progress in a-Si:H/c-Si heterojunction emitters obtained by Hot-Wire CVD at 200 °C," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 5, pp. 761–764, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.192>.
- [107] M. Boccard et al., "Evaluation of metal oxides prepared by reactive sputtering as carrier-selective contacts for crystalline silicon solar cells," in *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, Jun. 2015, pp. 1–3. doi: [10.1109/PVSC.2015.7356167](https://doi.org/10.1109/PVSC.2015.7356167).
- [108] O. Almora et al., "Superior performance of V₂O₅ as hole selective contact over other transition metal oxides in silicon heterojunction solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 168, pp. 221–226, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.04.042>.
- [109] F. Feldmann et al., "Carrier-selective contacts for Si solar cells," *Appl Phys Lett*, vol. 104, no. 18, p. 181105, 2014, doi: [10.1063/1.4875904](https://doi.org/10.1063/1.4875904).
- [110] S. W. Glunz et al., "Passivating and Carrier-selective Contacts - Basic Requirements and Implementation," in *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, Jun. 2017, pp. 2064–2069. doi: [10.1109/PVSC.2017.8366202](https://doi.org/10.1109/PVSC.2017.8366202).
- [111] L. G. Gerling et al., "Characterization of Transition Metal Oxide/Silicon Heterojunctions for Solar Cell Applications," *Applied Sciences*, vol. 5, no. 4, pp. 695–705, 2015, doi: [10.3390/app5040695](https://doi.org/10.3390/app5040695).
- [112] C. Messmer et al., "Requirements for efficient hole extraction in transition metal oxide-based silicon heterojunction solar cells," *J Appl Phys*, vol. 124, no. 8, p. 85702, 2018, doi: [10.1063/1.5045250](https://doi.org/10.1063/1.5045250).

- [113] T. Kim et al., “Recent Progress and Challenges of Electron Transport Layers in Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells,” *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 21, 2020, doi: 10.3390/en13215572.
- [114] K. Valadi et al., “Metal oxide electron transport materials for perovskite solar cells: a review,” *Environ Chem Lett*, vol. 19, no. 3, pp. 2185–2207, 2021, doi: 10.1007/s10311-020-01171-x.
- [115] K. Ou et al., “Efficient blue-LEDs with a MgO layer as interfacial modification layer,” *J Alloys Compd*, vol. 789, pp. 567–572, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.095>.
- [116] I. Litzov et al., “Development of Efficient and Stable Inverted Bulk Heterojunction (BHJ) Solar Cells Using Different Metal Oxide Interfaces,” *Materials*, vol. 6, no. 12, pp. 5796–5820, 2013, doi: 10.3390/ma6125796.
- [117] Y. Zhao et al., “Thick TiO₂-Based Top Electron Transport Layer on Perovskite for Highly Efficient and Stable Solar Cells,” *ACS Energy Lett*, vol. 3, no. 12, pp. 2891–2898, Dec. 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.8b01507.
- [118] K. Wang et al., “CO₂ Plasma-Treated TiO₂ Film as an Effective Electron Transport Layer for High-Performance Planar Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 39, pp. 33989–33996, Oct. 2017, doi: 10.1021/acscami.7b11329.
- [119] M. Mirsafaei et al., “Sputter-Deposited Titanium Oxide Layers as Efficient Electron Selective Contacts in Organic Photovoltaic Devices,” *ACS Appl Energy Mater*, vol. 3, no. 1, pp. 253–259, Jan. 2020, doi: 10.1021/acsaem.9b01454.
- [120] M. M. Tavakoli et al., “Surface Engineering of TiO₂ ETL for Highly Efficient and Hysteresis-Less Planar Perovskite Solar Cell (21.4%) with Enhanced Open-Circuit Voltage and Stability,” *Adv Energy Mater*, vol. 8, no. 23, p. 1800794, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201800794>.
- [121] X. Yin et al., “Ternary Oxides in the TiO₂–ZnO System as Efficient Electron-Transport Layers for Perovskite Solar Cells with Efficiency over 15%,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 43, pp. 29580–29587, Nov. 2016, doi: 10.1021/acscami.6b09326.
- [122] W. Hu et al., “Surface Modification of TiO₂ for Perovskite Solar Cells,” *Trends Chem*, vol. 2, no. 2, pp. 148–162, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.11.002>.
- [123] M. Cheng et al., “Charge-transport layer engineering in perovskite solar cells,” *Sci Bull (Beijing)*, vol. 65, no. 15, pp. 1237–1241, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.scib.2020.04.021.
- [124] Q. Cai et al., “Enhancing efficiency of planar structure perovskite solar cells using Sn-doped TiO₂ as electron transport layer at low temperature,” *Electrochim Acta*, vol. 261, pp. 227–235, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.108>.

- [125] N. Li et al., "A low-temperature TiO₂/SnO₂ electron transport layer for high-performance planar perovskite solar cells," *Sci China Mater*, vol. 63, no. 2, pp. 207–215, 2020, doi: 10.1007/s40843-019-9586-x.
- [126] M. Abuhelaiqa et al., "SnO₂/TiO₂ Electron Transporting Bilayers: A Route to Light Stable Perovskite Solar Cells," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 4, no. 4, pp. 3424–3430, Apr. 2021, doi: 10.1021/acsaem.0c03185.
- [127] A.-N. Cho et al., "Impact of Interfacial Layers in Perovskite Solar Cells," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 19, pp. 3687–3704, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201701095>.
- [128] K. Valadi et al., "Metal oxide electron transport materials for perovskite solar cells: a review," *Environ Chem Lett*, vol. 19, no. 3, pp. 2185–2207, 2021, doi: 10.1007/s10311-020-01171-x.
- [129] J. Choi et al., "Well-Defined Nanostructured, Single-Crystalline TiO₂ Electron Transport Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells," *ACS Nano*, vol. 10, no. 6, pp. 6029–6036, Jun. 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b01575.
- [130] H. I. Elsaeedy et al., "The pivotal role of TiO₂ layer thickness in optimizing the performance of TiO₂/P-Si solar cell," *J Alloys Compd*, vol. 867, p. 159150, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159150>.
- [131] L. M. Doeswijk et al., "Passivating TiO₂ coatings for silicon solar cells by pulsed laser deposition," *Applied Physics A*, vol. 69, no. 1, pp. S409–S411, 1999, doi: 10.1007/s003390051427.
- [132] J. Cui et al., "Titanium oxide: A re-emerging optical and passivating material for silicon solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 158, pp. 115–121, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.05.006>.
- [133] G. Sahasrabudhe et al., "Low-Temperature Synthesis of a TiO₂/Si Heterojunction," *J Am Chem Soc*, vol. 137, no. 47, pp. 14842–14845, Dec. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b09750.
- [134] S. Avasthi et al., "Hole-blocking titanium-oxide/silicon heterojunction and its application to photovoltaics," *Appl Phys Lett*, vol. 102, no. 20, p. 203901, 2013, doi: 10.1063/1.4803446.
- [135] R. Kishore et al., "Screen printed titanium oxide and PECVD silicon nitride as antireflection coating on silicon solar cells," *Renew Energy*, vol. 12, no. 2, pp. 131–135, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(97\)00030-X](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(97)00030-X).
- [136] G. Masmitjà et al., "Interdigitated back-contacted crystalline silicon solar cells with low-temperature dopant-free selective contacts," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 9, pp. 3977–3985, 2018, doi: 10.1039/C7TA11308K.
- [137] K.-D. Kim et al., "Surface Modification of a ZnO Electron-Collecting Layer Using Atomic Layer Deposition to Fabricate High-Performing Inverted Organic Photovoltaics," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 5, no. 17, pp. 8718–8723, Sep. 2013, doi: 10.1021/am402403x.

- [138] G. Malik et al., "Effect of annealing parameters on optoelectronic properties of highly ordered ZnO thin films," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 100, pp. 200–213, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.04.032>.
- [139] J. Han et al., "Interfacial engineering of a ZnO electron transporting layer using self-assembled monolayers for high performance and stable perovskite solar cells," *J Mater Chem A Mater*, vol. 8, no. 4, pp. 2105–2113, 2020, doi: [10.1039/C9TA12750J](https://doi.org/10.1039/C9TA12750J).
- [140] S. K. Hau et al., "Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer," *Appl Phys Lett*, vol. 92, no. 25, p. 253301, 2008, doi: [10.1063/1.2945281](https://doi.org/10.1063/1.2945281).
- [141] H. Youl Bae et al., "Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO–CuO thin films fabricated by spin coating method," *Sens Actuators B Chem*, vol. 55, no. 1, pp. 47–54, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00038-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00038-6).
- [142] E. Moustafa et al., "New Deposition Technique for Inverted Polymer Solar Cells Using ZnO-ETL," in *2020 IEEE Latin America Electron Devices Conference (LAEDC)*, Feb. 2020, pp. 1–4. doi: [10.1109/LAEDC49063.2020.9073305](https://doi.org/10.1109/LAEDC49063.2020.9073305).
- [143] W. Zhao et al., "Stoichiometry control of sputtered zinc oxide films by adjusting Ar/O₂ gas ratios as electron transport layers for efficient planar perovskite solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 178, pp. 200–207, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.01.027>.
- [144] W. Water et al., "Physical and structural properties of ZnO sputtered films," *Mater Lett*, vol. 55, no. 1, pp. 67–72, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00621-8](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00621-8).
- [145] T. Tynell et al., "Atomic layer deposition of ZnO: a review," *Semicond Sci Technol*, vol. 29, no. 4, p. 43001, Feb. 2014, doi: [10.1088/0268-1242/29/4/043001](https://doi.org/10.1088/0268-1242/29/4/043001).
- [146] H. Niu et al., "Magnetron sputtered ZnO electron transporting layers for high performance perovskite solar cells," *Dalton Trans.*, vol. 50, no. 19, pp. 6477–6487, 2021, doi: [10.1039/D1DT00344E](https://doi.org/10.1039/D1DT00344E).
- [147] D. Zheng et al., "Combustion Synthesized Zinc Oxide Electron-Transport Layers for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells," *Adv Funct Mater*, vol. 29, no. 16, p. 1900265, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201900265>.
- [148] Z. Ma et al., "Influences of Surface Roughness of ZnO Electron Transport Layer on the Photovoltaic Performance of Organic Inverted Solar Cells," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 46, pp. 24462–24468, Nov. 2012, doi: [10.1021/jp308480u](https://doi.org/10.1021/jp308480u).
- [149] J. Ma et al., "Low-Temperature Solution-Processed ZnO Electron Transport Layer for Highly Efficient and Stable Planar Perovskite Solar Cells with Efficiency Over 20%," *Solar RRL*, vol. 3, no. 7, p. 1900096, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/solr.201900096>.

- [150] L. K. Jagadamma et al., "Efficient inverted bulk-heterojunction solar cells from low-temperature processing of amorphous ZnO buffer layers," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 33, pp. 13321–13331, 2014, doi: 10.1039/C4TA02276A.
- [151] G. Chistiakova et al., "Low-Temperature Atomic Layer Deposited Magnesium Oxide as a Passivating Electron Contact for c-Si-Based Solar Cells," *IEEE J Photovolt*, vol. 10, no. 2, pp. 398–406, Mar. 2020, doi: 10.1109/JPHOTOV.2019.2961603.
- [152] D. Gaur et al., "Structural, Electronic Structure, and Photovoltaic Studies of MgO/TiO₂/ITO Heterostructures," *J Electron Mater*, vol. 51, no. 1, pp. 314–320, 2022, doi: 10.1007/s11664-021-09290-z.
- [153] J. Yu et al., "Heterojunction solar cells with asymmetrically carrier-selective contact structure of molybdenum-oxide/silicon/magnesium-oxide," *Solar Energy*, vol. 159, pp. 704–709, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.11.047>.
- [154] H. Lin et al., "Realization of interdigitated back contact silicon solar cells by using dopant-free heterocontacts for both polarities," *Nano Energy*, vol. 50, pp. 777–784, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.06.013>.
- [155] Z. Yang et al., "Design Principles of Silicon Heterojunction Solar Cells with Dopant-Free Interdigitated Back Contacts," *Solar RRL*, vol. 3, no. 11, p. 1900230, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/solr.201900230>.
- [156] Q. Jiang et al., "SnO₂: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells," *Small*, vol. 14, no. 31, p. 1801154, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/sml.201801154>.
- [157] Z. Cao et al., "Metal oxide alternatives for efficient electron transport in perovskite solar cells: beyond TiO₂ and SnO₂," *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 38, pp. 19768–19787, 2020, doi: 10.1039/D0TA07282F.
- [158] L. Xiong et al., "Review on the Application of SnO₂ in Perovskite Solar Cells," *Adv Funct Mater*, vol. 28, no. 35, p. 1802757, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201802757>.
- [159] H. Tao et al., "Room-temperature processed tin oxide thin film as effective hole blocking layer for planar perovskite solar cells," *Appl Surf Sci*, vol. 434, pp. 1336–1343, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.161>.
- [160] W. Ke et al., "Low-Temperature Solution-Processed Tin Oxide as an Alternative Electron Transporting Layer for Efficient Perovskite Solar Cells," *J Am Chem Soc*, vol. 137, no. 21, pp. 6730–6733, Jun. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b01994.
- [161] Q. Jiang et al., "SnO₂: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells," *Small*, vol. 14, no. 31, p. 1801154, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/sml.201801154>.
- [162] S. Jeong et al., "Atomic layer deposition of a SnO₂ electron-transporting layer for planar perovskite solar cells with a power conversion efficiency of 18.3%,"

- Chem. Commun.*, vol. 55, no. 17, pp. 2433–2436, 2019, doi: 10.1039/C8CC09557D.
- [163] Q. Wang et al., “p-type c-Si/SnO₂/Mg heterojunction solar cells with an induced inversion layer,” *Appl Phys Lett*, vol. 119, no. 26, p. 263502, 2021, doi: 10.1063/5.0070585.
- [164] J. Meyer et al., “Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications,” *Advanced Materials*, vol. 24, no. 40, pp. 5408–5427, 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201201630>.
- [165] J. Bullock et al., “Molybdenum oxide MoO_x: A versatile hole contact for silicon solar cells,” *Appl Phys Lett*, vol. 105, no. 23, p. 232109, 2014, doi: 10.1063/1.4903467.
- [166] R. García-Hernansanz et al., “Transport mechanisms in silicon heterojunction solar cells with molybdenum oxide as a hole transport layer,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 185, pp. 61–65, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.019>.
- [167] B. Zhang et al., “Optimization of inverted bulk heterojunction polymer solar cells,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, no. 3, pp. 999–1002, 2010, doi: 10.1007/s11814-010-0117-7.
- [168] P. Qin et al., “In situ growth of double-layer MoO₃/MoS₂ film from MoS₂ for hole-transport layers in organic solar cell,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 8, pp. 2742–2756, 2014, doi: 10.1039/C3TA13579A.
- [169] P. Qin et al., “Sulfur-Doped Molybdenum Oxide Anode Interface Layer for Organic Solar Cell Application,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, no. 4, pp. 2963–2973, Feb. 2014, doi: 10.1021/am405571a.
- [170] G. L. Frey et al., “Solution-Processed Anodes from Layer-Structure Materials for High-Efficiency Polymer Light-Emitting Diodes,” *J Am Chem Soc*, vol. 125, no. 19, pp. 5998–6007, May 2003, doi: 10.1021/ja020913o.
- [171] M. Y. Ameen et al., “Solution processed transition metal oxide anode buffer layers for efficiency and stability enhancement of polymer solar cells,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 75, pp. 491–500, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.11.006>.
- [172] C. Lu et al., “Carrier selective solution processed molybdenum oxide silicon heterojunctions solar cells with over 12% efficiency,” *Semicond Sci Technol*, vol. 35, no. 7, p. 75022, Jun. 2020, doi: 10.1088/1361-6641/ab8c29.
- [173] C. Lu et al., “Investigation of solution processed molybdenum oxide as selective contacts for silicon solar cells application,” *Mater Chem Phys*, vol. 236, p. 121779, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121779>.
- [174] M. Bivour et al., “Atomic Layer Deposited Molybdenum Oxide for the Hole-selective Contact of Silicon Solar Cells,” *Energy Procedia*, vol. 92, pp. 443–449, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.07.125>.

- [175] V. Shrotriya et al., "Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells," *Appl Phys Lett*, vol. 88, no. 7, p. 73508, 2006, doi: 10.1063/1.2174093.
- [176] S. Chen et al., "Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 46, pp. 24202–24212, 2012, doi: 10.1039/C2JM33838F.
- [177] H. Simchi et al., "Characterization of reactively sputtered molybdenum oxide films for solar cell application," *J Appl Phys*, vol. 114, no. 1, p. 13503, 2013, doi: 10.1063/1.4812587.
- [178] K. Mallem et al., "Molybdenum oxide: A superior hole extraction layer for replacing p-type hydrogenated amorphous silicon with high efficiency heterojunction Si solar cells," *Mater Res Bull*, vol. 110, pp. 90–96, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.10.018>.
- [179] J. Geissbühler et al., "22.5% efficient silicon heterojunction solar cell with molybdenum oxide hole collector," *Appl Phys Lett*, vol. 107, no. 8, p. 81601, 2015, doi: 10.1063/1.4928747.
- [180] J. Dréon et al., "23.5%-efficient silicon heterojunction silicon solar cell using molybdenum oxide as hole-selective contact," *Nano Energy*, vol. 70, p. 104495, 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104495.
- [181] X. Yang et al., "Atomic Layer Deposition of Vanadium Oxide as Hole-Selective Contact for Crystalline Silicon Solar Cells," *Adv Electron Mater*, vol. 6, no. 8, p. 2000467, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/aelm.202000467>.
- [182] J. A. Raiford et al., "Atomic layer deposition of vanadium oxide to reduce parasitic absorption and improve stability in n-i-p perovskite solar cells for tandems," *Sustainable Energy Fuels*, vol. 3, no. 6, pp. 1517–1525, 2019, doi: 10.1039/C9SE00081J.
- [183] Z. Tan et al., "Solution-processed vanadium oxide as a hole collection layer on an ITO electrode for high-performance polymer solar cells," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 42, pp. 14589–14595, 2012, doi: 10.1039/C2CP43125D.
- [184] C.-Y. Chen et al., "Vanadium Oxide as Transparent Carrier-Selective Layer in Silicon Hybrid Solar Cells Promoting Photovoltaic Performances," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 2, no. 7, pp. 4873–4881, Jul. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00565.
- [185] T. H. Yeh et al., "Performance improvement of perovskite solar cells using vanadium oxide interface modification layer," *J Alloys Compd*, vol. 822, p. 153620, May 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153620.
- [186] K. Zilberberg et al., "Inverted Organic Solar Cells with Sol–Gel Processed High Work-Function Vanadium Oxide Hole-Extraction Layers," *Adv Funct Mater*, vol. 21, no. 24, pp. 4776–4783, 2011, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201101402>.

- [187] D. Vernardou et al., "A study of the electrochemical performance of vanadium oxide thin films grown by atmospheric pressure chemical vapour deposition," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 10, pp. 2842–2847, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.05.046>.
- [188] G. Li et al., "Efficient inverted polymer solar cells," *Appl Phys Lett*, vol. 88, no. 25, p. 253503, 2006, doi: [10.1063/1.2212270](https://doi.org/10.1063/1.2212270).
- [189] Q. Guo et al., "Low-temperature solution-processed vanadium oxide as hole transport layer for efficient and stable perovskite solar cells," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 33, pp. 21746–21754, 2018, doi: [10.1039/C8CP03223H](https://doi.org/10.1039/C8CP03223H).
- [190] A. Amin et al., "Solution-processed vanadium oxides as a hole-transport layer for Sb₂Se₃ thin-film solar cells," *Solar Energy*, vol. 231, pp. 1–7, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.11.009>.
- [191] W. Wu et al., "Dopant-Free Back-Contacted Silicon Solar Cells with an Efficiency of 22.1%," *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 14, no. 4, p. 1900688, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/pssr.201900688>.
- [192] L. Fang et al., "Transition metal oxide window layer in thin film amorphous silicon solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 556, pp. 515–519, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.01.037>.
- [193] L. G. Gerling et al., "Transition metal oxides as hole-selective contacts in silicon heterojunctions solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 145, pp. 109–115, Feb. 2016, doi: [10.1016/j.solmat.2015.08.028](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.08.028).
- [194] O. Almora et al., "Superior performance of V₂O₅ as hole selective contact over other transition metal oxides in silicon heterojunction solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 168, pp. 221–226, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.04.042>.
- [195] E. R. Costals et al., "Atomic layer deposition of vanadium oxide films for crystalline silicon solar cells," *Mater. Adv.*, vol. 3, no. 1, pp. 337–345, 2022, doi: [10.1039/D1MA00812A](https://doi.org/10.1039/D1MA00812A).
- [196] H. Simchi et al., "Structural, optical, and surface properties of WO₃ thin films for solar cells," *J Alloys Compd*, vol. 617, pp. 609–615, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.047>.
- [197] D. K. Nandi et al., "Atomic Layer Deposition of Tungsten Oxide for Solar Cell Application," *Energy Procedia*, vol. 54, pp. 782–788, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.321>.
- [198] H. Zheng et al., "Nanostructured Tungsten Oxide – Properties, Synthesis, and Applications," *Adv Funct Mater*, vol. 21, no. 12, pp. 2175–2196, 2011, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>.
- [199] R. Lampande et al., "A highly efficient transition metal oxide layer for hole extraction and transport in inverted polymer bulk heterojunction solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 23, pp. 6895–6900, 2013, doi: [10.1039/C3TA10863E](https://doi.org/10.1039/C3TA10863E).

- [200] M. Bivour et al., "Molybdenum and tungsten oxide: High work function wide band gap contact materials for hole selective contacts of silicon solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 142, pp. 34–41, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.05.031>.
- [201] M. Mews et al., "Sputtered Tungsten Oxide as Hole Contact for Silicon Heterojunction Solar Cells," *IEEE J Photovolt*, vol. 7, no. 5, pp. 1209–1215, 2017, doi: [10.1109/JPHOTOV.2017.2714193](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2017.2714193).
- [202] F. Guillain et al., "Annealing-free solution-processed tungsten oxide for inverted organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 122, pp. 251–256, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.12.011>.
- [203] K. S. Gour et al., "Potential Role of Kesterites in Development of Earth-Abundant Elements-Based Next Generation Technology," *Solar RRL*, vol. 5, no. 4, p. 2000815, 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/solr.202000815>.
- [204] H. Derin et al., "Structural and optical characterization of thermally evaporated cadmium sulfide thin films," *Surface and Interface Analysis*, vol. 41, no. 1, pp. 61–68, 2009, doi: <https://doi.org/10.1002/sia.2990>.
- [205] M. Neuschitzer et al., "Optimization of CdS buffer layer for high-performance Cu₂ZnSnSe₄ solar cells and the effects of light soaking: elimination of crossover and red kink," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, no. 11, pp. 1660–1667, 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/pip.2589>.
- [206] M. Nadarajah et al., "Sputtered Cadmium Sulfide (CdS) Buffer Layer for Kesterite and Chalcogenide Thin Film Solar Cell (TFSC) Applications," *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 20, no. 6, 2020.
- [207] Y. Gu et al., "Realizing zinc-doping of CdS buffer layer via partial electrolyte treatment to improve the efficiency of Cu₂ZnSnS₄ solar cells," *Chemical Engineering Journal*, vol. 351, pp. 791–798, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.134>.
- [208] M. Bär et al., "Zn–Se–Cd–S Interlayer Formation at the CdS/Cu₂ZnSnSe₄ Thin-Film Solar Cell Interface," *ACS Energy Lett*, vol. 2, no. 7, pp. 1632–1640, Jul. 2017, doi: [10.1021/acsenergylett.7b00140](https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00140).
- [209] V. N. Gour et al., "Cd-Free Zn(O,S) as Alternative Buffer Layer for Chalcogenide and Kesterite Based Thin Films Solar Cells: A Review," *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 20, no. 6, 2020.
- [210] H. J. T. Nkuissi et al., "Toxic Materials Used in Thin Film Photovoltaics and Their Impacts on Environment," in *Reliability and Ecological Aspects of Photovoltaic Modules*, A. Gok, Ed., Rijeka: IntechOpen, 2020. doi: [10.5772/intechopen.88326](https://doi.org/10.5772/intechopen.88326).
- [211] D. B. Mitzi et al., "Towards marketable efficiency solution-processed kesterite and chalcopyrite photovoltaic devices," in *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Jun. 2010, pp. 640–645. doi: [10.1109/PVSC.2010.5616865](https://doi.org/10.1109/PVSC.2010.5616865).

- [212] Ö. Demircioğlu et al., “Detection of a MoSe₂ secondary phase layer in CZTSe by spectroscopic ellipsometry,” *J Appl Phys*, vol. 118, no. 18, p. 185302, 2015, doi: 10.1063/1.4935258.
- [213] B. Shin et al., “On the kinetics of MoSe₂ interfacial layer formation in chalcogen-based thin film solar cells with a molybdenum back contact,” *Appl Phys Lett*, vol. 102, no. 9, p. 91907, 2013, doi: 10.1063/1.4794422.
- [214] B. Shin et al., “Control of an interfacial MoSe₂ layer in Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cells: 8.9% power conversion efficiency with a TiN diffusion barrier,” *Appl Phys Lett*, vol. 101, no. 5, p. 53903, 2012, doi: 10.1063/1.4740276.
- [215] J. Li et al., “A Temporary Barrier Effect of the Alloy Layer During Selenization: Tailoring the Thickness of MoSe₂ for Efficient Cu₂ZnSnSe₄ Solar Cells,” *Adv Energy Mater*, vol. 5, no. 9, p. 1402178, 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201402178>.
- [216] J. Wu et al., “Oxygen Promotes the Formation of MoSe₂ at the Interface of Cu₂ZnSnSe₄/Mo,” *J Phys Chem Lett*, vol. 12, no. 18, pp. 4447–4452, May 2021, doi: 10.1021/acs.jpcllett.1c01094.
- [217] J.-S. Kim et al., “High efficiency bifacial Cu₂ZnSnSe₄ thin-film solar cells on transparent conducting oxide glass substrates,” *APL Mater*, vol. 4, no. 9, p. 96101, 2016, doi: 10.1063/1.4962145.
- [218] M. Espindola-Rodriguez et al., “Bifacial Kesterite Solar Cells on FTO Substrates,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 5, no. 12, pp. 11516–11524, Dec. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02797.
- [219] S. Temgoua et al., “Comparative study of Cu₂ZnSnSe₄ solar cells growth on transparent conductive oxides and molybdenum substrates,” *Solar Energy*, vol. 194, pp. 121–127, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.SOLENER.2019.10.050.
- [220] F. I. Lai et al., “Weatherability of Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cells on diverse substrates,” *Solar Energy*, vol. 195, pp. 626–635, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.SOLENER.2019.11.089.
- [221] S. Giraldo et al., “Transition Metal Oxides Nano-Layers as Efficient Back Electron Reflectors For Cu₂ZnSnSe₄ Solar Cells,” in *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2017, pp. 3265–3268. doi: 10.1109/PVSC.2017.8366422.
- [222] S. López-Marino et al., “Inhibiting the absorber/Mo-back contact decomposition reaction in Cu₂ZnSnSe₄ solar cells: the role of a ZnO intermediate nanolayer,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 29, pp. 8338–8343, 2013, doi: 10.1039/C3TA11419H.
- [223] I. Becerril-Romero et al., “Transition-Metal Oxides for Kesterite Solar Cells Developed on Transparent Substrates,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 30, pp. 33656–33669, Jul. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c06992.

- [224] Y. Gong et al., "Identifying the origin of the Voc deficit of kesterite solar cells from the two grain growth mechanisms induced by Sn²⁺ and Sn⁴⁺ precursors in DMSO solution," *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, no. 4, pp. 2369–2380, 2021, doi: 10.1039/D0EE03702H.
- [225] X. Liu et al., "Facile Sb₂Se₃ and Se co-selenization process improves the performance of Cu₂ZnSnSe₄ solar cells," *J Power Sources*, vol. 491, p. 229581, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229581>.
- [226] M. Sahu et al., "Review article on the lattice defect and interface loss mechanisms in kesterite materials and their impact on solar cell performance," *Solar Energy*, vol. 230, pp. 13–58, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.10.005>.
- [227] M. Buffière et al., "KCN Chemical Etch for Interface Engineering in Cu₂ZnSnSe₄ Solar Cells," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 7, no. 27, pp. 14690–14698, Jul. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b02122.
- [228] E. Alcobé Garcia et al., "Development of reactive heat treatments for the synthesis of thin photovoltaic films of Kesterite Cu₂ZnSnSe₄ through the use of glass boxes," 2021. [Online]. Available: <http://diposit.ub.edu/dspace/handle/2445/180560>
- [229] B. Vermang et al., "Progress in Cleaning and Wet Processing for Kesterite Thin Film Solar Cells," in *Ultra Clean Processing of Semiconductor Surfaces XIII, in Solid State Phenomena*, vol. 255. Trans Tech Publications Ltd, 2016, pp. 348–353. doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.255.348.
- [230] L. Grenet et al., "Sputtered ZnSnO Buffer Layers for Kesterite Solar Cells," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 3, no. 2, pp. 1883–1891, Feb. 2020, doi: 10.1021/acsaem.9b02329.
- [231] K. W. Kolasinski et al., "Etching of silicon in fluoride solutions," *Surf Sci*, vol. 603, no. 10, pp. 1904–1911, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.08.031>.
- [232] M. Leskelä et al., "Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures," *Thin Solid Films*, vol. 409, no. 1, pp. 138–146, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00117-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00117-7).
- [233] G. N. Parsons et al., "Progress and future directions for atomic layer deposition and ALD-based chemistry," *MRS Bull*, vol. 36, no. 11, pp. 865–871, 2011, doi: 10.1557/mrs.2011.238.
- [234] M. D. Groner et al., J. W. Elam, and S. M. George, "Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition," *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 4, pp. 639–645, Feb. 2004, doi: 10.1021/cm0304546.
- [235] J. Musschoot et al., "{ALD} of Vanadium Oxide," *ECS Trans*, vol. 25, no. 4, pp. 29–37, Sep. 2009, doi: 10.1149/1.3205040.

- [236] A. Wójcik et al., “Controlling of preferential growth mode of ZnO thin films grown by atomic layer deposition,” *J Cryst Growth*, vol. 310, no. 2, pp. 284–289, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysro.2007.10.010>.
- [237] J. Aarik et al., “Influence of structure development on atomic layer deposition of TiO₂ thin films,” *Appl Surf Sci*, vol. 181, no. 3, pp. 339–348, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00430-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00430-5).
- [238] G.-B. Lee et al., “Characterization of physical and mechanical properties of Al₂O₃-doped ZnO (AZO) thin films deposited on transparent polyimide supports with various ALD process parameters,” *Appl Surf Sci*, vol. 535, p. 147731, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147731>.
- [239] N. Sahu et al., “Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review,” *Indian Journal of Physics*, vol. 83, no. 4, pp. 493–502, 2009, doi: [10.1007/s12648-009-0009-z](https://doi.org/10.1007/s12648-009-0009-z).
- [240] M. D. Tyona et al., “A theoretical study on spin coating technique,” *Advances in materials Research*, vol. 2, no. 4, p. 195, 2013.
- [241] W. Ananda et al., “External quantum efficiency measurement of solar cell,” in *2017 15th International Conference on Quality in Research (QIR) : International Symposium on Electrical and Computer Engineering*, Jul. 2017, pp. 450–456. doi: [10.1109/QIR.2017.8168528](https://doi.org/10.1109/QIR.2017.8168528).
- [242] A. Slami et al., “Manual Method for Measuring The External Quantum Efficiency for solar cells,” in *E3S Web of Conferences*, 2021, p. 1005.
- [243] G. K. Reeves et al., “Understanding the sheet resistance parameter of alloyed ohmic contacts using a transmission line model,” *Solid State Electron*, vol. 38, no. 4, pp. 745–751, 1995, doi: [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(94\)00234-7](https://doi.org/10.1016/0038-1101(94)00234-7).
- [244] P. Muralidharan et al., “Understanding Transport in Hole Contacts of Silicon Heterojunction Solar Cells by Simulating TLM Structures,” *IEEE J Photovolt*, vol. 10, no. 2, pp. 363–371, Mar. 2020, doi: [10.1109/JPHOTOV.2019.2957655](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2019.2957655).
- [245] S. Oussalah et al., “A comparative study of different contact resistance test structures dedicated to the power process technology,” *Solid State Electron*, vol. 49, no. 10, pp. 1617–1622, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sse.2005.08.004>.
- [246] D. Sawdai et al., “Enhanced transmission line model structures for accurate resistance evaluation of small-size contacts and for more reliable fabrication,” *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 46, no. 7, pp. 1302–1311, Jul. 1999, doi: [10.1109/16.772468](https://doi.org/10.1109/16.772468).
- [247] D. L. Meier et al., “Contact resistance: Its measurement and relative importance to power loss in a solar cell,” *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 31, no. 5, pp. 647–653, May 1984, doi: [10.1109/T-ED.1984.21584](https://doi.org/10.1109/T-ED.1984.21584).
- [248] H. Mir et al., “A Novel TLM Analysis for Solar Cells,” *IEEE J Photovolt*, vol. 9, no. 5, pp. 1336–1342, 2019, doi: [10.1109/JPHOTOV.2019.2923337](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2019.2923337).

- [249] S. Guo et al., "Detailed investigation of TLM contact resistance measurements on crystalline silicon solar cells," *Solar Energy*, vol. 151, pp. 163–172, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.05.015>.
- [250] D. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*. Arizona-USA: Wiley-Interscience, 2015.
- [251] P. S. Kumar et al., "Chapter 4 - Characterization techniques for nanomaterials," S. Thomas, E. H. M. Sakho, N. Kalarikkal, S. O. Oluwafemi, and J. B. T.-N. for S. C. A. Wu, Eds., Elsevier, 2019, pp. 97–124. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813337-8.00004-7>.
- [252] M. del Mar Abad Ortega et al., "Quantitative EDX Analysis in TEM. Practical Development, Limitations and Standards." 2003.
- [253] S. P. Mulvaney et al., "Raman Spectroscopy," *Anal Chem*, vol. 72, no. 12, pp. 145–158, Jun. 2000, doi: 10.1021/a10000155.
- [254] A. Kudelski et al., "Analytical applications of Raman spectroscopy," *Talanta*, vol. 76, no. 1, pp. 1–8, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.02.042>.
- [255] N. John et al., "Chapter 5 – Raman Spectroscopy," in *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, and R. K. Mishra, Eds., in *Micro and Nano Technologies*. Elsevier, 2017, pp. 95–127. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00005-4>.
- [256] M. J. Pelletier, *Analytical applications of Raman spectroscopy*, vol. 427. Blackwell science Oxford, 1999.
- [257] D. J. Gardiner, "Introduction to Raman Scattering," in *Practical Raman Spectroscopy*, P. R. Gardiner Derek J. and Graves, Ed., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1989, pp. 1–12. doi: 10.1007/978-3-642-74040-4_1.
- [258] M. Ganchev et al., "Phase composition of selenized $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7394–7398, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.388>.
- [259] M. Dimitrievska et al., "Defect characterisation in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ kesterites via resonance Raman spectroscopy and the impact on optoelectronic solar cell properties," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 21, pp. 13293–13304, 2019, doi: 10.1039/C9TA03625C.
- [260] A. V Stanchik et al., "Temperature dependence of Raman scattering in the $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films on a Ta foil substrate," *Solar Energy*, vol. 201, pp. 480–488, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.03.043>.
- [261] P. M. P. Salomé et al., "Morphological and structural characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films grown by selenization of elemental precursor layers," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2531–2534, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.034>.

- [262] S. Kim et al., "Identification of Killer Defects in Kesterite Thin-Film Solar Cells," *ACS Energy Lett*, vol. 3, no. 2, pp. 496–500, Feb. 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.7b01313.
- [263] S. Temgoua et al., "Comparative study of Cu₂ZnSnSe₄ solar cells growth on transparent conductive oxides and molybdenum substrates," *Solar Energy*, vol. 194, pp. 121–127, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.10.050.
- [264] S. Paul et al., "Carrier transport properties in a thin-film Cu₂ZnSnSe₄ solar cell," *Thin Solid Films*, vol. 675, pp. 103–108, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2019.01.052.
- [265] S. Amiri et al., "Design of Highly Efficient CZTS/CZTSe Tandem Solar Cells," *J Electron Mater*, vol. 49, no. 3, pp. 2164–2172, 2020, doi: 10.1007/s11664-019-07898-w.
- [266] J. Henry et al., "Thermally evaporated CZTSe thin films for solar cell application: Study on the effect of annealing time," *Particulate Science and Technology*, vol. 38, no. 1, pp. 1–6, 2020, doi: 10.1080/02726351.2018.1455783.
- [267] J. Kim et al., "Improving the open-circuit voltage of Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cells via interface passivation," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 25, no. 4, pp. 308–317, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/pip.2864>.
- [268] D. Payno et al., "Partial substitution of the CdS buffer layer with interplay of fullerenes in kesterite solar cells," *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 36, pp. 12533–12542, 2020, doi: 10.1039/D0TC02666B.
- [269] T. Taskesen et al., "Device Characteristics of an 11.4% CZTSe Solar Cell Fabricated from Sputtered Precursors," *Adv Energy Mater*, vol. 8, no. 16, p. 1703295, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201703295>.
- [270] B. Norton et al., "Enhancing the performance of building integrated photovoltaics," *Solar Energy*, vol. 85, no. 8, pp. 1629–1664, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.solener.2009.10.004.
- [271] D. Mora-Herrera et al., "Facile solvothermal synthesis of Cu₂ZnSn_{1-x}GexS₄ nanocrystals: Effect of Ge content on optical and electrical properties," *Mater Chem Phys*, vol. 257, p. 123764, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123764.
- [272] W. Wu et al., "Dopant-free back contact silicon heterojunction solar cells employing transition metal oxide emitters," *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 10, no. 9, pp. 662–667, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/pssr.201600254>.
- [273] A. Dhar et al., "Performance analysis of c-Si heterojunction solar cell with passivated transition metal oxides carrier-selective contacts," *J Comput Electron*, vol. 19, no. 2, pp. 875–883, 2020, doi: 10.1007/s10825-020-01483-9.

- [274] W. Wu et al., "Dopant-free multilayer back contact silicon solar cells employing V₂O_x/metal/V₂O_x as an emitter," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 38, pp. 23851–23858, 2017, doi: 10.1039/C7RA03368K.
- [275] M. Neuschitzer et al., "Towards high performance Cd-free {CZTSe} solar cells with a {ZnS}(O,{OH}) buffer layer: the influence of thiourea concentration on chemical bath deposition," *J Phys D Appl Phys*, vol. 49, no. 12, p. 125602, Feb. 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/12/125602.
- [276] M. Bivour et al., "High work function metal oxides for the hole contact of silicon solar Cells," in *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2016, pp. 215–220. doi: 10.1109/PVSC.2016.7749581.
- [277] G. Masmitjà et al., "V₂O_x-based hole-selective contacts for c-Si interdigitated back-contacted solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 19, pp. 9182–9189, 2017, doi: 10.1039/C7TA01959A.
- [278] A. Drygala et al., "Atomic layer deposition of TiO₂ blocking layers for dye-sensitized solar cells," *Microelectronics International*, vol. 37, no. 2, pp. 87–93, Jan. 2020, doi: 10.1108/MI-01-2020-0007.
- [279] P. Poodt et al., "Spatial atomic layer deposition: A route towards further industrialization of atomic layer deposition," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 30, no. 1, p. 10802, 2012, doi: 10.1116/1.3670745.
- [280] M. Leskelä et al., "Atomic layer deposition (ALD): From precursors to thin film structures," in *Thin Solid Films*, Elsevier, Apr. 2002, pp. 138–146. doi: 10.1016/S0040-6090(02)00117-7.
- [281] T. Urban et al., "Numerical Simulations for In-Depth Analysis of Transmission Line Method Measurements for Photovoltaic Applications—The Influence of the p–n Junction," *physica status solidi (a)*, vol. 217, no. 4, p. 1900600, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.201900600>.
- [282] Nisika et al., "Progress and prospects of CZTSSe/CdS interface engineering to combat high open-circuit voltage deficit of kesterite photovoltaics: a critical review," *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 41, pp. 21547–21584, 2020, doi: 10.1039/D0TA06450E.
- [283] F. Driussi et al., "Dependability Assessment of Transfer Length Method to Extract the Metal–Graphene Contact Resistance," *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, vol. 33, no. 2, pp. 210–215, 2020, doi: 10.1109/TSM.2020.2981199.
- [284] S. Grover et al., "Standardization of Specific Contact Resistivity Measurements using Transmission Line Model (TLM)," in *2020 IEEE 33rd International Conference on Microelectronic Test Structures (ICMTS)*, 2020, pp. 1–6. doi: 10.1109/ICMTS48187.2020.9107911.
- [285] F. Paul et al., "Single step ohmic contact for heavily doped n-type silicon," *Appl Surf Sci*, vol. 506, p. 144686, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144686.

- [286] S. Grover, "Effect of Transmission Line Measurement (TLM) Geometry on Specific Contact Resistivity Determination," Rochester, 2016.
- [287] Luis. G. Gerling et al., "Passivating/hole-selective contacts based on V₂O₅/SiO_x stacks deposited at ambient temperature," *Energy Procedia*, vol. 124, pp. 584–592, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.294>.
- [288] P. Schöppe et al., "Discrepancy between integral and local composition in off-stoichiometric Cu₂ZnSnSe₄ kesterites: A pitfall for classification," *Appl Phys Lett*, vol. 110, no. 4, p. 43901, 2017, doi: 10.1063/1.4974819.
- [289] M. Guc et al., "Polarized Raman scattering analysis of Cu₂ZnSnSe₄ and Cu₂ZnGeSe₄ single crystals," *J Appl Phys*, vol. 114, no. 19, p. 193514, 2013, doi: 10.1063/1.4830028.
- [290] H. Li et al., "Study on Raman spectra of zinc selenide nanopowders synthesized by hydrothermal method," *J Alloys Compd*, vol. 506, no. 1, pp. 327–330, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.06.201.
- [291] M. Buffière et al., "Microstructural analysis of 9.7% efficient Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cells," *Appl Phys Lett*, vol. 105, no. 18, p. 183903, 2014, doi: 10.1063/1.4901401.
- [292] J. S. Kim et al., "Efficiency enhancement of bifacial Cu₂ZnSnSe₄ thin-film solar cells on indium tin oxide glass substrates by suppressing In-Sn diffusion with Mo interlayer," *J Power Sources*, vol. 400, pp. 9–15, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.08.001.
- [293] I. Becerril-Romero et al., "Cu₂ZnSnSe₄ Solar Cells onto Polyimide Substrates Fabricated at Low Temperature," in *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2017, pp. 155–159. doi: 10.1109/PVSC.2017.8521503.
- [294] C. Yan et al., "Cu₂ZnSnS₄ solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment," *Nat Energy*, vol. 3, no. 9, pp. 764–772, 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0206-0.
- [295] M. Dimitrievska et al., "Raman scattering analysis of the surface chemistry of kesterites: Impact of post-deposition annealing and Cu/Zn reordering on solar cell performance," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 157, pp. 462–467, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.07.009.
- [296] C. Ma et al., "Effect of CZTS/CdS interfaces deposited with sputtering and CBD methods on Voc deficit and efficiency of CZTS solar cells," *J Alloys Compd*, vol. 817, p. 153329, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153329.
- [297] D. Mora-Herrera et al., "Theoretical modelling and device structure engineering of kesterite solar cells to boost the conversion efficiency over 20%," *Solar Energy*, vol. 220, pp. 316–330, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.03.056>.
- [298] C. Platzer-Björkman et al., "Back and front contacts in kesterite solar cells: state-of-the-art and open questions," *Journal of Physics: Energy*, vol. 1, no. 4, p. 44005, Oct. 2019, doi: 10.1088/2515-7655/ab3708.

- [299] V. Hernández-Calderón et al., “CdS/ZnS Bilayer Thin Films Used As Buffer Layer in 10%-Efficient Cu₂ZnSnSe₄ Solar Cells,” *ACS Appl Energy Mater*, vol. 3, no. 7, pp. 6815–6823, Jul. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00937.
- [300] Md. A. Hossain et al., “Atomic layer deposition enabling higher efficiency solar cells: A review,” *Nano Materials Science*, vol. 2, no. 3, pp. 204–226, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.10.001>.
- [301] S. López-Marino et al., “Inhibiting the absorber/Mo-back contact decomposition reaction in Cu₂ZnSnSe₄ solar cells: the role of a ZnO intermediate nanolayer,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 29, pp. 8338–8343, 2013, doi: 10.1039/C3TA11419H.
- [302] R. Almache-Hernández et al., “Hole Transport Layer based on atomic layer deposited V₂O_x films: Paving the road to semi-transparent CZTSe solar cells,” *Solar Energy*, vol. 226, pp. 64–71, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.08.007>.
- [303] X. Cui et al., “Cd-Free Cu₂ZnSnS₄ solar cell with an efficiency greater than 10% enabled by Al₂O₃ passivation layers,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 9, pp. 2751–2764, 2019, doi: 10.1039/C9EE01726G.
- [304] Z. Wang et al., “Highly efficient, ultrathin, Cd-free kesterite solar cells in superstrate configuration enabled by band level tuning via Ag incorporation,” *Nano Energy*, vol. 94, p. 106898, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106898>.
- [305] C. Reichel et al., “Electron-selective contacts via ultra-thin organic interface dipoles for silicon organic heterojunction solar cells,” *J Appl Phys*, vol. 123, no. 2, p. 24505, 2018, doi: 10.1063/1.5010937.
- [306] C. Reichel et al., “Electron-selective contacts via ultra-thin organic interface dipoles for silicon organic heterojunction solar cells,” *J Appl Phys*, vol. 123, no. 2, p. 24505, 2018, doi: 10.1063/1.5010937.
- [307] F. J. Lovas et al., “Microwave Spectra, Hyperfine Structure, and Electric Dipole Moments for Conformers I and {II} of Glycine,” *Astrophys J*, vol. 455, no. 2, Dec. 1995, doi: 10.1086/309844.
- [308] D. Ramírez-Ceja et al., “Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles synthesized via reaction media with glycine,” *Ceram Int*, vol. 47, no. 4, pp. 5071–5078, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.085>.
- [309] E. R. Costals et al., “Atomic layer deposition of vanadium oxide films for crystalline silicon solar cells,” *Mater. Adv.*, vol. 3, no. 1, pp. 337–345, 2022, doi: 10.1039/D1MA00812A.
- [310] G. Masmitjà et al., “Interdigitated back-contacted crystalline silicon solar cells with low-temperature dopant-free selective contacts,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 9, pp. 3977–3985, 2018, doi: 10.1039/C7TA11308K.

- [311] Y. Sun et al., “Non-vacuum prepared 9.1% efficient $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells using a novel selenization process,” *Mater Lett*, vol. 195, pp. 76–78, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.02.090>.
- [312] M. Kumar et al., “Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS–Se solar cells,” *Energy Environ Sci*, vol. 8, no. 11, pp. 3134–3159, 2015, doi: [10.1039/C5EE02153G](https://doi.org/10.1039/C5EE02153G).
- [313] E. Velilla et al., “Numerical Analysis to Determine Reliable One-Diode Model Parameters for Perovskite Solar Cells,” *Energies (Basel)*, vol. 11, no. 8, 2018, doi: [10.3390/en11081963](https://doi.org/10.3390/en11081963).
- [314] Q. An et al., “High performance planar perovskite solar cells by ZnO electron transport layer engineering,” *Nano Energy*, vol. 39, pp. 400–408, Sep. 2017, doi: [10.1016/J.NANOEN.2017.07.013](https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2017.07.013).
- [315] F. Liu et al., “Emerging inorganic compound thin film photovoltaic materials: Progress, challenges and strategies,” *Materials Today*, vol. 41, pp. 120–142, Dec. 2020, doi: [10.1016/J.MATTOD.2020.09.002](https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2020.09.002).
- [316] F. C. Wu et al., “Charge selectivity in polymer:Fullerene-based organic solar cells with a chemically linked polyethylenimine interlayer,” *Org Electron*, vol. 29, pp. 120–126, Feb. 2016, doi: [10.1016/J.ORGEL.2015.11.037](https://doi.org/10.1016/J.ORGEL.2015.11.037).
- [317] D. Yang et al., “High efficiency inverted polymer solar cells with room-temperature titanium oxide/polyethylenimine films as electron transport layers,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 41, pp. 17281–17285, 2014, doi: [10.1039/C4TA03838J](https://doi.org/10.1039/C4TA03838J).
- [318] R. Fonoll-Rubio et al., “Insights into interface and bulk defects in a high efficiency kesterite-based device,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, no. 1, pp. 507–523, 2021, doi: [10.1039/D0EE02004D](https://doi.org/10.1039/D0EE02004D).
- [319] J. Li et al., “Tailoring the defects and carrier density for beyond 10% efficient CZTSe thin film solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 159, pp. 447–455, Jan. 2017, doi: [10.1016/J.SOLMAT.2016.09.034](https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2016.09.034).



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Departament d'Enginyeria Electrònica