



UNIVERSITAT  
JAUME I

**UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y ORGÁNICA**

**PROGRAMA DE DOCTORADO**  
**QUÍMICA MOLECULAR Y MATERIALES**

**RUTAS QUÍMICAS PARA LA DEPOSICIÓN DE CAPAS  
DELGADAS DE LOS SISTEMAS CIGS Y CZTS CON  
APLICACIONES FOTOVOLTAICAS**

**MEMORIA PRESENTADA**  
**POR**  
**LEONARDO LADEIRA DE OLIVEIRA**

**DIRECTORES**  
**JUAN BAUTISTA CARDA CASTELLÓ**  
**TEODOR KRASSIMIROV TODOROV**

**JULIO DEL 2012**





UNIVERSITAT  
JAUME I

**JUAN BAUTISTA CARDA CASTELLÓ**, Catedrático del área de Química Inorgánica de la Universitat JAUME I de Castellón y **TEODOR KRASSIMIROV TODOROV**, Investigador científico Doctor de IBM T. J. Watson Research Center.

**CERTIFICAN:**

Que **D. LEONARDO LADEIRA DE OLIVEIRA**, Licenciado en Ingeniería de Materiales por la Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Porto Alegre, Brasil), ha desarrollado bajo nuestra dirección el trabajo que lleva por título “Rutas químicas para la deposición de capas delgadas de los sistemas CIGS y CZTS con aplicaciones fotovoltaicas”, para aspirar al grado de Doctor en Química por la Universitat Jaume I de Castellón.

Y para que conste a los efectos oportunos firmamos el presente certificado en Castellón de la Plana a 26 de junio de 2012.

Dr. Juan Carda

Dr. Teodor Todorov



## AGRADECIMIENTOS

Tantas son las personas que me han ayudado, directa o indirectamente, en la realización de esta tesis que no estoy seguro de poder nombrar a todas. Aún así, me gustaría aprovechar este espacio para agradecer a todos que me han apoyado a lo largo de estos años, tanto a nivel profesional como a nivel personal. Muchísimas gracias!

Al Dr. Juan Bautista Carda, por recibirme en su grupo de investigación en la Universitat Jaume I y aceptarme como su doctorando. Me gustaría agradecer especialmente el esfuerzo que ha dedicado a lo largo de estos años a introducir algo de química en mi cerebro de ingeniero, gracias también por hacer que me sintiera en casa durante todos estos años, aunque estuviera a miles de kilómetros del pampa gaucho.

Al Dr. Teodor Todorov, el eterno Teo, del IBM T. J. Watson Research Center, por introducirme al mundo de las células solares. Su amistad, entusiasmo y pasión por la investigación serán siempre fuente de inspiración para mi.

Al Dr. Carlos Pérez Bergmann y al Dr. João Marcos Hohemberger, de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, mis mentores en los primeros años de mi vida como investigador. Sin su apoyo y confianza no habría sido posible venir a España para la realización de este doctorado.

A todos los compañeros que han pasado por el despacho a lo largo de estos años, por la amistad, compañerismo y conversaciones divertidas y enriquecedoras. En especial, me gustaría agradecer a Tedy, Diego, Gustavo, Javier, Mari Paz, Milena, Inma, Salva, Jordi, Mado y Carlos. Muchísimas gracias a Rafa, cuya amistad y conocimientos de química han sido vitales para la elaboración de esta tesis.

A los demás profesores del grupo de Química del Estado Sólido, haciendo especial mención a la Dra. Purificación Escribano, también a los doctores Eloísa Cordoncillo, Beatriz Julián y Hector Beltrán y a los compañeros del “nuevo despacho”: Verónica, Miriam, Marta, Francisco y Thales.

Al personal del Servei Central d'Instrumentació Científica (SCIC) de la Universitat Jaume I, por el compañerismo y paciencia con mis horarios poco ortodoxos. Gracias a Lourdes, Javi, Manolo, José Miguel y Cristina. Gracias en especial a Maruxa, por su

gran ayuda en la caracterización de las muestras por TEM, por su amistad y también apoyo a lo largo de estos años, por lo que será siempre recordada por mí.

Al Dr. William Shafarman, del Institute of Energy Conversion en Delaware, EE.UU., así como al Dr. Alejandro Pérez-Rodríguez y al Dr. Edgardo Saucedo, del Institut de la Recerca en Energía de Catalunya (IREC), en Barcelona, por transformar mis capas en células solares.

Al Dr. Daniel Lincot y a la Dra. Elisabeth Chassaing, del Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque (IRDEP), en Chatou, Francia, por aceptarme en su laboratorio y hacer con que mi estancia en el IRDEP haya sido de gran productividad y aprendizaje. Gracias también a todo el grupo en el IRDEP por toda la ayuda brindada y la simpatía con la que me han tratado.

Al Dr. Manuel Ocaña, del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, por los análisis de XPS realizados en mis muestras.

Al estudiar tan lejos de casa uno muchas veces echa de menos al vínculo familiar, a alguien con quien poder contar en los momentos de dificultad, pero también para compartir las alegrías. Así, con carácter personal, me gustaría agradecer a mi familia española, a ese increíble grupo de amigos que hice a lo largo de estos años en Castellón, cariñosamente llamado "la ONU", no sólo por la gran variedad de nacionalidades, sino también por la riqueza cultural y diversidad de personalidades. A todos mis amigos muchísimas gracias.

Finalmente, y de manera especial, me gustaría agradecer a mi familia. A mis padres, Eliane y Raul, por su cariño e interminable apoyo durante estos años. Sin ellos nada de eso sería posible. A mi hermano Leandro, por hacerme reír siempre y también, a mi abuela Edy, mi segunda madre, por todo el cariño que me ha dedicado a lo largo de mi vida.

**MUCHAS GRACIAS A TODOS!**

<b>Abreviaciones y símbolos .....</b>	<b>v</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Introducción.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1 Energía y medio ambiente .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Capacidad de las fuentes de energía renovables .....</b>	<b>5</b>
<b>1.3 Tecnologías fotovoltaicas.....</b>	<b>10</b>
1.3.1 Tecnologías de materiales cristalinos .....	13
1.3.1.1 Silicio cristalino .....	13
1.3.1.2 Células de alta eficiencia tipo III-V .....	14
1.3.2 Tecnologías de capas delgadas .....	14
1.3.2.1 Silicio Amorfo .....	15
1.3.2.2 Teluro de cadmio.....	15
1.3.2.3 Calcopiritas o CIGS .....	16
1.3.2.4 Kesteritas o CZTS .....	16
1.3.2.5 Otras tecnologías.....	16
<b>2. Células solares de calcopirita .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Estructura de las células solares de Calcopirita.....</b>	<b>18</b>
2.1.1 Sustrato.....	19
2.1.2 Contacto inferior .....	21
2.1.3 Capa absorbente.....	22
2.1.4 Capa buffer .....	22
2.1.5 Contacto transparente frontal .....	23
<b>2.2 Funcionamiento de una célula solar.....</b>	<b>24</b>
<b>2.3 Propiedades eléctricas y parámetros de una célula solar .....</b>	<b>27</b>
<b>2.4 Absorción de luz y propiedades ópticas .....</b>	<b>30</b>
<b>2.5 Estructura y composición de las calcopiritas.....</b>	<b>32</b>
2.5.1 El sistema Cu-In-Se .....	34
2.5.2 El sistema Cu-Ga-Se .....	35
2.5.3 El Sistema Cu-In-Ga-Se .....	36
2.5.4 El sistema Cu-In-S.....	37
2.5.5 Influencia de la composición en el band gap .....	38
<b>2.6 Disponibilidad de materias primas .....</b>	<b>39</b>
<b>2.7 Estructura y composición de las kesteritas .....</b>	<b>41</b>
2.7.1 El Sistema Cu-Zn-Sn-S.....	42
2.7.2 El sistema Cu-Zn-Sn-Se.....	43

<b>2.8</b>	<b>Fabricación de la Interconexión Monolítica en Serie y Módulos</b>	<b>44</b>
<b>2.9</b>	<b>Desarrollos previos en el Procesamiento de células solares del sistema Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> (CIGS)</b>	<b>46</b>
<b>2.10</b>	<b>Métodos de bajo coste para la deposición de calcopiritas</b>	<b>51</b>
2.10.1	Método de Spray Pirólisis	52
2.10.2	Método de Electrodeposición	52
2.10.3	Recubrimientos por Disolución o Sol-Gel	52
2.10.4	Recubrimientos mediante Impresión de Suspensiones	53
<b>OBJETIVOS</b>		<b>55</b>
<b>3.</b>	<b>Objetivos</b>	<b>57</b>
<b>EXPERIMENTAL</b>		<b>59</b>
<b>4.</b>	<b>Técnicas de caracterización</b>	<b>61</b>
4.1	Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)	61
4.2	Difracción de rayos X en polvo (DRX)	61
4.3	Fluorescencia de rayos X	62
4.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	62
4.5	Microscopía electrónica de transmisión (MET)	62
4.6	Espectroscopia UV/Vis	63
4.7	Espectroscopia Raman	63
4.8	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X	64
<b>5.</b>	<b>Deposición de películas delgadas de Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> por método sol-gel</b>	<b>65</b>
5.1	Introducción y principio del método	65
5.2	Experimental	65
5.2.1	Reactivos de partida	65
5.2.2	Preparación de las muestras	66
5.2.2.1	Preparación de las disoluciones	67
5.2.2.2	Deposición de las capas	67
5.2.2.3	Sulfurización y/o Selenización	68
5.3	Resultados y discusión	70
5.3.1	Tratamiento térmico preliminar	70
5.3.2	Tratamientos térmicos en atmósfera de calcógenos	72
5.3.2.1	Sulfurización	72
5.3.2.2	Selenización y tratamiento mixto de sulfurización/selenización	78
5.3.3	Tratamientos térmicos en atmósfera de gases H <sub>2</sub> S y H <sub>2</sub> Se	84



5.3.4	Aplicación como capas absorbentes para las células solares.....	86
<b>5.4</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>87</b>
<b>6.</b>	<b>Síntesis y aplicación de selenitos como precursores para capas absorbentes...89</b>	
<b>6.1</b>	<b>Introducción y principio del método .....</b>	<b>89</b>
<b>6.2</b>	<b>Experimental.....</b>	<b>91</b>
6.2.1	Reactivos de partida.....	91
6.2.2	Preparación de las muestras .....	92
6.2.2.1	Precipitación del polvo precursor .....	92
6.2.2.2	Deposición de las capas.....	93
6.2.2.3	Tratamiento térmico en atmósfera controlada .....	94
6.2.2.4	Aplicación como capas absorbentes en células solares .....	95
<b>6.3</b>	<b>Resultados y discusión.....</b>	<b>96</b>
6.3.1	Síntesis del polvo precursor de Cu-In-Ga-SeO <sub>3</sub> .....	96
6.3.2	Síntesis del polvo precursor de Cu-Zn-Sn-SeO <sub>3</sub> .....	101
6.3.3	Deposición de capas .....	103
6.3.3.1	Deposición de capas CIGS.....	104
6.3.3.2	Deposición de capas CZTSe .....	110
6.3.4	Aplicación como capas absorbentes para las células solares.....	113
6.3.4.1	Células solares CIGS.....	114
6.3.4.2	Células solares CZTS.....	116
<b>6.4</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>117</b>
<b>7.</b>	<b>Síntesis y caracterización estructural de nanopartículas de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>.....</b>	<b>119</b>
<b>7.1</b>	<b>Introducción y principio del método .....</b>	<b>119</b>
<b>7.2</b>	<b>Experimental.....</b>	<b>119</b>
7.2.1	Reactivos de partida.....	119
7.2.2	Preparación de las muestras .....	120
<b>7.3</b>	<b>Resultados y discusión.....</b>	<b>121</b>
<b>7.4</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>134</b>
	<b>CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>137</b>
<b>8.</b>	<b>Conclusiones generales .....</b>	<b>139</b>
	<b>Listado de Publicaciones .....</b>	<b>141</b>
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>145</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>157</b>



# Abreviaciones y símbolos

$\alpha$	Coeficiente de absorción
AM	Atmospheric Mass
ATD/TG	Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico
CBD	Chemical Bath Deposition
CIGS	Copper Indium-Gallium Selenide
CZTS	Copper Zinc Tin Sulfide
DEA	Dietanolamina
EDX	Energy Dispersive X-ray microanalysis
EEUU	Estados Unidos de America
EJ	Exa Joule ( $10^{18}$ J)
eV	electron Volt
HMI	Hahn-Meitner-Institut (Renombrado Helmholtz-Zentrum-Berlin)
IRDEP	Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque
IREC	Institut de Recerca en Energia de Catalunya
ISET	International Solar Energy Technology
ITO	Indium-Tin Oxide
J	Joule
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
Jsc	Short circuit current
MEA	Monoetanolamina o etanolamina
PV	Photovoltaic
QE	Quantum efficiency
Rs	Series Resistance
Rsh	Shunt Resistance
RTP	Rapid Thermal Processing
SCIC	Servicios Centrales de Instrumentación Científica
SEM	Scanning Electron Microscopy
TCO	Transparent Conductive Oxide
TEA	Trietanolamina
TW	Terawatt
Voc	Open Circuit Voltage
WCED	World Commission of Environment and Development
Wp	Watt peak
XPS	X-Ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction
ZJ	Zeta Joule ( $10^{21}$ J)



# **INTRODUCCIÓN**



# 1. Introducción

## 1.1 Energía y medio ambiente

El ritmo de la contaminación ambiental y el agotamiento de los recursos no renovables de nuestro planeta son alarmantes, sin que se encuentre en la historia de la humanidad un precedente de tal magnitud. El calentamiento global por el efecto invernadero ya no es sólo una hipótesis, la desaparición de especies se produce diariamente y, la crisis mundial energética y económica por el déficit de petróleo y otros combustibles fósiles, está empezando a frenar el desarrollo de nuestra civilización.

El consumo de energía no supondría ningún problema si durante los últimos 200 años la industrialización no hubiera empleado casi exclusivamente los combustibles fósiles para satisfacer sus necesidades energéticas. En la Figura 1.1 se representa el consumo de energía que se ha venido realizando desde el año 1990 hasta el año 2007, haciendo una extrapolación hasta el año 2035.

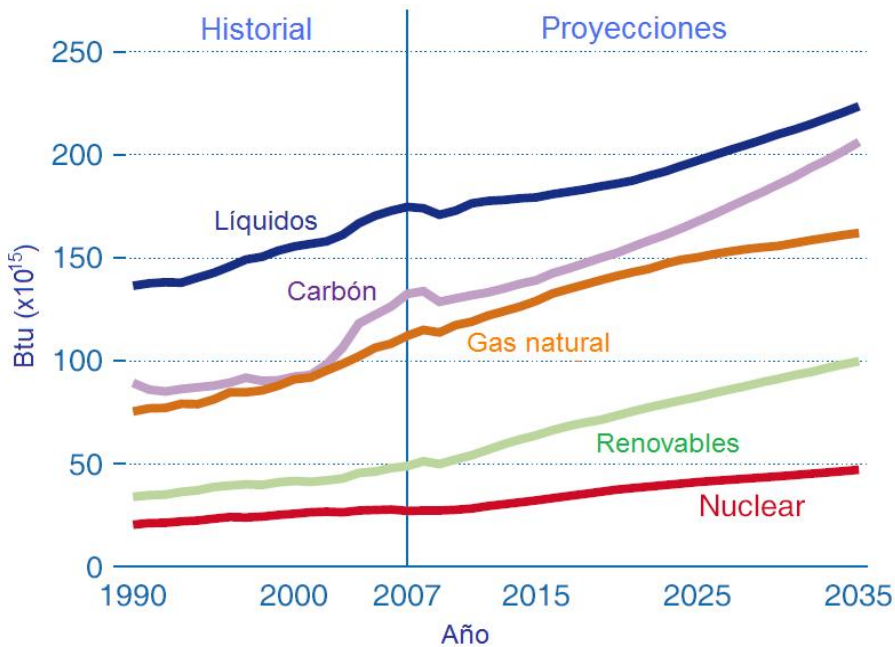


Figura 1.1 – Historial y previsiones de consumo por tipos de energía [1].

Estas previsiones están calculadas por el Departamento de Energía de los EE.UU. a partir de las tendencias actuales, pero sin considerar tres factores de gran importancia [1]:

1. La concienciación ciudadana contra el cambio climático está creciendo.
2. El suministro de petróleo puede disminuir y su precio aumentar.
3. El precio de las energías renovables se puede reducir a través de avances tecnológicos.

Un escenario como este supondría un aumento progresivo de las emisiones de CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, cenizas, etc. en nuestra atmósfera, con efectos desastrosos sobre el medio ambiente. La Figura 1.2 presenta el historial y las previsiones de emisión por los diferentes tipos de combustibles fósiles [1].

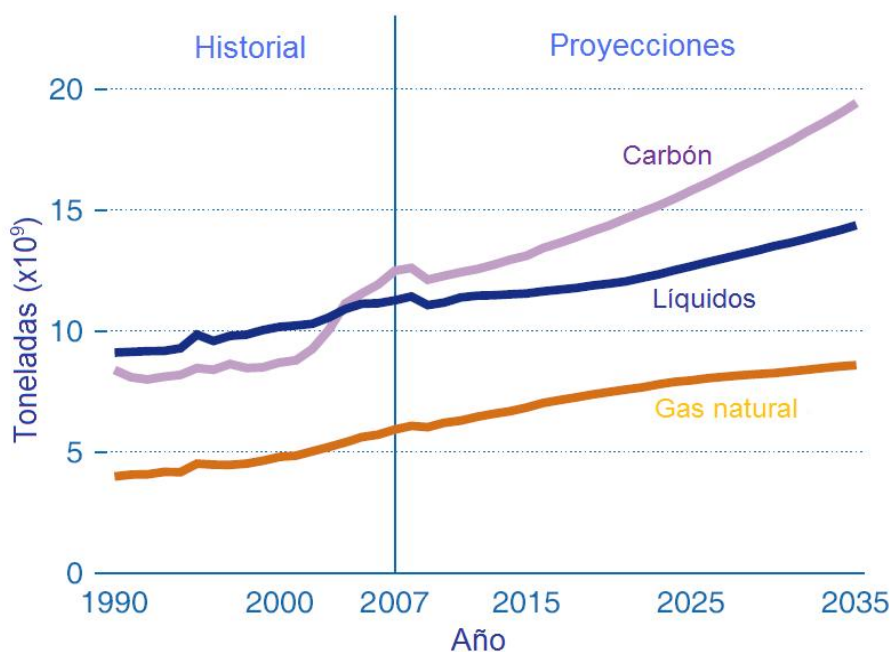


Figura 1.2 - Aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> por los diferentes combustibles fósiles [1].

La Comisión Mundial de Medio Ambiente y Desarrollo (WCED en abreviación inglesa) da la siguiente definición del *Desarrollo Sostenible*:



*“El desarrollo es sostenible cuando responde adecuadamente a las necesidades de la generación de hoy, sin poner en peligro la capacidad de las futuras generaciones para poder satisfacer igualmente sus necesidades”.*

La economía de hoy muchas veces se contrapone a este principio. En un sólo día se están quemando recursos no renovables cuya creación ha tenido lugar durante miles de años. Con el ritmo de explotación actual, las reservas conocidas de petróleo y el gas natural se podrían agotar en unas décadas, mientras que el carbón seguirá el mismo destino un siglo más tarde [2].

En febrero de 2005 Robert Hirsch publicó, a petición del Departamento de Energía de los EE.UU., un informe [3] en el que estudiaba el período de máxima producción de petróleo (pico petrolero, momento en que la producción de crudo alcanza su máximo, después de lo cual la producción entra en declive de manera definitiva). Se considera que, a partir de este momento, la crisis en el sector es inevitable. En los EE.UU. dicha producción alcanzó su máximo en 1970, provocando la célebre crisis de los años 70. Cuando la producción mundial alcance su pico, la subida imparable del precio del petróleo provocará una crisis económica global y mucho mayor. En su informe, Hirsch cita varios estudios y, aunque existan optimistas [4] que opinan que este momento no llegará, la gran mayoría de autores sitúa el pico de producción mundial entre los años 2005 y 2020 [5-7].

La única forma en la que podemos enfrentar, incluso evitar las catástrofes ambiental y económica es sustituir lo más rápidamente posible los combustibles fósiles por fuentes de energía renovables.

## **1.2 Capacidad de las fuentes de energía renovables**

Un cambio significativo o completo a fuentes de energía renovables supone un gran reto, que requiere el esfuerzo mundial para emplear conjuntamente los recursos renovables disponibles. Considerando el enorme consumo energético actual ( $400 \cdot 10^{18}$  J/año), es importante evaluar de manera práctica la posible contribución de

---

A pesar de su amplio uso en la literatura y los medios, por lo que se ha utilizado también en la presente memoria, el término “fuentes de energía” es técnicamente incorrecto ya que se refiere a formas de energía o maneras de convertirla.

las diferentes energías verdes (solar, eólica, biomasa, hidroeléctrica, marina y geotérmica). Su potencial aproximado así como las características más significativas son las siguientes [8, 9]:

**a) Biomasa**

A partir de ella podríamos obtener 7-10 TW, si se utilizara toda la tierra agrícola del planeta sembrándola con “cosechas de energía”, o especies de rápido crecimiento. A pesar del enorme potencial de la biomasa hay que considerar que los mismos territorios son imprescindibles para la alimentación de la creciente población terrestre. Al mismo tiempo, el uso de fertilizantes y laboriosos procesos industriales para fermentar y transformar la biomasa crea ciertas controversias medioambientales.

**b) Energía eólica**

Su potencial se estima en 2.1 TW. A parte de que esto puede proporcionar sólo una fracción del suministro global, los parques eólicos presentan algunos inconvenientes, tales como la contaminación visual y acústica y, pueden tener impacto serio en diversos ecosistemas, en particular de las aves.

**c) Hidroeléctricas**

Un uso intensivo a este recurso, instalando presas a todos los ríos disponibles suministraría 1.5 TW adicionales. Evidentemente, la contribución potencial de la energía hidroeléctrica es aún menor a la eólica mientras que su impacto en los ecosistemas es considerablemente mayor, no sólo sumergiendo territorios terrestres de gran biodiversidad, sino interceptando los flujos naturales de alimentos y las rutas migratorias de todas las especies acuáticas presentes.

**d) Energía de las mareas y olas**

Esta fuente puede proporcionar aproximadamente 2 TW, similar a la energía eólica. Su impacto ambiental es importante por la variedad y complejidad de los ecosistemas en las zonas afectadas.

**e) Energía geotérmica**

La energía geotérmica tiene mayor potencial y aparentemente menor impacto medio ambiental pero requiere avances tecnológicos importantes antes de que pueda contribuir significativamente a la producción energética.

## f) Energía solar

El Sol es el origen de casi todas las fuentes utilizables de energía en la tierra. Únicamente la geotérmica y la nuclear tienen un origen distinto [10]. Las demás formas de energía de que disponemos proceden, directa o indirectamente, del sol. La energía eólica utiliza el viento, provocado por los efectos climáticos causados por la radiación solar y el movimiento de la tierra. La biomasa está formada por la fotosíntesis. Los combustibles fósiles por su parte son productos de biomasa antigua, formados a lo largo de cientos de millones de años.

La energía total que llega a nuestro planeta en un año es 3 850 ZJ ( $10^{21}$ J) o mil millones TWh) [11]. Para entender éste enorme potencial energético basta decir que, sólo una hora de iluminación solar trae a la superficie terrestre más energía de la que hemos consumido en el año 2002 [12] y, en un año, el doble de la cantidad total que se podría extraer jamás de todos los recursos no renovables del planeta: carbón, petróleo, gas y uranio [13]. En la Figura 1.3 se presenta la distribución de la radiación solar sobre la tierra.

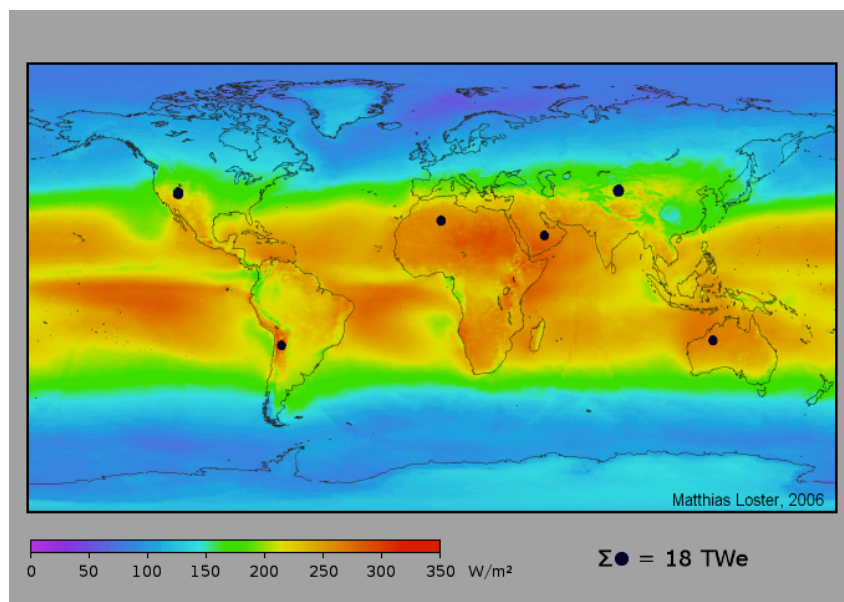


Figura 1.3 – Radiación solar media en vatios por metro cuadrado [14].

La energía solar fotovoltaica y térmica es la más cómoda de usar y con menos impacto ambiental en comparación con las demás fuentes de energía renovables, por la posibilidad de integrar los conversores en la edificación y la construcción de infraestructuras.

Solamente instalando paneles solares sobre los tejados disponibles de las zonas edificadas de España (unos 600 km<sup>2</sup> en total) [15], se pueden generar 90 GWh/año, un tercio del consumo eléctrico de todos los sectores de la economía y más del 10% de la energía total consumida en España (aproximadamente 800 GWh/año) [16].

Pensando en términos globales, los desiertos ofrecen excelentes posibilidades de satisfacer las necesidades energéticas del planeta, como se muestra en la Tabla 1.1. Recubriendo sólo la mitad de la superficie del desierto de Gobi con dispositivos fotovoltaicos, se puede generar la cantidad de energía que necesita la civilización humana (384 EJ ó 10<sup>18</sup>J en el año 2000).

Tabla 1.1 – Área y energía solar incidente en los mayores desiertos de la tierra [17].

DESIERTO	Área (10 <sup>3</sup> km <sup>2</sup> )	kWh/m <sup>2</sup> x año
Sahara (Africa)	8600	2685
Sonora (Mexico)	310	1995
Negev (Israel)	1	1939
Thar (India)	200	2179
Gobi (China/Mongolia)	1300	1701
Great Sandy Desert (Australia)	400	2343

Al mismo tiempo las instalaciones fotovoltaicas en los desiertos permitirían poblar estos territorios con nuevas comunidades autosuficientes que dispondrían de energía abundante para cubrir sus necesidades, incluso para desalinizar agua para la irrigación [17].

A pesar del enorme potencial de la energía solar, es preciso abordar retos tecnológicos y científicos a muchos niveles para poder alcanzar una contribución importante. Ya que aún se desconocen los futuros avances de la ciencia y tecnología, la mayoría de las previsiones de la aportación de la energía solar son relativamente pesimistas. Como se puede ver en la Figura 1.4, algunos expertos prevén a lo largo de

varias décadas una contribución de la energía solar (térmica y fotovoltaica) mucho menor que las demás fuentes, incluso de las renovables[18].

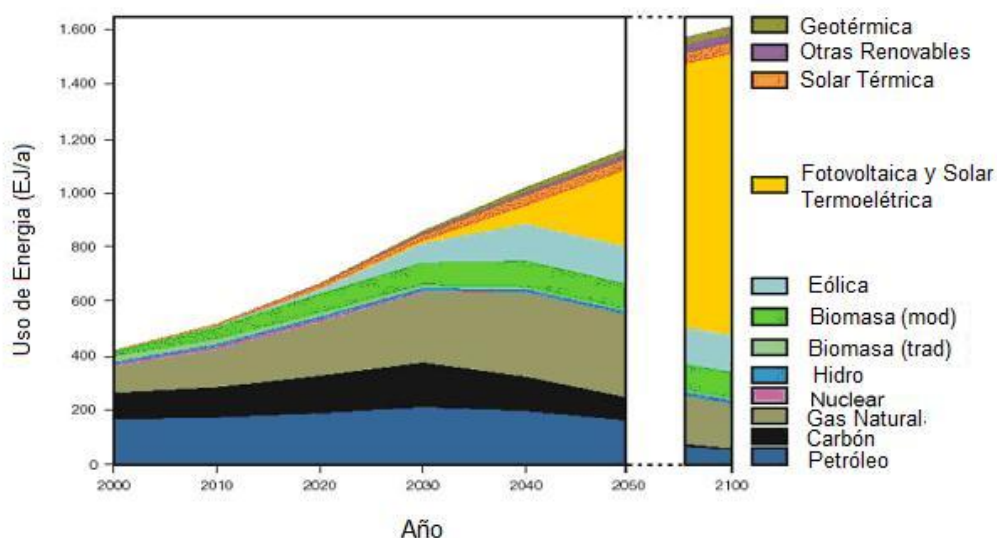


Figura 1.4 – Previsión del suministro de diferentes tipos de energía durante el siglo XXI [18].

Estas estimaciones, a pesar de ser presentadas con la buena voluntad de los autores como escenarios “optimistas” para estimular y promover la tecnología fotovoltaica, pueden estar alejadas de la realidad. El desarrollo de la industria fotovoltaica se podría acelerar por una subida de los precios de los combustibles fósiles y/o por innovación y desarrollo de tecnologías fotovoltaicas baratas y aplicables a gran escala.

Con el propósito de movilizar a la sociedad mundial en todos los niveles para responder adecuadamente a la necesidad inmediata de desarrollo de las tecnologías fotovoltaicas, el Dr. Daniel Lincot<sup>1</sup>, presidente de la XXXIII Conferencia Europea de Energía Fotovoltaica, desarrollado en Valencia en el año 2008, hizo un llamamiento, firmado por la sociedad científica internacional. El documento intenta hacer llegar a la ciudadanía y los organismos gubernamentales que la energía fotovoltaica puede

<sup>1</sup> El Dr. Daniel Lincot es responsable del *Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP)* de París. Con él se mantiene una fuerte colaboración en este campo de las energías fotovoltaicas y como se ha indicado, jugará un papel muy importante en el desarrollo del proyecto.

ser una solución clave para la producción energética mundial y que beneficiará a todas las poblaciones y futuras generaciones:

*“Acelerar el desarrollo de la tecnología fotovoltaica a una gran escala y sin dilaciones se ha convertido en una necesidad absoluta. La energía fotovoltaica no es simplemente ciencia, ni tecnología clásica en desarrollo. Se puede considerar una misión pública y estratégica”.*

### **1.3 Tecnologías fotovoltaicas.**

Las primeras células fotovoltaicas con uso práctico fueron creadas en los EE.UU., en los años 50 y, posteriormente desarrolladas por los programas espaciales. Hoy contamos con numerosas tecnologías para producir módulos fotovoltaicos, pero casi todas tienen un problema en común, el alto precio [19]. Aunque el precio de los módulos viene reduciéndose a lo largo de la última década, alcanzando entre 2 y 5 €/Wp en el año de 2009 [20], se considera que sin incentivos gubernamentales el precio debe bajar aproximadamente a 1 €/Wp para ser competitivo con las fuentes de energía tradicionales en el mercado actual.

La Figura 1.5 muestra la distribución de las diferentes tecnologías fotovoltaicas existentes en el mercado de acuerdo con su volumen de producción en el año de 2010. La parte dominante pertenece al silicio mono y multicristalino. Como veremos a continuación, muchas inconveniencias de la tecnología de los módulos de silicio pueden ser superadas por las tecnologías a base de capas delgadas que poseen un potencial prometedor no sólo para una producción a gran escala, sino para una reducción de costes importante.

El *Photovoltaic Status Report 2010* prevé que para el año 2012, los módulos basados en capas delgadas serán responsables por más de un tercio de la capacidad de producción de energía eléctrica fotovoltaica [21], como se observa en la Figura 1.6.

---

· El módulo, o panel fotovoltaico, consiste en varias células interconectadas en serie y un acabado que permite su instalación directa.

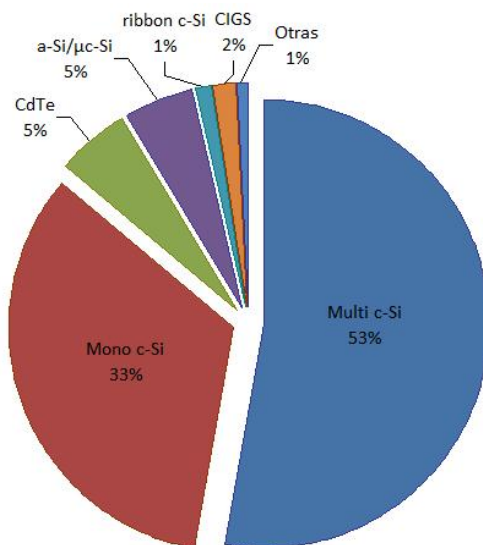


Figura 1.5 - El mercado fotovoltaico mundial a finales de 2010 [22].

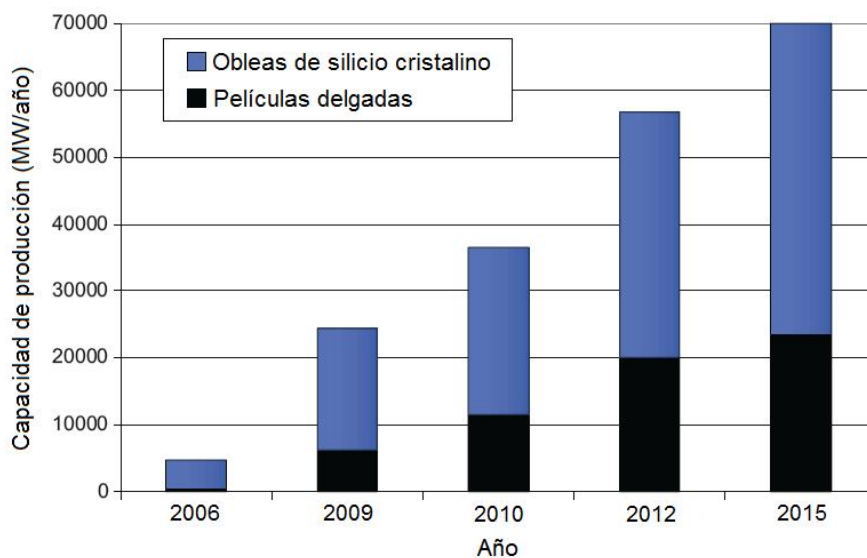


Figura 1.6 - Comparativa del crecimiento en la capacidad de producción de energía eléctrica entre las tecnologías fotovoltaicas basadas en obleas y películas delgadas [21].

El desarrollo de las distintas tecnologías fotovoltaicas a lo largo de las últimas décadas representado por el aumento de su eficiencia máxima está representado en la Figura

1.7. Algunas de ellas, como las del silicio cristalino, están ya establecidas en el mercado, mientras que otras, como las de capas delgadas, están empezando a demostrar su potencial.

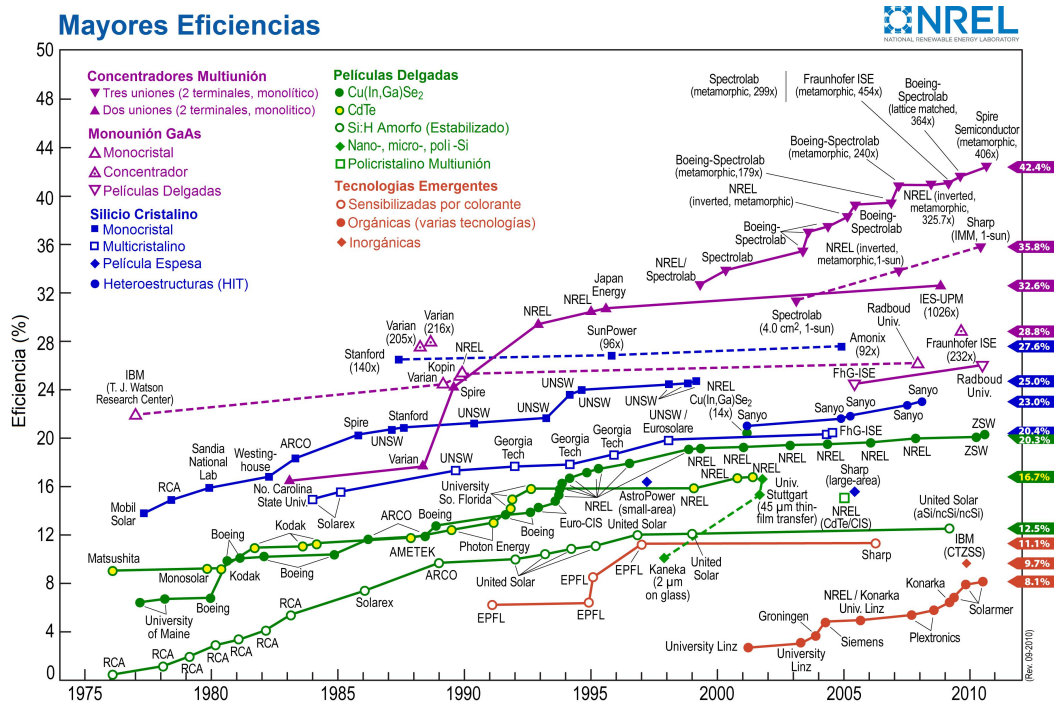


Figura 1.7 - Mapa del desarrollo de las diferentes tecnologías fotovoltaicas durante las últimas décadas [23].

La tecnología ideal para una producción del orden de giga o incluso terawattios por año tendría los siguientes requisitos:

- Posibilidad de obtener grandes áreas a bajo coste.
- Alta eficiencia (superior a 10%)
- Estabilidad durante explotación en condiciones atmosféricas (por los menos 10-20 años)
- Suministro suficiente de materias primas (evitar el uso de elementos escasos)
- Bajo consumo de energía para la fabricación (rápida recuperación de la energía invertida)
- Uso de materiales que no sean tóxicos o contaminantes.



Como en muchas otras industrias, es muy difícil conseguir todos éstos requisitos a la vez. La meta de la comunidad científica es alcanzar el mejor compromiso entre los requisitos presentados y las propiedades obtenidas.

### **1.3.1 Tecnologías de materiales cristalinos**

Las tecnologías de materiales cristalinos son las que hoy en día presentan las eficiencias más altas. También son las tecnologías de fabricación e instalación más caras y dificultosas debido a la alta calidad y pureza de los materiales utilizados.

Los principales representantes de este tipo de tecnología son:

#### **1.3.1.1 Silicio cristalino**

En la actualidad, el mercado fotovoltaico es dominado por los módulos de silicio mono y multicristalino, como se ha podido observar en la Figura 1.5. Las células de silicio mono y multicristalino poseen un récord de eficiencia de 25% y 20.4%, respectivamente (Figura 1.7). Además, sus módulos son muy estables y suelen tener garantía de explotación de 20 años. Por ser el silicio un material abundante, estos módulos son muy adecuados para la producción a gran escala del punto de vista ambiental.

Al mismo tiempo, el silicio es un semiconductor de band gap indirecto por lo que se necesita un grosor 50-100 veces mayor y/o diseños ópticos para conseguir una absorción de la luz solar comparable con la de los semiconductores de gap directo, como son las calcopiritas. El mayor grosor requiere, por su parte, materiales de altísima pureza (superior a 6n o 99.99999%) para evitar la recombinación de los portadores de carga [24]. La creciente demanda necesita un suministro independiente que redundaría en un aumento del precio que no sólo sería unas 50 veces mayor al Si metalúrgico, sino ineficiente de un punto de vista energético (anulando una gran parte de los beneficios medio ambientales). Otra desventaja de los módulos de silicio cristalino es su laboriosa fabricación ya que se realiza en numerosas etapas que requieren maquinaria robotizada. Además, al tratarse de una tecnología muy madura ya que todas las etapas de su fabricación han sido

optimizadas durante décadas, con que no se puede esperar una reducción de coste drástica en los próximos años.

Muchas investigaciones tienen como objeto reducir el grosor de las obleas o sustituirlas por capas o laminas cristalinas. De momento no se ha podido realizar un procedimiento con mejor viabilidad económica y practica del silicio cristalino que el método tradicional.

### **1.3.1.2 Células de alta eficiencia tipo III-V**

Células con récord de eficiencia del 35.8%, utilizando una estructura laminada de 3 células. También hay que mencionar el hecho de que su eficiencia es aún mayor con altas intensidades de iluminación. El récord actual es de 42.4% a una intensidad de iluminación equivalente a 406 soles. Por su alta eficiencia, la tecnología es idónea para aplicaciones en el espacio y sistemas concentradores que enfocan en células minúsculas la radiación de áreas mucho mayores, hasta 2000 veces el área de la célula [25].

La gran desventaja de este tipo de tecnología es su precio, muy por encima de la del silicio. La fabricación de estas células requiere un crecimiento epitaxial de materiales como GaAs, AlGaAs y InP sobre monocristales de germanio de gran calidad. Otros puntos son la difícil integración urbana de estos dispositivos, debido a su tamaño y la necesidad de mantener una orientación precisa hacia el sol, y la baja eficiencia que demuestran cuando expuestas a luz dispersa.

### **1.3.2 Tecnologías de capas delgadas**

La posibilidad de utilizar capas delgadas para módulos fotovoltaicos es muy atractiva por el enorme ahorro de material y la simplificación del proceso de fabricación. Al mismo tiempo, el aspecto homogéneo y elegante de estos módulos, así como la libertad de formas y diseños que permiten, los hacen muy atractivos para una integración arquitectónica.

El tipo de variantes en capas delgadas pueden ser:

### **1.3.2.1 Silicio Amorfo**

Los primeros módulos comerciales de capa fina fueron de silicio amorfo. La eficiencia de células de este material ha alcanzado un valor record del 12.5 % (estabilizada) en 2009. El rendimiento inicial puede ser mayor (alrededor del 15%) pero una característica típica de este material es su degradación bajo iluminación, conocido como efecto de Staebler-Wronski [19]. Últimamente se han introducido diferentes alternativas como el silicio microcristalino y nanocristalino en estructuras similares que se deterioran menos por este efecto, pero su producción aumenta los costes de producción.

Normalmente la deposición se lleva al cabo en alto vacío utilizando técnicas asistidas por plasma.

### **1.3.2.2 Teluro de cadmio**

Su producción relativamente sencilla ha llevado a una rápida expansión de esta tecnología durante los últimos años, alcanzando una eficiencia del 16.7% (Figura 1.7). Tiene como característica el esquema de superestrato, en que el vidrio sobre el cual se deposita la célula es la superficie que será iluminada. La luz solar tiene que atravesar el vidrio para llegar a la capa absorbente. Se depositan capas de óxido conductor, CdS por baño químico y la capa de CdTe se aplica normalmente por sublimación en un recipiente cerrado, siendo un proceso fácilmente escalable. Un paso importante para la buena cristalización y acondicionamiento de la capa es el tratamiento posterior con la adición de cloruro o cloro [26].

Desde un punto de vista ambiental la presencia del cadmio es preocupante, y aunque las compañías productoras aseguran la completa ausencia de emisiones, es deseable sustituir este elemento, que ya ha sido prohibido en otras industrias.

### 1.3.2.3 Calcopiritas o CIGS

Las células que utilizan calcopirita ( $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_2$ ) como material absorbente se han destacado en la última década, alcanzando en 2010 una eficiencia de 20.3% [27]. Por su alto rendimiento y estabilidad esta tecnología se considera muy prometedora para una producción de módulos fotovoltaicos a gran escala [28].

Así, esta es una de las tecnologías que se elige en el presente proyecto de investigación, orientándola hacia métodos de deposición de bajo coste. Es decir, métodos químicos en lugar de los métodos físicos en alto vacío utilizados actualmente.

### 1.3.2.4 Kesteritas o CZTS

Aunque estudiadas desde el principio de los años 2000 como una alternativas a las células CIGS por contener elementos más abundantes, las kesteritas ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) no se habían conseguido grandes resultados hasta 2010, cuando IBM logró una eficiencia de 9.66% [29]. Hay que resaltar que este resultado se ha obtenido utilizando un método químico. Con todo eso las kesteritas se presentan como una de las candidatas para producción a gran escala.

Del mismo modo que para las calcopiritas, en este proyecto se investigará la obtención de nanopartículas y capas de estructura kesterítica por métodos químicos.

### 1.3.2.5 Otras tecnologías

Durante la última década, han atraído la atención de muchos investigadores nuevos conceptos para el desarrollo de células fotovoltaicas a base de materiales nanocristalinos, polímetros, fullerenos y materiales compuestos.

Así, las células orgánicas han alcanzado eficiencias del 8.1%, pero no han sido estables (Figura 1.7). El mismo problema ocurre con la célula nanocristalina de colorante (conocida como célula de Grätzel), la cual tiene una eficiencia confirmada de 11.1%.

## 2. Células solares de calcopirita

Este sistema fotovoltaico ha sido considerado como una de las más prometedoras tecnologías de células solares para la generación de energía de forma rentable [30]. Hay muchas razones para esto. Por un lado, esta tecnología ha demostrado una eficiencia alta y estable de 20.3%, próxima a la de silicio cristalino (Figura 1.7). Por otro lado, las ventajas inherentes de procesamiento de películas delgadas, en contraste con los materiales cristalinos en masa (bulk) permiten una rápida transferencia del proceso de deposición a grandes áreas, con alta eficiencia. Otra gran ventaja de las tecnologías de películas delgadas es la posibilidad de sustituir el procesamiento y soldadura de las células individuales y el procedimiento de las obleas de silicio por un simple trazado. Esto puede proporcionar una interconexión monolítica y simple de las células individuales, resultando así un voltaje alto de salida del módulo y una reducida pérdida de resistencia en serie. Varias empresas ya han comenzado la producción en planta piloto de módulos de gran área, con una eficiencia superior al 12%. El máximo rendimiento alcanzado para un módulo completo ha sido de 13.4% y pertenece a Showa Shell [31].

Históricamente, esta tecnología se inicia con la síntesis de  $\text{CuInSe}_2$  por Hahn [32] en 1953. El primer dispositivo fotovoltaico fue fabricado en 1974 de un sólo cristal [33] con una eficiencia de 12% . Boeing Corporation desarrolló el primer dispositivo de película delgada eficiente (10%) en los años 80 por el uso de un proceso basado en tres fuentes de evaporación [34]. Con algunas modificaciones (en varias etapas, en lugar de dos etapas) sigue siendo el proceso utilizado en la actualidad con el récord de rendimiento tanto para las células como para módulos. En 1987, la empresa Arco Solar [35] aumentó esta eficiencia hasta un 14%. La misma empresa bajo el nombre de Siemens Solar (después Shell Solar) produjo el primer módulo fotovoltaico comercial de calcopirita [36] en 1998.

Hoy en día numerosas empresas, empleando varios procesos, materiales y sustratos, están desarrollando un intenso trabajo para ampliar sus plantas-piloto a la producción en gran escala. Algunas de ellas utilizan técnicas basadas en vacío, como es a través de sputtering o coevaporation. Ejemplos de empresas son: Wurth Solar, Avancis, Showa Shell, Miosole, Heliovolt, Global Solar, Sulfurcell, etc. Al mismo tiempo, ya existen instituciones y empresas que están introduciendo en el sector

industrial nuevas técnicas de bajo coste, sin la necesidad de utilizar vacío, como es el centro en el cual nuestro grupo de investigación mantiene estrechos lazos de colaboración, Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP) de París, dirigido por el Dr. Daniel Lincot y Electro Solopower. El Centro International Solar Electric Technology (ISET), utiliza sistemas de electrodeposición y la empresa Nanosolar utiliza técnicas de impresión de suspensión de nanopartículas.

En un futuro próximo, se prevé un rápido crecimiento de los volúmenes de producción. Así ya se están construyendo grandes instalaciones de producción para cuando los procesos que se están investigando hayan alcanzado la madurez necesaria.

En el estudio que hemos realizado, se evidencian tres cuestiones principales que aún tienen que ser abordadas por el campo de la investigación:

- Disminución de los costes de procesamiento y un aumento de la eficiencia de las rutas de deposición de las capas de calcogenuros sin la utilización de sistemas de vacío.
- La sustitución de elementos tóxicos como el selenio y el cadmio, empleado por la tecnología actual.
- La sustitución de elementos raros por su escasez, como el indio y galio con alternativas de otros elementos más abundantes.

Si estas cuestiones se abordan adecuadamente, creemos que la tecnología fotovoltaica de calcopirita tiene un potencial ilimitado para el suministro de una energía renovable, barata y abundante.

## **2.1 Estructura de las células solares de Calcopirita**

Si bien en la bibliografía aparece relatada una gran variedad de procesos y materiales utilizados para la fabricación de dispositivos de calcopirita, las principales características de estas células solares son similares, siguiendo el esquema presentado en la Figura 2.1. Diferentemente de las células de CdTe, que son producidas en la configuración de superstrato (como citado anteriormente en el ítem 1.3.2.2), el proceso más comúnmente utilizado para las células de calcopirita utiliza la versión de sustrato.

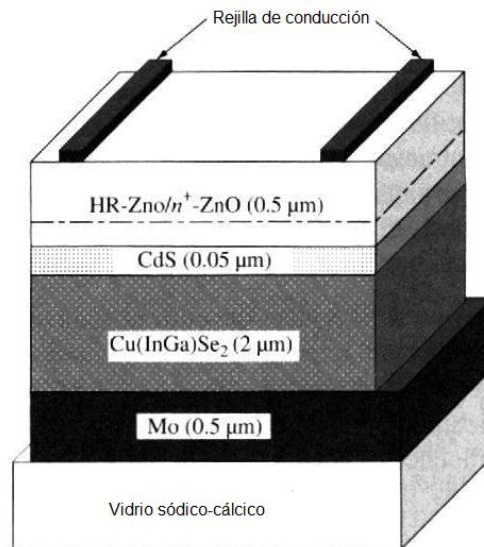


Figura 2.1 - Sección transversal esquemática de una típica célula solar de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  [37].

Este dispositivo incluye cinco elementos principales, que son:

- Sustrato, el cual es un vidrio sódico-cálcico, proporcionando la superficie adecuada para el depósito de todas las capas activas.
- Capa de contacto, hecha de molibdeno, generalmente depositada por *sputtering*.
- Capa absorbente de calcopirita,  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , que actúa como un semiconductor del tipo p.
- Buffer, de CdS y actúa como semiconductor del tipo n.
- Óxido conductor transparente, normalmente ZnO dopado con Al, Ga o B muchas veces va precedido por una fina capa aislante de ZnO.

A continuación se indica una breve explicación del funcionamiento de cada una de las capas formadoras de la célula, de modo a comprender su funcionamiento.

### 2.1.1 Sustrato

El más estudiado es el vidrio sódico-cálcico. Originalmente fue utilizado debido a su bajo coste, inercia química y estabilidad térmica. Pronto se descubrió que pequeñas

cantidades del sodio difundidos desde el vidrio hacia la capa absorbedora tenían efectos beneficiosos sobre sus propiedades electrónicas. En procesos más avanzados utilizan una barrera de difusión de sodio, seguida de la adición de una cantidad controlada de un compuesto de sodio, a fin de lograr un mejor control sobre la incorporación del mismo [38].

Los sustratos flexibles son de especial interés desde el punto de vista industrial, debido a la posibilidad de utilizar procesamientos en rodillo, *roll-to-roll*. Se han utilizado para ello diferentes materiales, como el metal y láminas poliméricas. Se deben cumplir varios requisitos lo que hace difícil encontrar un sustrato flexible óptimo [39]:

1. **Compatibilidad con el vacío.** El sustrato no debe desgasificar durante los sucesivos pasos de deposición en vacío, especialmente durante la deposición de la capa absorbedora  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS), cuando el sustrato es calentado. Este requisito no es necesario para los procesos de bajo coste, como los métodos de deposición libres de vacío, tal y como se plantea el proyecto.
2. **Estabilidad térmica.** Las células CIGS con mayor rendimiento se depositan a temperaturas alrededor de  $550^\circ\text{C}$ . Estas temperaturas dificultan en mucho la utilización de láminas y películas poliméricas ya que no son adecuadas para temperaturas de deposición superiores a  $450^\circ\text{C}$ .
3. **Adecuado coeficiente de expansión térmica (CTE).** Este debe ser lo más próximo posible al de la capa absorbedora (7-11 ppm/K) para evitar la generación de grietas o una baja adhesión debido a las tensiones. El titanio y el acero poseen CTE similares (8,6 y 11ppm/K, respectivamente). Ya el aluminio y muchos polímeros ( $\sim 23$  ppm/K) poseen CTE demasiado alto, lo que puede provocar la exfoliación de la capa depositada.
4. **Inercia química.** El sustrato no debe dañarse cuando expuesto a los diferentes entornos agresivos del proceso, en particular, en atmósferas de selenio a altas temperaturas, durante la formación de la capa absorbedora y en el baño químico utilizado para el depósito de la capa búffer. Además, no debería liberar impurezas que puedan deteriorar las propiedades electrónicas de la



célula. En algunos casos y con el fin de cumplir este requisito, se deposita una barrera de difusión [40].

5. **Barrera de humedad.** Debido a los largos plazos de exposición a la atmósfera (especialmente a alta temperatura y humedad) los módulos pueden dañarse. El sustrato debe proporcionar protección fiable de la atmósfera.
6. **Suavidad de la superficie.** La rugosidad del sustrato, especialmente a escala micrométrica, puede dar lugar a interrupciones (cortes) entre los contactos inferiores (molibdeno) y superiores (ITO). Al mismo tiempo, los trazados de aislamiento, necesarios para la interconexión de los módulos, no se pueden realizar con éxito en sustratos rugosos.
7. **Coste, consumo de energía, disponibilidad y peso.** Estos requisitos generales se aplican a todos los elementos del módulo, especialmente si se prevé la producción a gran escala.

### 2.1.2 Contacto inferior

El contacto más ampliamente utilizado para los dispositivos de calcopirita es el molibdeno depositado por sputtering. Este material tiene varias ventajas, tales como:

- Baja reactividad con los calcógenos durante la deposición de la capa absorbente.
- Coeficiente de dilatación térmica próximo al de la capa absorbente.
- Alta dureza, que permite el trazado mecánico en las capas posteriores para la interconexión de los módulos, sin dañar el contacto.

Frecuentemente, se forma una capa delgada de  $\text{MoSe}_2$  durante los tratamientos a alta temperatura de la capa buffer [41]. Este fenómeno normalmente no es perjudicial para el funcionamiento de la célula. En algunos casos, cuando se utiliza una hoja metálica como sustrato, es posible omitir el contacto. Sin embargo, debido a las impurezas que pueden difundirse a partir de la lámina, puede ser necesaria la deposición de una barrera de difusión adicional [40].

### 2.1.3 Capa absorbente

Este es el corazón de la célula de calcopirita y ha sido objeto de una amplia gama de actividades de investigación, dando lugar a numerosas modificaciones y mejoras a lo largo de los años. Como ya se ha mencionado [27], el máximo rendimiento se ha logrado con  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , denominada célula CIGS, aunque están siendo investigados otros materiales.

En todos los casos la formación de la capa de este material se realiza en la incorporación de los elementos constituyentes en vacío o a presión atmosférica, acompañada o seguida de un tratamiento de alta temperatura que produzca el desarrollo del material cristalino.

Otro desafío para la tecnología CIGS relacionado con la producción a gran escala es la sustitución de los elementos escasos y tóxicos, tales como In, Ga y Se por alternativas ambientalmente más compatibles y abundantes. Un ejemplo de un material prometedor es  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , uno de los objetivos del presente proyecto.

### 2.1.4 Capa buffer

Sirve también como la parte n en la unión p-n del sistema semiconductor, siendo esta capa crucial para el funcionamiento de la célula. Es muy delgada (10-60 nm) y tiene que proporcionar una cobertura completa de la capa absorbente, protegiendo en la etapa de deposición del ZnO vía sputtering.

Los dispositivos de más alta eficiencia emplean capas buffer de CdS depositadas por baño químico. Tanto el material como su proceso de obtención son indeseables para la producción industrial y el medio ambiente, debido a su alta toxicidad y generación de residuos. Los mejores resultados se han logrado con métodos alternativos a la deposición por baño químico, tales como la *deposición de capa atómica (ALD)*, *deposición química en fase vapor de precursores organometálicos (MOCVD)*, *ion layer gas reaction (ILGAR)*, *sputtering* y *evaporación térmica* [42]. Sin embargo, la mayoría de estos métodos aún deben ser probados a la escala industrial.

Mucho se ha estudiado para encontrar alternativas al cadmio. En la mayoría de los casos se han utilizado zinc o materiales a base de sulfuro de indio [42-44].

### 2.1.5 Contacto transparente frontal

También llamada capa ventana, esta capa es importante y a su vez, es un reto debido a compromiso entre los requisitos eléctricos y ópticos. Desde el punto de vista eléctrico tiene que ser lo suficientemente conductora con el fin de reducir las pérdidas de eficiencia y proporcionar el contacto óhmico a la capa buffer, con el fin de recoger la carga de todo el dispositivo. Desde el punto de vista óptico debe ser muy transparente, para permitir la iluminación máxima de las capas activas.

Encontrar materiales que sean capaces de cumplir con ambos requisitos no es una tarea fácil. Por ejemplo, los metales son altamente conductivos, pero no son transparentes, mientras que los materiales transparentes y de fácil procesamiento como plásticos y vidrios son aislantes. Sólo ciertos óxidos metálicos, conocidos como óxidos conductores transparentes (TCOs) y de algunos polímeros como Polianilinas, polipirroles, politiofenos, Polifenilenos, poli(p-fenileno vinileno) y especialmente PEDOT, Poli (3,4-etilenodioxitiofeno) son adecuados.

De todos ellos, los óxidos conductores transparentes (TCOs) han mostrado ser más adecuados para la aplicación de células solares debido a su estabilidad a largo plazo en condiciones de iluminación, incluso cuando son sometidos a una radiación de baja longitud de onda, que puede dañar a la mayoría de los polímeros. El grupo incluye algunos de los óxidos de los grupos III (Sn, Al, Ga, In) y VIII (Cd, Zn, Cu). Estos materiales son de hecho semiconductores con un *band gap* muy alto (generalmente por encima de 3 eV) que garantiza la alta transmisión óptica en la región de operación de la fotocélula. En general, los valores de resistividad de estos compuestos son muy altos, así que tienen que ser dopados a fin de avanzar el nivel de Fermi hacia la banda de conducción y aumentar la concentración de electrones [26].

Para las aplicaciones de células solares, las propiedades de los óxidos conductores transparentes tienen que cumplir los siguientes requisitos:

- Baja resistencia (menos de  $10\Omega/\text{cm}^2$ ) con el fin de reducir al mínimo la resistencia en serie final del dispositivo.
- Alta transmisión (más del 90% en el rango espectral del visible (400-900nm) que permita el alto flujo de fotones por la ventana y el material absorbente.
- Buena adherencia a las capas anteriores.

Las células de calcopirita, en la mayoría de los casos, utilizan ZnO dopado con Al, aunque en algunos casos se utilizan SnO<sub>2</sub> dopado con In (ITO) o SnO<sub>2</sub>:F. Estos materiales son de tipo n debido a las vacantes de oxígeno y esto garantiza una concordancia eléctrica con la capa buffer, del tipo n.

La técnica de deposición típica es el sputtering. El control preciso del contenido de oxígeno es necesario para alcanzar la conductividad óptima y la transparencia. Otras técnicas de deposición que todavía están siendo investigadas son la ablación por láser, el spraydrying, el crecimiento por disolución y el método sol-gel. Una fuerte limitación de las técnicas de bajo coste, tales como la vía sol-gel es que, generalmente, requieren altas temperaturas para obtener buena conductividad [45]. Al mismo tiempo, la baja estabilidad térmica de la unión p-n en los dispositivos de calcopirita hace imposible la capa de TCO a temperaturas muy superiores a 200° C.

## 2.2 Funcionamiento de una célula solar

Células solares son dispositivos fundamentalmente sencillos, capaces de absorber luz y utilizar parte de la energía de los fotones absorbidos para generar transportadores de corriente eléctrica – electrones y huecos. Un diodo semiconductor separa y colecta los transportadores y conduce la corriente eléctrica generada en una dirección específica. Este diodo es formado pela unión metalúrgica de un semiconductor tipo *p* (capa absorbente) con un semiconductor tipo *n* (capa buffer). La Figura 2.2 representa la creación del par electrón-hueco en una célula solar típica.

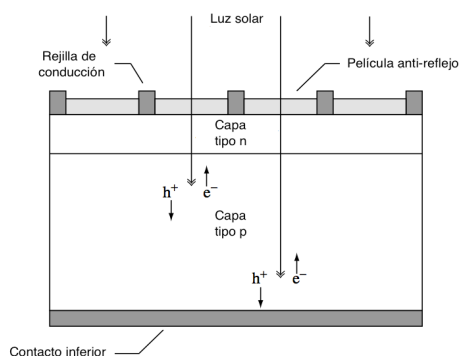


Figura 2.2 – Esquema de una célula solar convencional representando la creación del par electrón-hueco,  $e^-$  y  $h^+$ , respectivamente.

Para equilibrar la carga total del dispositivo, los electrones del semiconductor tipo  $n$  difunden a través de la unión para el lado tipo  $p$ , y vice-versa. Electrones y huecos de la región recombinan, dejándola desprovista de cargas libres o móviles. Eso lleva a una acumulación de cargas negativas en el lado  $p$  (aceptores ionizados), y de cargas positivas en el lado  $n$  (dadores ionizados). La región donde ocurren estos eventos es llamada *región de carga espacial* o *de agotamiento* (Figura 2.3), y genera un fuerte campo eléctrico que se opone a la difusión de transportadores a través de la unión  $p-n$ , llevando el sistema a un estado de equilibrio.

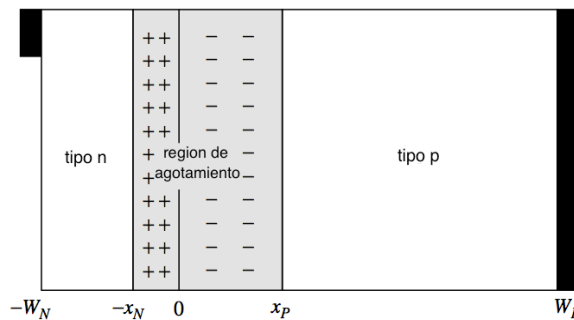


Figura 2.3 – Estructura simple de una célula solar. Transportadores de carga han difundido a través de la unión ( $x=0$ ) dejando una región de carga espacial o de agotamiento desprovista de cargas libres o móviles.

Como consecuencia de este cambio de cargas, los nivel de Fermi ( $E_f$ ) de los materiales se equilibran. Debido a que las bandas de valencia y conducción ( $E_v$  y  $E_c$  respectivamente) tiene que ser paralelas al nivel de vacío ( $E_0$ ), una flexión de banda ocurre en la región de carga espacial, como se puede observar en la Figura 2.4.

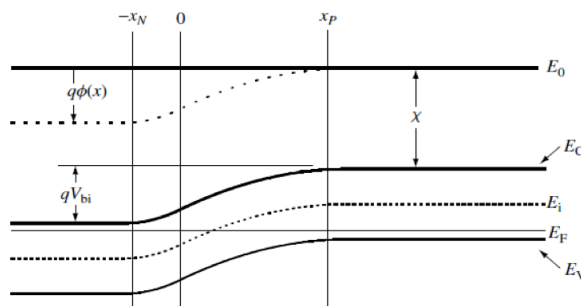


Figura 2.4 – Bandas de energía en la unión p-n en una situación de equilibrio.

Cuando los electrones son fotoexcitados en la región de carga espacial, ellos son transportados casi en su totalidad para el lado  $n$  debido al campo eléctrico generando entonces una corriente eléctrica. Cuando la absorción del fotón ocurre en la región quasi-neutral (fuera de la región de carga espacial), el electrón fotoexcitado difunde y debe llegar a la región de carga espacial, donde son también recogidos por el campo eléctrico de la unión  $p-n$ . En estos casos, muchas veces ocurren fenómenos de recombinación, donde electrón y hueco se reúnen liberando energía en forma de calor o luz. El tiempo que la pareja electrón-hueco tarda en recombinarse es llamado *tiempo de vida* y corresponde al tiempo de vida de los transportadores minoritarios.

Idealmente, la capa buffer presenta una densidad de transportadores bastante más alta que la capa absorbente, de tal manera que la región de carga espacial se extiende en la capa absorbente y la coleta de transportadores es aumentada. Además, el band gap de la capa buffer debe ser ancho, de modo que gran parte de la radiación pueda ser transmitida a la capa absorbente. Debido a la disminución de la intensidad de la luz causada por la absorción, los fotones absorbidos se encuentran predominantemente dentro de la región de carga espacial. El diagrama de bandas completo de una célula solar de calcopirita se encuentra en la Figura 2.5.

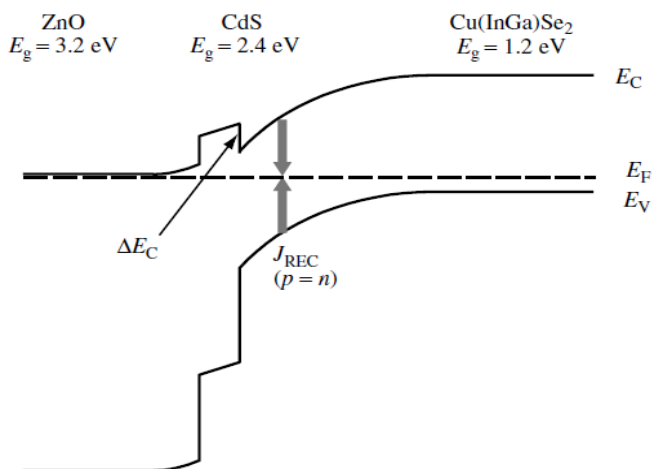


Figura 2.5 – Diagrama de bandas de una célula solar de ZnO/CdS/CIGS a 0 V no iluminada. La máxima corriente de recombinación está indicada por  $J_{\text{REC}}$  [26].

La velocidad de recombinación es dada por la siguiente ecuación [46]:

$$R = \frac{np}{\tau(n+p)}$$

Donde  $n$  es la concentración de electrones,  $p$  es la concentración de huecos, e  $\tau$  es el tiempo de vida de los transportadores de carga. La velocidad de recombinación máxima se encuentra en la región de carga espacial donde  $p=n$ . En la Figura 2.5 la máxima corriente de recombinación se llama  $J_{REC}$ .

El borde en la banda de conducción  $\Delta E_C$  es muy importante para el rendimiento de la célula. El pico observado en la Figura 2.5 indica que el mínimo de la banda de conducción de la  $Cu(In,Ga)Se_2$  es menor que el del  $CdS$ . Estudios indican que un pico no más grande que 0,5 eV ayudan a evitar la recombinación, mientras que picos con valores más elevados impiden la colecta de los electrones fotogenerados, reduciendo la *densidad de corriente en cortocircuito*  $J_{SC}$  y el *factor de llenado*  $FF$  (del inglés *fill factor*). Inversamente, un  $\Delta E_C$  negativo no evitaría el estado de recombinación, reduciendo el *voltaje en circuito abierto*  $V_{OC}$  [46].

### 2.3 Propiedades eléctricas y parámetros de una célula solar

El parámetro más importante en una célula solar es su eficiencia  $\eta$ , que es definida como la razón entre la máxima potencia eléctrica generada por la célula y la potencia irradiada por la fuente de luz. Además, los ya citados anteriormente, voltaje en circuito abierto  $V_{OC}$ , densidad de corriente en cortocircuito  $J_{SC}$ , y factor de llenado  $FF$  son usualmente usados para describir y caracterizar el rendimiento de una célula solar. Estos parámetros están indicados de manera esquemática en la Figura 2.6.

La densidad de corriente – voltaje (J-V) característica de una célula solar se describe por la *ecuación de Shockley* o *ecuación del diodo*:

$$J(V) = J_0 \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - J_{ph}$$

donde  $J$  es la densidad de corriente,  $V$  es el voltaje aplicado,  $J_0$  es llamado densidad de corriente de saturación,  $q$  es la carga del electrón,  $A$  es el coeficiente de emisión,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta y  $J_{ph}$  es la densidad de corriente fotogenerada.

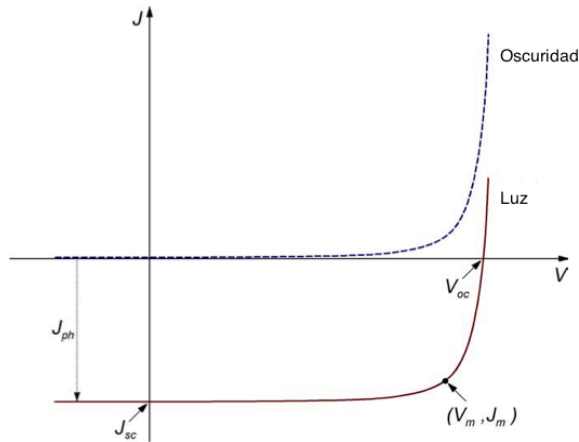


Figura 2.6 – Curva I-V esquemática de una célula solar en la oscuridad y bajo iluminación. Se encuentran indicados en la ilustración la densidad de corriente en cortocircuito  $J_{sc}$ , voltaje en circuito abierto  $V_{oc}$ , la densidad de corriente fotogenerada  $J_{ph}$  y el punto de potencia máxima  $(V_m, J_m)$ .

De la ecuación del diodo se pueden obtener las ecuaciones de densidad de corriente en cortocircuito  $J_{sc}$  ( $V=0$ ) y voltaje en circuito abierto  $V_{oc}$  ( $J=0$ ):

$$J_{sc} = -J_{ph}$$

$$V_{oc} = \frac{AkT}{q} \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1\right)$$

La eficiencia de la célula se calcula a partir de la densidad de potencia máxima generada pela célula  $(J_m V_m)$  relativa a la densidad de potencia irradiada  $P_s$ .

$$\eta = \frac{J_m V_m}{P_s} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_s}$$



donde el factor de llenado  $FF$  es definido como

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

El  $FF$  describe que tan cerca la curva J-V se parece a un rectángulo. Dispositivos de alta eficiencia presentan, además de altos valores de  $J_{SC}$  y  $V_{OC}$ , un alto  $FF$ . Dos importantes requisitos para eso son una baja resistencia en serie  $R_S$  y una alta resistencia en paralelo o  $R_{SH}$ . Estas resistencias están representada en el circuito equivalente de una célula solar presentado en la Figura 2.7.

La resistencia en serie  $R_S$  es la suma de las resistencias de los materiales empleados en la célula (absorbente, buffer, etc.) y principalmente de la superficie frontal a los contactos al flujo de corriente. La resistencia en paralelo o resistencia “shunt”  $R_{SH}$  representa las pérdidas relacionada con fenómenos de recombinación y fuga de corriente en los bordes del dispositivo y en los contactos de polaridad inversa. Las resistencias en serie y en paralelo reducen el  $FF$  como se observa en la Figura 2.7a y Figura 2.7b [47].

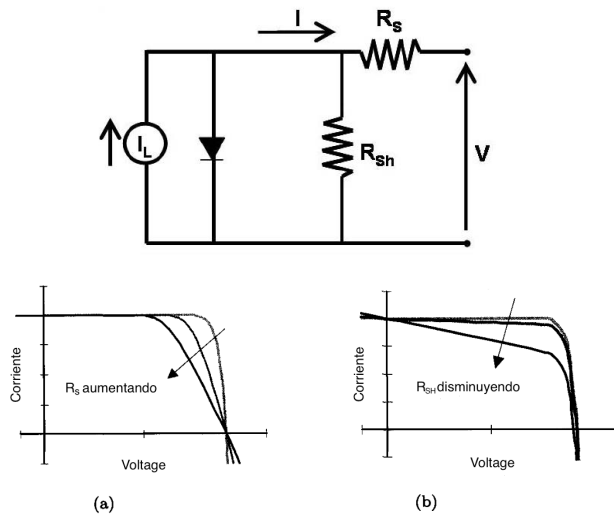


Figura 2.7 – Circuito equivalente de una célula solar representando las resistencias parasíticas en serie  $R_S$  y en paralelo  $R_{SH}$ , y el efecto del (a) aumento de la resistencia en serie y (b) disminución de la resistencia en paralelo. Las curvas más exteriores representan una  $R_S=0$  y una  $R_{SH}=\infty$ , respectivamente. En ambos casos las resistencias actúan reduciendo el área del rectángulo de potencia máxima en comparación a  $J_{SC} \times V_{OC}$  [47].

## 2.4 Absorción de luz y propiedades ópticas

La densidad de irradiación espectral del sol é presentada en la Figura 2.8. AM significa *Air Mass* (masa de aire) y AM0 corresponde a la irradiación del sol sin ninguna absorción de la atmósfera. AM1 corresponde à irradiación en la línea del ecuador con el sol a 90° y AM1.5 con una inclinación de 48,2° en relación a la posición perpendicular del sol, que pasa por un camino más largo en la atmosfera. Estos patrones son utilizados para la calibración y medidas ópticas de las células.

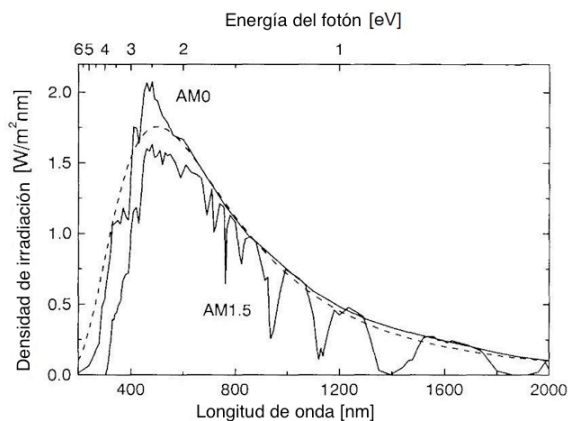


Figura 2.8 - Densidad de irradiación espectral del sol en AM0 (sin ninguna absorción de la atmósfera) y AM1.5 (con una inclinación de 48,2° en relación a la posición perpendicular del sol). La línea discontinua representa la curva teórica de irradiación de un cuerpo negro a  $T=5767\text{K}$  [48].

Una de las propiedades que hace de las calcopiritas un material muy interesante para utilización en células solares es su alto coeficiente de absorción (por encima de los  $10^5/\text{cm}$ ) [49]. Distintas del silicio cristalino, las calcopiritas presentan un band gap directo, absorbiendo la radiación solar de manera mucho más eficiente, utilizando menos material.

El coeficiente de absorción de un material con band gap directo se relaciona con la energía del fotón por la ecuación de Tauc [50]:

$$\alpha h\nu = k(h\nu - E_G)^{1/2}$$

Donde  $k$  es constante,  $h\nu$  es la energía del fotón y  $E_G$  es la energía de band gap. Esta relación ha sido utilizada para determinación del band gap de los materiales obtenidos en esta tesis, como se explicará más adelante.

El band gap tiene gran influencia en la corriente y voltaje de las células. Cuanto menor el band gap del material, más fotones serán absorbidos y convertidos en electrones, generando una mayor densidad de corriente. Por otro lado, un band gap menor genera un menor voltaje. Así, definir el band gap óptimo para requiere tomar en consideración el espectro solar. La Figura 2.9 presenta la eficiencia teórica calculada con relación al band gap para una irradiación global de AM1.5, donde se observa que los valores máximos se encuentran entre 1,0 y 1,5 eV.

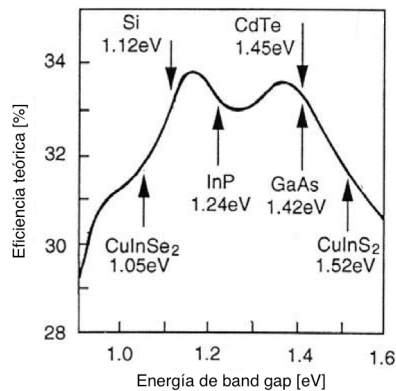


Figura 2.9 – Eficiencia teórica como función de la energía de band gap para una irradiación global AM1.5. El band gap de algunos semiconductores están indicados en el gráfico [49].

Se considera que células con voltaje más altos son preferibles para el desarrollo de módulos, principalmente debido a que densidades de corriente más altas demandan contactos más espesos para reducir pérdidas. Por consiguiente, un contacto frontal más espeso generaría una mayor absorción, dando lugar a pérdidas [49].

Estos altos valores de band gap pueden ser conseguidos con materiales como CuInS<sub>2</sub>. Entretanto, hasta este momento los resultados experimentales para este tipo de material no ha ultrapasado los 13% [51], mientras materiales con band gap más bajo, como es la calcopirita de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> ya alcanzaron valores por encima de los 20% [27].

## 2.5 Estructura y composición de las calcopiritas

El nombre de este grupo de materiales cristalinos tetragonales pertenece a la más antigua y conocida representante,  $\text{CuFeS}_2$ . La estructura de este compuesto es un claro ejemplo de la superestructura de blenda de cinc ( $\text{ZnS}$ ), sustituyendo los átomos de Zn por igual número de átomos de Cu y Fe.

Las calcopiritas ternarias  $\text{A}^{\text{I}}\text{-B}^{\text{III}}\text{-X}^{\text{VI}}_2$  ( $\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{B} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$  y  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) son similares a sus análogos isoelectrónicos binarios II-VI ( $\text{ZnS}$ , como mencionado anteriormente). Por otra parte, estos se derivan de los semiconductores clase IV tetraédricamente ligados [52]. Estas estructuras están presentadas de modo comparativo en la Figura 2.10.

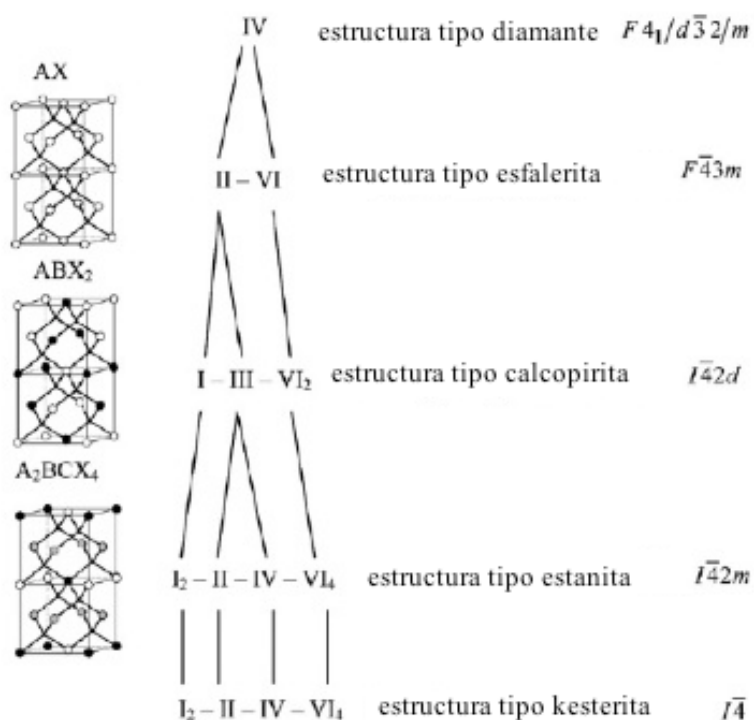


Figura 2.10 – Esquema de parte de la familia de compuestos con estructura derivada del diamante. Los números romanos representan la valencia de los cationes y aniones. Los símbolos a la derecha son los grupos espaciales. Las estructuras a la izquierda son, de arriba a bajo, la esfalerita, la calcopirita y la estanita. Los cationes están representados por esferas grandes (A-negro, B-blanco, C-gris) y los aniones por esferas pequeñas [53].

En la estructura del diamante de los semiconductores de clase IV (no representada en la figura), cada átomo está unido a cuatro átomos vecinos que ocupan las esquinas de un tetraedro regular. La estructura de esfalerita puede ser considerada como una estructura superpuesta de diamante, donde una subred está ocupada por cationes y la otra por aniones. La estructura de calcopirita se deriva de la esfalerita, preservando las posiciones de los aniones y sustituyendo los cationes con dos tipos de cationes en alternancia, uno de más baja (A) y otro de más elevada valencia (B). La fuerza de enlace desigual de los A-X y B-X conduce a la distorsión tetragonal, es decir, la constante de red  $a$  no es exactamente la mitad de la constante  $c$ , o sea,  $c/2a \neq 1$  [54, 55]. Las estructuras de la estanita y de la kesterita serán discutidas con mayor detalle más adelante.

Una de las modificaciones polimórficas indeseables de la calcopirita es la ordenación Cu-Au (Figura 2.11b). En el caso del  $\text{CuInSe}_2$  y  $\text{CuInS}_2$  las energías de formación y las estructuras de banda son muy similares, resultando una diferencia de band-gap de sólo 46 y 30 MeV [54, 55]. Aunque esta teoría sugiere que el rendimiento de los dispositivos no deben verse afectados por la presencia de la ordenación Cu-Au, la experiencia ha demostrado que ella es perjudicial para los dispositivos de película delgada fotovoltaica. La presencia de la ordenación Cu-Au en la película se relaciona con el empeoramiento de las características estructurales, es decir, disminución del tamaño de grano y el aumento de la densidad de defectos [56]. Las muestras que contienen aunque sean pequeñas cantidades de fase con ordenación Cu-Au, presentan propiedades gravemente deterioradas, especialmente el voltaje en circuito abierto [57, 58].

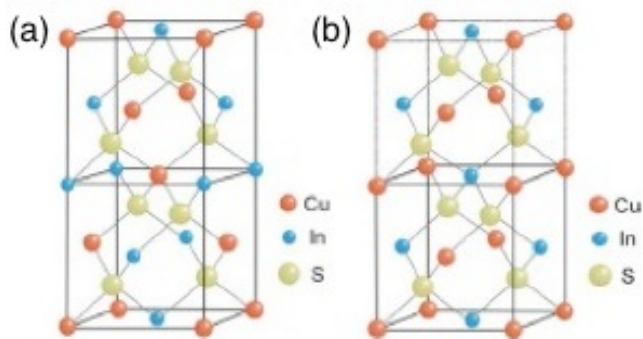


Figura 2.11 - Estructuras (a) tipo calcopirita  $\text{CuInS}_2$ , y (b)  $\text{CuInS}_2$  con ordenación Cu-Au [59].

La espectroscopia Raman se utiliza ampliamente para detectar la ordenación Cu-Au, ya que esta última es difícil de distinguir por difracción de rayos-X. Así en la bibliografía se relata que el espectro Raman de  $\text{CuInS}_2$  se caracteriza por la presencia de un modo A-1 dominante, alrededor de  $290 \text{ cm}^{-1}$  [58]. Las características espectrales de esta línea han demostrado ser muy sensibles a la calidad estructural de la capa, siendo el ancho completo a media altura (en inglés, FWHM) de la A-1, una demostración de la calidad del cristal. Así, un FWHM mayor puede estar relacionado con un pico adicional en  $305 \text{ cm}^{-1}$ , que puede corresponder a la ordenación Cu-Au. Este orden puede estar también presente en otros materiales como  $\text{CuInSe}_2$  [60, 61].

### 2.5.1 El sistema Cu-In-Se

Las fases del sistema Cu-In-Se están indicadas en el diagrama de fases ternario de la Figura 2.12. La calcopirita de  $\text{CuInSe}_2$  está localizada en la línea de enlace entre  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . También encuéntranse en esta línea, en composiciones más ricas en  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , los compuestos como  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , entre otros, que son compuestos con defectos ordenados, o fases ODC (del inglés *ordered defect compound*) [62]. Estas fases poseen la misma estructura que la calcopirita, pero con la inserción de un defecto intrínseco ordenado en la red [37].

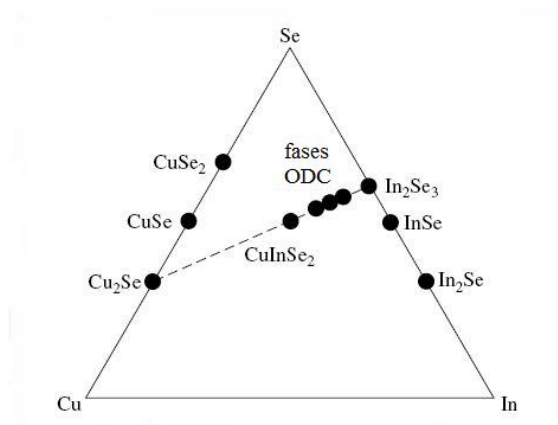


Figura 2.12 – Diagrama ternario del sistema Cu-In-Se. La composición de las capas delgadas están normalmente cerca de la línea de enlace del sistema pseudobinario  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  [37].

La línea de enlace entre  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  está descrita en detalles por un diagrama de fases pseudobinário presentado en la Figura 2.13.  $\alpha$  es la fase calcopirita  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son los compuestos con defectos ordenados (ODC)  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  y  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , respectivamente y  $\delta$  es una fase de alta temperatura con la estructura de la esfalerita [37]. Es importante notar que la composición con 25% de Cu no se encuentra dentro de la zona de fase única para  $\text{CuInSe}_2$ . Esta fase es formada en composiciones ligeramente pobres en cobre (24-24.5 at.%) y que, además, a temperaturas cercanas a  $500^\circ\text{C}$  esta zona se amplía hacia cantidades aun mayores de Indio.

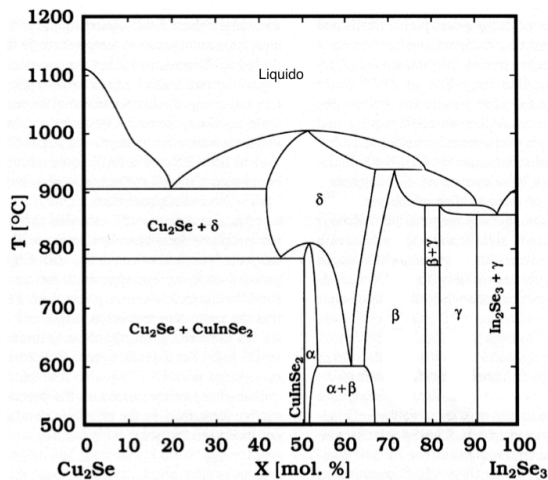


Figura 2.13 – Diagrama de fases del sistema pseudobinário  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ . La fase calcopirita  $\text{CuInSe}_2$  es denominada  $\alpha$ . La fase  $\beta$  es la fase ODC  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\gamma$  es la fase ODC  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  y la fase  $\delta$  es la fase esfalerita de alta temperatura [63].

## 2.5.2 El sistema Cu-Ga-Se

El diagrama de fases del sistema pseudobinário  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$  está descrito en detalles en la Figura 2.14. La calcopirita  $\text{CuGaSe}_2$  se encuentra en composiciones más pobres en Cobre ( $\sim 20$  at.%), se comparado con el sistema  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  (Figura 2.13). Otra diferencia con relación al diagrama de  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  es que, para composiciones pobre en cobre, las relaciones entre fases son bastante más sencillas, figurando apenas una fase  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  con estructura de blenda de cinc, aunque algunos investigadores si han encontrado otras fases [49, 64].

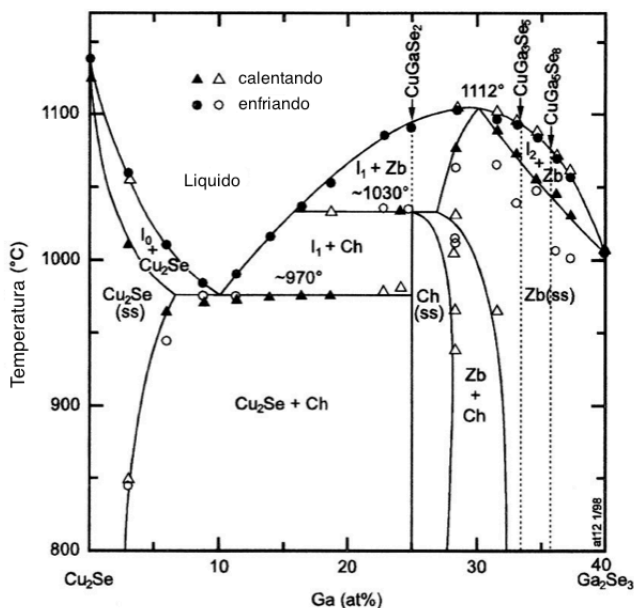


Figura 2.14 – Diagrama de fase del sistema pseudobinário Cu<sub>2</sub>Se-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Ch es la fase calcopirita e Zb es la fase Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> con estructura blenda de cinc [49].

### 2.5.3 El Sistema Cu-In-Ga-Se

Hasta el momento no existe un diagrama cuaternario del sistema Cu-In-Ga-Se. La Figura 2.15 representa el diagrama de fases del sistema pseudoternario Cu<sub>2</sub>Se-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Cabe destacar la presencia de la sección quasibinaria CuInSe<sub>2</sub>-CuGaSe<sub>2</sub>, llamada  $\alpha$ , y que es completamente miscible. Los parámetros de red de estos cristales varía linealmente con la concentración, lo que es conocido como *lei de Vegard* [63, 65]. También es digno de nota que la sustitución de indio por galio expande la zona de la región  $\alpha$  Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)Se<sub>2</sub> hacia composiciones más pobres en cobre cuanto más grande es el x.



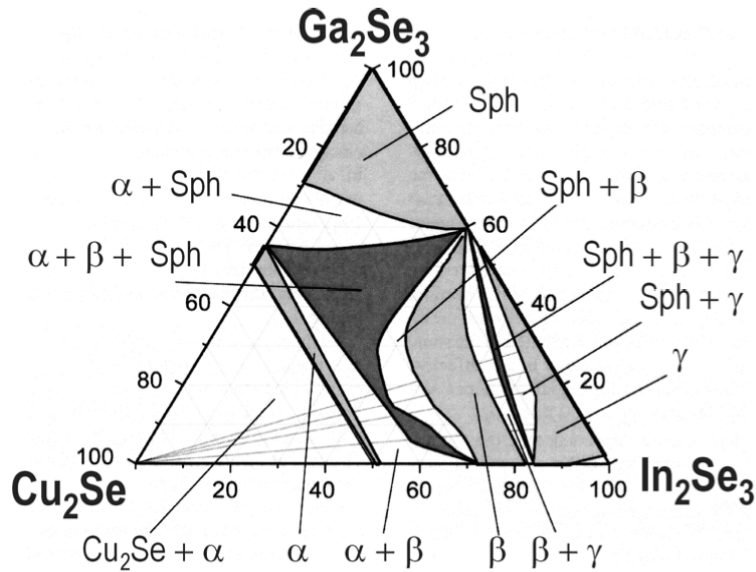


Figura 2.15 – Diagrama de fases pseudoternario del sistema  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Ga}_2\text{Se}_3$  propuesto por Beilharz [64]. La fase calcopirita  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  es denominada  $\alpha$ . La fase  $\beta$  es la fase ODC  $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ ,  $\gamma$  es la fase ODC  $\text{Cu}(\text{n,Ga})_5\text{Se}_8$  y la fase Sph es la fase esfalerita  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .

## 2.5.4 El sistema Cu-In-S

Las fases del sistema Cu-In-S están indicadas en el diagrama de fases ternario de la Figura 2.16. La calcopirita de  $\text{CuInSe}_2$ , así como la fase ODC  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  están localizadas en la línea discontinua del diagrama que representa el sistema pseudobinario  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ . También hay que destacar la presencia de las fases binarias de cobre y azufre para composiciones pobres en indio. Estas fases son benéficas para las propiedades finales del compuesto (morfología, densidad de defectos, etc) [66, 67]. Esto hace con que las calcopiritas de azufre sean sintetizadas preferencialmente en composiciones ricas en cobre, diferentemente de las calcopiritas de selenio, en las cuales se trabajan generalmente con composiciones pobres en cobre, como ya se ha discutido en el ítem 2.5.1. Una vez obtenida la capa, estas fases secundarias deben ser removidas a través de un ataque químico (en inglés, *etching*) [67, 68].

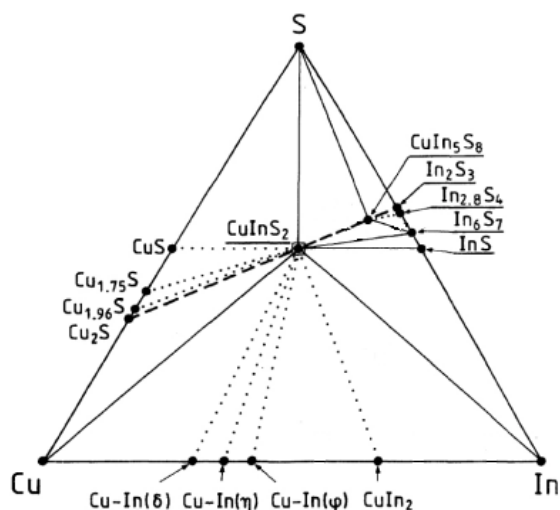


Figura 2.16 - Diagrama ternario del sistema Cu-In-S a temperatura ambiente. Se destacan la presencia de las fases  $\text{CuInS}_2$  y  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  en la línea del sistema pseudobinario  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$  [69].

### 2.5.5 Influencia de la composición en el band gap

Las calcopiritas pueden alearse en cualquier proporción entre ellas, formando, por ejemplo,  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  o  $\text{CuIn}(\text{Se,S})_2$ . Esta versatilidad es una de las características más importantes de las calcopiritas como materiales para dispositivos fotovoltaicos. Células solares de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  de alta eficiencia pueden ser obtenidas con proporciones  $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga}$  de 0,7 hasta casi 1,0 [37, 70], mientras que capas de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$  usualmente son depositadas con composiciones ricas en Cu [51, 67]. Aunque el sistema  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$  sea el más estudiado para aplicaciones en energía solar, diversos otros sistemas han sido investigados [71-74].

Las energías de band gap de las calcopiritas están a menudo relacionadas con la constante de red  $a$  o, en una aproximación más avanzada, con la media de las constantes de red  $2/3a+1/6c$ , como se presenta en la Figura 2.17 [75]. Para la evaluación preliminar de un nuevo material, se puede utilizar el parámetro de red de las fases isoestructurales e isovalentes, determinadas a partir de los análisis de los datos de difracción de rayos X, o de consideraciones más generales sobre el tamaño atómico. La formación de bandas de energía en un cristal se debe a una división de los niveles de energía de los átomos debido a su interacción. Cuanto mayor es la

constante de red y más pequeñas las interacciones entre los átomos, menor es la división y también el ancho del band gap.

Un ejemplo práctico de esta dependencia, siguiendo el trabajo de I. Konovalov [75], es la posibilidad de sintonizar el band gap a través de la introducción de átomos isovalentes con tamaños diferentes. Por ejemplo, el band gap del  $\text{CuInSe}_2$  (valor aproximado de 1 eV) se puede aumentar, sea por la sustitución de los átomos de In por átomos de Ga, más pequeños o mediante la sustitución de átomos de Se con átomos más pequeños de S.

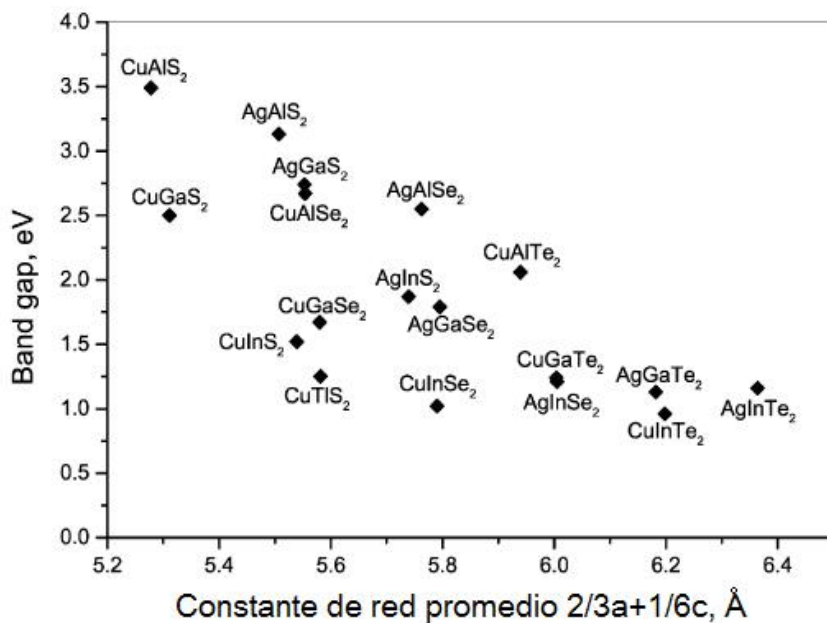


Figura 2.17 - Correlación entre la media de las constantes de red y las energías de band gap de materiales isovalentes e isoestructurales [75].

## 2.6 Disponibilidad de materias primas

Durante el desarrollo de las tecnologías de mayor eficiencia fotovoltaica, es importante estimar si los recursos son suficientes para permitir que estas tecnologías logren la producción requerida en la demanda mundial. Con este fin, la tecnología fotovoltaica debe prever la fabricación en gran escala, llegando a los teravatios de potencia pico (TWP) dentro de las próximas décadas, lo que significa cientos de miles

de kilómetros cuadrados de módulos fotovoltaicos instalados. Al llegar a esos niveles, es natural preguntar si nuestros materiales de reserva serán suficientes.

Entre los materiales utilizados en las células solares de calcopirita, el indio ha sido apuntado como un obstáculo para la producción en gran escala [76]. Se estima que en 2010 la producción mundial de indio ha alcanzado las 574 toneladas, siendo la gran mayoría obtenida como un subproducto del procesamiento de minerales de cinc, así como otros minerales como cobre, plomo y estaño [77, 78]. Además, el indio también es utilizado por otras tecnologías en ascensión, como son las pantallas planas de cristal líquido. Más de 50% de la producción mundial de indio es destinada a la fabricación de este tipo de pantalla, en la forma de películas delgadas de óxido de estaño e indio (ITO) [77]. Otras aplicaciones incluyen aún soldaduras y aleaciones, componentes electrónicos, semiconductores e la investigación [78].

Por otro lado, el indio es alrededor de tres veces más abundante en la costra terrestre que la plata, por ejemplo, siendo que esta ha presentado una producción mundial de más de 22 mil toneladas en 2010 [78]. Esto sugiere que la disponibilidad de indio no debe ser un factor limitante en la producción de células solares en gran escala. La empresa *Indium Corporation* ha presentado en abril de este año la siguiente previsión acerca del indio extraído mundialmente [79]:

- 25-30% es procesado y refinado;
- 25-30% se pierden en residuos;
- 40-50% son destinados a refinерías incapaces de procesar este material y son perdidos.

Todo eso lleva a que existen otras posibilidades a ser desarrolladas en el caso de que la demanda justifique la inversión, como es el caso de la exploración de minerales con alto contenido de indio (siendo el indio un subproducto de otros metales, actualmente trabajar con depósitos de este tipo no es rentable), la recuperación de indio de los desechos de procesamiento y el reciclado de materiales y componentes electrónicos [77, 79, 80].

La referencia [80] también brinda una predicción acerca del galio:

“Similar al Indio, el Galio se obtiene mediante un proceso extractivo. No existen minas de Galio. El Galio se extrae de la bauxita como parte del flujo de refinamiento de la Bauxita-Alúmina-Aluminio, el cual usa comúnmente el proceso Bayer. De cualquier manera, la Bauxita es un mineral abundante en la corteza terrestre y es ampliamente distribuido, geográfica y políticamente. Similar al Indio, esto contribuye a la estabilización del suplemento de la demanda de Galio. Sólo una pequeña fracción (menos del 10%) del total de Galio en la Bauxita es extraída. Por lo tanto, el flujo existente del procesado de la Bauxita ofrece una tremenda capacidad de incremento de extracción. Históricamente, el bajo volumen de extracción estuvo limitado mayoritariamente por la relativa pequeña demanda y la económica de pequeños precios. Prácticamente hablando, la salida de Galio al mercado se encuentra limitada únicamente por la financiación, asociada a la infraestructura y a las capacidades de producción”.

Al igual que optimista, estos escenarios podrían requerir nuevas tecnologías de gran escala. Al mismo tiempo no está claro cuáles serían los costes de producción y el impacto ambiental que traería el refinamiento de tal vasto volumen de producción de materias primas de bajo grado.

Una aplicación alternativa al uso de materiales raros con consumos inciertos y altos costes es el uso de materiales más abundantes, como las kesteritas  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Estos materiales vienen llamando la atención de la comunidad científica como material para células solares desde finales de los años 90 por estar compuesto por materiales abundantes y menos tóxicos [81-83]. En 2010 se ha demostrado la posibilidad de obtener células de alta eficiencia con estos materiales [29], elevándoles a serios candidatos para la futura producción de terawatios.

## 2.7 Estructura y composición de las kesteritas

La estructura de la kesterita, al igual que la de la estannita, ambas estructuras del tipo  $\text{A}^{\text{I}}_2\text{-B}^{\text{II}}\text{-C}^{\text{IV}}\text{-X}^{\text{VI}}_4$ , pueden ser derivada de la estructura de la calcopirita,  $\text{A}^{\text{I}}\text{-B}^{\text{III}}\text{-X}^{\text{VI}}_2$ , como se había presentado en la Figura 2.10. Su estructura se obtiene sustituyendo mitad del los átomos de indio por átomos de cinc, y la otra mitad por átomos de estaño, o hablando de manera más general, sustituyendo el átomo trivalente  $\text{B}^{\text{III}}$  por un número igual de átomos bivalentes  $\text{B}^{\text{II}}$  y tetravalentes  $\text{C}^{\text{IV}}$ , como se observa en la Figura 2.18.

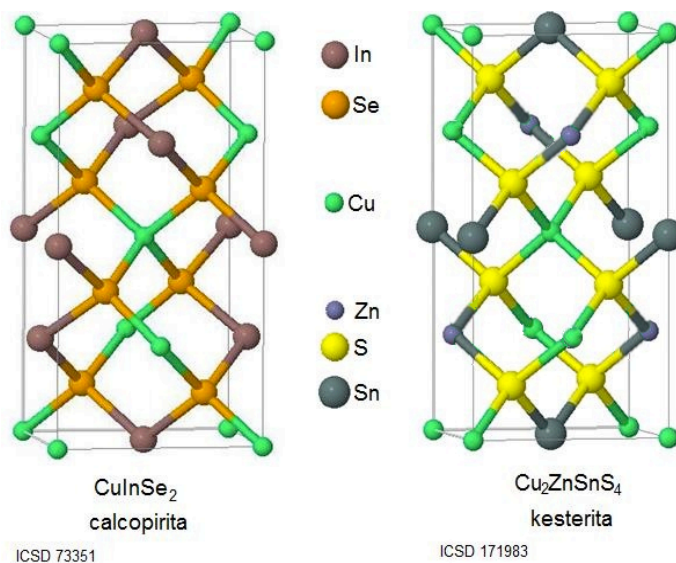


Figura 2.18 – Estructura de la kesterita (dcha.) en comparación con la estructura de la calcopirita (izqda.)

Al igual que las calcopiritas, las kesteritas también pueden alearse entre ellas para formar soluciones sólidas del tipo  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ , por ejemplo. Muchos de los estudios desarrollados en los últimos años se dedican a las aleaciones de este tipo de calcogenuro [84, 85]. La célula solar con eficiencia record producida utilizando kesterita se ha obtenido utilizando la aleación  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  [29].

### 2.7.1 El Sistema Cu-Zn-Sn-S

Un amplio estudio del sistema pseudoternario  $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$  ha sido realizado por Olekseiuk *et al* [86], donde se presenta un diagrama de fases isotérmico del sistema a  $400^\circ\text{C}$ . Este diagrama está representado en la Figura 2.19. Es importante observar que la fase kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  sólo es obtenida como una fase única en una región de composición muy estrecha señalada en el diagrama como 1. Para todas las demás composiciones cercanas a 1 ocurre, además de la presencia de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , la formación de hasta dos fases secundarias.

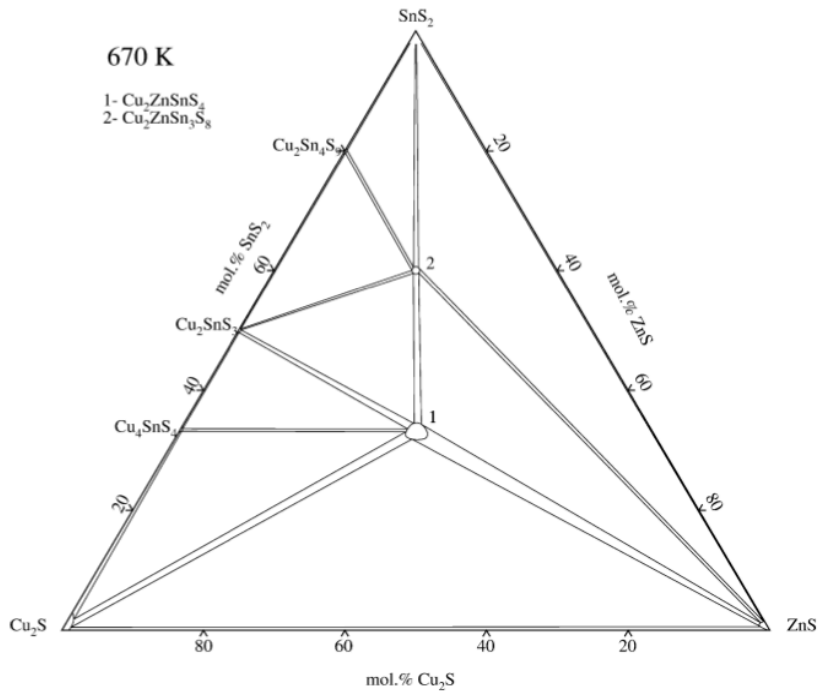


Figura 2.19 - Diagrama de fases pseudoternario del sistema  $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$  propuesto por Olekseyuk [86].

## 2.7.2 El sistema Cu-Zn-Sn-Se

El mismo grupo responsable por el diagrama de fases de la Figura 2.19 publicó un año antes el diagrama isotérmico del sistema  $\text{Cu}_2\text{Se-ZnSe-SnSe}_2$  a  $400^\circ\text{C}$  [87], que se presenta en la Figura 2.20. Similarmente al sistema anterior, este sistema presenta apenas una pequeña región de composición muy estrecha donde se puede obtener la fase  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  como una única fase. Su solubilidad es de menos de 2%mol. en  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , y menos de 1%mol. en  $\text{ZnSe}$  y  $\text{SnSe}_2$ .

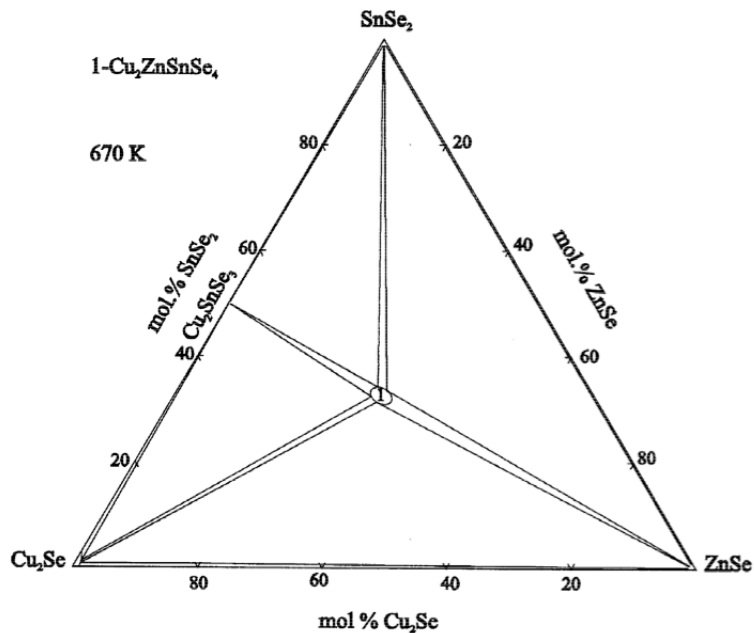


Figura 2.20 - Diagrama de fases pseudoternario del sistema  $\text{Cu}_2\text{Se-ZnSe-SnSe}_2$  propuesto por Dudchak [87]

## 2.8 Fabricación de la Interconexión Monolítica en Serie y Módulos

Como ya se ha comentado anteriormente, una de las ventajas de los dispositivos de película delgada es la posibilidad de lograr la interconexión en serie por procedimientos simples de trazado, sin necesidad de soldadura de células individuales.

Como se muestra en la Figura 2.21, el primer patrón (P1) que se lleva a cabo es en el molibdeno de contacto. Dado que el molibdeno es un metal duro, se prefiere el láser para hacer el trazado. El Patrón 2 (P2) se hace mecánicamente después de la deposición de los elementos de la unión p-n (capa absorbente y buffer). Este patrón se hace por encima de la capa de molibdeno, sin removerla, y tiene como objetivo la apertura de la superficie de contacto para el depósito posterior de la capa conductora de  $\text{ZnO:Al}$ . El Patrón 3 (P3) también es mecánico y forma las células individuales. Las zonas por encima de todos los patrones son de sacrificio, es decir, que no contribuyen a la generación actual. Por ello, el área de los patrones debe ser minimizada a fin de aumentar el rendimiento del dispositivo.



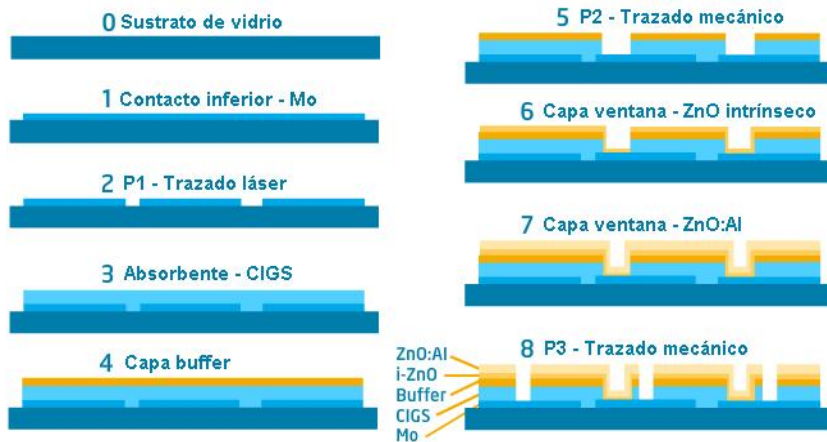


Figura 2.21 - Esquema de los pasos necesarios para la interconexión monolítica de series de módulos [88]

El proceso de producción depende principalmente de la técnica de deposición de la capa absorbente, mientras que el resto de las etapas de procesamiento de muchas de las plantas piloto de producción son similares. En la Figura 2.22 se presenta el proceso Siemens, la primera empresa a fabricar módulos de células CIGS comercialmente.

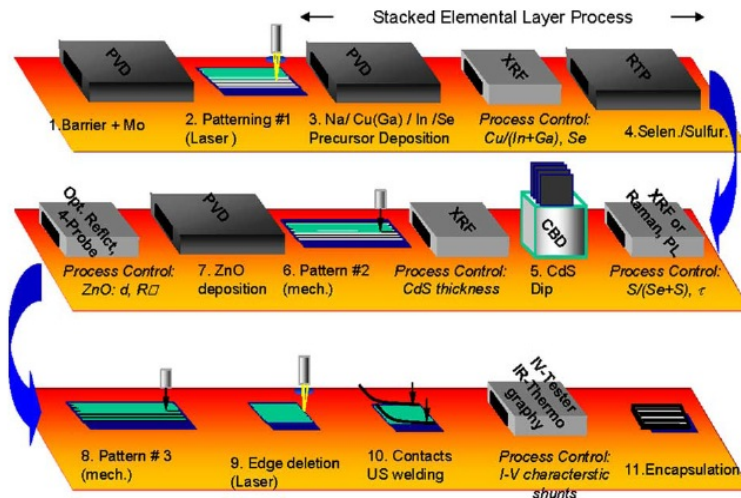


Figura 2.22 – Proceso de fabricación en una planta de producción de módulos de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  utilizando el proceso secuencial Siemens [89].

## 2.9 Desarrollos previos en el Procesamiento de células solares del sistema $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ (CIGS).

Los dispositivos fotovoltaicos basados en  $\text{CuInSe}_2$  apuntan hacia un aumento del band gap mediante el dopaje con Ga y o S. La banda energética intrínseca del  $\text{CuInS}_2$  es de 1.5eV. Este valor es considerado óptimo para la conversión de energía solar permitiendo alcanzar eficiencias de conversión mayores al 25% [90]. Adicionalmente, la menor toxicidad del S con respecto al Se lo hace menos agresivo ambientalmente.

El primer dispositivo solar de  $\text{CuInS}_2$  aparece en 1977, con una eficiencia de 3.33% [91]. El primer dispositivo de capas delgadas con eficiencias superiores a 10% se desarrolló por el método de co-evaporación, en 1993 [92]. Un proceso más escalable fue la sulfurización de precursores metálicos depositados por PVD en el año 1996, consiguiendo eficiencias superiores al 10% [66]. La introducción de procesos térmicos rápidos durante la sulfurización de precursores metálicos, no sólo disminuyó los tiempos de reacción sino que mejoró las eficiencias hasta el 11.4% [93]. Además se ha publicado este año un nuevo record de eficiencia de 12.6% para células basadas en  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$  [51]. Un esquema de este proceso puede observarse en la Figura 2.23. Los pasos del proceso son similares a los del proceso secuencial de CIGS (Figura 2.22), con la diferencia de que el  $\text{CuInS}_2$  puede ser producido rico en Cu y por lo tanto con granos largos en un sólo paso (las fases Cu-S de bajo punto de fusión actúan como fundentes). Las fases de Cu-S altamente conductoras son depositadas y posteriormente atacadas para remover el exceso de cobre. Este proceso es más avanzado tecnológicamente debido a que el CIGS rico en Cu no puede ser acondicionado para aplicaciones fotovoltaicas por ataque químico convencional.

Este proceso de dos pasos, desarrollado en el Instituto Hahn-Meitner de Berlín [67], es usado para la producción de módulos grandes ( $125 \times 65 \text{ cm}^2$ ) por la compañía Sulfur Cell, con una eficiencia creciente de aproximadamente un 7.6% en el año 2007, superando a los módulos de silicio amorfo en pruebas de campo [94]. En 2009 la empresa ha anunciado estar aumentando su producción para 35 MWp/a [95].

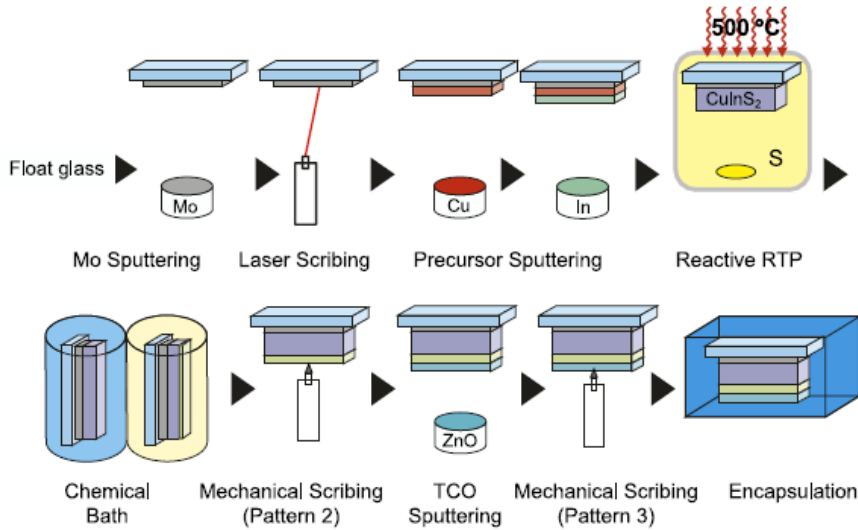


Figura 2.23 - Proceso convencional para la fabricación de módulos a base de CuInS<sub>2</sub> obtenidas en el Hahn Meitner Institut de Berlín [93].

Por otra parte, los dispositivos a base de Cu(InGa)Se<sub>2</sub> se fabrican por otros procesos. Dos técnicas de deposición dominan tanto la investigación cuanto la producción a gran escala: La co-evaporación de elementos, y los procesos secuenciales o en dos pasos. El primero ha sido usado por Mickelsen y Chen en el principio de los años 80 [34] para producir la primera célula de película delgada de CuInSe<sub>2</sub> con eficiencia de 10%. El segundo método ha sido utilizado por primera vez por Grindle et al. [96] para obtener capas de CuInS<sub>2</sub>. Posteriormente, el proceso ha sido adaptado por Chu et al. [97] para deposición de capas de CuInSe<sub>2</sub>.

El crecimiento de materiales cristalinos de alta calidad en estos procesos es un reto, ya que, como citado anteriormente en el capítulo 2.2, a diferencia del CuInS<sub>2</sub>, la composición final de estos materiales debe ser pobre en Cu. Mientras que la co-evaporación requiere una etapa rica en Cu seguida por otra rica en In, el proceso secuencial usa precursores pobres en Cu. Otra diferencia con el absorbente anterior es el hecho de que pequeñas cantidades de sodio (en el rango 0.1%) son altamente beneficiosas no solo para un mejor crecimiento del cristal, sino para mejorar las propiedades electrónicas del absorbente [98].

Los mejores dispositivos a base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> se depositan por co-evaporación (Figura 2.24). Este proceso es ventajoso para el crecimiento de materiales de

excelente calidad debido al buen control de los flujos y la manera conveniente de usar condiciones de crecimientos ricos en Cu e In en la composición final. El primer desarrollo con éxito de este tipo es el proceso Boing de 2 pasos el cual con flujos ricos en Cu y termina con flujos ricos en Cu. Este concepto fue ampliamente desarrollado en procesos avanzados más complejos, con flujos variados a lo largo del tiempo, como se presenta en la Figura 2.25.

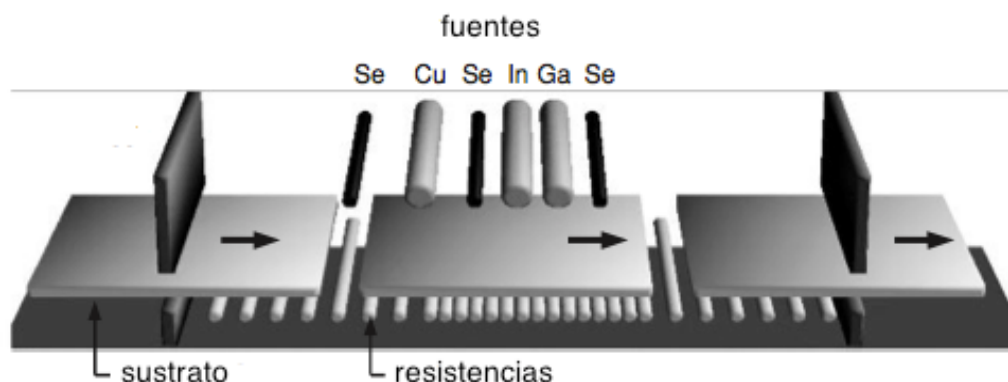


Figura 2.24 – Vista esquemática de un sistema de evaporación en línea. Los sustratos son llevados por transportadores hasta la cámara de evaporación, donde la temperatura es elevada por una serie de resistencias [76].

Las variaciones de estas técnicas buscan una nucleación mejorada y conseguir una suavidad de las capas. Una característica atractiva del método de la co-evaporación es la flexibilidad del proceso, demostrado por la alta eficiencia obtenida por diversos métodos. Sin embargo, el control preciso de la uniformidad de la composición a lo largo de una gran área es un reto debido a que los flujos elementales son sensibles a pequeñas diferencias de temperatura [99].

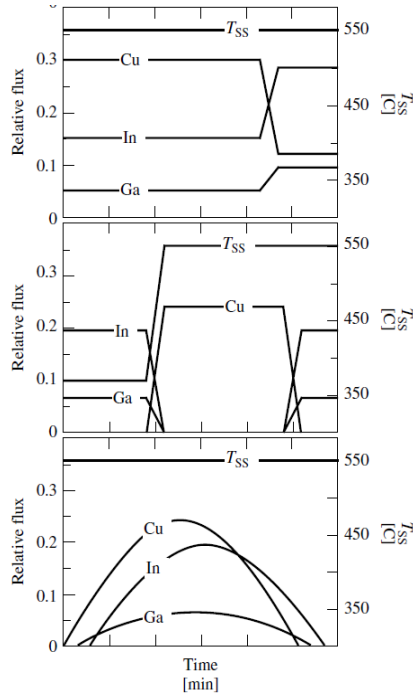


Figura 2.25 – Flujo relativo de metales y temperatura del sustrato para diferentes procesos de co-evaporación. En todos los casos también es suministrado un flujo constante de Se [37].

Los tratamientos secuenciales han resultado también en la fabricación de dispositivos de alta eficiencia (Figura 2.26). Este proceso, que consiste en la deposición de los precursores metálicos, seguida de un tratamiento de selenización presenta múltiples variaciones tanto en el primero cuanto en el segundo paso. Diversos métodos de deposición han sido usados, de técnicas basadas en vacío [89, 100] y electrodeposición [101, 102] a técnicas en solución [103-105] y nanopartículas [106]. Los procesos de selenización pueden ser realizados tanto por un tratamiento térmico rápido [101, 107], como por una atmósfera rica en hidruros con un control muy preciso [100, 108].

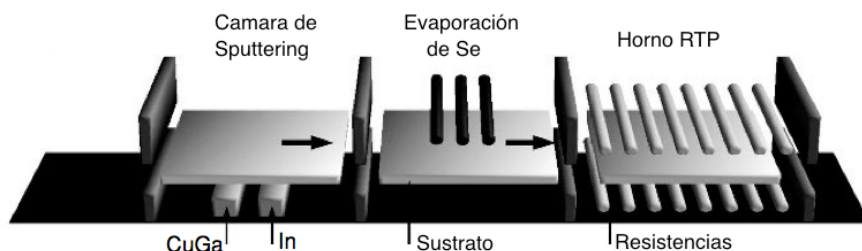


Figura 2.26 - Vista esquemática de un sistema secuencial en línea. Los sustratos son llevados por transportadores hasta la cámara de sputtering, donde se depositan los metales precursores. El próximo paso es la selenización de estos precursores, seguida de un tratamiento térmico en horno RTP [76].

Un elemento importante para el crecimiento de  $\text{CuInSe}_2$  y  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  de alta calidad es la presencia de sodio. Este efecto fue descubierto de manera accidental. Los dispositivos fabricados en vidrios libres de sodio no lograron obtener las mismas eficiencias que aquéllos que fueron fabricados anteriormente con vidrios de bajo coste los cuales contenían sodio. Se estima que la concentración óptima de sodio es de aproximadamente 0,1% cantidad aproximada que logra difundir hasta la capa final a través del vidrio y el molibdeno [49].

El efecto del sodio es doble. Así, una de sus funciones es influenciar el crecimiento del absorbente. Las fases de  $\text{Na}_2(\text{Se})_n$  se concentran en la superficie del absorbente creciente y actúan como captadores de Se con bajo punto de fusión lo cual resulta ser un buen medio para el crecimiento [109].

Por otra parte, el dopaje con sodio es importante para las propiedades electrónicas del absorbente. Existen muchas explicaciones para este efecto (en muchos casos controvertidas), sin embargo, se considera que el Na se encuentra concentrado en los bordes de grano en donde este efecto se manifiesta con mayor frecuencia. Se cree que la contribución del sodio es por la pasivación de defectos (por ejemplo, trampas para huecos) en los bordes de grano. Sin embargo, no debe ser ignorada la influencia del Na intragranular [49].

## 2.10 Métodos de bajo coste para la deposición de calcopiritas

Las técnicas de deposición que funcionan en vacío como el sputtering y la co-evaporación han demostrado alta eficiencia. Sin embargo, cuando se requiere producción a gran escala, estas tecnologías presentan las siguientes desventajas:

- Alto coste inicial para equipos de manufactura. Esto incluye las cámaras de vacío, las secciones de carga y seguro, bombas de vacío, etc.
- Baja productividad. La mayoría de las técnicas requieren que cada sustrato sea expuesto a las fuentes de los materiales y sean recubiertos individualmente. Los tiempos de procesamiento usando tecnologías de vacío son relativamente largos (entre 10 minutos y una hora para cada capa), lo cual se traduce en una baja productividad.
- Bajo control de la estequiometría en áreas grandes. Cuando se evaporan varios elementos, pequeñas variaciones en la uniformidad de la deposición pueden provocar modificaciones en la relaciones elementales lo cual puede ser dañino para la función del dispositivo.

Las técnicas de no-vacío en general superan los siguientes retos:

- El costo de las instalaciones es significativamente mas bajo que el de los equipos de vacío.
- La productividad puede ser tan alta como en la impresión de periódicos.
- La uniformidad de la estequiometría final, especialmente si la relación de los metales está determinada por la composición inicial cuando se usa soluciones o pastas.

No obstante estas ventajas, cada método de bajo coste presenta algunos retos.

### **2.10.1 Método de Spray Pirólisis.**

Esta es una técnica que no utiliza mucho material. Es un proceso lento con similitudes con el proceso de recubrimientos en vacío en cuanto a eficiencia productiva. Al mismo tiempo el uso de aerosoles requiere de un manejo especial y también de precauciones ambientales. Este método ha sido usado para la deposición de  $\text{CuI}_2$  al igual que óxidos [110-112], los cuales son tratados posteriormente en una atmósfera de calcogenuros.

### **2.10.2 Método de Electrodeposición.**

Este método presenta la ventaja de ser industrialmente usado para la deposición en grandes superficies. El uso de los materiales se acerca al 100%. A través de extensas investigaciones con respecto a la electrodeposición de calcopiritas, han permitido obtener información y entendimiento fundamental acerca del proceso y de estos dispositivos de alto rendimiento en la transformación [102, 113-116]. Algunas dificultades pueden presentarse en la electrodeposición debido a la diferencias de potenciales redox para cada elemento. La co-electrodeposición de materiales con Galio es particularmente difícil; sin embargo se han propuesto algunas soluciones con resultados importantes [117, 118]. La electrodeposición se usa actualmente en plantas piloto industriales en compañías como IRDEP y SoloPower.

### **2.10.3 Recubrimientos por Disolución o Sol-Gel.**

Es una de las principales técnicas que se pretenden utilizar en esta tesis. Esta técnica tiene la ventaja de permitir un control composicional simple y una alta flexibilidad [104, 105, 119, 120]. Entre las desventajas se encuentra el relativamente bajo “espesor crítico”, el cual es el espesor mínimo que puede lograrse sin aparecer grietas o fracturas. En general, se obtienen espesores menores de 300 nm, lo cual requiere numerosos procesos de deposición para lograr el espesor deseado para un absorbente en las celdas solares.

Una desventaja común de este método y del método de recubrimiento por impresión de suspensiones que se describe a continuación, es el uso de sustancias orgánicas. Existe una sinergia entre la eliminación del carbón residual por tratamiento atmosférico y la oxidación de los materiales. Estas desventajas han sido superadas



mediante un nuevo método que utiliza hidracinatos [121], a través de los cuales se obtienen materiales de alta pureza y eficiencias por encima del 19%. Aparte de estos inconvenientes, existen otras preocupaciones relacionadas a la toxicidad e inflamabilidad de las hidracinas.

En esta tesis se utilizará el *spin coating* como técnica para deposición de capas utilizando disoluciones. Esta técnica consiste en depositar unas gotas de la solución sobre el sustrato a recubrir, que se somete a un centrifugado para repartir homogéneamente el recubrimiento y eliminar el líquido sobrante. Los factores determinantes son la concentración del líquido y la velocidad de centrifugado.

Se puede dividir el proceso de *spin coating* en tres etapas principales ilustradas en la Figura 2.27.

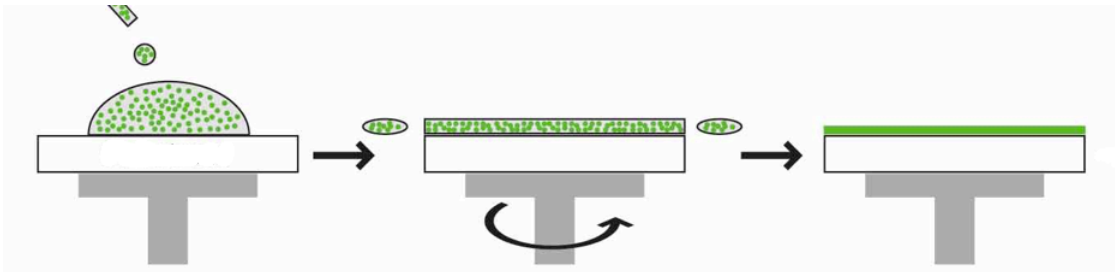


Figura 2.27 – Principales etapas en el proceso de *spin coating*.

El proceso empieza pela *deposición* de la disolución. Normalmente se suministra exceso del fluido que se reducirá en las siguientes etapas. A seguir, la *rotación* se caracteriza por la eliminación del líquido donde ocurre una disminución gradual de la capa. Por último viene la etapa de *evaporación*, donde ocurre la gelificación de la capa por eliminación del solvente, generando un aumento de la viscosidad de la capa.

#### 2.10.4 Recubrimientos mediante Impresión de Suspensiones

Al igual que el método anterior, la técnica de impresión de suspensiones también será utilizada en esta tesis. Este método es directo y rápido y puede ser llevado a escala industrial fácilmente para la deposición de grandes áreas sin prácticamente ninguna optimización previa. El concepto general se utiliza en suspensiones de

nanopartículas [122, 123], pero también se han encontrado en la bibliografía soluciones conteniendo el aditivo etilcelulosa, con la idea de mejorar la viscosidad del medio [103, 106]. Eficiencias por encima de los 13% han sido publicadas [106]. Esta técnica es utilizada por compañías como ISET y Nanosolar para imprimir CIGS en laminas flexibles y en vidrio [124, 125], sin embargo la eficiencia de estos módulos son mucho menores. Una desventaja del método de impresión de suspensiones es el uso de agentes para mejorar la viscosidad y aglomerantes para obtener capas uniformes [106, 123]. Estos aditivos pueden producir contaminación por carbón y un menor crecimiento cristalino.

La técnica de impresión aplicada en esta tesis es llamada *doctor blade*. Consiste en extender un líquido viscoso o suspensión de partículas sobre la superficie del sustrato empleando una varilla o hoja de metal o vidrio. En los ensayos de laboratorio, el grosor de la capa se puede controlar con cintas adhesivas, pegadas paralelamente sobre el sustrato. Sobre ellos se desliza un elemento delimitador de grosor que puede ser una varilla de vidrio.

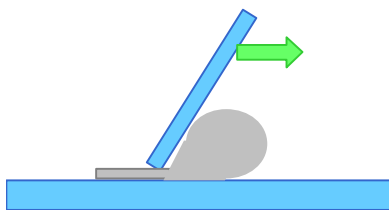


Figura 2.28 – Esquema de la aplicación de una dispersión utilizando la técnica *doctor blade*.

En el presente trabajo se han empleado las técnicas spin-coating y doctor-blade para depositar capas de sol-gel y suspensiones respectivamente. Después de un secado adecuado, cada muestra se ha sometido a un tratamiento térmico específico.

# **OBJETIVOS**



### 3. Objetivos

- 1) Investigar tres rutas químicas distintas para la obtención de calcogenuros mixtos, más específicamente las fases calcopirita  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  (CIGS) y kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  (CZTS): a partir de disoluciones en alcoholes y aminas, de selenitos coprecipitados y de nanopartículas de calcogenuros.
- 2) Investigar diferentes técnicas de deposición de películas: spin coating y Doctor Blade
- 3) Llevar al cabo caracterización completa de los materiales obtenidos.
- 4) Preparar células solares y estudiar su comportamiento fotoeléctrico



# **EXPERIMENTAL**





## 4. Técnicas de caracterización

Los materiales sintetizados se han caracterizado a través de las siguientes técnicas analíticas:

### 4.1 Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)

Bajo la denominación de Análisis Térmico se engloban las técnicas basadas en la medida de la relación entre una propiedad de la materia y la temperatura. La técnica que estudia el cambio del peso con la temperatura se denomina Termogravimetría (TG), mientras que los cambios del calor estudian por ATD (Análisis Térmico Diferencial).

En este trabajo se ha empleado un equipo ATD/TG Mettler Toledo TGA/SDTA851e/LF/1600 acoplado a un espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum, modelo ThermoStar. Los análisis se han realizado en flujo de aire de 50ml/min, en crisoles de platino, con velocidad del calentamiento de 5-10 °C/min en un intervalo de temperatura de 25 hasta 1100 °C.

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

Técnica basada en la dispersión elástica de los rayos X por los átomos. Cuando estos átomos poseen un orden definida, las ondas regulares resultantes cancelan unas a las otras, sumándose apenas en direcciones específicas determinadas por la ley de Bragg:

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

Onde  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina,  $\theta$  es el ángulo de dispersión,  $n$  es un número entero y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente.

La caracterización estructural de los materiales sintetizados se ha realizado a través de un difractómetro de rayos X en polvo, mediante un equipo SIEMENS, modelo D5000, con una geometría Bragg-Bretano, provisto de cátodo de cobre ( $\lambda=1.54180 \text{ \AA}$ ) y filtro de níquel y monocromador de grafito. Generalmente, las medidas se han

llevado a cabo con voltaje de 40kV y 20mA, en el intervalo de 10 a  $80^\circ/2\theta$  con un paso de  $0.05^\circ/2\theta$  y con un tiempo de recogida de los impulsos de 2 s.

### **4.3 Fluorescencia de rayos X**

Esta técnica emplea rayos X de alta energía para extraer electrones de las orbitas internas de los átomos de la muestra a ser analizada. El sitio de los electrones extraídos son ocupados entonces por electrones de las orbitas externas. Estas transiciones emiten fotones con energías características igual a la diferencia entre los dos estados. El espectro obtenido es específico de cada elemento, con intensidad de picos proporcionales a la cantidad. Utilizando una calibración y una muestra de referencia se puede hacer un análisis composicional.

En este trabajo se ha utilizado un equipo *Fischerscope Xray Xan* controlado por el software *winFTM*. La calibración ha sido realizada utilizando una película de referencia obtenida por co-evaporación, y el tiempo de medida ha sido de 2 minutos.

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

El microscopio electrónico de barrido emplea dos tipos de electrones: secundarios y retrodispersados. Los primeros sirven para obtener una imagen de la apariencia tridimensional de la muestra, mientras que los segundos revelan las diferencias en la composición química.

El análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) se ha realizado en dos microscopios: Un microscopio Leica-Zeiss LEO 440 (Leica), y otro JEOL 7001F, ambos equipados con espectrómetros que mide la dispersión de energías de rayos-X. Las muestras se han colocado sobre un adhesivo de grafito adherido a una porta de aluminio y se han sombreado con grafito.

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

Se ha empleado un microscopio de transmisión JEOL 2100 con voltaje aceleración de 200 kV, acoplado con herramienta para análisis elemental EDX (Philips DX4),

perteneciendo a los Servicios Centrales de Instrumentación Científica (SCIC) de la Universitat Jaume I.

## 4.6 Espectroscopia UV/Vis

La absorbancia y transmitancia óptica de las muestras han sido estudiadas utilizando un espectrofotómetro Cary 500 UV-Vis-NIR. Han sido hechas medidas de 400 nm hasta 1100 nm usando un sustrato de vidrio sodocálcico sin recubrimiento como referencia.

El coeficiente de absorción ha sido determinado por la formula:

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

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

El valor de la energía del band gap ha sido obtenida trazando una gráfica  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$ . La extrapolación de la línea recta en la gráfica hasta  $(\alpha h\nu)^2=0$  da el valor de la energía de band gap. Este método esta basado en la ecuación de Tauc, mencionada anteriormente en el ítem 2.4.

## 4.7 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es basada en la dispersión inelástica de una luz monocromática, usualmente generada por un laser. Dispersión inelástica significa la perdida de energía o el cambio en la frecuencia de la radiación incidente entre la absorción y la reemisión de esta en la muestra. Este cambio en la frecuencia puede dar información acerca de modos de baja frecuencia, como las vibraciones y rotaciones.

La dispersión inelástica de los fotones ha sido estudiada utilizando un espectrómetro raman Jasco NRS-3100. Un láser de He-Ne (632.8 nm) ha sido utilizado como fuente

de excitación, siendo focado en la muestra a través de una objetiva de 100x. El tiempo de adquisición fue de 30s.

#### **4.8 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X**

Técnica de análisis químico de superficies, cualitativa o semi-cuantitativa, usada para estimar la composición elemental y estados electrónicos y químicos de los electrones de la capa superficial (menos de 10 nm de profundidad) de los materiales. Los rayos X generan la emisión de electrones de las orbitas internas. La energía cinética y numero de estos electrones son medidos. La energía cinética es usada para calcular la energía de enlace de los electrones.

## **5. Deposición de películas delgadas de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ por método sol-gel.**

### **5.1 Introducción y principio del método**

El presente trabajo está basado en el proceso desarrollado en el grupo desde 2006. Dicho proceso ha sido aplicado inicialmente para deposición de películas de  $\text{CuInS}_2$  [120, 126], permitiendo la obtención de capas compactas formadas por una fase única de calcopirita. Células solares producidas a partir de estas capas presentaron una eficiencia máxima de 1,8% [50].

Posteriormente este proceso ha sido adaptado para la obtención no apenas de  $\text{CuInS}_2$ , sino para la deposición de películas delgadas de estructura calcopirítica del sistema  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  [104, 105]. El presente capítulo describe este trabajo.

El método está basado en dos trabajos previos, la deposición de óxido de cobre usando un método sol-gel [127] y la obtención de películas de  $\text{CuInSe}_2$  por la reducción y selenización de nanopartículas de óxidos [106]. La idea del proceso es producir una solución precursora a ser depositada por spin-coating y tratada térmicamente de modo a formar una película de óxidos precursores in-situ para su posterior transformación en calcogenuros.

### **5.2 Experimental**

En este apartado se detallará el procedimiento experimental seguido para obtención de las películas de estructura calcopirítica.

#### **5.2.1 Reactivos de partida**

Para la formulación de las disoluciones fueron utilizadas sales de los cationes de interés (nominalmente, acetato de cobre, acetato de indio y acetilacetato de galio). El alcohol etílico ha sido utilizado como solvente y la dietanolamina (DEA) como complejante de los metales. El azufre y el selenio han sido utilizados en el reactor

para sulfurización y selenización de los filmes después del tratamiento térmico preliminar. Datos relacionados a estos precursores se indican en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 – Reactivos empleados en la deposición de capas de  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  via sol-gel.

Precursor	Proveedor	Pureza (%)
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (acetato de cobre monohidratado)	Aldrich	98+
$\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (acetato de indio)	Aldrich	99,99
$\text{Ga}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ (acetilacetonato de galio)	Aldrich	99,99
$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (DEA)	Fluka	99+
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Etanol)	Scharlau	Abs.
S (azufre)	J.T. Baker	99,5
Se (selenio)	Merck	99,5

## 5.2.2 Preparación de las muestras

Un diagrama de flujo del proceso utilizado para la preparación de las muestras está representado en la Figura 5.1.

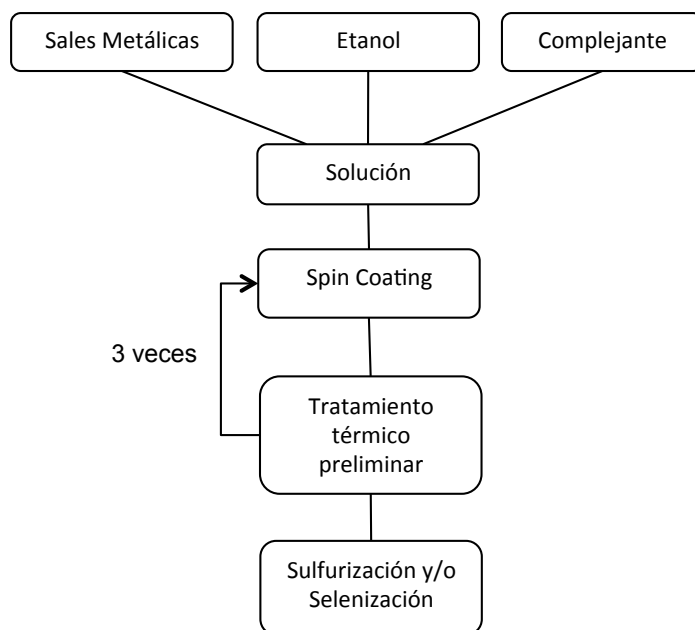


Figura 5.1 – Diagrama de flujo del proceso de deposición.

### 5.2.2.1 Preparación de las disoluciones

Las soluciones precursoras han sido preparadas en base alcohólica, con la dietanolamina (DEA) complejando los metales cobre, indio y galio, cuando presente. Para la preparación de las soluciones, 3 mmols del complejante DEA han sido disueltos en 1,2 g de etanol, donde posteriormente han sido añadidos acetato de cobre III, acetato de indio III y, en algunos casos, acetilacetonato de galio III, de acuerdo con las proporciones presentadas en la Tabla 5.2, manteniendo la cantidad de metales del grupo III fija (0,666 mmols). Como visto en los apartados 2.5.1 y 2.5.4, mientras en el sistema Cu-In-Se las calcopiritas se forman como una única fase en composiciones ligeramente deficientes en cobre, en el sistema Cu-In-S la presencia de un exceso de cobre influye de manera positiva en la cristalización debido a la presencia de fases binarias con bajo punto de fusión. Así, se ha decidido utilizar una proporción rica en cobre ( $Cu/(In+Ga)=1,7$ ) para compuestos sulfurizados, y una composición pobre en cobre ( $Cu/(In+Ga)=0,92$ ) para compuestos selenizados y sulfurizados + selenizados. La proporción de galio a ser añadida ha sido fijada en 0,3 debido a varios estudios que afirman que para cantidades más grandes que esta se observa una degradación de las propiedades electrónicas del material [36, 74, 128]. Después, las soluciones han sido homogeneizadas por 24 horas en agitador magnético, a 60 RPM y 70 °C.

Tabla 5.2 - Formulaciones preparadas para la obtención de filmes por *spin coating*.

Solucion	Cu/In+Ga	Ga/In+Ga
A	1,7	-
B	1,7	0,3
C	0,92	-
D	0,92	0,3

### 5.2.2.2 Deposición de las capas

Después de la homogeneización de las soluciones, estas han sido depositadas en sustratos de vidrio sodocálcico de 25x25x2 mm<sup>3</sup> utilizando la técnica de *spin-coating*, descrita en el apartado 2.10.3. Para la deposición ha sido utilizado un *spin-coater* de la marca Chemat Technology, modelo KW-4A. Ha sido empleada una velocidad

angular de 1500 RPM durante 20 segundos. Después, los filmes han sido calcinados en una placa calefactora a 390 °C por 4 minutos para la evaporación total del solvente y quema de la materia orgánica remaneciente. Estas etapas de deposición y tratamiento térmico han sido repetidas tres veces para cada muestra, de modo a obtener una homogeneidad y espesura de la capa optima. Han sido depositadas, para efecto de testes, hasta seis capas sin que ocurriese el rompimiento de estas.

### 5.2.2.3 Sulfurización y/o Selenización

Los procesos de sulfurización y selenización han sido realizados utilizando un tubo de vidrio de boro-silicio insertado en un horno tubular de la marca Carbolite como reactor. La fuente de azufre y selenio consiste en un tubo de aluminio cuyo controle de temperatura é independiente del horno. La entrada del tubo é vedada con una tapa de goma, y la salida con lana de vidrio, para que los gases puedan ser captados por el exaustor. Un esquema ilustrativo de este reactor está representado en la Figura 5.2.

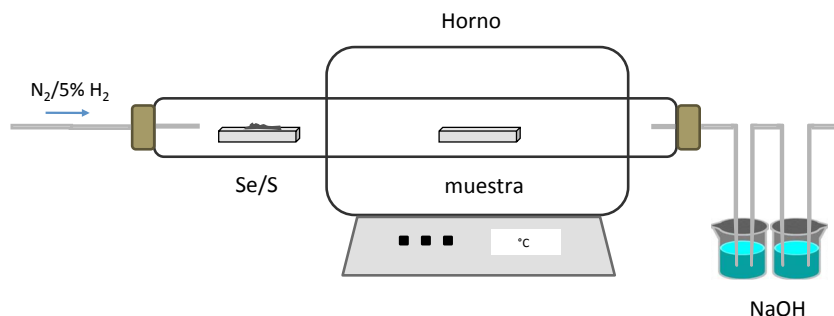


Figura 5.2 - Esquema del reactor utilizado en el proceso de sulfurización y selenización.

Para crear una atmósfera reductora se ha inyectado  $N_2$  con 5% de  $H_2$  a un volumen aproximado de 0,5 L/min en el tubo. Típicamente, la fuente de S/Se ha sido cargada con 2 g de azufre y selenio elemental, que han sido calentados a 200 °C y 550 °C respectivamente, de modo a obtener una atmósfera rica en calcógenos en fase vapor.

Las muestras sulfurizadas (series A y B) han sido sometidas a una temperatura final de 550 °C durante 10 minutos, con una tasa de calentamiento de 50 °C/min, empezando de la temperatura ambiente o después de ser mantenidas la 500 °C por 2 minutos. Además, algunas muestras sulfurizadas han sido sometidas a un proceso de reducción



anterior al de sulfurización (A3 y B3), que consistió en mantener las muestras por 5 minutos a 500 °C apenas al N<sub>2</sub>, sin la presencia de azufre. Las muestras selenizadas (C2 y D2) han sido mantenidas a 500 °C por 2 minutos y luego calentadas a una tasa de 50 °C/min hasta 550 °C, donde han sido mantenidas por 10 minutos. En el caso de las muestras que han sido sulfurizadas y selenizadas (C1 y D1), estas han sido sometidas primeramente al tratamiento de selenización, y luego al de sulfurización.

Adicionalmente, muestras han sido enviadas al Institute of Energy Conversion en Delaware, EE.UU. para estudiar la compatibilidad del proceso de deposición propuesto con el tratamiento térmico utilizando H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub>Se. Las muestras 1, 2 y 3 han sido tratadas en atmósfera de hidruros a una temperatura máxima de 450 °C en los procesos de selenización y de 550 °C en la sulfurización. Una descripción de las muestras preparadas se presenta en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 – Descripción de las muestras

	Tratamiento			Detalles
	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	con	
A1	1,7	-	S	25°C a 550°C
A2	1,7	-	S	500°C a 550°C
A3	1,7	-	S	Reducción / 500 °C a 550°C
B1	1,7	0,3	S	25°C a 550°C
B2	1,7	0,3	S	500°C a 550°C
B3	1,7	0,3	S	Reducción / 500 °C a 550°C
C1	0,92	-	Se / S	500°C a 550°C / 500°C a 550°C
C2	0,92	-	Se	500°C a 550°C
D1	0,92	0,3	Se / S	500°C a 550°C / 500°C a 550°C
D2	0,92	0,3	Se	500°C a 550°C
1	0,92	-	H <sub>2</sub> Se	450 °C
2	0,92	0,3	H <sub>2</sub> Se	450 °C
3	0,92	0,3	H <sub>2</sub> Se/H <sub>2</sub> S	450 °C/550 °C

En la Figura 5.3 están algunas muestras de: (A) Vidrio sódico-cálcico utilizado como sustrato para deposición y caracterización de las películas, (B) película depositada por spin-coating y tratada en placa calefactora – las películas presentaban tonalidad

marrón transparente o semitransparente - (C) después del proceso de sulfurización y (D) después del proceso de selenización, cuando presentaban un color gris oscuro.

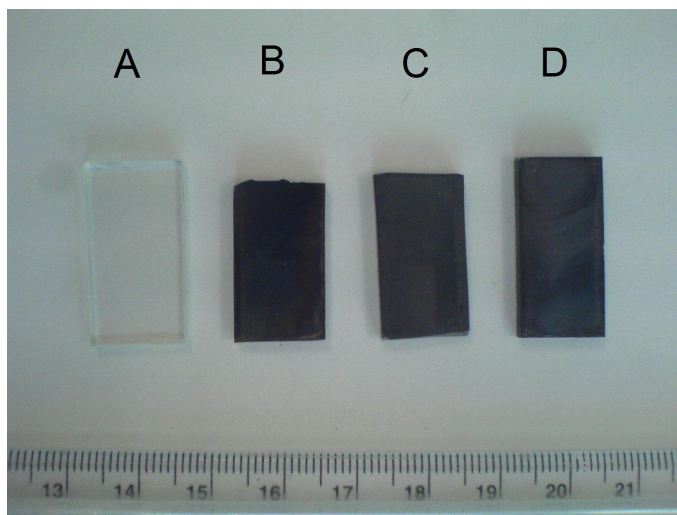


Figura 5.3 – Películas depositadas por spin-coating y tratadas con térmicamente en atmósfera de selenio y azufre. (A) Vidrio sódico-calcico, (B) película depositada por spin-coating y tratada en placa calefactora, (C) después del proceso de sulfurización y (D) después del proceso de selenización.

## 5.3 Resultados y discusión

### 5.3.1 Tratamiento térmico preliminar

Soluciones conteniendo apenas cobre y indio presentaran como característica una total disolución de los sales metálicos con apenas 2 mmols de DEA. Con la adición de acetilacetonato de galio, ha sido necesario subir esta cantidad de DEA a 3 mmol para la total disolución, llevando a una mayor cantidad de materia orgánica a ser eliminada durante el tratamiento térmico preliminar.

Durante el tratamiento térmico preliminar los filmes sobre el substrato de vidrio sodocálcico pasan por dos transformaciones, aproximadamente a 250 °C y a 350 °C, ambas evidenciadas por el cambio del color de las películas, de negro a transparente. En estudios anteriores se ha determinado que esta primera transformación está relacionada a la reducción del cobre (II) a cobre elemental, decurrente de la oxidación

de la materia orgánica durante el tratamiento térmico [120]. La segunda transformación está relacionada con la re-oxidación del cobre elemental a cobre (I) [120, 129] una vez eliminada gran parte de la materia orgánica.

Películas calcinadas a temperaturas más bajas han presentado mayor tendencia a laminar durante el tratamiento térmico de la segunda el tercera capa. Después de algunos testes preliminares, la temperatura de 390 °C ha sido definida como la más apropiada para el tratamiento térmico preliminar de las películas, posibilitando la deposición de tres o más capas sin laminar. Esta rotura de las películas calcinadas a baja temperatura puede estar relacionada a la evolución de gases debido a una calcinación no completa de la(s) capa(s) inferior(es). Otro posible motivo es la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre el vidrio y la película.

Los análisis térmicos ATG y ATD de las cuatro soluciones precursoras preparadas, presentadas en la Figura 5.4, fornecen algunos subsidios importantes para el entendimiento de los fenómenos actuantes durante el tratamiento térmico de los filmes depositados. Las soluciones no presentan grandes diferencias cuanto la pérdida de masa, con una pérdida lenta y gradual de la masa hasta aproximadamente 450 °C.

Por los espectros del análisis termodiferencial (ATD) se ha podido observar que las soluciones ricas en cobre son menos exotérmicas, presentando dos picos bastante definidos, a 380 °C y 430 °C. Para las soluciones deficientes en cobre, el segundo pico es bastante más exotérmico, sobreponiéndose al primer pico, que se presenta como una asimetría en el pico mas intenso. Es posible observar todavía que la adición de galio a las soluciones desplaza el pico exotérmico cerca de 20 °C para la derecha. Este pico exotérmico parece estar relacionado con el cambio de color que se evidencia visualmente a 350 °C. Esta diferencia entre la temperatura observada y la temperatura medida en el análisis de ATD puede ser explicada pelo fato de el análisis evaluar la quema de cierto volumen de material, lo que difiere de la quema de una película expuesta directamente al medio, donde prevalecen los fenómenos de superficie.

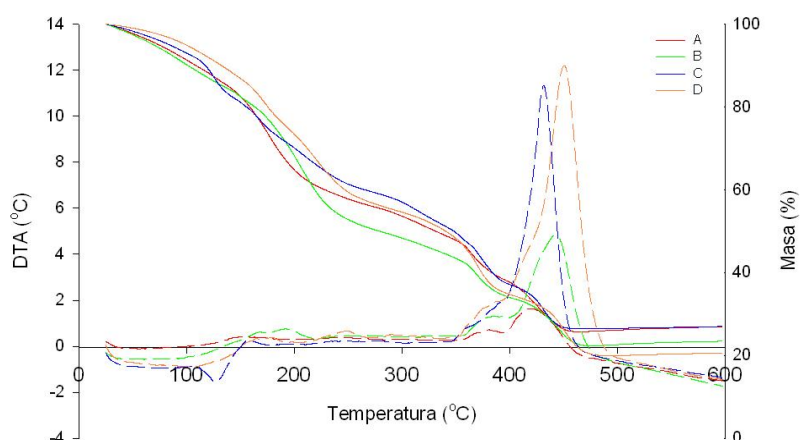


Figura 5.4 - Espectros de los análisis termogravimétricos (ATG) y termodiferenciales (ATD) de las soluciones precursoras preparadas.

Una vez tratadas, las capas presentaban transparencia de tonalidad marrón rojiza. Por difracción de rayos X y análisis por EDX (no mostrados) se ha determinado que las capas obtenidas eran formadas por óxidos metálicos amorfos. Cabe destacar que las proporciones entre los metales añadidos en las soluciones precursoras (Tabla 5.2) se han mantenido prácticamente inalteradas después del tratamiento térmico preliminar.

### 5.3.2 Tratamientos térmicos en atmósfera de calcógenos

Como se ha visto en la Figura 5.1, una vez tratadas las capas térmicamente al aire para llevar a cabo la evaporación del disolvente y la combustión de la materia orgánica, a continuación se realiza un tratamiento térmico en atmósfera controlada, cuyos efectos de estos tratamientos se discuten a continuación.

#### 5.3.2.1 Sulfurización

A continuación se describirán los resultados obtenidos para las muestras del grupo A ( $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 1,7$ ,  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0$ ) y grupo B ( $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 1,7$ ;  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,3$ ), composiciones ricas en cobre y sulfurizadas utilizando azufre elemental de acuerdo con la Tabla 5.3.

### 5.3.2.1.1 Difracción de rayos X

La Figura 5.5 presenta los difractogramas de las muestras del grupo A. En todas las muestras, los picos de difracción indican la formación de la estructura de calcopirita  $\text{CuInS}_2$  (JCPDS 27-159), además, se aprecian picos poco intensos debido a la presencia de pequeñas cantidades de  $\text{CuS}$ . La formación de compuestos binarios en las composiciones ricas en cobre es esperada y también deseada, como ya se ha explicado en el apartado 2.5.4. Su presencia es benéfica para las propiedades finales de la capa. La muestra A2 y tratada a temperatura más alta (de 500 a 550 °C) es la que presenta mayor cristalinidad, apareciendo alguna orientación al plano (112).

La Figura 5.6 presenta los difractogramas de las muestras de la serie B ( $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 1,7$ ;  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,3$ ). En estas muestras, también indican los picos de difracción la presencia de la estructura de calcopirita  $\text{CuInS}_2$  (JCPDS 27-159) en las capas desarrolladas, acompañados además con cantidades minoritarias de  $\text{CuS}$ . Aunque no se ha observado un desplazamiento de los picos de difracción, como sería de esperar por la inserción de los átomos de galio en la red cristalina, en todas las muestras el pico más intenso (plano (112)) presenta una asimetría bastante pronunciada. Esta asimetría puede ser atribuida a que cierta cantidad de galio se haya insertado efectivamente en la red, formando una fase minoritaria  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ . Los átomos de galio, más pequeños que los de indio, sustituyen estos en la red, distorsionándola [109] y generando la asimetría observada.

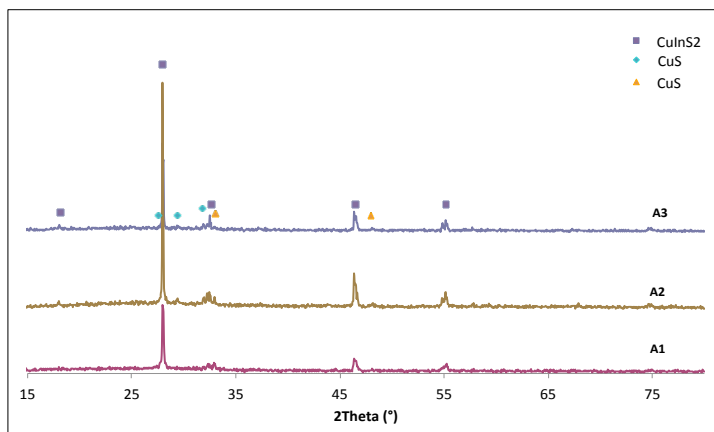


Figura 5.5 – Difractogramas correspondientes a las películas después del tratamiento de sulfurización (grupo A) ( $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 1,7$ ;  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0$ ).

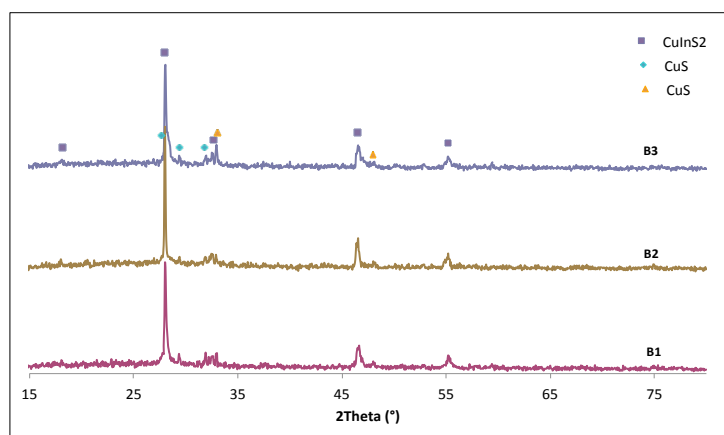


Figura 5.6 – Difractogramas correspondientes a las películas después del tratamiento de sulfurización (grupo B) (Cu/In+Ga = 1,7; Ga/In+Ga=0,3).

### 5.3.2.1.2 Morfología

La Figura 5.7 presenta las muestras del grupo A. La muestra A1, sometida a un tratamiento térmico desde 25 a 550 °C, presenta una apariencia física pulverulenta, poco densa y tamaño de grano pequeño, poseyendo cristales de hasta 1 μm de diámetro. La muestra A2 ha sido obtenida con un tratamiento de sulfurización entre 500 y 550 °C. Entre las sulfurizaciones efectuadas, este ha sido el proceso que ha presentado los cristales más grandes (hasta 3 μm de diámetro), así como una mayor densificación de la película. La muestra A3, que ha sido sulfurizada después de una reducción previa de los óxidos amorfos depositados, presenta una capa densa, con cristales de hasta 2 μm de diámetro. Hay todavía, cristales que aparentemente crecen sobre el plano de la superficie. Estos cristales poseen diámetros que varían de 2 a 5 μm. A través del análisis por EDX, ha sido posible determinar que se tratan de compuestos ricos en cobre, mientras que la matriz posee composición más rica en indio, con una composición muy similar a la de la calcopirita, como se puede observar en los espectros mostrados en la Figura 5.8.

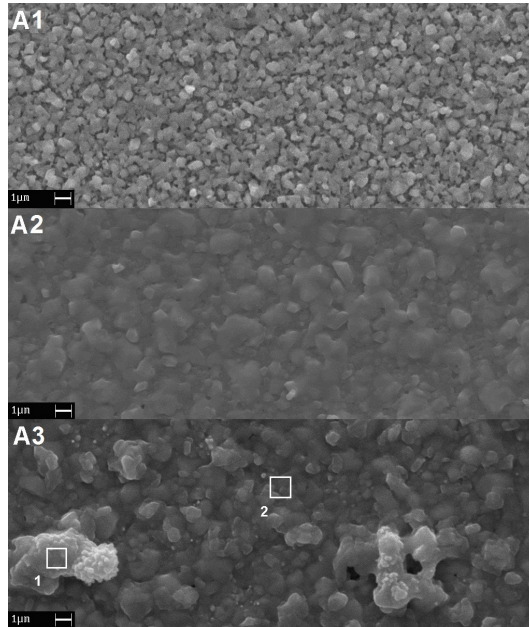


Figura 5.7 - Micrografías de las películas del grupo A después del tratamiento de sulfurización.

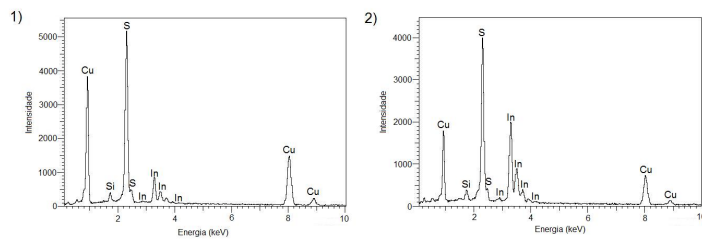


Figura 5.8 - Microanálisis por EDX de las regiones (1) y (2) indicadas en la Figura 5.7.

La Figura 5.9 presenta las micrografías correspondientes a las muestras del grupo B. Todas las muestras de este grupo presentan morfología y composición semejantes, con tamaños de granos distribuidos en dos rangos distintos. Un grupo de ellos con un tamaño de hasta  $1 \mu\text{m}$  de diámetro y otro grupo de cristales más grandes, con hasta  $3 \mu\text{m}$  de diámetro. A través del análisis por EDX se ha podido observar que los granos menores poseen composición bastante aproximada a  $\text{CuInS}_2$ , mientras los granos más grandes poseen composición rica en cobre, como se puede observar en los espectros de la Figura 5.10. Se han observado también por EDX, pequeñas cantidades de galio, aunque en cantidades bastante inferiores a la composición inicialmente añadida.

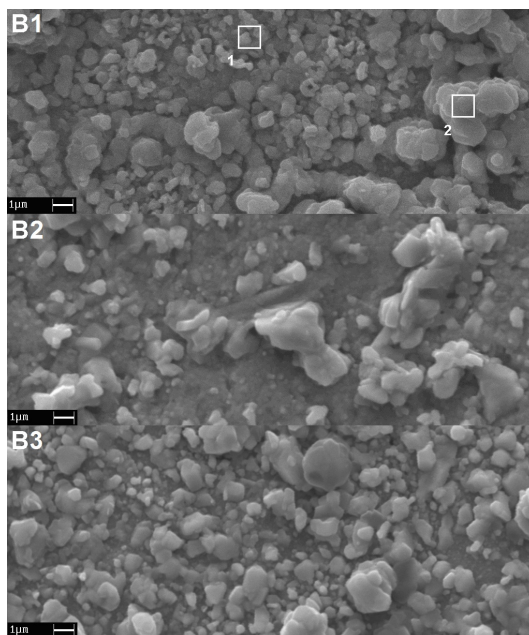


Figura 5.9 - Micrografías correspondientes a las películas del grupo B, después del tratamiento de sulfurización.

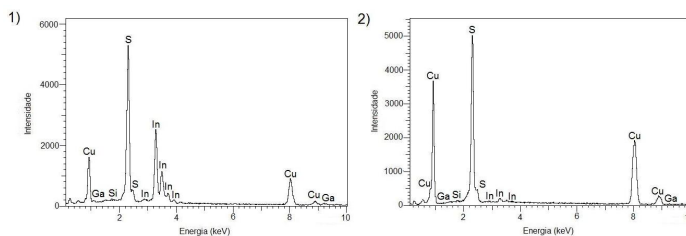


Figura 5.10 – Microanálisis por EDX de las regiones (1) y (2) indicadas en la Figura 5.9.

### 5.3.2.1.3 Propiedades ópticas

La Figura 5.11 presenta las curvas para las medidas de band gap, donde se han representado a partir de los valores de transmitancia,  $(\alpha h\nu)^2$  versus la energía del fotón  $h\nu$  de las capas de calcopiritas del grupo A (formulación Cu/In+Ga = 1,7; Ga/In+Ga=0), después de haber realizado el tratamiento de sulfurización. Así, las muestras A1 y A2 presentan un valor de band gap de aproximadamente 1,46 eV, mientras la muestra A1 presenta un *band gap* de 1,48 eV. Estos valores son bastante aproximados al valor teórico calculado para el compuesto  $\text{CuInS}_2$ , que es de 1,5 eV, como se puede observar en la Figura 2.17.



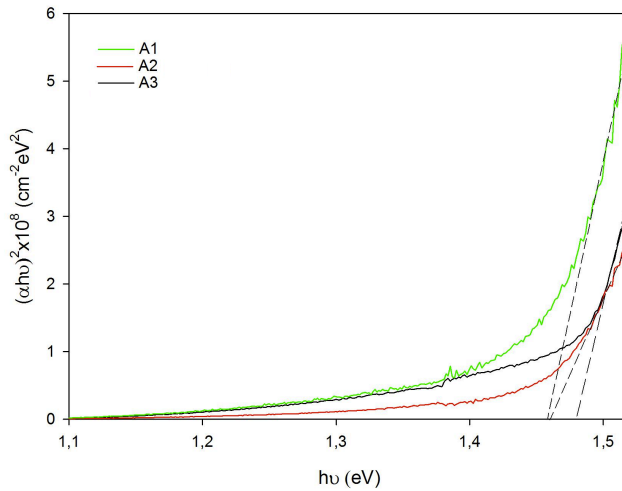


Figura 5.11 – Representación de  $(\alpha h\nu)^2$  versus la energía del fotón  $h\nu$  para las capas de calcopiritas del grupo A (formulación Cu/In+Ga = 1,7; Ga/In+Ga=0), después del tratamiento de sulfurización.

La Figura 5.12 presenta los valores de *band gap* obtenidos para las capas de calcopiritas, añadiendo galio en la formulación, después del tratamiento de sulfurización (grupo B) (Cu/In+Ga = 1,7; Ga/In+Ga=0,3). Las muestras B2 y B3 presentan valores de *band gap* de 1,49 eV y 1,46 eV respectivamente, muy semejantes a las muestras del grupo A. La muestra B1 posee un *band gap* no esperado de 1,39 eV, inferior al de las muestras del grupo A. La adición de galio a la composición debería causar un incremento del valor del *band gap*. Este comportamiento inesperado podría ser explicado por la mala incorporación del galio en la red. Un fenómeno parecido ha sido descrito por Halgand en 2004 [74], donde al intentar incorporar átomos de aluminio en una red de  $\text{CuInSe}_2$ , los átomos de aluminio se depositaban en los contornos de grano y, su efecto no era observado en las propiedades ópticas del material, aunque su presencia fuera comprobada por análisis por EDX. El hecho de que el *band gap* observado posea un valor más pequeño que el valor teórico de 1,5 eV puede estar relacionado con un exceso de azufre en la composición, debido a una sulfurización demasiado severa durante el tratamiento térmico en atmósfera controlada. Esto ha sido observado por Bouzouita en 1999 trabajando en proporciones de Cu:In:S de 1:1:3 en procesos de spray-pirólisis [130].

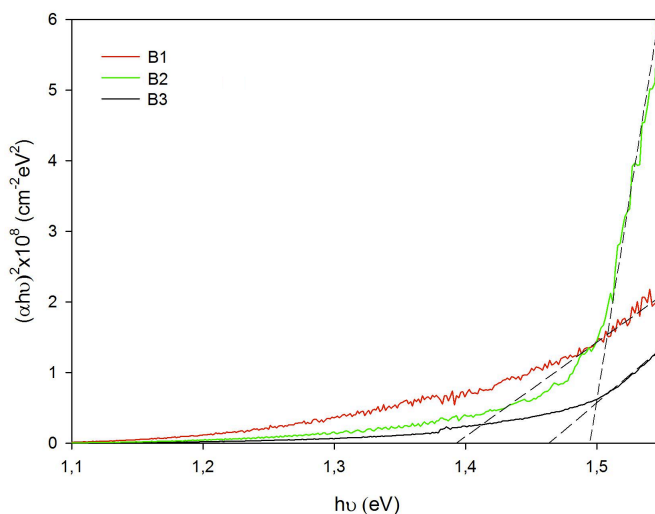


Figura 5.12 –Representación de  $(\alpha h\nu)^2$  versus la energía del fotón  $h\nu$  para las capas de calcopirita con adición de galio a la formulación, después del tratamiento de sulfurización (grupo B) ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 1,7$ ;  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0,3$ ).

### 5.3.2.2 Selenización y tratamiento mixto de sulfurización/selenización

En este apartado serán descritos los resultados obtenidos para las muestras del grupo C ( $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,92$ ,  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0$ ) y grupo D ( $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,92$ ;  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,3$ ), en composiciones pobres en cobre. Estas muestras han sido sometidas a un tratamiento de selenización y al doble tratamiento de sulfurización + selenización, utilizando para ello selenio y azufre elemental.

#### 5.3.2.2.1 Difracción de rayos X

A través de los difractogramas representados en la Figura 5.13 es posible constatar que la muestra C1 después del doble tratamiento, presenta la formación de dos fases de naturaleza de calcopirita pero de distintas composiciones. Aunque se han relacionado los picos a las fases ternarias  $\text{CuInS}_2$  (JCPDS 27-159) y  $\text{CuInSe}_2$  (JCPDS 40-1487), además de la fase cuaternaria  $\text{CuInSSe}$  (JCPDS 36-1311), ninguna de ellas se adapta de manera adecuada a los picos obtenidos experimentalmente. Viendo con más detalle estos picos, en comparación con los picos teóricos de las fichas citadas arriba, revela que los picos experimentales señalan la presencia de dos disoluciones

sólidas del tipo  $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ , con una fase más rica en selenio y la otra más rica en azufre. La muestra C2 presenta una única fase  $\text{CuInSe}_2$  muy orientada al plano (112).

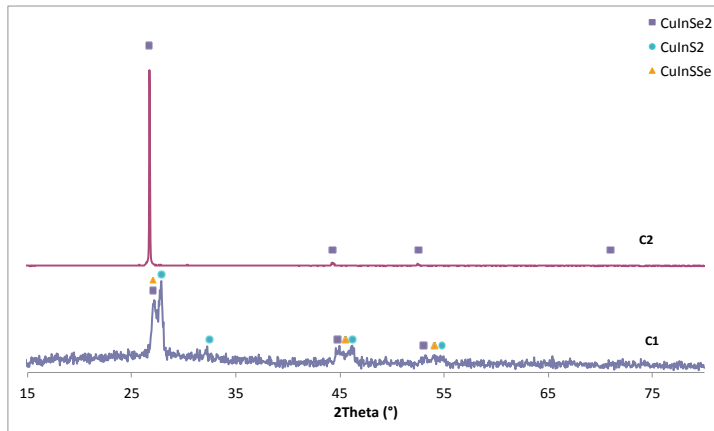


Figura 5.13 - Difractogramas correspondientes a las películas de calcopiritas después de la selenización o doble tratamiento de sulfurización y selenización (grupo C) ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 0,92$ ;  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0$ ).

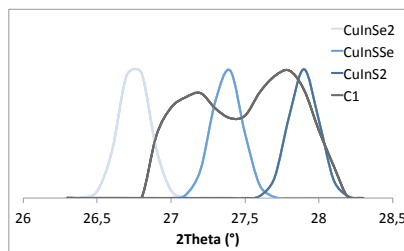


Figura 5.14 – Vista detallada de los picos más intensos de la muestra C1 en comparación con los picos teóricos de  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSSe}$  y  $\text{CuInSe}_2$ .

La Figura 5.15 presenta los difractogramas de las muestras del grupo D. La muestra D1, que ha sido selenizada y sulfurizada, presenta una fase calcopirítica  $\text{CuInS}_2$  mayoritaria, además de trazas de  $\text{CuS}$ . Esto probablemente ocurre debido a la incorporación de los átomos de galio y selenio en la posición de los átomos de indio y azufre, formando un compuesto múltiple, del tipo  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ . Siendo el átomo de galio menor y el de selenio mayor que los espacios donde son incorporados, ambos generan defectos sustitucionales que se compensan (HERGERT *et al.*, 2006). Observando el difractograma de la muestra D2, es posible notar el

efecto de la adición de galio en la estructura. Así, la muestra D2 presenta una única fase de estructura calcopirítica bastante orientada, con composición  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ .

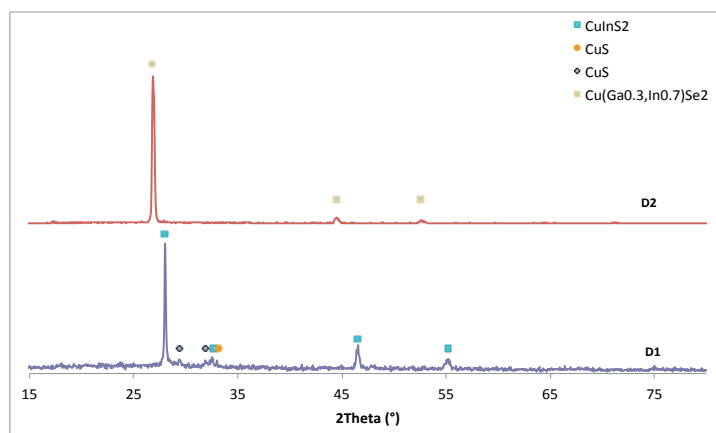


Figura 5.15 - Difractograma de las capas de calcopiritas con adición de galio a la formulación, seguida después de un proceso de selenización o doble tratamiento de sulfurización y selenización (grupo D) ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 0,92$ ;  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0,3$ ).

### 5.3.2.2.2 Morfología

Se presentan en la Figura 5.16 las micrografías obtenidas de las muestras correspondientes al grupo C. La muestra C1, que ha sido sometida al doble tratamiento de selenización y sulfurización, posee una matriz densa, formada por granos de diámetro bastante reducido (menores de  $1\ \mu\text{m}$ ), de apariencia densa y también de cristales con diámetro mayor de  $1\ \mu\text{m}$ . El análisis realizado mediante EDX muestra que los granos más grandes poseen una cantidad sensiblemente mayor de selenio en su composición, como se puede observar en la Figura 5.17. La muestra C2 presenta una matriz compuesta de dos tipos de granos: unos más pequeños de hasta  $1\ \mu\text{m}$  de diámetro y otros granos más grandes de hasta  $2\ \mu\text{m}$ . Ambos tipos de granos presentan una composición similar, como se puede observar en los espectros 3 y 4.

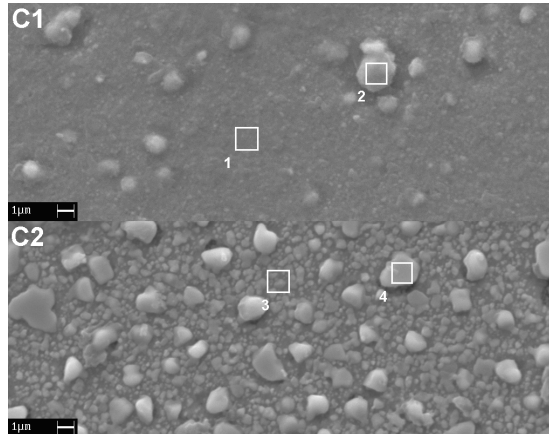


Figura 5.16 - Micrografía de las películas de calcopirita del grupo C, después del doble tratamiento de selenización y sulfurización (muestra C1) y con poca selenización (muestra C2) ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 1,7$ ;  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0$ ).

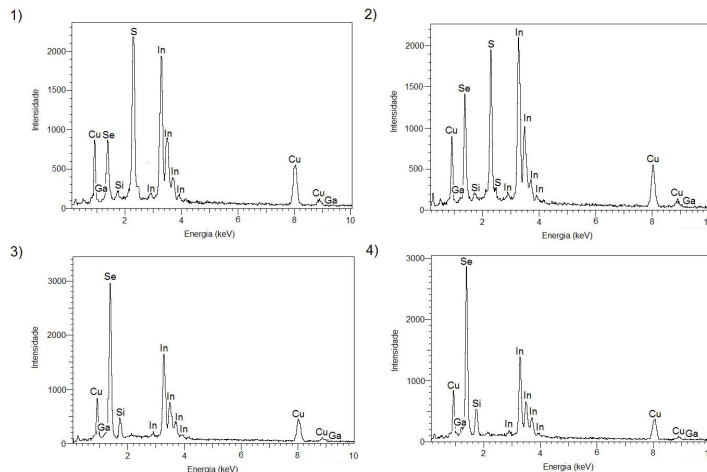


Figura 5.17 - Microanálisis por EDX de las regiones (1), (2), (3) y (4), indicadas en la Figura 5.16.

Las micrografías de las muestras del grupo D se muestran en la Figura 5.18. Después del tratamiento de selenización/sulfurización o selenización, las películas presentarán una microestructura con granos pequeños ( $< 1 \mu\text{m}$  de diámetro), granos de tamaño intermedio (poco mayor que  $1 \mu\text{m}$  de diámetro) y granos grandes (bastante más grandes que  $1 \mu\text{m}$ ). Para la muestra D1, los resultados obtenidos por EDX indican que el grano es mayor cuanto mayor sea la cantidad de cobre presente en la composición.

La composición de la película D2 es homogénea en toda la muestra. Así, los espectros EDX de las muestras del grupo D se presentan en la Figura 5.19.

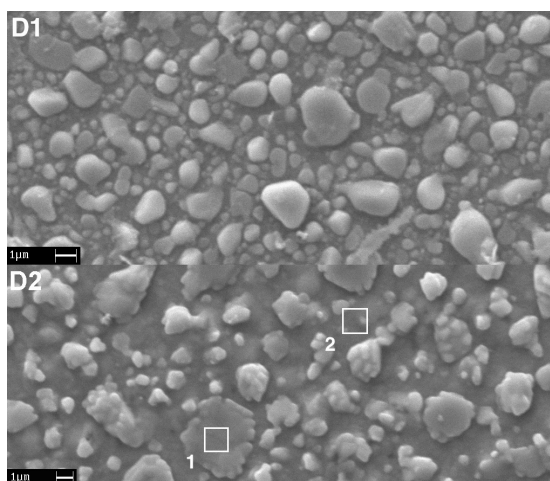


Figura 5.18 - Micrografía de las películas de calcopiritas del grupo D, después del doble tratamiento de selenización y sulfurización (muestra D1) y con poca selenización (muestra D2) ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 1,7$ ;  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0,3$ ).

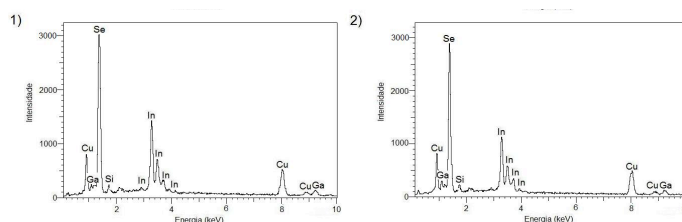


Figura 5.19 - Microanálisis por EDX de las regiones (1) y (2) indicadas en la Figura 5.18.

### 5.3.2.2.3 Propiedades ópticas

Una vez tratadas las muestras en atmósfera de los calcogenuros (S y Se), las muestras del grupo C presentan *band gaps* de 1,33 eV y 1,18 eV para las formulaciones C1 y C2, respectivamente, como se puede observar en las curvas de la Figura 5.20. El *band gap* de 1,33 observado para la muestra C1 está dentro del rango de valores posibles para los compuestos del tipo  $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  cuyas composiciones son ligeramente ricas en azufre, como se puede observar en la Figura 5.21. A pesar de que en la muestra C1 aparecen dos fases, no se puede observar un segundo *band gap*, Esto puede ser explicado por la dificultad en diferenciar los tramos lineales relativos la cada *band*

*gap*, debido a la proximidad de los valores. El band gap de 1,18 eV es considerado elevado para el compuesto  $\text{CuInSe}_2$  estequiométrico. Aunque el band gap de estos compuestos sean de 1,02 eV, estos valores pueden aumentar considerablemente con la disminución de la razón  $\text{Cu/In}$  durante la síntesis [131].

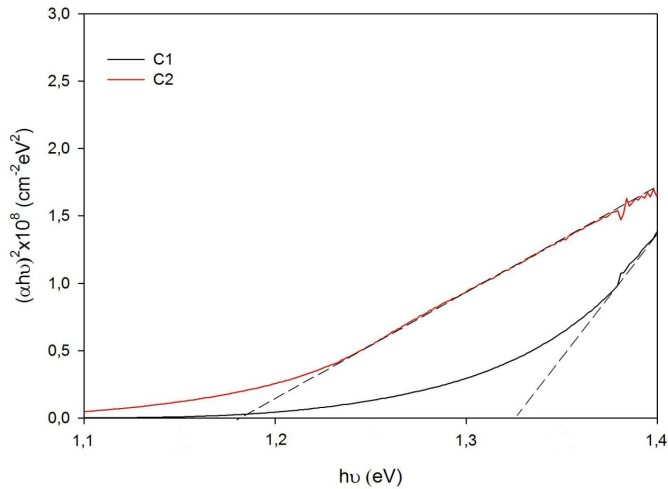


Figura 5.20 – Representación de  $(\alpha h\nu)^2$  versus la energía del fotón  $h\nu$  para las capas después del tratamiento de sulfurización/selenización (C1) y selenización (C2) ( $\text{Cu/In+Ga} = 0,92$ ;  $\text{Ga/In+Ga}=0$ ).

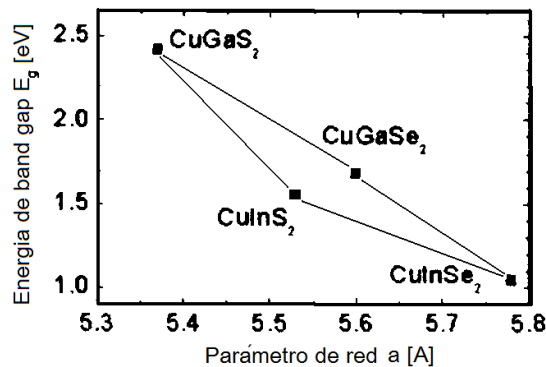


Figura 5.21 – Representación de la energía de *band gap* versus parámetro de red del sistema  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  [36].

Los resultados obtenidos para las muestras del grupo D están en la Figura 5.22. La muestra D1 presenta un *band gap* de 1,67 eV, el más grande entre las muestras preparadas. El alto valor alcanzado lleva a la conclusión de que tanto el galio como el

azufre se han incorporado en la red cristalina, tal y como se había propuesto anteriormente analizando los espectros de difracción de la Figura 5.15. La muestra D2 presenta un *band gap* de 1,26 eV, valor relativamente más grande que el mostrado por la muestra C2, debido a la buena incorporación del galio en la red.

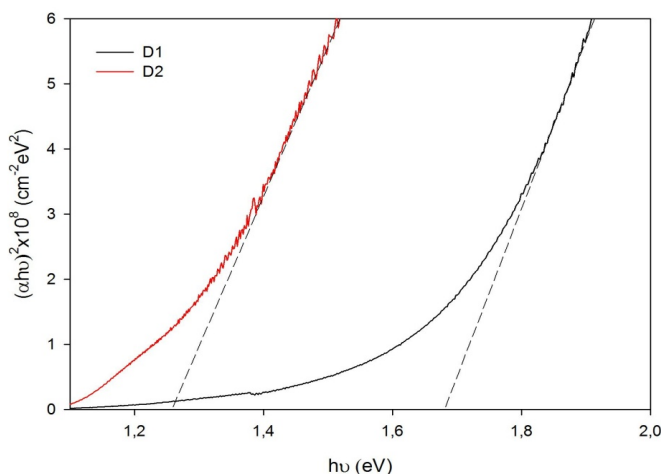


Figura 5.22 – Representación de  $(\alpha h\nu)^2$  versus la energía del fotón  $h\nu$  para las capas después del tratamiento de sulfurización/selenización (D1) y selenización (D2) ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 0,92$ ;  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0,3$ ).

### 5.3.3 Tratamientos térmicos en atmósfera de gases $\text{H}_2\text{S}$ y $\text{H}_2\text{Se}$

Los difractogramas de las muestras 1 y 2 se representan en la Figura 5.23. Mientras la muestra 1 presenta la fase  $\text{CuInSe}_2$ , se puede observar la buena incorporación del galio en la muestra 2 por el desplazamiento del pico (112), que se muestra en la parte ampliada en el recuadro en la misma figura, caracterizando un compuesto del tipo  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ .

Se han obtenido películas continuas, con formación de cristales de diámetros inferiores a  $3 \mu\text{m}$ , como se puede observar en las micrografías presentadas en la Figura 5.24. La Tabla 5.4 presenta los análisis EDX obtenidos de las muestras tratadas en comparación con el precursor depositado (antes del tratamiento con los gases  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{H}_2\text{Se}$ ). Se observa una ligera pérdida de cobre y galio durante el tratamiento, además de una buena incorporación de azufre y selenio.



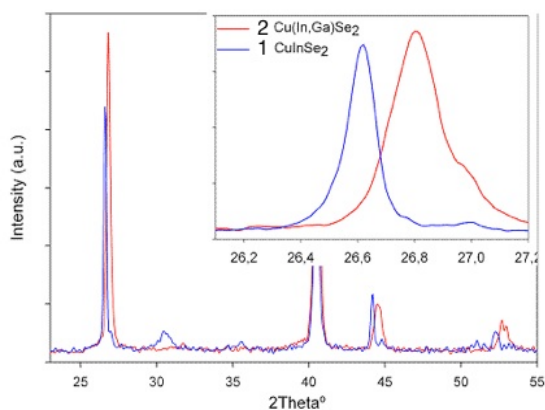


Figura 5.23 – Difractograma de las muestras 1 y 2 después de tratadas con  $H_2Se$ .

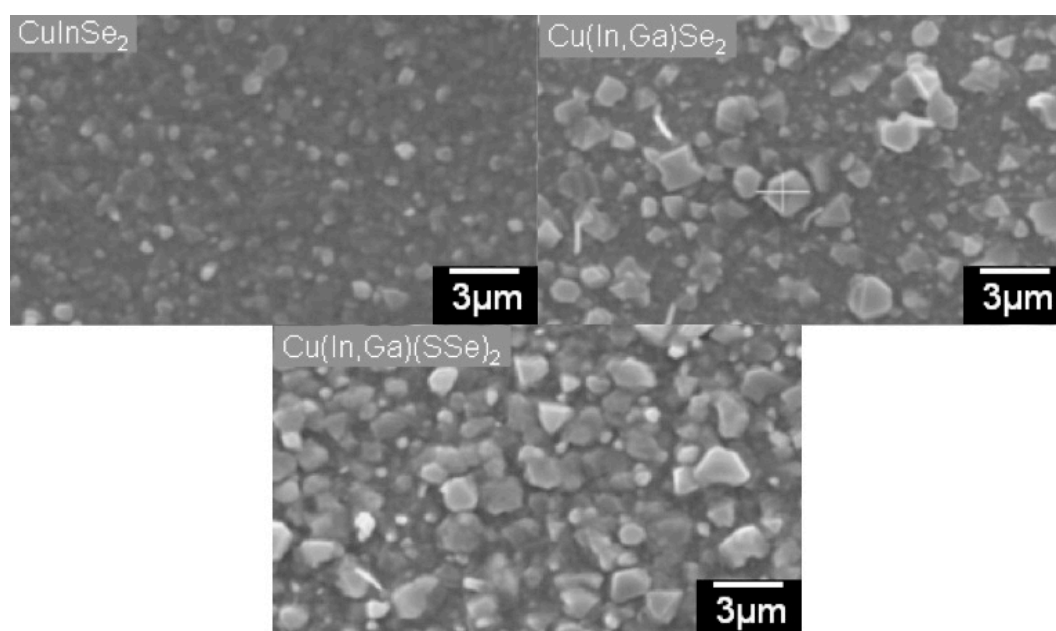


Figura 5.24 – Micrografías de las muestras 1, 2 y 3 después de ser tratadas con  $H_2S$  y  $H_2Se$ .

Tabla 5.4 – Analisis EDX del precursor, antes del tratamiento y las muestras después de tratadas con  $H_2S$  y  $H_2Se$ .

Muestra	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	Se%	S%
Cu-In-Ga-O (precursor)	0.92	0.30	-	-
2: Cu(Ga,In)Se <sub>2</sub>	0.83	0.24	52	-
3: Cu(In,Ga)(SSe) <sub>2</sub>	0.89	0.21	27	31

### 5.3.4 Aplicación como capas absorbentes para las células solares

Se han obtenido dispositivos fotovoltaicos utilizando las capas absorbentes tratadas con los gases  $H_2S$  y  $H_2Se$ , utilizando el proceso que se viene aplicando regularmente en el Institute of Energy Conversion de Delaware, USA, incluyendo todas las fases constituyentes del dispositivo fotovoltaico: CdS/i-ZnO/ITO/Rejilla metálica de conducción.

La Tabla 5.5 se presentan los datos de la eficiencia de las células solares obtenidas. Así, se ha logrado una eficiencia de conversión máxima de 3,1% con la célula F2, con una  $V_{OC}$  de 460 mV, una  $J_{SC}$  de  $18,8 \text{ mA/cm}^2$  y un FF de 35,6%. La curva J-V de la muestra F2 se encuentra en la Figura 5.25.

Tabla 5.5 – Parámetros de las células solares fotovoltaicas preparadas con las capas absorbentes tratadas con  $H_2S$  y  $H_2Se$ .

Célula	Tipo - %Ga/(In+Ga)	$V_{OC}$ (V)	$J_{SC}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	FF (%)	Eff. (%)
II-1	CIS	0,326	17,8	35,2	2,1
E-3	CIGS - 30%	0,260	20,6	37,9	2,0
P-1	CIGS - 20%	0,389	19,5	33,3	2,5
O-5	CIGSSe -20%	0,328	21,9	35,1	2,5
<b>F-2</b>	<b>CIGSSe - 30%</b>	<b>0,460</b>	<b>18,8</b>	<b>35,6</b>	<b>3,1</b>

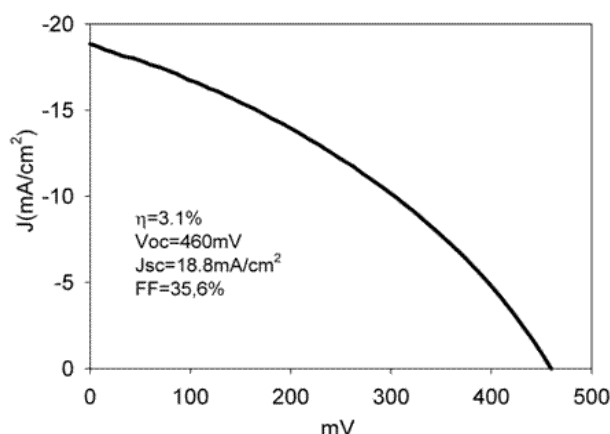


Figura 5.25 – Curva J-V de la célula F2.

Para analizar la causa del bajo valor del Factor de Relleno (FF) obtenido en todas las células, se ha llevado a cabo un estudio de la eficiencia cuántica, cuyos resultados se muestran en la Figura 5.26. Los datos por debajo de 600 nm no son representativos y están posiblemente relacionados a una alta difusión del cobre en la capa de CdS, generando una alta fotoconductividad y provocando un error en la medida. Como se ha discutido anteriormente, la presencia de fases binarias ricas en cobre, aunque benéfica durante el proceso de cristalización de la capa absorbente, puede ser perjudicial para las propiedades finales del dispositivo. Para mejorar estos resultados y poder eliminar estas fases binarias ricas en cobre perjudiciales, se debería llevar a cabo la realización de un baño químico intermedio (*etching*) después de la deposición de la capa búfer y antes de la capa de ZnO, tal y como se ha descrito en el apartado 2.2.5.

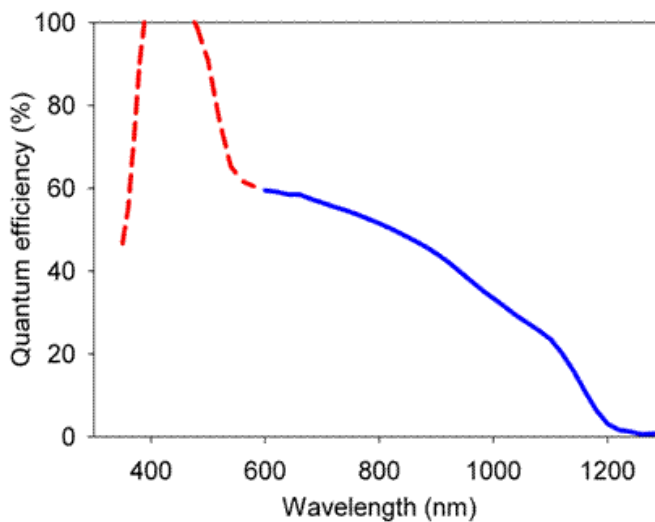


Figura 5.26 – Respuesta espectral de la célula solar F2 con datos anómalos a bajos valores de longitud de onda.

## 5.4 Conclusiones

- Se han depositado películas delgadas precursoras de Cu-In-Ga-O utilizando un método de química suave.
- Después del tratamiento de sulfurización y/o selenización en atmósfera de H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub>Se, todas las muestras han presentado una buena adherencia y un buen grado de cristalización, obteniendo la fase calcopirita como fase cristalina

mayoritaria. En las muestras ricas en cobre ( $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=1,7$ ) se ha observado además la presencia de la fase binaria CuS.

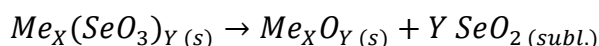
- El tratamiento de selenización y el doble tratamiento de selenización + sulfurización han logrado una buena incorporación del galio en la red. Este mismo efecto no se ha podido observar en los tratamientos de sulfurización, donde la presencia de galio no se aprecia por DRX.
- Se han obtenido muestras con band gaps variables entre 1,18 y 1,67 eV, ya que de acuerdo con los resultados de DRX y MEB, se observa que variando la composición se puede variar el valor del band gap.
- Las células solares fotovoltaicas preparadas con capas absorbentes tratadas en atmósfera de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{H}_2\text{Se}$ , han alcanzado una eficiencia máxima de 3,1%. Un factor limitante puede ser la formación de fases binarias ricas en cobre en la superficie, provocando el dopado de la capa búfer de CdS.

## 6. Síntesis y aplicación de selenitos como precursores para capas absorbentes

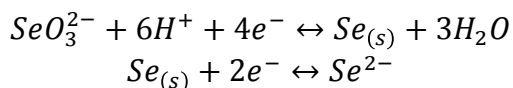
### 6.1 Introducción y principio del método

Aunque el método de spin-coating indicado en el capítulo anterior presenta algunos buenos resultados, como son la buena incorporación de galio y la conversión de los óxidos depositados en sulfuros y/o seleniuros, sin embargo, la deposición de una dispersión de nanopartículas, presenta ventajas en comparación al método de spin-coating en términos de escalado y simplicidad de equipamiento.

En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos en la aplicación de una nueva ruta de síntesis y deposición de nanopartículas basada en selenitos mixtos de Cu-In-Ga y Cu-Zn-Sn. Así, a lo largo de los años, los selenitos han sido objeto de estudio de los más diversos campos de la Ciencia, desde contaminación del suelo [132] y toxicología [133] a pigmentos [134] y materiales ferroeléctricos y anti-ferroeléctricos [135]. Los métodos de síntesis, a través de sus aspectos térmico-analíticos y de caracterización, han sido investigados por un gran número de autores, con una amplia bibliografía [136]. Los selenitos cuando son calentados al aire, producen óxidos metálicos y dióxido de selenio como sublimado, según la siguiente reacción:



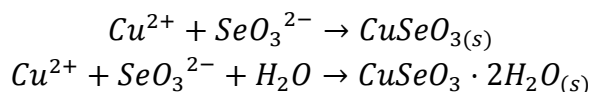
También se convierten en seleniuros cuando son calentados bajo atmósfera reductora de acuerdo con la reacción:



Esta última característica es especialmente interesante para aplicaciones fotovoltaicas y será investigada en este apartado.

El anión selenito es un ligando muy versátil. Dependiendo de las condiciones de síntesis es posible obtener sólidos conteniendo selenitos ( $SeO_3^{2-}$ ), hidrogenoselenitos ( $SeO_3H^-$ ) y diselenitos ( $Se_2O_5^{2-}$ ) [136].

Hablando más específicamente de los metales de interés, en presencia de iones  $\text{Cu}^{2+}$ , los selenitos forman dos compuestos poco solubles a pH entre 5 y 10 (selenito cúprico amorfo o calcomenita cristalina), de acuerdo con las siguientes ecuaciones [137]:



Los estudios de síntesis de selenitos de metales del grupo III son poco comunes y se han producido distintos compuestos. Así se han obtenido compuestos como  $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$ ,  $\text{In}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$  [138]. Del mismo modo, han sido sintetizados monocristales de  $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ga}_2(\text{HSeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5) \cdot 1,07\text{H}_2\text{O}$  utilizando métodos hidrotermales [139]. Se han obtenido los compuestos  $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ga}(\text{OH})\text{SeO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  utilizando tanto  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  como  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  [136].

Se ha utilizado  $\text{ZnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  como precursor para la obtención de nanocristales de ZnSe [140]. Su precipitación se ha llevado a cabo en un disolvente orgánico, utilizando  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  como fuente de selenio y  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como fuente de zinc. También se ha publicado la síntesis de  $\text{Zn}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en medios más ácidos a 273 K [136].

Se han obtenido cristales de  $\alpha$  y  $\beta$ - $\text{Sn}(\text{SeO}_3)_2$  en condiciones hidrotermales, utilizando  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SeO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [141]. La oxidación del Sn (II) del  $\text{SnCl}_2$  a Sn (IV) del compuesto final está relacionada con la formación de cristales de Se elemental.

Los coprecipitados de Cu-In-Ga-SeO<sub>3</sub> y Cu-Zn-Sn-SeO<sub>3</sub> preparados en este trabajo han sido depositados utilizando la técnica doctor blade y convertidos en CIGS y CZTS in situ, aplicando aminas en un medio alcohólico como densificante y agente reductor, sin la utilización de surfactantes adicionales. Para eso se han utilizado la trietanolamina (TEA) y la etanolamina o monoetanolamina (MEA), y sus estructuras están representadas en la Figura 6.1. Ambos compuestos son a la vez aminas y alcoholes, y actúan como bases. La TEA es ampliamente utilizada en síntesis, actuando como agente reductor y agente quelante, facilitando en la nucleación y crecimiento cristalino [140, 142, 143].

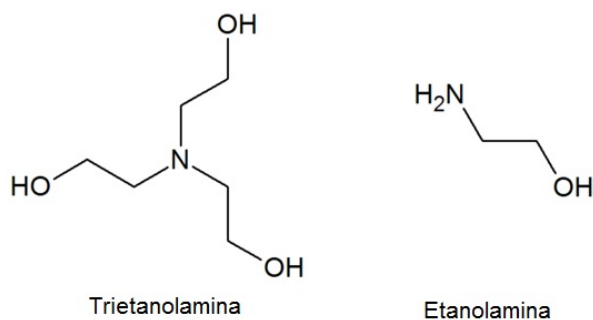


Figura 6.1 – Estructuras de las aminas utilizadas en el trabajo.

## 6.2 Experimental

En este apartado se discutirá el procedimiento experimental seguido para la síntesis de selenitos mixtos, así como la dispersión, deposición y tratamientos térmicos para transformación de los precursores en el material de interés.

### 6.2.1 Reactivos de partida

Como fuente de metales se han utilizado nitratos de cobre, indio y galio para los precursores de calcopirita, además de nitrato de zinc y cloruro de estaño para los precursores de kesterita. El dióxido de selenio y amoníaco han sido utilizados como fuente de selenio y para conseguir la precipitación de los selenitos, respectivamente. Para preparar las pastas que van a ser depositadas, se ha utilizado etanol como medio, además etanolamina y trietanolamina como agentes complejantes y para mejorar la mojabilidad de las pastas con el sustrato. Para los tratamientos en atmósfera de calcógenos se han utilizado selenio y azufre elemental. En la tabla 1.1. se dan los detalles en cuanto a la pureza de los reactivos utilizados.

Tabla 6.1 - Reactivos empleados en la deposición de capas por suspensión de partículas.

Precursor	Proveedor	Pureza (%)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cobre trihidratado)	Fluka	99
$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (nitrato de indio hidratado)	Aldrich	99,99
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (nitrato de galio hidratado)	Aldrich	99,99
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de zinc hexahidratado)	Fluka	99+
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (cloruro de estaño pentahidratado)	Riedel-deHaën	98+
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (MEA)	Fluka	99+
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (TEA)	Riedel-deHaën	Puriss.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Etanol)	Scharlau	Abs.
S (azufre)	J.T. Baker	99,5
Se (selenio)	Merck	99,5

## 6.2.2 Preparación de las muestras

La preparación de las películas delgadas por dispersión de nanopartículas se divide en tres procesos básicos: La precipitación de polvo precursor, la dispersión de este polvo en un medio para obtención de una pasta a ser depositada sobre el sustrato, y el tratamiento térmico de la capa en atmosfera de calcógenos para cristalización de la estructura deseada.

### 6.2.2.1 Precipitación del polvo precursor

El diagrama de flujo del proceso está representado en la Figura 6.2. Para la precipitación de los polvos se han preparado dos disoluciones iniciales distintas. La disolución precursora se ha obtenido disolviendo las cantidades correspondientes de las sales metálicas en 125 mL agua destilada, formando una disolución transparente azul claro. La cantidad de metales del grupo III se ha fijado en 2,8 mmol. Separadamente, se han disuelto 1,1 g (10 mmol) de dióxido de selenio en 25 mL de agua destilada, formando una disolución transparente incolora. Una vez homogeneizadas, se han mezclado las dos disoluciones para obtener la disolución de reacción. A continuación se ha elevado el pH a 7 de este medio de reacción a través del goteo de la disolución de amoniaco, resultando un precipitado azulado o verdoso. Finalmente, el precipitado obtenido ha sido centrifugado y lavado con agua y etanol.



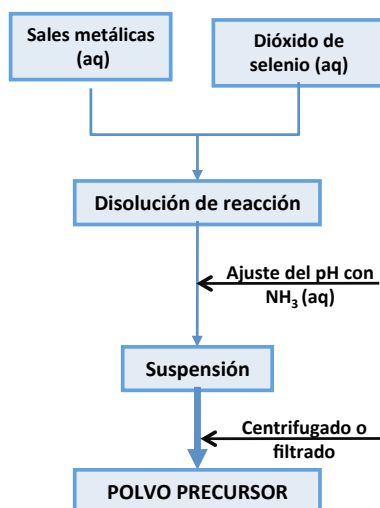


Figura 6.2 - Diagrama de flujo del proceso de precipitación de nanopartículas.

La relación molar entre los metales en los polvos obtenidos se encuentran la Tabla 6.2.

Tabla 6.2 – Composiciones de los polvos precursores de CIGS obtenidos.

Polvo	Cu/In+Ga	Ga/In+Ga
PA	0,8	0,2
PE	0,9	0,3
PM	0,7	0,3

Como polvos precursor de CZTS se ha trabajado con una muestra llamada “muestra 13”. La relación entre metales en esta muestra es de  $\text{Cu/Zn+Sn} = 0,8$  e  $\text{Zn/Sn} = 1,2$ .

### 6.2.2.2 Deposición de las capas

Una vez lavados, los polvos han sido molturados y re-dispersados en una mezcla de etanol y amina. Las cantidades de estos compuestos presente en las pastas se han determinado empíricamente para cada uno de los casos, basadas en la mojabilidad de la pasta con el sustrato y la estabilidad de esta pasta durante el proceso térmico. Usualmente las pastas están constituidas de 0,1 g del polvo precursor, además de

0,08 g de trietanolamina (TEA) en 0,25 g de etanol, o 0,05 g de monoetanolamina (MEA) en 1 g de etanol, dependiendo de la amina utilizada.

Las pastas han sido depositadas utilizando el método doctor Blade descrito en el apartado 2.10.4. A continuación, las películas han sido calcinadas en placa calefactora a 350 °C durante 1 minuto para la evaporación total del disolvente y la combustión de la materia orgánica remanente. Estas etapas de deposición y tratamiento térmico han sido repetidas dos veces para cada muestra, de modo a conseguir una homogeneidad y espesor de la capa optimas.

### 6.2.2.3 Tratamiento térmico en atmósfera controlada

Una vez tratadas térmicamente en aire, las películas CIGS han sido sometidas a los procesos de reducción y selenización en un horno RTP (Rapid Thermal Process) comercial. La etapa de reducción consiste en un calentamiento extremadamente rápido de la muestra hasta la temperatura de 500° C utilizando una atmósfera reductora (mezcla de N<sub>2</sub> con un 5% en volumen de H<sub>2</sub>). El proceso de selenización se ha realizado en atmósfera de N<sub>2</sub>, utilizando 6 mg de Se dentro del porta-muestras. Típicamente, la temperatura ha sido de 550° C durante 5 minutos. Previamente al tratamiento térmico en ambas etapas han sido precedidas de una etapa de purga, donde el N<sub>2</sub> ha sido introducido en la cámara del horno durante 4-5 minutos para conseguir la eliminación del oxígeno remanente. Las curvas experimentales de temperatura en función del tiempo, típicas de cada uno de los procesos llevados a cabo se representan en la Figura 6.3 y Figura 6.4.

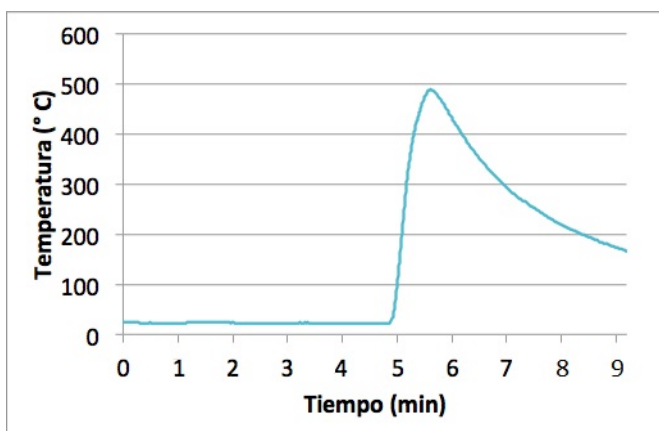


Figura 6.3 – Curva temperatura X tiempo típica del proceso de reducción.

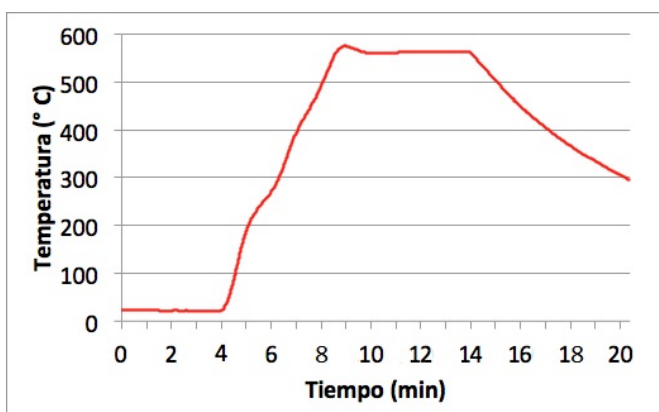


Figura 6.4 – Curva temperatura X tiempo típica del proceso de calcogenización.

Las películas CZTS han sido reducidas y selenizadas o sulfurizadas en horno tubular con atmósfera controlada. La etapa de reducción consiste en un calentamiento de la muestra hasta la temperatura de 500° C utilizando una atmósfera reductora (mezcla de N<sub>2</sub> con un 5% en volumen de H<sub>2</sub>), con una meseta de 20 minutos. A continuación, en la etapa de selenización se ha realizado en atmósfera de N<sub>2</sub>, utilizando 6 mg de Se o S dentro del porta-muestras.

#### 6.2.2.4 Aplicación como capas absorbentes en células solares

Para obtención de células solares las capas han sido depositadas sobre vidrio recubierto de molibdeno y sometidas a los procesos de fabricación típicos de células solares.

Las capas CIGS han sido tratadas en horno RTP de acuerdo con el proceso utilizado en el Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP). Las capas de CZTS han sido procesadas en horno tubular, siguiendo el proceso de selenización aplicado en el Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC). Las capas de CZTS sulfurizadas ha sido tratadas también en horno tubular según el proceso de IRDEP. Una vez tratadas, las células solares han sido finalizadas con la deposición de las capas típicas de este tipo de dispositivos: CdS/i-ZnO/ITO.

## 6.3 Resultados y discusión

### 6.3.1 Síntesis del polvo precursor de Cu-In-Ga-SeO<sub>3</sub>

En la Figura 6.5 se encuentra una foto real de las muestras retiradas del medio de síntesis a distintos pH. Hasta pH 1 se observa una pequeña cantidad de un precipitado blanco, sin grandes cambios en comparación al pH 0,5 inicial. De pH 2 hasta pH 7 se puede observar la aparición gradual de un precipitado azul, formando dos fases distintas. A partir de pH 8 se observa la redisolución del polvo, evidenciada por una reducción en el volumen de precipitado, bien como la aparición de una coloración azul del medio, característica del ion Cu<sup>2+</sup>.

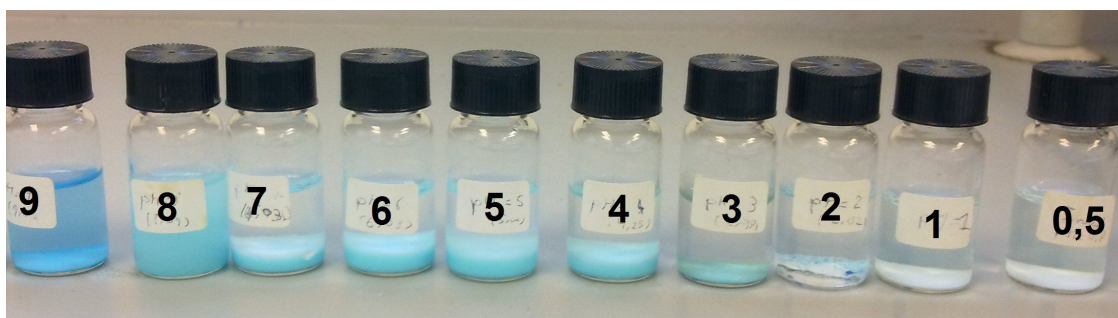


Figura 6.5 – Apariencia de los polvos precipitados desde el pH 0,5 inicial de reacción hasta pH 9.

Los espectros de difracción de rayos X de la Figura 6.6 representan a dos muestras distintas, donde se ha regulado el pH de manera diferente. Así, la muestra de referencia PA se ha añadido la disolución de amoníaco lentamente, gota a gota, cristalizando una fase de selenito de cobre hidratado ortorrómbico (CuSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, JCPDS 79-1165). No se ha observado otra fase cristalina, indicando esto que o bien el indio y el galio no precipitan en las condiciones utilizadas, o bien uno o los dos metales han precipitado como fase(s) minoritaria(s) y/o amorfa(s). En la muestra PE el valor del pH se ha aumentado hasta 7 añadiendo rápidamente la disolución de amoníaco. La muestra ha presentado una estructura totalmente amorfa. Esto puede estar relacionado con la rápida subida del pH a 7, evitando el rango de pH donde el CuSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O cristaliza. En la Figura 6.7 se puede apreciar la apariencia de los polvos una vez precipitados. La muestra PA posee una tonalidad azul turquesa, mientras la muestra PE presenta una tonalidad verde turquesa.

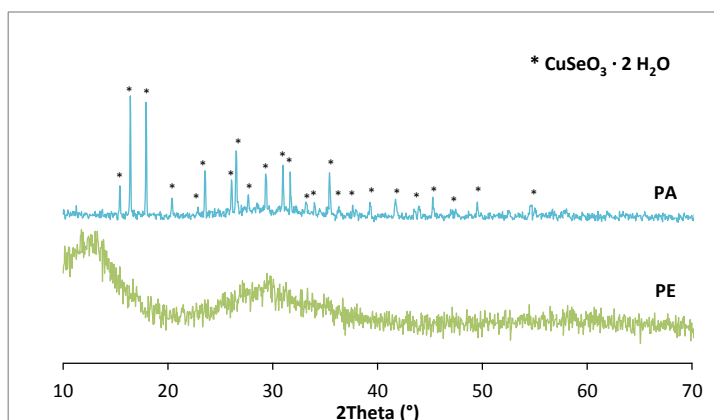


Figura 6.6 - La disolución de amoníaco añadido gota a gota provoca la cristalización de  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS 79-1165). En la misma no se ha podido observar la presencia de indio y/o galio. Al añadir rápidamente la disolución de amoníaco, se obtiene un compuesto totalmente amorfo.

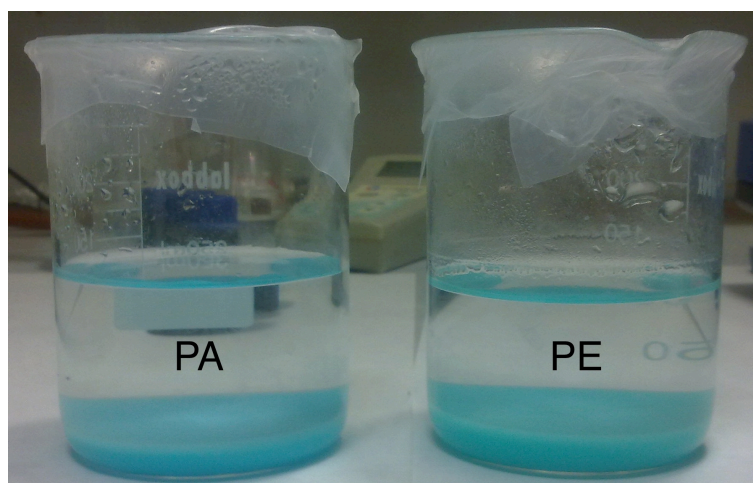


Figura 6.7 – Apariencia de los polvos precipitados a pH7 con amoníaco añadido gota a gota (PA) y rápidamente (PE). Se puede observar que los dos polvos presentando tonalidades distintas, siendo la PA de tonalidad azul turquesa y la PE verde turquesa.

A continuación se presentan las micrografías de los polvos obtenidos. La muestra PA está representada en la Figura 6.8, donde se pueden observar dos fases distintas, una bastante cristalina, con cristales de  $\sim 10 \mu\text{m}$  de diámetro, y otra en forma de aglomerado de partículas nanométricas. El análisis por EDX ha revelado que los

cristales más grandes son compuestos por Cu, Se y O. Las partículas nanométricas aglomeradas han presentado una composición de In, Ga, Se y O, aún que ninguna fase se ha observado por el DRX. Esto puede estar relacionado a una naturaleza amorfa. Estos resultados están de acuerdo con lo observado en el espectro de DRX.

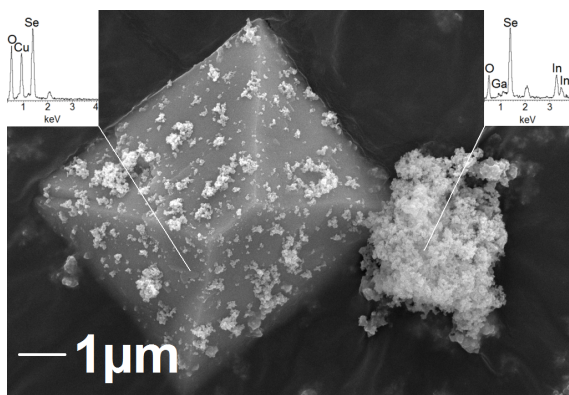


Figura 6.8 - Muestra PA ha resultado en dos fases segregadas, una altamente cristalina, rica en cobre, y otra, formada por partículas nanométricas aglomeradas, rica en indio y galio.

En la Figura 1.6. se comparan las micrografías de la misma muestra PA obtenida a distintos valores de pH, donde se observa un cambio acentuado en la morfología entre el pH 6 y 7. Así a pH 6 (izquierda de la figura) la muestra presenta granos de forma esférica bastante regulares, con tamaños que varían entre 300 y 500 nm. El análisis por EDX indica la presencia de In y Ga en buenas cantidades, además de Se y O. Entretanto, la cantidad de Cu encontrada está muy por debajo de lo esperado (aproximadamente 3 %at.). A pH 7 (derecha de la figura) ya se observa la formación de los cristales de  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , comentados anteriormente en la Figura 6.8.

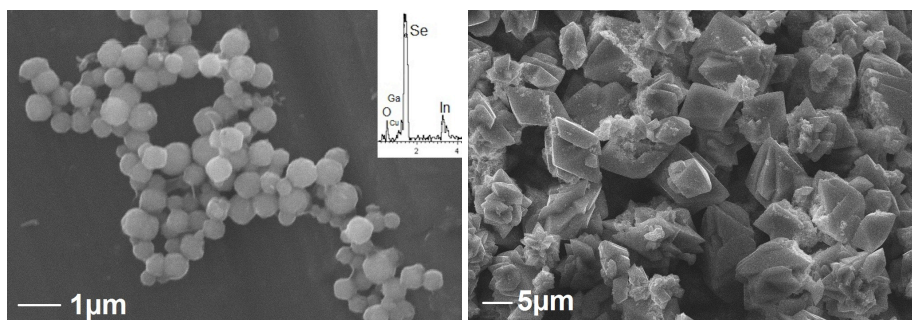


Figura 6.9 – Micrografías de la muestra PA a pH 6 (izq.) y pH 7 (der.).

La imagen obtenida a través del microscopio electrónico de barrido de la muestra PE (Figura 6.10) presenta un aglomerado de nanopartículas. El análisis por EDX indica que estos aglomerados poseen en su composición los tres metales iniciales (Cu, In y Ga) en una proporción muy cercana a la composición añadida inicialmente a la solución, además de Se y O.

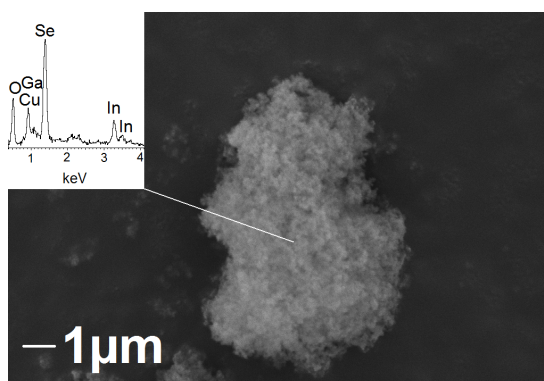


Figura 6.10 - La muestra PE ha resultado en una fase homogénea, formada por un aglomerado de partículas menores, y con composición muy cercana a la inicial.

La Figura 6.11 presenta una micrografía de transmisión donde se ha podido determinar que los metales no están mezclados solamente dentro de los aglomerados microscópicos, pero también a nivel nanométrico, con cada partícula conteniendo Cu, In y Ga (así como Se y O) en una proporción muy cercana a la deseada.

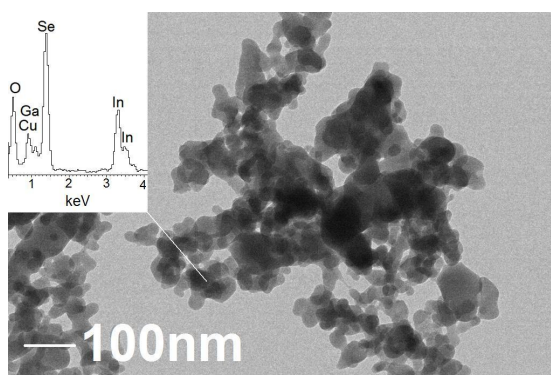


Figura 6.11 – Micrografía de la muestra PE. Se puede observar por EDX que el polvo obtenido es homogéneo y con composición muy similar a la deseada.

Los espectros XPS de las muestras PA y PE están en la Figura 6.12a. La energía de enlace de los picos XPS correspondientes a los niveles In3d (In3d<sub>3/2</sub> en 444.4 eV, In3d<sub>1/2</sub> en 452.2 eV) y Ga2p<sub>3/2</sub> (en 1117.7 eV) indican que el estado de oxidación de los cationes metálicos del grupo III son In<sup>3+</sup> y Ga<sup>3+</sup>, el mismo estado de oxidación de las sales iniciales. También se puede observar el pico a 58,64 eV, relacionado con el nivel Se3d, indicando un estado de oxidación de 4+, o sea, del tipo selenito SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> para ambas muestras.

Con respecto al cobre, un análisis más detallado de los picos de energía de enlace correspondientes a los niveles Cu2p (Cu2p<sub>3/2</sub> en 932 eV, Cu2p<sub>1/2</sub> en 952 eV) revelan una diferencia entre las dos muestras (Figura 6.12b). Estos picos excluyen la posibilidad de Cu metálico en la muestra, pero no definen sin ambigüedades el estado de oxidación de este catión, ya que la posición de los picos de Cu<sup>1+</sup> y Cu<sup>2+</sup> son bastante similares. Sin embargo, el espectro XPS del Cu<sup>2+</sup> debe presentar un pico adicional muy ancho centrado en 942,5 eV, con intensidad similar al pico del Cu2p<sub>1/2</sub>. Este pico puede ser observado en la muestra PA, confirmando el resultado de la DRX, pero no se encuentra en el espectro de la muestra PE, sugiriendo la presencia de Cu<sup>1+</sup>. Una explicación posible para el fenómeno es que la rápida adición de amoníaco a la disolución puede elevar momentáneamente su pH a valores alcalinos, estabilizando el catión como Cu<sup>1+</sup> por la formación del precipitado.

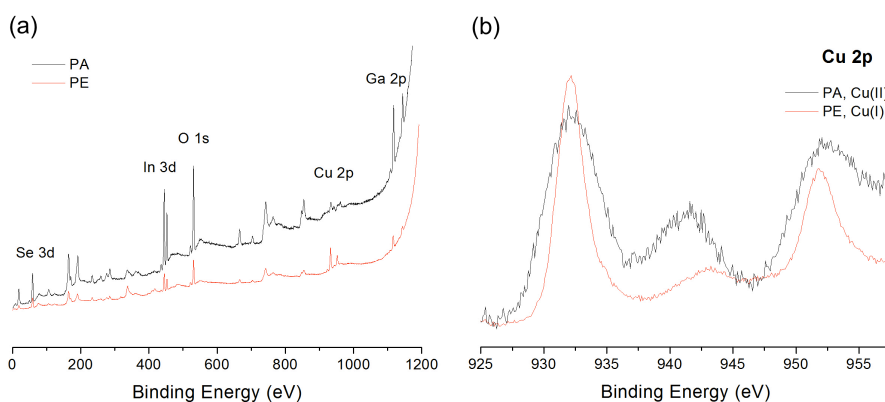


Figura 6.12 – Espectros XPS de las energías de enlace de las muestras PA y PE. La muestra PE presenta un estado de oxidación de +1 para el Cu.



La descomposición completa del selenito mixto PE se muestra a través del análisis ATD/TG indicado en la Figura 6.13. Se pueden apreciar pérdidas de agua constitucional (aproximadamente un 10% en peso) acompañadas de un pico endotérmico alrededor de 100 °C. Entre 500 y 600 °C se pueden observar dos picos endotérmicos acompañados de una pérdida importante de masa (~35% en peso). Esta pérdida está relacionada con la sublimación del dióxido de selenio. Una vez eliminado el dióxido de selenio, el producto remaneciente es un óxido mixto de los tres metales. Finalmente, se puede observar un pico endotérmico bastante intenso a 770 °C, relacionado a un cambio de fase. La naturaleza mixta del compuesto dificulta la identificación de este cambio.

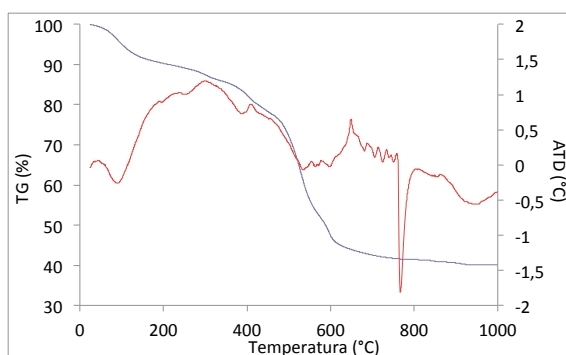


Figura 6.13 – ATD/TG del selenito mixto PE en atmósfera de Ar.

### 6.3.2 Síntesis del polvo precursor de $\text{Cu-Zn-Sn-SeO}_3$

Basado en los resultados obtenidos para el grupo  $\text{Cu-In-Ga-SeO}_3$ , se ha decidido utilizar la ruta seguida en la muestra PE, añadiendo rápidamente amoníaco para sintetizar polvos para ser utilizados como precursores de la kesterita, del tipo  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  o  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$ .

La Figura 6.14 presenta el espectro de difracción de rayos X de la muestra titulada 13. Igualmente que en la muestra PE del grupo  $\text{Cu-In-Ga}$ , la muestra 13 presenta una estructura amorfa, sin la presencia de ninguna fase cristalina identificable.

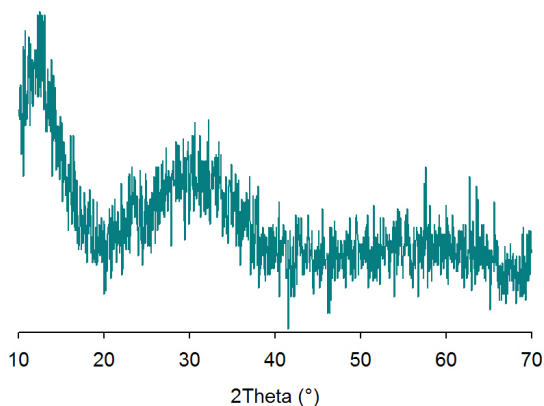


Figura 6.14 - Difractograma de la muestra 13 obtenida por precipitación a pH 7.

A través de la observación mediante el microscopio electrónico de transmisión junto con el microanálisis que lleva acoplado (MET/EDX) (Figura 6.15) se puede observar una morfología homogénea de la muestra 13, sin que aparezcan formas cristalinas aparentes. El microanálisis correspondiente, revela la presencia de Cu, Zn, Sn y Se y una cantidad elevada de oxígeno. Las relaciones molares  $[Cu]/([Zn]+[Sn])$  y  $[Zn]/[Sn]$  obtenidas en la misma muestra han sido de 0,85 y 1,13 respectivamente, lo que estarían bastante de acuerdo con los valores de partida, que han sido de 0,80 y 1,20, teniendo en cuenta el error cometido en el análisis por EDX.

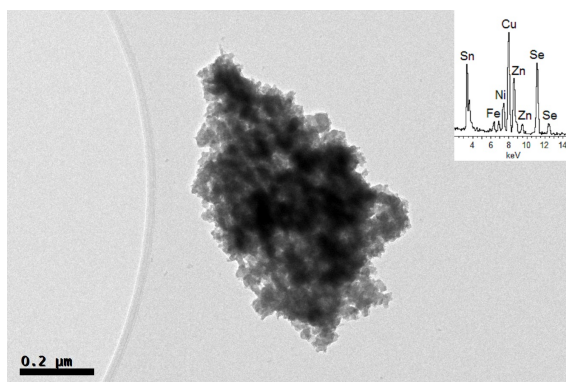


Figura 6.15 - Micrografía correspondiente al polvo amorfo de la muestra 13 obtenido a través del experimento llevado a cabo a pH 7, junto el microanálisis.

El espectro XPS de la muestra de referencia 13 se muestra en la Figura 6.16. La energía de enlace de los picos XPS correspondientes a los niveles Sn3d (Sn3d<sub>5/2</sub> en 486.4 eV, Sn3d<sub>3/2</sub> en 494.7 eV) y Zn2p (Zn2p<sub>3/2</sub> en 1021.4 eV, Zn2p<sub>1/2</sub> en 1044.6 eV) muestran que el estado de oxidación de estos dos metales no cambian a lo largo de la síntesis por precipitación, manteniendo su estado inicial Sn<sup>4+</sup> y Zn<sup>2+</sup>. Al igual que en las muestras del sistema Cu-In-Ga-Se<sub>3</sub>O, también se puede observar un pico a 58,64 eV, relacionado con el nivel Se3d, indicando el estado de oxidación de Se<sup>4+</sup>, en la parte (a) de la figura.

La Figura 6.16 (b) presenta los picos XPS correspondientes a la energía de enlace del Cu2p de la muestra 13. Aquí una vez más se observa la estabilización de gran parte del cobre en el estado de oxidación 1+, aunque los picos anchos marcados en el espectro con un asterisco, pueden significar la presencia de cantidades minoritarias de Cu<sup>2+</sup>.

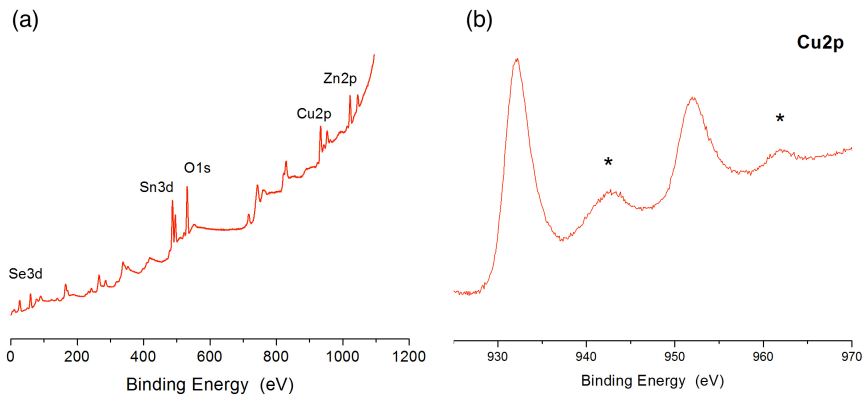


Figura 6.16 – (a) Espectros XPS junto con las energías de enlace de la muestra 13.

(b) La muestra presenta mayoritariamente Cu (I), aunque hay indicios también de la presencia de cantidades pequeñas de Cu(II), como se puede observar en los picos marcados con asterisco.

### 6.3.3 Deposición de capas

Una vez averiguado que los selenitos sintetizados con una rápida adición del amonio presentaban características morfológicas y composicionales adecuadas a su utilización como precursores de películas CIGS, se ha procedido con la preparación de pastas para la deposición con la técnica doctor blade en sustrato de vidrio sódico-calcico o vidrio recubierto por molibdeno. Después de la deposición las capas han

sido tratadas en placa calefactora y sometidas a un tratamiento térmico en atmósfera de selenio. Una foto de la muestra depositada utilizando el polvo PE dispersado en etanol y TEA y tratado en atmosfera de selenio por 5 minutos.

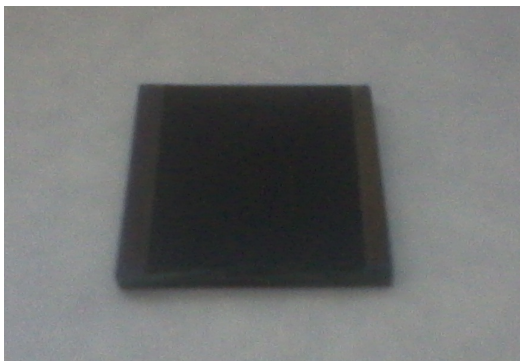


Figura 6.17 – Muestra depositada utilizando el polvo PE dispersado en etanol y TEA y tratado en atmosfera de selenio por 5 minutos.

### 6.3.3.1 Deposición de capas CIGS

La descomposición completa de las pastas preparadas utilizando el polvo PM dispersos en una mezcla de etanol y amina (PM1 con MEA, PM2 con TEA) se muestra a través del análisis ATD/TG indicado en la Figura 6.18. De manera general las dos pastas se comportan de manera similar. Hasta 350-400 °C se pueden apreciar pérdidas relacionadas con la eliminación de las aminas. Finalmente, se puede observar el pico endotérmico intenso a 770 °C, relacionado a un cambio de fase, también presente en el ATD de los selenitos en la Figura 6.13.

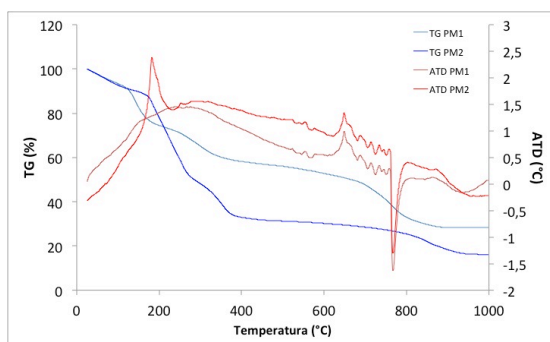


Figura 6.18 – ATD/TG en atmosfera de Ar de las pastas preparadas con el selenito mixto PH dispersado en etanol e aminas.

En la Figura 6.19 se encuentran los espectros de DRX de las películas depositadas utilizando el polvo PE como precursor en una pasta de etanol y TEA tratadas con pre-tratamiento en placa calefactora y selenizadas a 500 °C con distintas mesetas térmicas. La muestra pre-tratada en la placa calefactora (naranja), aunque con señal de estructura amorfa, presenta picos anchos relacionados con la fase calcopirita. Todos los tratamientos a 500 °C han resultado en la formación de la fase calcopirita  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  (JCPDS 35-1102). En la película selenizada a 500 °C sin meseta térmica y con meseta de 30 y 60 segundos (tonalidades azul turquesa, verde y azul marino, respectivamente) no se han observado diferencias considerables en cuanto a la anchura de los picos. La muestra selenizada a 500 °C durante 5 min (color rojo) es la que ha presentado el menor ancho de pico, relacionado a una mayor cristalización de la fase deseada. El pico intenso localizado en  $40,5^\circ$  proviene de la capa de molibdeno sobre la que se ha depositado la capa de calcopirita y, los dos picos anchos a  $31,4^\circ$  e  $52,9^\circ$ , están relacionados a la formación de una capa de seleniuro de molibdeno  $\text{MoSe}_2$  (JCPDS 40-0908).

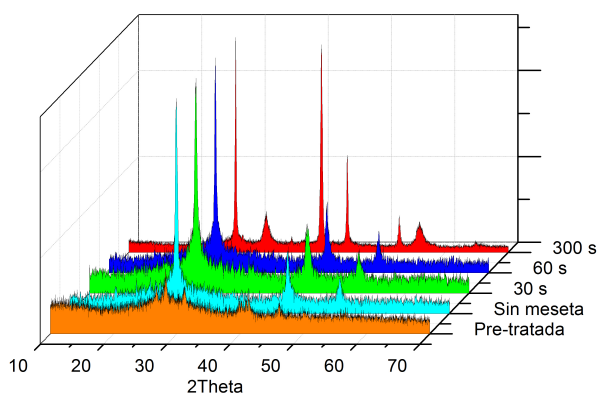


Figura 6.19 – Espectros de DRX de películas depositadas utilizando el polvo PE como precursor en una pasta de etanol y TEA, tratadas térmicamente con distintas mesetas térmicas.

En la Figura 6.20 se pueden apreciar las micrografías de una película típica obtenida por el proceso de deposición propuesto, más específicamente la película depositada utilizando etanol y TEA y tratada en atmósfera de selenio durante 30 segundos. Así,

en la imagen obtenida a menos aumentos (vista más general), a la izquierda de la figura, se puede observar en la misma que la película es continua, presentando gran variedad de tamaños de los cristales desde tamaños submicrométricos hasta  $1\ \mu\text{m}$ . El análisis por EDX (abajo) indica que, de manera general, la presencia de Cu, In Ga y Se en las películas depositadas, siendo éstas bastante homogéneas y próximas a la composición deseada ( $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ), si bien se observa un ligero aumento en la cantidad de cobre en los cristales mas grandes. En el corte transversal realizado a la capa, imagen derecha de la misma figura, se puede observar que después del tratamiento de selenización, la capa presenta buena adherencia con el sustrato, con un grosor de capa de  $\sim 1,5\ \mu\text{m}$ , lo que es adecuado para su utilización como capa absorbente en células solares.

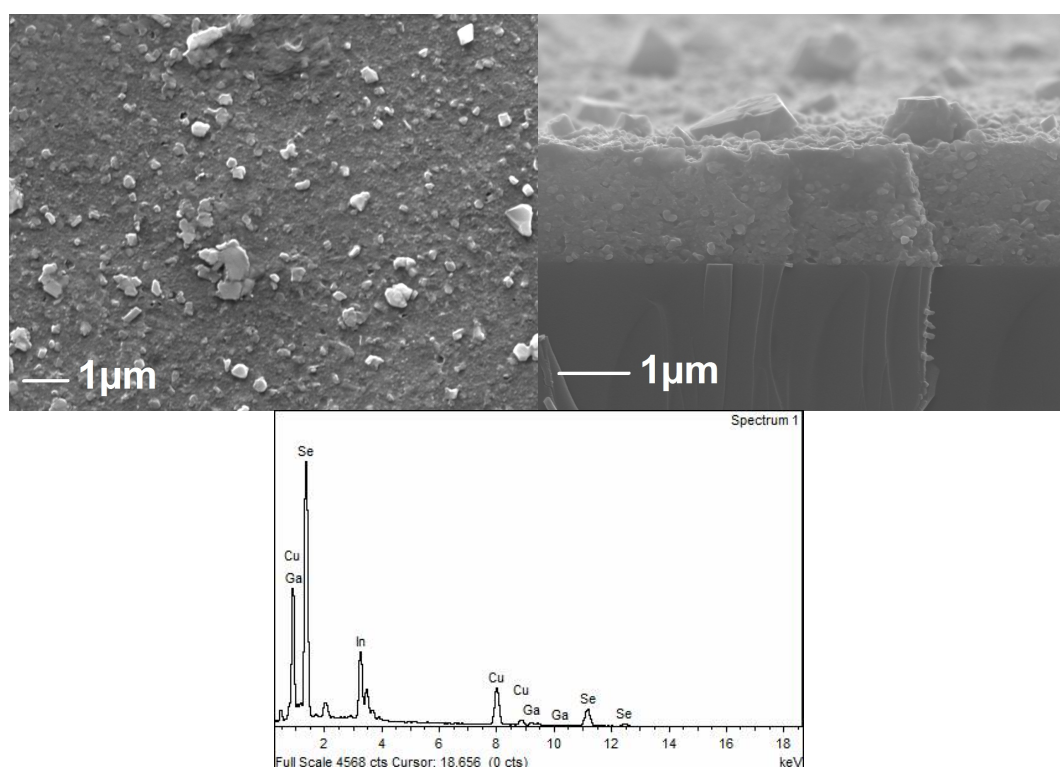


Figura 6.20 – Micrografías de la muestra depositadas utilizando etanol y TEA, después de selenizada durante 30 segundos en un horno RTP. En el espectro EDX se observa una composición cercana a la de la fase calcopirita  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  (abajo).

En la Figura 6.21 están representados los espectros de DRX de las películas depositadas utilizando el polvo PE como precursor en una pasta de etanol y MEA,

tratadas en placa calefactora a 350 °C y helenizadas después a 500 °C, ensayando distintas mesetas térmicas. El difractograma DRX correspondiente a la muestra tratada en la placa calefactora a 350 °C (difractograma de color naranja en la figura) no posee una estructura cristalina definida (aparición amorfa). El difractograma DRX correspondiente a la película selenizada a 500 °C, sin meseta térmica, (difractograma color azul turquesa) aparecen los picos de difracción desplazados hacia ángulos menores en comparación con la fase deseada  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ . Este fenómeno podría estar relacionado con la formación de una fase ODC deficiente en cobre, como son los compuestos  $\text{Cu}_{0.8}\text{In}_{2.4}\text{Se}_4$  (JCPDS 88-0080) y  $\text{Cu}(\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.6})\text{Se}_5$  (JCPDS 51-1222), además de un pico ancho que puede estar relacionado a una fase secundaria  $\text{CuSe}$  (JCPDS 49-1457). El difractograma correspondiente a la muestra selenizada a 500 °C durante 5 min (difractograma de color rojo) es la que ha presentado menor ruido de fondo, el cual está directamente relacionado con el grado de amorfosidad de la muestra. Entretanto, dicho pico también está relacionado con una de las fases ODC citadas anteriormente. Al igual que en las capas preparadas con TEA, se puede observar el pico a  $40,5^\circ$  correspondiéndose éste a la capa de molibdeno sobre la que se ha depositado la otra capa de calcopirita y también aparecen dos picos anchos a  $31,4^\circ$  e  $52,9^\circ$ , relacionados con la formación de seleniuro de molibdeno  $\text{MoSe}_2$  en la interfase.

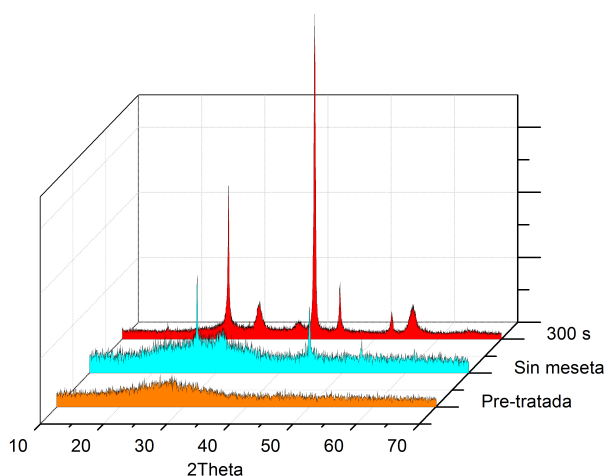


Figura 6.21 - Espectros de DRX correspondientes a las películas depositadas utilizando el polvo PE, como precursor en la pasta de etanol y MEA, tratadas térmicamente con distintas mesetas térmicas.

Es importante resaltar que, a través de la difracción de rayos X, las muestras preparadas con TEA han presentado un mayor grado de cristalinidad a lo largo de todo el tratamiento térmico. Así, ya las muestras tratadas a 350 °C en placa caliente muestran que, aquéllas en las que se ha utilizado MEA, presentan una estructura amorfa, mientras que las muestras preparadas con TEA ya presentan picos anchos, aunque poco intensos, relacionados con la estructura calcopirita. En las muestras tratadas a 500 °C durante 5 minutos (Figura 6.22) se puede observar que en la muestra en que se ha utilizado MEA en su composición, el pico de mayor intensidad correspondiente a la fase deseada  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ , queda ligeramente desplazado hacia ángulos menores, en comparación con la obtenida en la muestra en que se ha utilizado TEA. Además, se observa en la primera, una importante disminución en la intensidad del pico, que está relacionada a una menor cristalinidad del material. Esto puede ser explicado debido a que, aunque tanto la MEA como la TEA actúan como agentes reductores, la presencia del TEA hace aumentar la viscosidad de la pasta y mejorar así la mojabilidad de la pasta depositada con el sustrato. Hay que resaltar que la TEA es ampliamente utilizada en síntesis debido a su papel como un agente quelante.

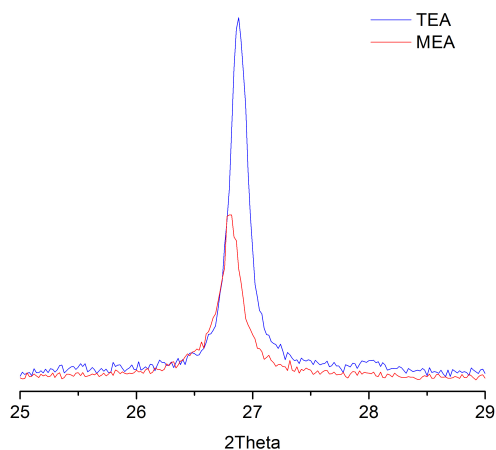


Figura 6.22 – Comparación entre las muestras preparadas con MEA y TEA, después de ser selenizadas durante 5 minutos a 500 °C.

En la Figura 6.23 se pueden apreciar las micrografías de una película obtenida utilizando etanol y MEA, tratada en atmósfera de selenio durante 5 minutos, bien



como el espectro EDX. En la imagen de la izquierda de dicha figura, se puede observar que la película es continua. Se aprecia una apariencia homogénea, con cristales cuyos tamaños quedan por debajo de  $1\ \mu\text{m}$ . El análisis por EDX (abajo) indica la homogeneidad composicional de la muestra. En la imagen de la derecha aparece el corte transversal de la película, donde se puede observar que, después del tratamiento de selenización, la capa presenta buena adherencia con el sustrato, con un espesor de capa de  $\sim 0,5\ \mu\text{m}$ , inferior a lo deseado para su utilización como capa absorbente. La capa inferior, de grosor ligeramente mayor que  $1\ \mu\text{m}$ , se corresponde con el contacto de molibdeno, además aparece también una interfase que se corresponde al  $\text{MoSe}_2$  formado durante el tratamiento térmico, como ya se ha comentado anteriormente y que ha sido identificado a través del difractograma DRX, que se ha representado en la Figura 6.21.

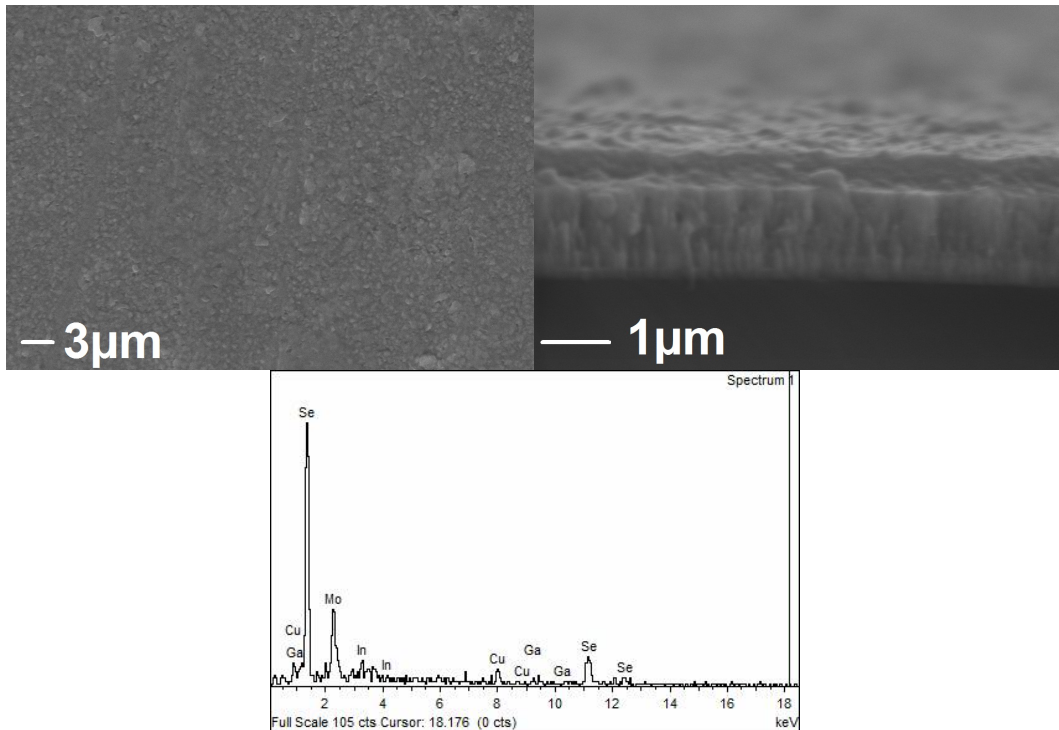


Figura 6.23 – Micrografía a bajos aumentos de la capa depositada (izquierda), utilizando MEA y selenizada durante 5 minutos en horno RTP, junto con la micrografía correspondiente a una sección transversal de la capa (derecha). El espectro EDX presenta la composición general de la muestra.

### 6.3.3.2 Deposición de capas CZTSe

En la Figura 6.24 se muestran los espectros de DRX de las películas depositadas utilizando el polvo 13 como precursor, en una pasta preparada con etanol y TEA, tratadas en placa calefactora a 350 °C (difractograma de color rojo) y selenizadas a 500 °C durante 20 minutos (difractograma color negro). El difractograma de la muestra tratada en la placa calefactora, aunque presenta una señal de estructura amorfa, aparecen ya picos que pueden ser asignados a la estructura kesterita  $\text{Cu}_2\text{SnZnSe}_4$  (JCPDS 52-0868). Después de ser tratadas en atmósfera de selenio, se pueden observar en los difractogramas una disminución del ruido de fondo junto con el aumento de la intensidad de los picos, lo que supone un aumento en la cristalinidad del material.

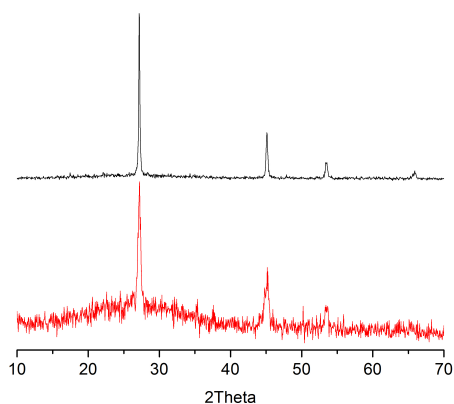


Figura 6.24 - Espectros de DRX de las películas depositadas utilizando el polvo 13 como precursor en una pasta de etanol y TEA, tratadas previamente a 350 °C en placa (color rojo) y selenizadas después a 500 °C durante 20 minutos (color negro).

En la Figura 6.25 se muestran las micrográficas de la película de CZTSe, depositada utilizando etanol y TEA, tratada después en atmósfera de selenio durante 20 minutos. En la vista general que aparece en la imagen de la izquierda de la figura (tomada a menores aumentos), se puede observar que la película es continua, con cristales también de tamaños hasta 1  $\mu\text{m}$ . El análisis realizado a dicha capa por EDX, indica una ligera deficiencia en cobre con relación a la fase kesterita,  $\text{Cu}_2\text{SnZnSe}_4$  (abajo). Esta diferencia puede ser debida a la posible formación de heterogeneidades, como pueden ser pequeños precipitados durante el tratamiento térmico posterior. En la

micrografía correspondiente al corte transversal (imagen derecha), se puede observar que después del tratamiento de selenización, la capa presenta buena adherencia con el sustrato, con un grosor de  $\sim 2 \mu\text{m}$ , lo que es adecuado para su utilización como capa absorbente en células solares.

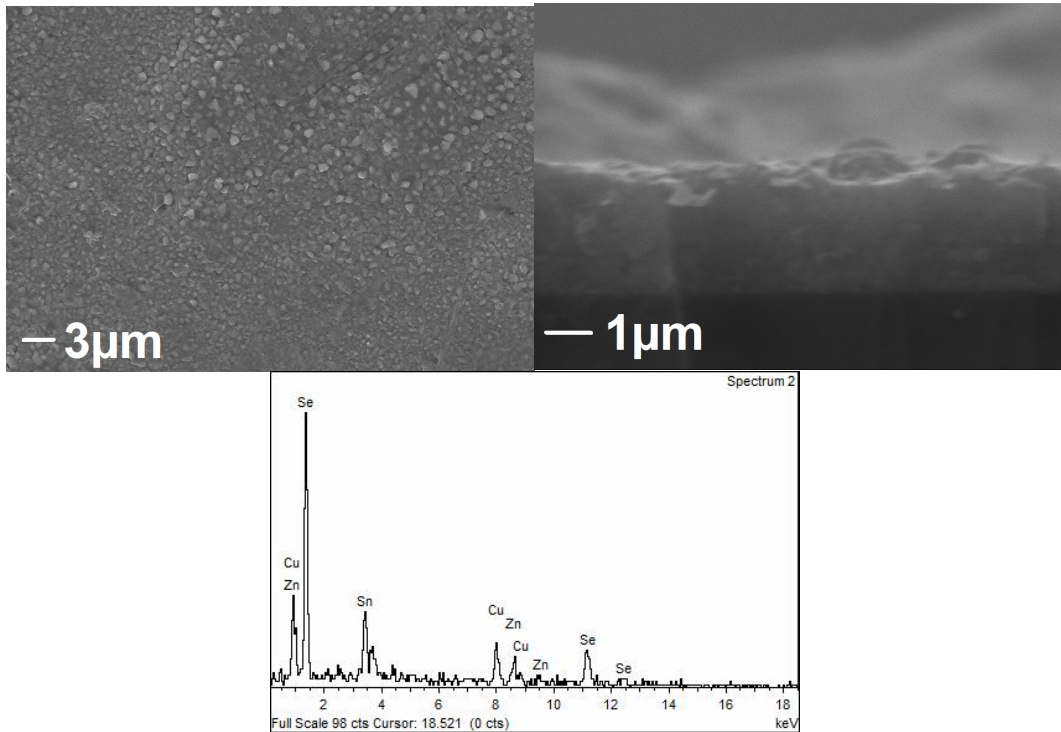


Figura 6.25 – Micrografía correspondiente a la capa depositada utilizando etanol y TEA, selenizada durante 20 minutos en un horno RTP (izquierda) y corte transversal de la misma capa (derecha). El análisis por EDX indica una ligera deficiencia en cobre (abajo).

En la Figura 6.26, se representan los espectros DRX de las películas depositadas utilizando el polvo 13 como precursor en una pasta de etanol y MEA, tratadas en placa calefactora a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  (color rojo) y selenizadas después a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 20 minutos (color negro). Comparando con las muestras que se ha utilizado TEA en su composición y al igual que en el caso de las muestras del sistema CIGS, las composiciones en las que se ha utilizado MEA, presentan estructuras prácticamente amorfas después de ser tratadas en atmósfera abierta al aire en la placa calefactora. Una vez realizado el tratamiento posterior a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , en atmósfera de selenio, se

puede observar una reducción de la señal amorfa, alcanzando una mayor intensidad y definición de los picos de difracción.

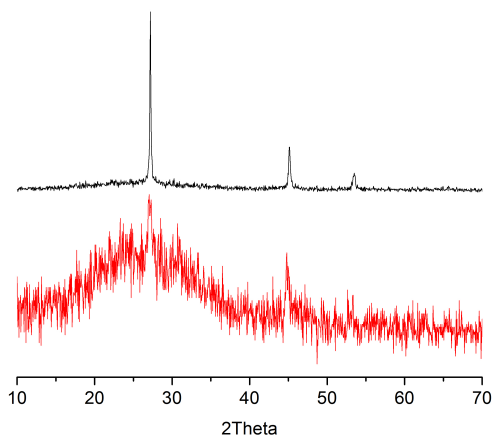


Figura 6.26 - Espectros de DRX de las películas depositadas utilizando el polvo 13 como precursor en una pasta de etanol y MEA, tratadas térmicamente en placa a 350 °C (color rojo) y selenizadas después a 500 °C durante 20 minutos (color negro).

En la Figura 6.27 se muestran las micrografías de la capa obtenida de naturaleza CZTSe y depositada utilizando etanol y MEA, tratada en atmósfera de selenio durante 20 minutos. En la imagen de la izquierda de dicha figura, se puede observar que la película es continua, con cristales de tamaños hasta 1  $\mu\text{m}$ , pero con diámetros inferiores, comparados con las muestras preparadas con el TEA. También aquí y una vez más, el análisis por EDX indica una deficiencia en cobre con relación a la fase kesterita  $\text{Cu}_2\text{SnZnSe}_4$  (abajo). En la micrografía correspondiente al corte transversal de la capa, imagen derecha, se puede observar que después del tratamiento de selenización, la capa presenta una buena adherencia con el sustrato, con un espesor de capa de  $\sim 700$  nm. Este espesor es sin embargo, inferior al óptimo para su aplicación como capas absorbentes en células fotovoltaicas.

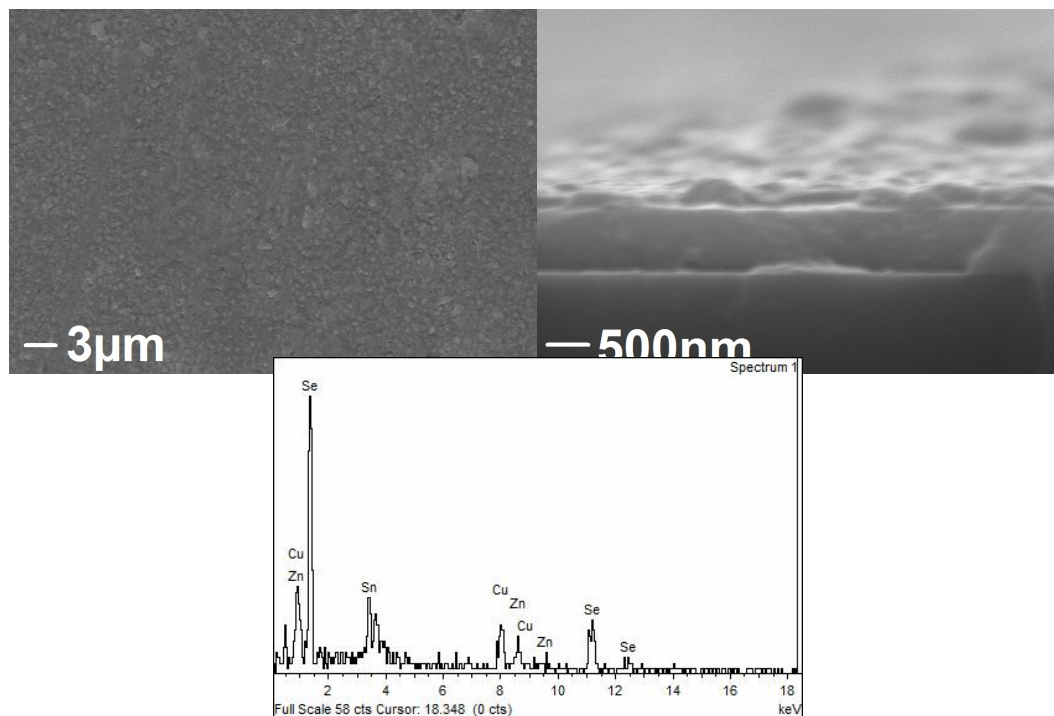


Figura 6.27 - Micrografías obtenidas de la capa depositada utilizando etanol y MEA, selenizada durante 20 minutos en un horno RTP (izquierda) y corte transversal de las mismas capas (derecha). El análisis realizado a dicha capa por EDX, indica una ligera deficiencia en cobre (abajo).

### 6.3.4 Aplicación como capas absorbentes para las células solares

Las células solares se han obtenido utilizando los procesos utilizados usualmente en los institutos IRDEP de París (Francia) (CIGS) y el IREC de Barcelona (España) (CZTSe), como se ha citado anteriormente. En la Figura 6.28 se puede apreciar una foto de la muestra C, y en la Figura 6.29 el corte transversal de la muestra B.



Figura 6.28 – Célula solar C. Se pueden apreciar el contacto en el canto inferior izquierdo, así como el trazado mecánico.

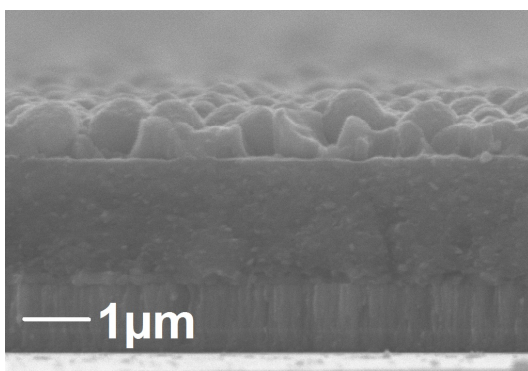


Figura 6.29 – Corte transversal de la célula solar B obtenida en el presente trabajo.

#### 6.3.4.1 Células solares CIGS

En la Tabla 6.3 se presentan los datos de la eficiencia de algunas de las células solares de CIGS obtenidas a través de esta Tesis. Así, se ha logrado una eficiencia de conversión máxima del 7,24% con la célula E, con una  $V_{OC}$  de 450 mV, una  $J_{SC}$  de 26 mA/cm<sup>2</sup> y un FF de 62%. La curva J-V de la muestra E se encuentra en la Figura 6.30.

La eficiencia cuántica ha presentado una densidad de corriente de 24,5 mA/cm<sup>2</sup> y una buena recolección de los pares electron-hueco fotogenerados, alcanzando cerca del 75% en el rango de longitud de ondas cortas, como se puede observar en la Figura 6.31. Hacia longitudes de onda mayores, la eficiencia cuántica presenta una disminución, lo que indica bajos valores de longitud de recolección (ancho de carga

espacial más longitud de difusión de electrones). La respuesta espectral mostró un band gap de 1,12 eV, que es otro indicio de una buena incorporación del galio en la estructura del material.

Tabla 6.3 – Composición de los precursores y características de las mejores células CIGS.

Muestra	Cu/In+Ga	Ga/In+Ga	Eff(%)	Voc	Jsc/cm <sup>2</sup>	FF(%)
A	0,7	0,3	2,31	0,29	17,9	46,7
B	0,9	0,3	2,4	0,32	16,2	47
C	0,9	0,3	3,2	0,38	17	49
D	0,95	0,2	5,3	0,495	20,1	53,3
E	0,87	0,2	7,24	0,45	26	62

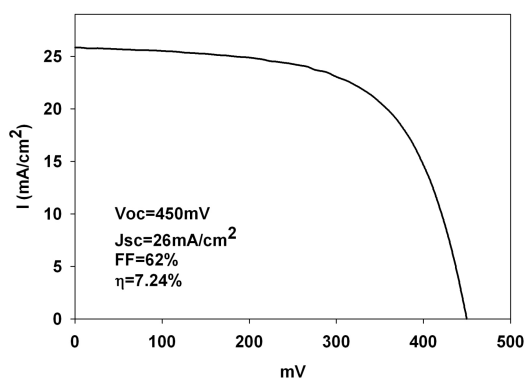


Figura 6.30 – Curva I-V de la muestra E, con una eficiencia de 7,24%.

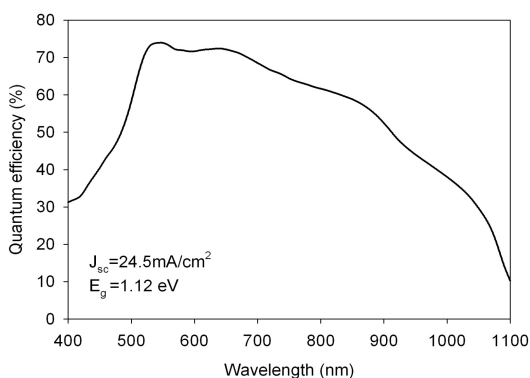


Figura 6.31 – Eficiencia cuántica de la muestra E.

### 6.3.4.2 Células solares CZTS

La Tabla 6.4 presenta los datos preliminares de la eficiencia de algunas células solares de CZTS obtenidas. Para las muestras selenizadas se ha logrado una eficiencia de conversión máxima de 0,6% con la célula 1F-G1, con una  $V_{OC}$  de 214 mV, una  $J_{SC}$  de 7,1 mA/cm<sup>2</sup> y un FF de 38%. Las muestras sulfurizadas presentaron resultados ligeramente superiores, llegando a una eficiencia de conversión máxima de 0,72%, una  $V_{OC}$  de 247 mV, una  $J_{SC}$  de 8,2 mA/cm<sup>2</sup> y un FF de 36% para la muestra 1G-1. De manera general, las células presentan resultados por debajo de lo esperado. Los bajos valores de  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$  y FF sugieren la presencia de efectos de recombinación y mala formación de la unión p-n, además de una deficiente generación de pares electrón-hueco. En la Figura 6.32, se indica la curva I-V de la muestra E.

Tabla 6.4 - Características de las células CZTS ensayadas.

Muestra	Tratamiento	Eff. Max(%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm2)	FF (%)
2B-b3	550C/20min/Se	0,1	56	7,6	24
1B-a2	550C/20min/Se	0,1	64	6,3	25
2C2-f4	550C/20min/Se	0,4	117	10,6	31,5
1F-g1	550C/20min/Se	0,6	214	6,1	38,2
2A2-b1	550C/20min/Se	0,2	78	7,5	27,9
2A1-b1	550C/20min/Se	0,1	100	3,4	28,6
1G-1	550C/30min/S	0,72	247	8,2	36

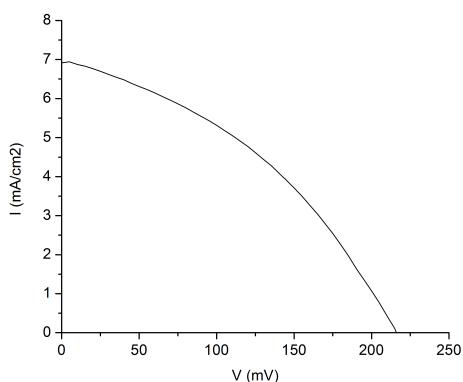


Figura 6.32 - Curva I-V de la muestra 1F-g1, con una eficiencia de 0,6%.



## 6.4 Conclusiones

- Se han obtenido por el método de coprecipitación dos tipos de selenitos mixtos, uno conteniendo Cu, In y Ga; y el otro Cu, Zn y Sn, en medio acuoso y trabajando a pH neutro.
- Se ha observado que la velocidad a la que se lleva el pH 7 influye directamente en la morfología y en la composición del polvo obtenido. Así, cuando el amoníaco se ha añadido lentamente, gota a gota, se han obtenido dos fases distintas: una fase de  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y otra fase amorfa rica en In, Ga, Se y O. Cuando el amoníaco se ha añadido de manera rápida, se ha obtenido una única fase amorfa, de composición homogénea y con una proporción entre los metales muy cercana a la composición nominal, siendo considerada esta fase, como la más adecuada para su utilización como polvos precursores.
- Se han depositado capas precursoras de material absorbente de naturaleza CIGS y CZTSe, por la técnica doctor Blade, preparando para ello los polvos sintetizados dispersados en una mezcla de etanol junto con las aminas.
- Una vez tratadas térmicamente en una placa caliente a 350 °C, todas las capas en las que se ha utilizado trietanolamina en la mezcla dispersante, presentaban picos de DRX que podrían ser relacionados con las fases deseadas (fases de calcopirita y kesterita).
- Después del tratamiento de selenización a 500 °C, todas las capas de CIGS preparadas con trietanolamina, aparecían ya formadas con la fase de calcopirita. Las capas que poseían etanolamina en su composición, presentaban picos de DRX menos intensos, además de un desplazamiento debido a la formación de una fase ODC. Todas las capas de CZTSe presentaban picos de DRX que se asignaban a la fase kesterita.
- Las células solares CIGS obtenidas por este proceso han logrado una eficiencia de conversión máxima del 7,24% con la célula E, con una  $V_{OC}$  de 450 mV, una  $J_{SC}$  de 26 mA/cm<sup>2</sup> y un FF de 62%.
- Las células solares CZTSe, una vez selenizadas, han logrado una eficiencia de conversión máxima del 0,6% con la célula 1F-G1, con una  $V_{OC}$  de 214 mV, una  $J_{SC}$  de 7,1 mA/cm<sup>2</sup> y un FF de 38%. Estos valores se han mejorado ligeramente para las muestras sulfurizadas, que presentaron una eficiencia de conversión máxima de 0,72%, una  $V_{OC}$  de 247 mV, una  $J_{SC}$  de 8,2 mA/cm<sup>2</sup> y un FF de 36% para la muestra 1G-1.



## 7. Síntesis y caracterización estructural de nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

### 7.1 Introducción y principio del método

La aplicación de selenitos mixtos amorfos como precursores de capas CIGS y CZTS que se han presentado en el capítulo anterior, han dado lugar a algunos buenos resultados, como son la simplicidad del método, el fácil re-escalado, y la obtención de calcogenuros a temperaturas moderadas, con una eficiencia máxima de 7,2% para las células CIGS. Sin embargo, el desarrollo de las células solares de kesteritas podría ser mejorado, a través del planteamiento de un método más directo de obtención de la capa de absorbente de la fotocélula como es la síntesis de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

La deposición de nanopartículas de calcogenuros viene dando resultados prometedores tanto para la obtención de células solares tipo CIGS como para las células solares CZTS [29, 125, 144]. Con todo ello, se ha empezado a estudiar la síntesis de sulfuros binarios y cuaternarios en distintos medios y con distintas fuentes de azufre [145]. Una vez controlados los parámetros de síntesis y las condiciones óptimas para la obtención de kesteritas del tipo  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , se han caracterizado estas muestras y se ha llevado a cabo un estudio cristalográfico de las partículas obtenidas.

### 7.2 Experimental

#### 7.2.1 Reactivos de partida

Como fuente de metales se han utilizado las siguientes sales: nitratos de cobre y cinc y cloruro de estaño, además de acetatos de estos mismos metales. Como fuentes de azufre se han empleado tanto el azufre elemental como la tiourea. La tiourea es ampliamente utilizada como fuente de azufre en la síntesis de nanopartículas [146]. Como medios de reacción se han utilizado etilendiamina (EDA) y oleilamina (OLA). Ambas aminas son utilizadas como agentes complejantes en síntesis de sulfuros y seleniuros [147, 148]. En la Tabla 7.1 se indican los detalles de los reactivos utilizados.

Tabla 7.1 – Reactivos utilizados para la síntesis de las partículas.

Precursor	Proveedor	Pureza (%)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cobre trihidratado)	Fluka	99
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cinc hexahidratado)	Fluka	99+
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (cloruro de estaño pentahidratado)	Riedel-deHaën	98+
$\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (acetato de estaño)	Aldrich	-
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ (etilendiamina)	Fluka	Puriss.
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$ (oleilamina)	Aldrich	+70%
S (azufre)	J.T. Baker	99,5
$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (tiourea)	Sigma-Aldrich	Puriss.

## 7.2.2 Preparación de las muestras

Se han preparado cuatro muestras, empleando distintas sales y distintas fuentes de azufre, así como también distintos medios de reacción. La relación entre metales se ha mantenido fija en:  $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0,8$  y  $\text{Zn}/\text{Sn} = 1,2$  para todas las muestras. La síntesis se ha realizado utilizando el siguiente procedimiento. En primer lugar, las sales metálicas y las fuentes de azufre, se han disuelto por separado y se han calentado a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  y  $100\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente, en continua agitación. Una vez disueltos los precursores, se han mezclado las disoluciones y la mezcla resultante, se ha calentado durante 6 horas a  $225\text{ }^\circ\text{C}$ , en reflujo, bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  que contenía un 5% de  $\text{H}_2$ . Finalmente, el precipitado obtenido ha sido centrifugado y se ha lavado con agua y etanol.

Tabla 7.2 – reactivos utilizados en las muestras preparadas.

Muestra	Medio	Fuente de azufre	Cu	Zn	Sn
Exp 10e	EDA (15 ml)	Tiourea (0,9 g)	Nitrato	Nitrato	Cloruro
OA1	OLA (10 ml)	Tiourea (0,9 g)	Nitrato	Nitrato	Acetato
OA2	OLA (10 ml)	Azufre (0,13g)	Nitrato	Nitrato	Cloruro
OA3	OLA (10 ml)	Azufre (0,13 g)	Nitrato	Nitrato	Acetato

### 7.3 Resultados y discusión

De manera general las síntesis han presentado un comportamiento bastante similar. Al disolver las sales en etilendiamina y oleilamina se obtiene una disolución que presenta una tonalidad marrón rojiza. Entre las fuentes de azufre, el azufre elemental inicialmente presenta una coloración amarilla, pasando rápidamente a un color rojo oscuro, mientras que la tiourea presenta un color amarillo. Una vez mezcladas las dos disoluciones precursoras (las que contienen los metales y las que contienen la fuente de azufre), la disolución resultante se vuelve instantáneamente negra. Pasado un tiempo de reacción, todos los polvos obtenidos han presentado una apariencia muy parecida, con un color negro. La Figura 7.1 se muestra la apariencia general que presentaban los polvos obtenidos.

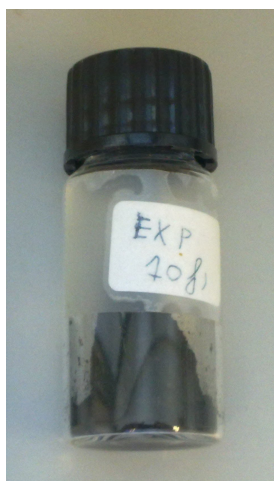


Figura 7.1 – Apariencia general de los polvos obtenidos.

En la Tabla 7.3 se recogen las composiciones de las muestras medidas por EDX. Todas las muestras han presentado cantidades de cobre cercanas a la relación estequiométrica ( $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=1,0$ ). En las muestras en las que se ha empleado tiourea como fuente de azufre (Exp 10e y OA1) se ha observado una deficiencia en estaño, principalmente en la muestra OA1 ( $\text{Zn}/\text{Sn}=3,41$ ). Además, ambas muestras han presentado heterogeneidades, siendo posible encontrar zonas de alto contenido de cobre o cinc, probablemente debido a la formación de sulfuros binarios. Además, en la muestra Exp 10e también se han encontrado pequeñas cantidades de oxígeno. Las

muestras con oleilamina y azufre (las muestras con referencia OA2 y OA3), han presentado composiciones cercanas a la estequiométrica.

Tabla 7.3 – Composición de las muestras medidas por EDX. Se debe tener en cuenta un error en las medidas de hasta un 10% por la propia técnica.

Muestra	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn
Exp 10e	1,04	1,46
OA1	1,07	3,41
OA2	1,08	1,01
OA3	1,03	1,06

Las difracciones DRX de los polvos obtenidos se muestran en la Figura 7.2. Todas las muestras han presentado mayor o menor grado de cristalinidad, pudiendo ser asignados los picos a la fase kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (JCPDS 26-0575). La muestra Exp 10e (color negro en dicha figura) es la que presenta mayor grado de amorfosidad, con picos de difracción muy poco intensos y presencia además de picos correspondientes a fases secundarias. El espectro de la muestra OA1, posee una menor señal de la estructura amorfa, con picos bastante más intensos, aunque la asimetría de los picos sugiere la presencia de más de una fase. Es importante citar que fases binarias de cobre y cinc poseen reflexiones muy cercanas a las presentadas por la fase kesterita. Este hecho dificulta la identificación de todas las fases presentes utilizando esta técnica. La presencia de fases secundarias está de acuerdo con los análisis por EDX. La muestra OA2 presenta menos señal de estructura amorfa que la muestra OA1 y picos igualmente anchos. Sin embargo, la muestra OA3 presenta picos de difracción bien definidos y muy poca señal amorfa.

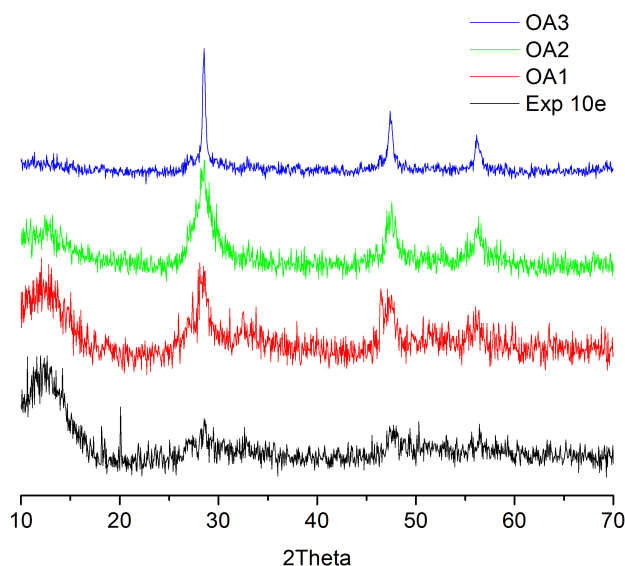


Figura 7.2 – Espectros de difracción de rayos X de las muestras obtenidas. La muestra Exp 10e es la que presenta mayor grado de amorfosidad, mientras que la muestra OA3 es la más cristalina.

A través de la técnica de microscopía electrónica de transmisión, trabajando en modo de alta resolución (TEM/HREM) se han podido encontrar heterogeneidades en la muestra OA1. La micrografía que aparece en la Figura 7.3, muestra la formación de cristales de diámetros cercanos a 100 nm. El análisis por EDX indica que estos cristales poseen gran cantidad de cobre y azufre en comparación con los demás nanocristales, probablemente por la formación de  $\text{CuS}$ . Estos resultados están de acuerdo con lo que se ha evidenciado por DRX.

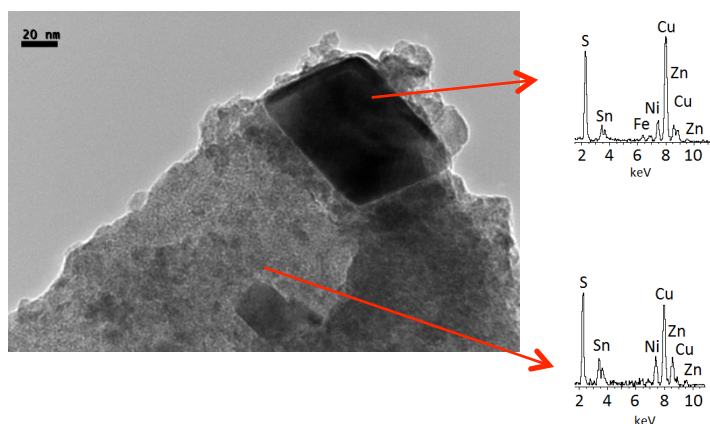


Figura 7.3 – Micrografía de transmisión de la muestra OA1. Se puede observar la formación de cristales ricos en cobre y azufre.

Una vez realizada la caracterización estructural y el análisis composicional de las muestras, se ha completado el estudio con el análisis cristalográfico de las muestras 10e, OA1 y OA2 a través de la técnica TEM/HREM. Así, se ha aplicado la transformada de Fourier en las micrografías para generar el patrón de difracción de electrones digital y determinar así la distancia interplanar y el ángulo  $\alpha$  entre los planos. En la Figura 7.4 se muestra la aplicación del filtro de Bragg sobre la transformada de Fourier para conseguir la definición de los planos de una micrografía de transmisión de un aglomerado de partículas de la muestra 10e.



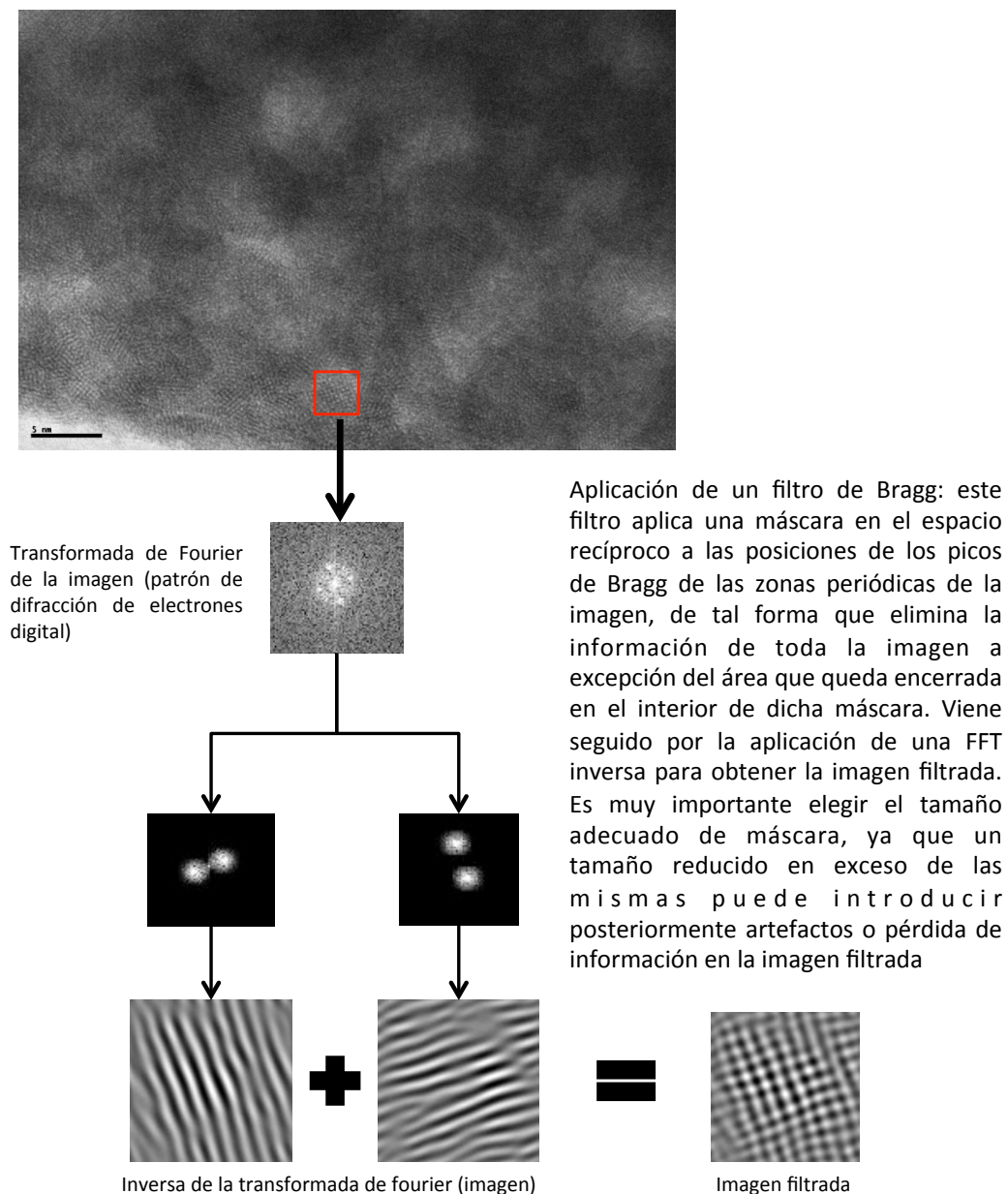


Figura 7.4 – Micrografía de transmisión de un aglomerado de partículas de la muestra 10e y aplicación del filtro de Bragg sobre la transformada de Fourier para la definición de los planos.

En la imagen filtrada es posible realizar un perfil de contraste de las zonas periódicas de la imagen, lo que se traduce en la medida de las distancias interplanares ( $d_{hkl}$ ) que

permite la identificación de la estructura cristalina, como se puede observar en la Figura 7.5.

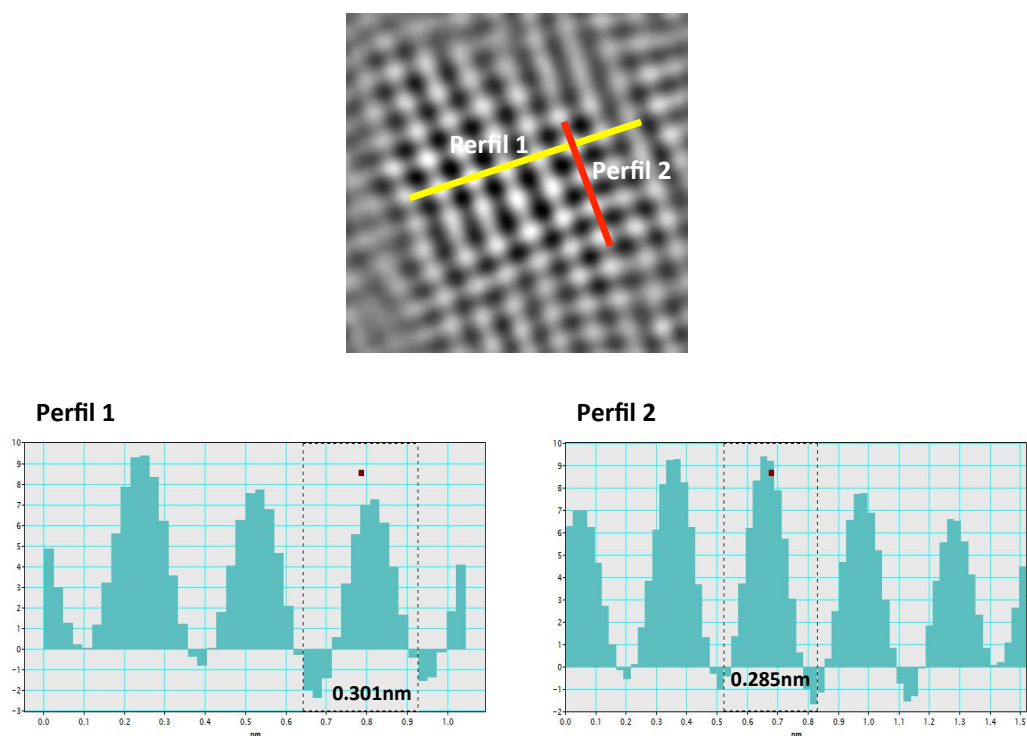


Figura 7.5 – Medida de las distancias interplanares por perfil de contrastes sobre la imagen filtrada.

A partir de la medida experimental generada y por comparación con la ficha cristalográfica de la fase kesterita se ha realizado la indexación de la imagen, es decir, la identificación de los planos cristalinos detectados, así como el eje de zona en que se ha tomado la micrografía. Los resultados de la indexación de la imagen filtrada basada en las medidas realizadas en la Figura 7.5 se muestra en la Tabla 7.4. Se han determinado los perfiles de los planos como (0-13) y (200), del eje de zona [031].

Tabla 7.4 – Indexación de la imagen filtrada de la muestra 10e a partir de las medidas de la Figura 7.5. Se asignan los perfiles a los planos (0-13) y (200), con eje de zona [031].

	Datos experimentales		Datos teóricos (JCPDS 026-0575)			
	$d_{hkl}$ (Å)	$\alpha$	$d_{hkl}$ (Å)	$\alpha$	(hkl)	[uvw]
Perfil 1	3.01	90	3.01	90	(0-13)	[031]
Perfil 2	2.85		2.72		(200)	

A partir de los valores de los planos y del eje de zona, es posible hacer la simulación de la estructura desde el eje de zona en que se ha tomado la micrografía, como se puede observar en la Figura 7.6.

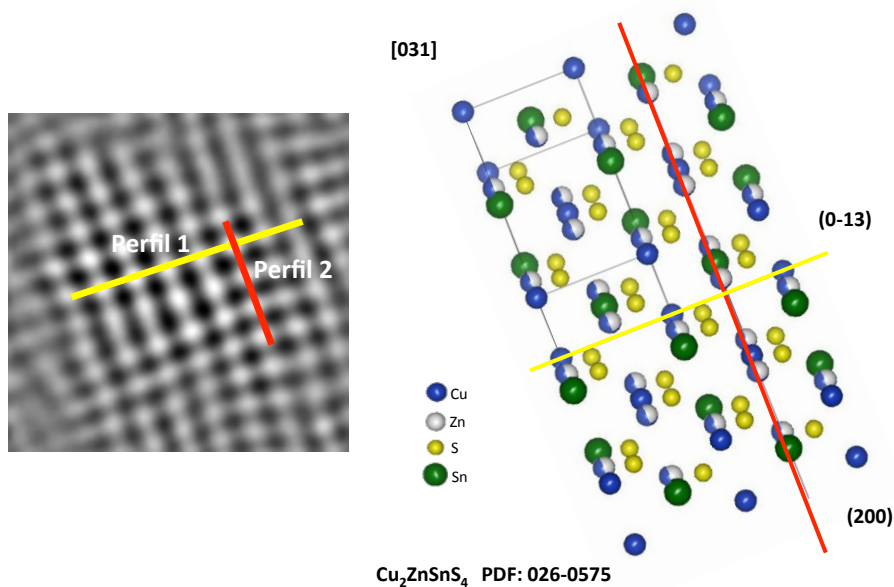


Figura 7.6 – Simulación de la estructura kesterita (imagen derecha) desde el eje de zona [031] en comparación con la micrografía filtrada (imagen izquierda).

Otro modo de indexar una imagen es utilizando los vectores de difracción  $g$  de la transformada de Fourier. Cada punto de la red recíproca está relacionado a un conjunto de planos  $y$ , el módulo de su vector, está relacionado con la distancia interplanar del plano perpendicular. El ángulo entre dos vectores  $g$  es el mismo ángulo  $\alpha$  entre los planos correspondientes. Utilizando las distancias interplanares y los ángulos es posible comparar con la ficha cristalográfica de la fase para la indexación de la imagen. En la Figura 7.7 se encuentra una micrografía de un aglomerado de partículas de la muestra OA1 con la respectiva transformada de Fourier de la zona marcada en rojo. Los vectores  $g$  de cada uno de los puntos de la red recíproca están marcados en amarillo. La Tabla 7.5 presenta la indexación, utilizando módulos y ángulos de los vectores  $g$  para asignar los planos presentes y el eje de zona de donde se ha tomado la micrografía.

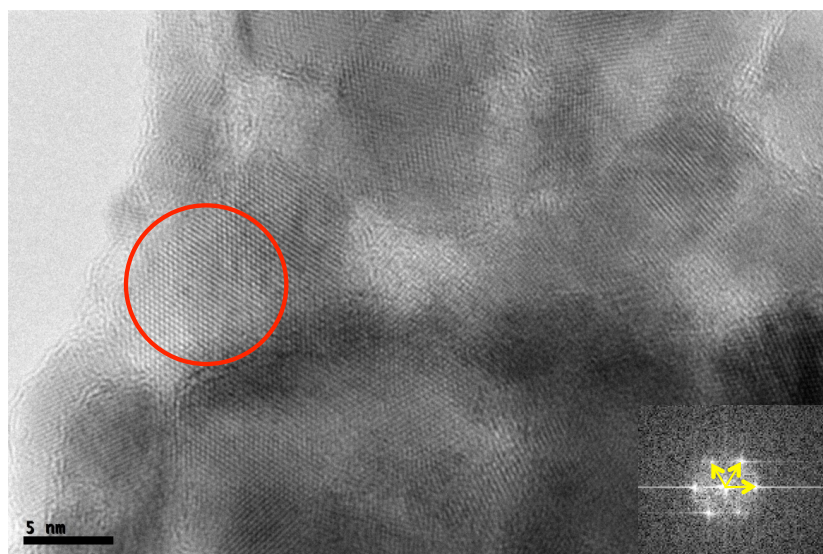


Figura 7.7 – Micrografía obtenida a 600kX de la muestra OA1, donde están marcados en amarillo los vectores  $g$  de los puntos de la transformada de Fourier de la zona marcada en rojo.

Una vez designado el eje de zona y los planos es posible hacer la simulación de la estructura observada en la micrografía desde el eje de zona en que se ha tomado la micrografía, como se puede observar en la Figura 7.8.

Tabla 7.5 - Indexación de la imagen de la muestra OA1 a partir de los módulos y ángulos de los vectores obtenidos en la Figura 7.7.

	Datos experimentales		Datos teóricos (JCPDS 026-0575)			
	$d_{hkl}$ (Å)	$\alpha$	$d_{hkl}$ (Å)	$\alpha$	(hkl)	[uvw]
spot 1	2.770	56.27	2.72	56.34	(200)	[010]
spot 2	2.781		3.01		(103)	
spot 3	2.907	64.59	3.01	67.32	(-103)	[010]

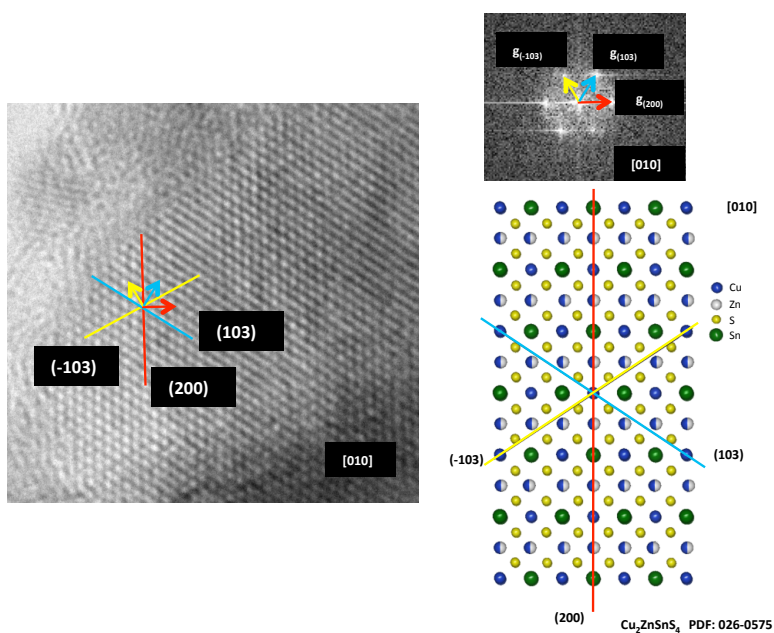


Figura 7.8 – Simulación de la estructura de kesterita (imagen derecha) desde el eje de zona [010] en comparación con el “zoom” de la zona en que se ha realizado la transformada de Fourier (imagen izquierda).

Siguiendo la metodología descrita en la Figura 7.7 y en la Figura 7.8, se han realizado medidas en otra partícula de la muestra OA1. Así, en la Figura 7.9 se muestra la micrografía con la zona donde se ha hecho la transformada de Fourier (circulo rojo) y la simulación de la estructura, basada en la indexación realizada en la Tabla 7.6.

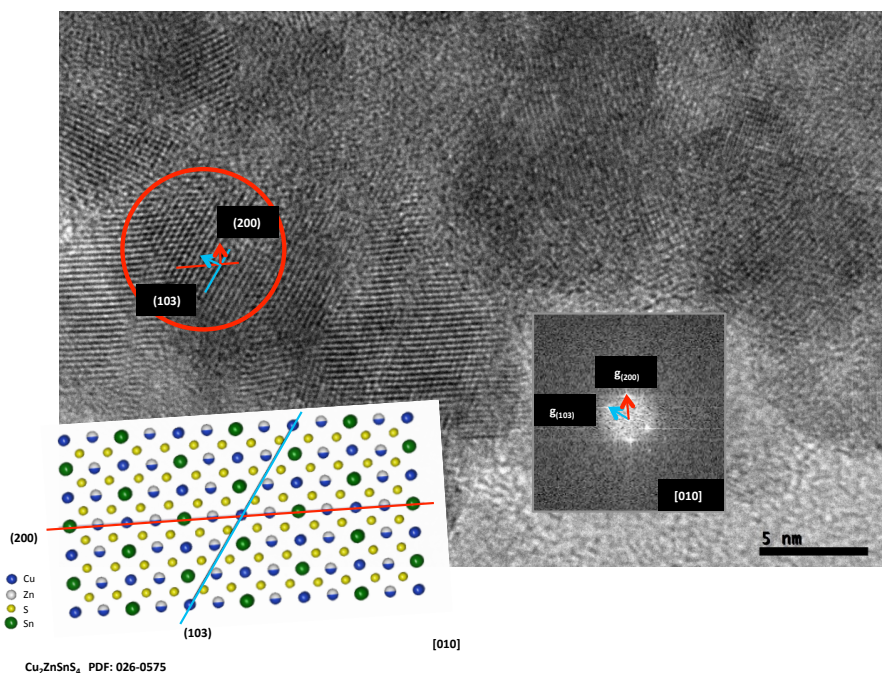


Figura 7.9 – Micrografía con la zona donde se ha hecho la transformada de Fourier (circulo rojo) y la simulación de la estructura, basada en la indexación realizada en la Tabla 7.6.

Tabla 7.6 - Indexación de la imagen de la muestra OA1 a partir de los módulos y ángulos de los vectores obtenidos en la Figura 7.9.

	Datos experimentales		Datos teóricos (JCPDS 026-0575)			
	$d_{hkl}$ (Å)	$\alpha$	$d_{hkl}$ (Å)	$\alpha$	(hkl)	[uvw]
spot 1	2.728	57.72	3.01	56.34	(103)	[010]
spot 2	2.409		2.72		(200)	

En la Figura 7.10 se muestra una micrografía de un aglomerado de partículas de la muestra OA1, donde se ha realizado la difracción de electrones que se indica en la Figura 7.11. Al igual que la difracción de rayos X, es posible relacionar los radios de los círculos de difracción con las distancias interplanares de los cristales de la muestra. En este patrón se pueden asignar los planos (332), (312), (220) y (112) de la fase kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (JCPDS 26-0575).

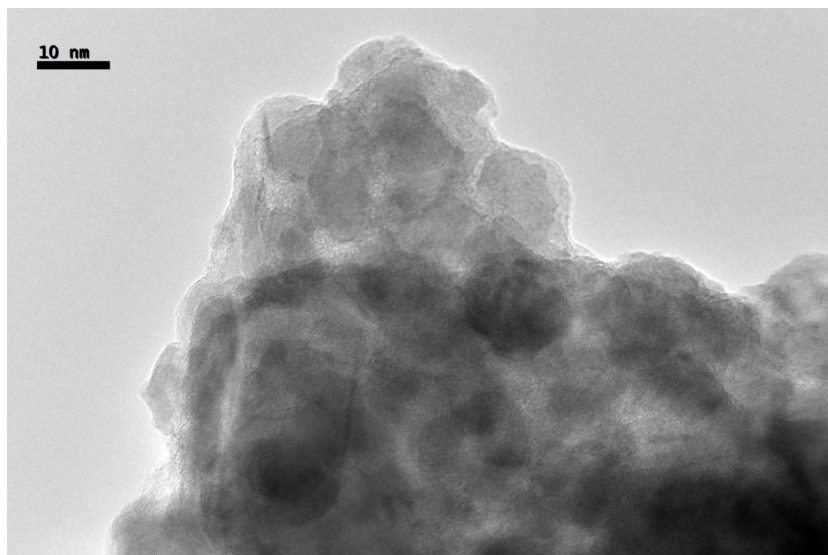


Figura 7.10 – Micrografía de transmisión correspondiente a la muestra OA1 a 200kX.

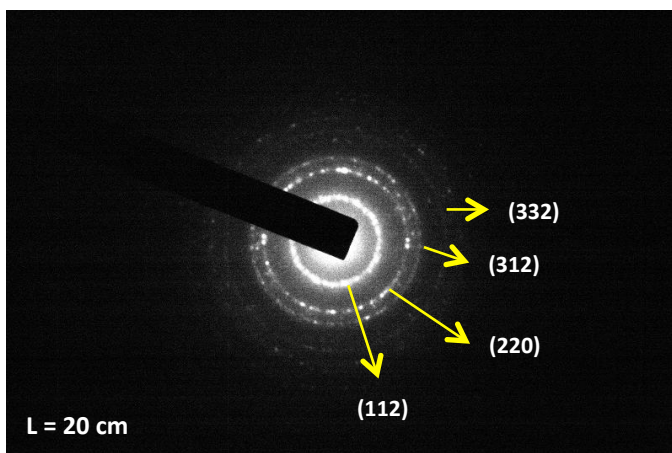
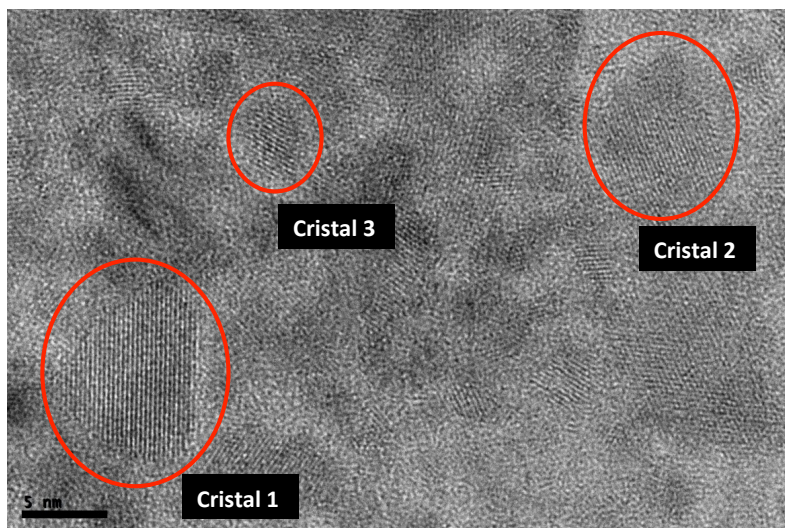


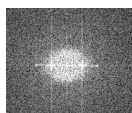
Figura 7.11 – Patrón de difracción generado en la muestra OA1.

La Figura 7.12 presenta una micrografía de la muestra OA2 donde se han realizado las medidas del tamaño de cristal de manera visual, así como la designación de los planos observados empleando la transformada de Fourier.



**Cristal 1**

Tamaño : 8,12 x 10,35 nm

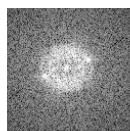


$d_{hkl} = 2,75 \text{ \AA}$  (experimental)  $\rightarrow$   $d_{hkl} = 2,713 \text{ \AA}$  (teórico PDF 026-0575)

$\downarrow$   
(200)

**Cristal 2**

Tamaño : 8,48 nm

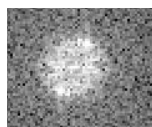


$d_{hkl} = 2,64 \text{ \AA}$  (experimental)  $\rightarrow$   $d_{hkl} = 2,713 \text{ \AA}$  (teórico PDF 026-0575)

$\downarrow$   
(200)

**Cristal 3**

Tamaño : 3,75 nm



$d_{hkl} = 2,92 \text{ \AA}$  (experimental)  $\rightarrow$   $d_{hkl} = 3,01 \text{ \AA}$  (teórico PDF 026-0575)

$\downarrow$   
(103)

Figura 7.12 – Medida de los cristales y designación de los planos en la muestra OA2.



En la Figura 7.13 se indica una micrografía de la muestra OA2 con la respectiva transformada de Fourier de la zona marcada en rojo y los vectores de difracción  $g$  marcados en amarillo. La Tabla 7.5 se muestra la indexación realizada, con los planos presentes y el eje de zona de donde se ha tomado la micrografía.

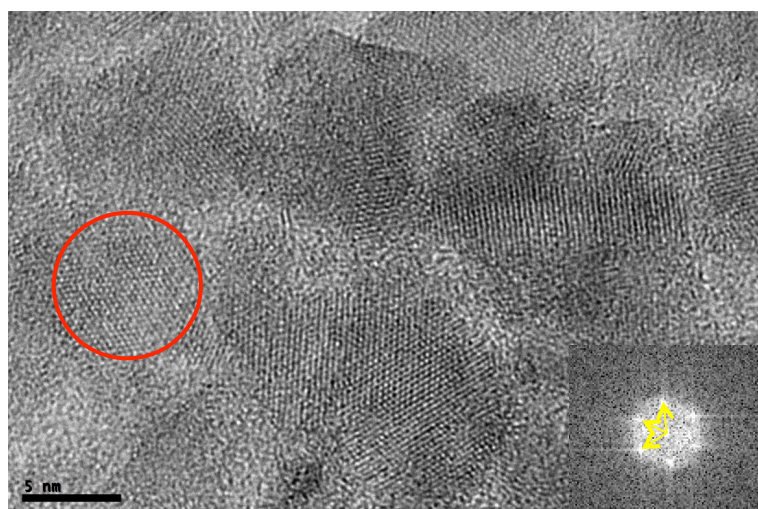


Figura 7.13 - Micrografía a 600kX de la muestra OA2, donde están marcados en amarillo los vectores  $g$  de los puntos de la transformada de Fourier de la zona marcada en rojo.

Tabla 7.7 - Indexación de la imagen de la muestra OA2 a partir de los módulos y ángulos de los vectores obtenidos en la Figura 7.13.

	Datos experimentales		Datos teóricos (ficha PDF 026-0575)			
	$d_{hkl}$ (Å)	$\alpha$	$d_{hkl}$ (Å)	$\alpha$	(hkl)	[uvw]
spot 1	2.954	63.99	3.01	67.32	(-103)	[010]
spot 2	2.790		3.01		56.34	
spot 3	2.623	57.64	2.72		(200)	

Con la indexación se hace una vez más la simulación del eje de zona con los planos observados en la micrografía. En la Figura 7.14 se representa el “zoom” de la zona con los planos designados, la transformada de Fourier y los vectores  $g$  definidos con lo que se ha obtenido la simulación.

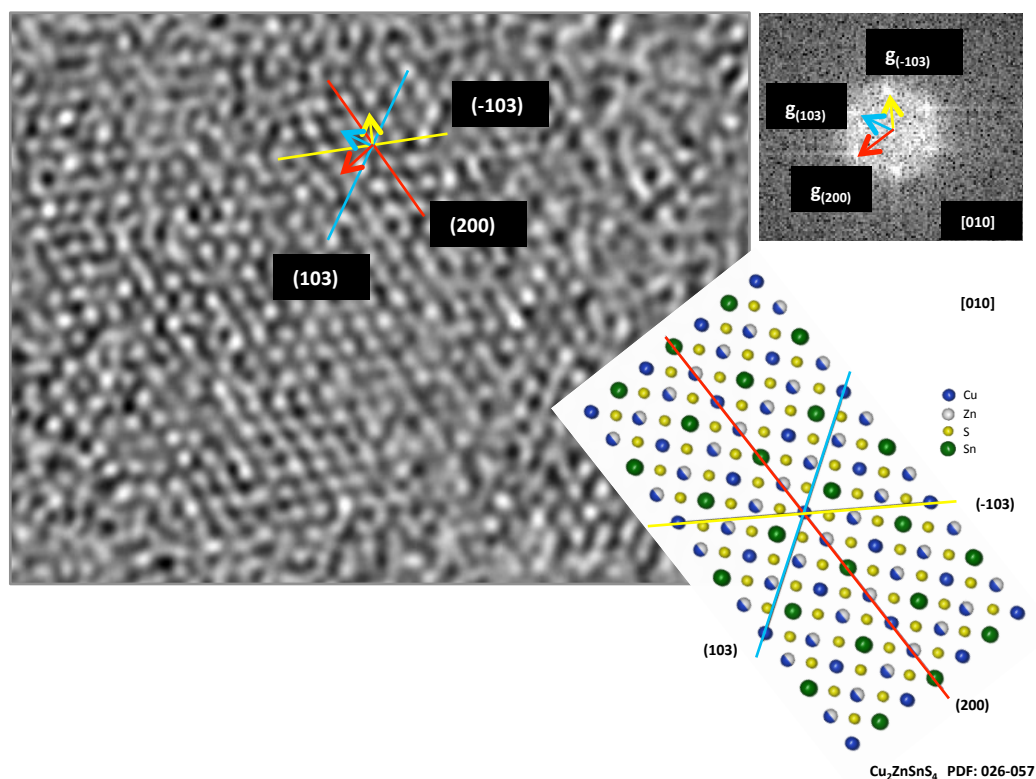


Figura 7.14 - Micrografía con la zona donde se ha hecho la transformada de Fourier y la simulación de la estructura, basada en la indexación realizada en la Tabla 7.7.

## 7.4 Conclusiones

- Se han obtenido por el método de precipitación, sulfuros mixtos de Cu, Zn y Sn, utilizando oleilamina o etilendiamina como medio de reacción, así como azufre elemental y tiourea como fuentes de azufre.

- A partir de la utilización de etilendiamina como medio de reacción, se han obtenido polvos con muy baja cristalinidad. Además se ha observado la presencia de oxígeno en las muestras, mediante las medidas por EDX.
- Se ha observado una deficiencia en estaño en las muestras en que se ha utilizado tiourea como fuente de azufre. Las muestras también han presentado la formación de fases secundarias, como ha sido el sulfuro de cobre.
- Se ha utilizado la microscopia de transmisión para hacer un estudio cristalográfico en algunas de las muestras sintetizadas, obteniendo las medidas de las distancias interplanares y los ángulos entre planos, con lo que se han podido determinar los planos y el eje de zona, basándose en la ficha cristalográfica de la kesterita.
- En todas las muestras estudiadas por microscopia de transmisión se ha logrado identificar cristales de la fase kesterita,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .



# **CONCLUSIONES GENERALES**



## 8. Conclusiones generales

- 1) Se han utilizado tres rutas químicas distintas para la obtención de calcogenuros mixtos, más específicamente las fases calcopirita  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  (CIGS) y kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  (CZTS).
- 2) Se han depositado por spin-coating películas delgadas del tipo CIGS, utilizando una disolución alcohólica precursora. Este proceso se ha mostrado versátil, permitiendo la buena incorporación de galio en la red y con gran reactividad tanto a los tratamientos de sulfurización como de selenización. A través de ellas, se ha logrado una eficiencia máxima en la fotocélula de 3,1%.
- 3) Se han sintetizado selenitos mixtos de los tipos  $\text{Cu-In-Ga-SeO}_3$  y  $\text{Cu-Zn-Sn-SeO}_3$ . Dichos selenitos han sido empleados como precursores para la obtención de películas delgadas de CIGS y CZTS, respectivamente, dispersándolos en una mezcla de etanol y aminas y aplicados por Doctor Blade.
- 4) De manera general, las capas depositadas utilizando etanol y trietanolamina han presentado mejores características morfológicas y composicionales en comparación con las capas que utilizaron etanol y etanolamina. Las células solares CIGS obtenidas utilizando estas capas han logrado una eficiencia máxima de 7,2%. Un estudio más profundo de los tratamientos térmicos y de selenización deberían mejorar aún más estos resultados.
- 5) Las capas CZTS obtenidas a partir de selenitos como precursores, aunque su composición, morfología y adherencia son adecuadas, han presentado un rendimiento por debajo de lo esperado cuando estas capas se han aplicado como células solares, siendo su eficiencia máxima de 0,7%.
- 6) Se han obtenido nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  a través de las aminas, utilizando sales metálicas, tiourea y azufre elemental como fuentes de azufre. Así pues, las partículas sintetizadas utilizando azufre elemental como fuente de azufre, han presentado mayor cristalinidad y pureza, sin que se pudiera observar la presencia de fases secundarias.
- 7) Se ha realizado un estudio cristalográfico de las muestras de kesteritas sintetizadas, a través de la microscopía electrónica de transmisión, trabajando en modo de alta resolución, aplicando la transformada de Fourier para la identificación de los planos, se han podido también indexar y se han simulado las estructuras observadas.





## Listado de Publicaciones

- 1) T. Todorov, L. Oliveira, J. Carda, and P. Escribano, *Influence of treatment conditions on chalcopyrite films deposited at atmospheric pressure*, *Physica Status Solidi c* 11, (2008) 3437–3440.
- 2) L. Oliveira, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda, P. Escribano, *CIGSS Films Prepared by Sol-Gel Route*, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2272-2276.
- 3) L. Oliveira, R. Martí, M. Peiró, A. Gyzova, S. Kozhukharov, J. Carda, *Synthesis of chalcogenids of groups I, II and IV using a wet-chemistry route*, *Rusenski Universitet Angel Kăncev* 50 (2011) 72-75.

### CONFERENCIAS NACIONALES

- 1) M. Kita, T. Todorov, L. Oliveira, I. Núñez, M. Laczka, E. Cordoncillo, J. Carda, P. Escribano, *Estudio de la Incorporación de Nanopartículas Semiconductoras en Películas Delgadas de Sílica*, XLVII Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Toledo, 24-26 de Octubre, 2007.
- 2) L. Oliveira, M. Kita, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda, P. Escribano, *Obtención de películas delgadas de estructura calcopirítica para su utilización en células solares*, XLVIII Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Oviedo, 29 - 31 de Octubre, 2008.
- 3) L. Oliveira, T. Todorov, R. Martí, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda, *Desarrollo de capas absorbentes para células solares CIGS mediante deposición de nanopartículas*, 50º Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid, 27 - 29 de Octubre, 2010.
- 4) R. Martí, L. Oliveira, M. Peiró, J. Carda, *Estudio de rutas de síntesis para la obtención de calcogenuros mediante vía húmeda*, Madrid, 13-15 de Junio, 2011.

### CONFERENCIAS INTERNACIONALES

- 1) J.B. Carda, I. Núñez, J.J. Gómez, J. Rincón, L.L. Oliviera. T. Todorov. M.P. Benet, M. Peiró, *New perspectives in developing advanced properties in the field of ceramic tiles*, *Electroceramica 2007*, Aveiro, Portugal, 24-26 de Junio 2007.
- 2) T. Todorov, L. Oliveira, J. Carda, P. Escribano, *Influence of treatment conditions on chalcopyrite film deposited at atmospheric pressure*, *European Materials Research Society – Fall Meeting 2007*, Varsovia, Polonia, 17 - 21 de Septiembre, 2007.

- 3) L. Oliveira, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda, P. Escribano, *CIGSS films prepared by sol-gel route*, European Materials Research Society – Spring Meeting 2008, Estrasburgo, Francia, 26 - 30 de Mayo, 2008.
- 4) L. Oliveira, T. Todorov, M. Kita, R. Kamada, G. Hanket, S. Hegedus, W. N. Shafarman, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda, P. Escribano, *Different treatments of amorphous oxide precursors for CIGSS*, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, España, , 1 – 4 de Septiembre, 2008.
- 5) L. Oliveira, T. Todorov, R. Martí, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda, *Paste coating-based CIGS absorber layer deposition for low-cost devices*, European Materials Research Society – Spring Meeting 2010, Estrasburgo, Francia, 7 – 11 de Junio, 2010.
- 6) L. Oliveira, T. Todorov, R. Martí, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda, *Synthesis of nanoparticle precursors for paste coating deposition of CIGS absorber layers*, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, España, 6 – 10 de Septiembre, 2010.
- 7) M. Peiró, I. Núñez, R. Martí, L. Oliveira, J. Carda, *Influence of experimental parameters on the crystallization and properties of ZnO obtained by precipitation method*, 12<sup>th</sup> Conference of the European Ceramic Society, Estocolmo, Suécia, 19-23 de Junio, 2011.
- 8) L. Oliveira, R. Martí, M. Peiró, J. Carda, *Synthesis and characterization of chalcogenides of group I, II and IV*, 12<sup>th</sup> Conference of the European Ceramic Society, Estocolmo, Suécia, 19-23 de Junio, 2011.
- 9) R. Martí, L. Oliveira, M. Peiró, J. Carda, *Síntesis y caracterización de calcogenuros del grupo I, II y IV*, IV CLECV – Congresso Luso-Espanhol de Cerâmica e Vidro, Aveiro, Portugal, 16-18 de Noviembre, 2011.
- 10) J. B. Carda, R. Martí, D. Fraga, M. Peiró, I. Núñez, L. Oliveira, X. de la Fuente, *New developments in the ceramic industry in times of crisis*, IV CLECV – Congresso Luso-Espanhol de Cerâmica e Vidro, Aveiro, Portugal, 16-18 de Noviembre, 2011.
- 11) L. Oliveira, R. Martí, M. Peiró, A. Gyzova, S. Kozhukharov, J. Carda, *Synthesis of chalcogenides of I, II y IV groups using a wet-chemistry route*, Scientific Conference Ru&Su 2011, Razgrad, Bulgaria, 04 - 05 de Noviembre, 2011.
- 12) J. B. Carda, G. de la Fuente, M. C. Peiró, L. Oliveira, V. Kozhukharov, *New developments in the ceramic industry in times of crisis*, Scientific Conference Ru&Su 2011, Razgrad, Bulgaria, 04 - 05 de Noviembre, 2011.

- 13) L. Oliveira, R. Martí, T. Stoyanova, M. Ocaña, J. Carda, Synthesis and deposition of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  by a soft chemistry method, European Materials Research Society – Spring Meeting 2012, Estrasburgo, Francia, 14 -18 de Mayo, 2012.
- 14) L. Oliveira, T. Todorov, R. Martí, M. Ocaña, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda, *Selenite-based paste coating deposition method for chalcogenide absorber layers*, VIIe Rencontre Franco-Espagnole Sur la Chimie et la Physique de l'Etat Solide, Paris, Francia, 13 – 15 de Mayo, 2012.



## Bibliografía

- [1] Energy Information Administration, U.S. Department of Energy, *Energy Outlook 2010*, **2010**, disponible en <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html>.
- [2] M. Asif and T. Muneer. *Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies. Renewable and Sustainable Energy Reviews* **11**, **2007**, 1388-1413.
- [3] R. L. Hirsch, R. Bezdek, R. Wendling, U.S. Department of Energy, *Peaking of World Oil Production: Impacts, Mitigation and Risk Management*, **2005**, disponible en [http://www.netl.doe.gov/publications/others/pdf/Oil\\_Peaking\\_NETL.pdf](http://www.netl.doe.gov/publications/others/pdf/Oil_Peaking_NETL.pdf).
- [4] M. C. Lynch. *Petroleum Resources Pessimism Debunked in Hubbert Model and Hubbert Modelers' Assessment. Oil and Gas Journal* **101**, **2003**, 38 - 47.
- [5] K. S. Deffeyes, *Hubbert's Peak-The Impending World Oil Shortage*, Princeton University Press, Princeton, **2003**.
- [6] World Energy Council, *Drivers of the Energy Scene*, **2003**, disponible en <http://www.worldenergy.org/documents/drivers.pdf>.
- [7] J. Laherrere, *Future of Oil Supplies*, Seminar Center of Energy Conversion, Zurich, **2004**, de <http://www.energycrisis.org/laherrere/zurich.pdf>.
- [8] J. Goldemberg, *World Energy Assessment: Energy and the Challenge of Sustainability*, UNDP, New York, **2000**.
- [9] N. Lewis and J. Crabtree, Office of Basic Energy Science U.S. Department of Energy, *Basic Research Needs for Solar Energy Utilization: report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization*, **2005**, disponible en [http://www.sc.doe.gov/bes/reports/files/SEU\\_rtp.pdf](http://www.sc.doe.gov/bes/reports/files/SEU_rtp.pdf).
- [10] P. G. Romero, *Aplicaciones energéticas de los nanomateriales*, VIII Ciclo de Conferencias: ¿Por donde va la Ciencia?, Castellón, **2004**.
- [11] H. Scheer, *The Solar Economy: Renewable Energy for a Sustainable Global Future*, Earthscan, London, **2002**.
- [12] O. Morton. *Solar energy: A new day dawning?: Silicon Valley Sunrise. Nature* **443**, **2006**, 19 - 22.
- [13] W. Hermann and A. J. Simon, Global Climate and Energy Project, *Exergy Flow Charts*, **2009**, disponible en <http://gcep.stanford.edu/research/exergycharts.html>.

- [14] L. Travis, NASA, *International Satellite Cloud Climatology Project (ISCCP)*, disponible en <http://isccp.giss.nasa.gov/>.
- [15] S. Izquierdo, M. Rodrigues, N. Fueyo. *A method for estimating the geographical distribution of the available roof surface area for large-scale photovoltaic energy-potential evaluations*. *Solar Energy* 82, **2008**, 929-939.
- [16] Asociación De Productores De Energía Renovable, *Libro Blanco de la Generación Eléctrica en España*, **2002**, de [http://www.appa.es/descargas/APPA\\_LIBRO\\_BLANCO\\_2002\\_03\\_05.pdf](http://www.appa.es/descargas/APPA_LIBRO_BLANCO_2002_03_05.pdf).
- [17] K. Kurokava, K. Komoto, P. Vleuten, D. Faiman, *Energy from the Desert*, Earthscan, New York, **2007**.
- [18] Wissenschaftlicher Beirat Der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen, *Welt im Wandel: Energiewende zur Nachhaltigkeit*, Springer-Verlag, Berlin, **2005**.
- [19] T. Markvart, L. Castañar, H.W. Schock, *Practical Handbook of Photovoltaics*, Oxford Press, Oxford, **2003**.
- [20] International Energy Agency, *Trends in Photovoltaic Applications: Survey Report of Selected IEA Countries Between 1992 and 2009*, **2009**, disponible en <http://www.iea-pvps.org/index.php?id=92>.
- [21] Institute For Energy, European Commission, *PV Status Report 2010*, **2010**, disponible en [http://re.jrc.ec.europa.eu/refsys/pdf/PV\\_reports/PV\\_Report\\_2010.pdf](http://re.jrc.ec.europa.eu/refsys/pdf/PV_reports/PV_Report_2010.pdf).
- [22] G. Herring, *Year of the Tiger*, Photon International, Marzo **2011**.
- [23] National Renewable Energy Laboratory, *Best Research-Cell Efficiencies*, **2010**, disponible en [http://www.nrel.gov/pv/thin\\_film/docs/kaz\\_best\\_research\\_cells.ppt](http://www.nrel.gov/pv/thin_film/docs/kaz_best_research_cells.ppt).
- [24] J. Hofstetter, J. F. Lelièvre, C. Del Cañizo, A. Luque. *Acceptable contamination levels in solar grade silicon: From feedstock to solar cell*. *Materials Science and Engineering: B* 159-160, **2009**, 299-304.
- [25] S. Tomasco, IBM, *IBM Research Unveils Breakthrough In Solar Farm Technology*, **2008**, disponible en <http://www-03.ibm.com/press/us/en/pressrelease/24203.wss>.
- [26] C. R. Herrero, *Modificación de las Propiedades Optoelectrónicas Por Medio del dopado con Bi en Células Fotovoltaicas Basadas en CdTe*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, **2007**.
- [27] Centre for Solar Energy and Hydrogen Research (Zsw), *Press Release*, **2010**, disponible en <http://www.zsw->

- bw.de/fileadmin/ZSW\_files/Infoportal/Presseinformationen/docs/pi11-2010-e\_ZSW-Weltrekord-DS-CIGS.pdf.
- [28] K. Zweibel. *Thin film PV manufacturing: Materials costs and their optimization. Energy Materials & Solar Cells* 63, **2000**, 375-386.
- [29] T. K. Todorov, K. B. Reuter, D. B. Mitzi. *High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber. Advanced Materials* 22, **2010**, E156–E159.
- [30] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons Ltd., New York, **2003**.
- [31] Y. Tanaka, N. Akema, T. Morishita, D. Okumura, K. Kushiya, *Improvement of Voc upward of 600 mV/cell with CIGS-based absorber prepared by Selenization/Sulfurization*, 17th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, **2001**.
- [32] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. Meyer, G. Storger. *Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur. Z. Anorg. u. Allg. Chemie* 271, **1953**, 153-158.
- [33] S. Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato, H. M. Kasper. *CuInSe<sub>2</sub>/CdS Heterojunction Photovoltaic Detectors. Appl. Phys. Lett.* 25, **1974**, 434-440.
- [34] R. A. Mickelsen and W. S. Chen. *High Photocurrent Polycrystalline Thin-film CdS/CuInSe<sub>2</sub> Solar Cell. Appl. Phys. Lett.* 36, **1980**, 371-378.
- [35] D. Gal, G. Hodes, D. Hariskos, D. Braunger, H.-W. Schock. *Size-quantized CdS films in Thin-Film CuInS<sub>2</sub> Solar Cells. Appl. Phys. Lett.* 73, **1998**, 3135-3141.
- [36] U. Rau and H. W. Schock, *Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cells*. Eds.: T. Markvart and L. Castañer, *Practical Handbook of Photovoltaics*, Elsevier, Oxford, **2003**.
- [37] W. N. Shafarman and L. Stolt, *Cu(InGa)Se<sub>2</sub> Solar Cells*. Eds.: A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2003**.
- [38] J. Yun, K. Kim, M. Kim, B. Ahn, S. Ahn, J. Lee, K. Yoon. *Fabrication of CIGS Solar Cells with a Na-doped Monolayer on a Na-free Substrate. Thin Solid Films* 515, **2007**, 5876-5879.
- [39] F. Kessler and D. Rudmann. *Technological Aspects of Flexible CIGS Solar Cells and Modules. Solar Energy* 77, **2004**, 685-690.
- [40] R. Wuerz, A. Eicke, M. Frankenfeld, F. Kessler, M. Powalla, P. Rogin, O. Yazdani-Assl. *CIGS thin-film solar cells on steel substrates. Thin Solid Films* 517, **2009**, 2415-2418.
- [41] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kälin, F.V. Kurdesau, A.N. Tiwari, M. Döbeli. *Formation and characterisation of MoSe<sub>2</sub> for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based solar cells. Thin Solid Films* 480-481, **2005**, 433-438.

- [42] D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla. *Buffer Layers in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells and Modules. Thin Solid Films 480-481, 2005, 99-109.*
- [43] S. Siebentritt. *Alternative Buffers for Chalcopyrite Solar Cells. Solar Energy 77, 2004, 767-775.*
- [44] T. Todorov, J. Carda, P. Escribano, A. Grimm, J. Klaer, R. Klenk. *Deposited In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Buffer Layers for CuInS<sub>2</sub> Solar Cells. Solar Energy Materials & Solar Cells 92, 2008, 1274-1278.*
- [45] K.-M. Lin and P. Tsai. *Parametric study on preparation and characterization of ZnO:Al films by sol-gel method for solar cells. Materials Science and Engineering: B 139, 2007, 81-87.*
- [46] R. Klenk. *Characterisation and modelling of chalcopyrite solar cells. Thin Solid Films 387, 2001, 135-140.*
- [47] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press, Londres, **2003**.
- [48] F. J. Haug, *Development of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Superstrate Thin Film Solar Cells*, PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), **2001**.
- [49] D. Rudmann, *Effects of Sodium on growth and properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films and solar cells*, PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), **2004**.
- [50] T. K. Todorov, *Preparación y estudio de películas delgadas con aplicaciones fotovoltaicas*, PhD thesis, Universitat Jaume I, **2008**.
- [51] S. Merdes, R. Mainz, J. Klaer, A. Meeder, H. Rodriguez-Alvarez, H. W. Schock, M. Ch. Lux-Steiner, R. Klenk. *12.6% efficient CdS/Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>-based solar cell with an open circuit voltage of 879 mV prepared by a rapid thermal process. Solar Energy Materials & Solar Cells 95, 2011, 864-869.*
- [52] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1984**.
- [53] S. Schorr. *Structural aspects of adamantane-like multinary chalcogenides. Thin Solid Films 515, 2007, 5985-5991.*
- [54] S. H. Wei, L. G. Ferreira, A. Zunger. *First-principles calculation of the order-disorder transition in chalcopyrite semiconductors. Physical Review B 45, 1992, 2533-2536.*
- [55] S. H. Wei, S. B. Zhang, A. Zunger. *Band structure and stability of zinc-blende-based semiconductor polytypes. Physical Review B 59, 1999, 2478-2481.*
- [56] E. Rudigier, B. Barcones, I. Luck, T. Jawhari-Colin, A. Perez-Rodriguez, R. Scheer. *Quasi real-time Raman studies on the growth of Cu-In-S thin films. Journal of Applied Physics 95, 2004, 5153-5158.*



- [57] E. Rudigier, T. Enzenhofer, R. Scheer. *Determination of the quality of CuInS<sub>2</sub>-based solar cells combining Raman and photoluminescence spectroscopy. Thin Solid Films 480-481, 2005, 327-331.*
- [58] L. Calvo-Barri, A. Pérez-Rodríguez, J. Alvarez-García, A. Romano-Rodríguez, B. Barcones, J.R. Morante, K. Siemer, I. Luck, R. Klenk, R. Scheer. *Combined in-depth scanning Auger microscopy and Raman scattering characterisation of CuInS<sub>2</sub> polycrystalline flms. Vacuum 63, 2001, 315-321.*
- [59] Yunbin He, *CuInS<sub>2</sub> Thin Films for Photovoltaic: RF Reactive Sputter Deposition and Characterization*, Tesis Doctoral, Justus-Liebig-Universität, **2003**.
- [60] J. Alvarez-Garcia, J. Marcos-Ruzafa, A. Pérez-Rodríguez, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, R. Scheer. *MicroRaman scattering from polycrystalline CuInS<sub>2</sub> films: structural analysis. Thin Solid Films 361-362, 2000, 208-212.*
- [61] B. J. Stanbery, S. Kincal, S. Kim, C. H. Chang, S. P. Ahrenkiel, G. Lippold, H. Neumann, T. J. Anderson, O. D. Crisalle. *Epitaxial growth and characterization of CuInSe<sub>2</sub> crystallographic polytypes. Journal of Applied Physics 91, 2002, 3598-3604.*
- [62] J. F. Guillemoles. *Stability of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells: a thermodynamic approach. Thin Solid Films 361-362, 2000, 338-345.*
- [63] F. Hergert, *Chemical formation reactions for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and other chalcopyrite compounds - An in-situ x-ray diffraction study and crystallographic models*, PhD thesis, Friedrich-Alexander-Universität, **2007**.
- [64] C. Beilharz, *Charakterisierung von aus der Schmelze gezüchteten Kristallen in den Systemen Kupfer-Indium-Selen und Kupfer-Indium-Gallium-Selen für photovoltaische Anwendungen*, PhD thesis, Albert-Ludwigs-Universität, **1999**.
- [65] L. Vergard. *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumbfüllung der Atome. Zeitschrift für Physik 5, 1921, 17-26.*
- [66] R. Klenk, U. Blieske, V. Dieterle, K. Ellmer, S. Fiechter, I. Hengel, A. Jaeger-Waldau, T. Kampschulte, Ch. Kaufmann, J. Klaer, M.Ch. Lux-Steiner, D. Braunger, D. Hariskos, M. Ruckh, H.W. Schock. *Properties of CuInS<sub>2</sub> thin films grown by a two-step process without H<sub>2</sub>S. Solar Energy Materials & Solar Cells 49, 1997, 349-356.*
- [67] R. Klenk, J. Klaer, R. Scheer, M. Ch. Lux-Steiner, I. Luck, N. Meyer, U. Rühle. *Solar cells based on CuInS<sub>2</sub>—an overview. Thin Solid Films 480-481, 2005, 509-514.*

- [68] K. Muller, R. Scheer, Y. Burkov, D. Schmeißer. *Preparation of stoichiometric CuInS<sub>2</sub> surfaces. Thin Solid Films 451-452, 2004, 120-123.*
- [69] S. Jost, *The formation of CuInSe<sub>2</sub>-based thin-film solar cell absorbers from alternative low-cost precursors*, PhD Thesis, Friedrich-Alexander-Universität, **2008**.
- [70] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, R. Noufi. *19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> Solar Cell with 81.2% Fill Factor. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 16, 2008, 235-239.*
- [71] T. Mise and T. Nakada. *Effect of tellurium deposition rate on the properties of Cu–In–Te based thin films and solar cells. Journal of Crystal Growth 314, 2011, 76-80.*
- [72] H. Mustafa, D. Hunter, A. K. Pradhan, U. N. Roy, Y. Cui, A. Burger. *Synthesis and characterization of AgInSe<sub>2</sub> for application in thin film solar cells. Thin Solid Films 515, 2007, 7001-7004.*
- [73] Y. Bharath Kumar Reddy and V. Sundara Raja. *Preparation and characterization of CuIn<sub>0.3</sub>Al<sub>0.7</sub>Se<sub>2</sub> thin films for tandem solar cells. Solar Energy Materials & Solar Cells 90, 2006, 1656-1665.*
- [74] E. Halgand, J. C. Bernede, S. Marsillac, J. Kessler. *Physico-chemical characterisation of Cu(In,Al)Se<sub>2</sub> thin film for solar cells obtained by a selenisation process. Thin Solid Films 480-481, 2004, 443-446.*
- [75] I. Konovalov. *Material requirements for CIS solar cells. Thin Solid Films 451-452, 2004, 413-419.*
- [76] R. Klenk and M. Ch. Lux-Steiner, *Chalcopyrite Based Solar Cells*. Eds.: J. Poortmans and V. Arkhipov, *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2006**.
- [77] D. I. Bleiwas, U.S. Geological Survey, *Byproduct mineral commodities used for the production of photovoltaic cells 2010*, disponible en <http://pubs.usgs.gov/circ/1365/Circ1365.pdf>.
- [78] U.S. Geological Survey, *Mineral commodity summaries 2011, 2011*, disponible en <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2011/mcs2011.pdf>.
- [79] M. D. Murphy, C. Mikolajczak, M. Harrower, Indium Corporation, *Sustainability of Indium and Gallium In the Face of Emerging Markets, 2011*, disponible en [http://www.indium.com/\\_dynamo/download.php?docid=1646](http://www.indium.com/_dynamo/download.php?docid=1646).

- [80] G. Phipps, C. Mikolajczak, T. Guckes. *Indium and Gallium: long-term supply. Renewable Energy Focus 9*, **2008**, 56-59.
- [81] N. Nakayama and K. Ito. *Sprayed films of stannite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>. Applied Surface Science 92*, **1996**, 171-175.
- [82] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota. *Preparation and evaluation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurization of E---B evaporated precursors. Solar Energy Materials and Solar Cells 49*, **1997**, 407-414.
- [83] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima. *Development of thin film solar cell based on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films. Solar Energy Materials and Solar Cells 65*, **2001**, 141-148.
- [84] M. Danilson, M. Altosaar, M. Kauk, A. Katerski, J. Krustok, J. Raudoja. *XPS study of CZTSSe monograin powders. Thin Solid Films 519*, **2011**, 7407-7411.
- [85] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, S. Guha. *The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. Solar Energy Materials & Solar Cells 95*, **2011**, 1421-1436.
- [86] I. D. Olekseyuk, I. V. Dudchak, L. V. Piskach. *Phase equilibria in the Cu<sub>2</sub>S–ZnS–SnS<sub>2</sub> system. Journal of Alloys and Compounds 368*, **2004**, 135-143.
- [87] I. V. Dudchak and L. V. Piskach. *Phase equilibria in the Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>–SnSe<sub>2</sub>–ZnSe system. Journal of Alloys and Compounds 351*, **2003**, 145-150.
- [88] Auo Solar, *Solar Module Technology*, **2011**, disponible en <http://www.auosolar.com/?sn=638&lang=en-US>.
- [89] J. Palm, V. Probst, F. Karg. *Second generation CIS solar modules. Solar Energy 77*, **2004**, 757-765.
- [90] S. Siebentritt. *Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells. Thin Solid Films 403-404*, **2002**, 1-8.
- [91] L. L. Kazmerski and G. A. Sanborn. *CuInS<sub>2</sub> thin-film homojunction solar cells. Journal of Applied Physics 48*, **1977**, 3178.3180.
- [92] R. Scheer, T. Walter, H.W. Schock, M.L. Fearheiley, H.J. Lewerenz. *CuInS<sub>2</sub> based thin film solar cell with 10.2% efficiency. Appl. Phys. Lett. 63*, **1993**, 3294-3296.
- [93] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Braunig. *Efficient CuInS<sub>2</sub> solar cells from a rapid thermal process (RTP). Solar Energy Materials & Solar Cells 67*, **2001**, 159-166.

- [94] N. Meyer, A. Meeder, D. Schmid. *Pilot production of large-area CuInS<sub>2</sub>-based solar modules. Thin Solid Films 515, 2007, 5979-5984.*
- [95] A. Neisser, A. Meeder, F. Zetsche, U. Rühle, Ch. Von Klopmann, R. Stroh, N. Meyer, *Manufacturing of large-area CuInS<sub>2</sub> solar modules—from pilot to mass production, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany, 2009.*
- [96] S. Grindle, C. Smith, S. Mittleman. *Preparation and properties of CuInS<sub>2</sub> thin films produced by exposing sputtered Cu-In films to an H<sub>2</sub>S atmosphere. Appl. Phys. Lett. 35, 1979, 24-26.*
- [97] T. Chu, S. Chu, S. Lin, J. Yue. *Large Grain Copper Indium Diselenide Films. J. Electrochem. Soc. 131, 1984, 2182-2185.*
- [98] S. H. Wei, S. B. Zhang, A. Zunger. *Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe<sub>2</sub>. Journal of Applied Physics 85, 1999, 7214-7218.*
- [99] J. D. Beach and B. E. McCandless. *Materials Challenges for CdTe and CuInSe<sub>2</sub> Photovoltaics. MRS Bulletin 32, 2007, 225-229.*
- [100] U. Singh, W. Shafarman, R. Birkmire. *Surface sulfurization studies of Cu(InGa)Se<sub>2</sub> thin film. Solar Energy Materials & Solar Cells 90, 2006, 623-630.*
- [101] D. Lincot, J. F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Sicx-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J. P. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P.P. Grand, M. Benfarah, P. Mogensen, O. Kerrec. *Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition. Solar Energy 77, 2004, 725-737.*
- [102] E. Chassaing, O. Ramdani, P.-P. Grand, J.-F. Guillemoles, D. Lincot. *New insights in the electrodeposition mechanism of CuInSe<sub>2</sub> thin films for solar cell applications. Physica Status Solidi C 5, 2008, 3445-3448.*
- [103] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer, A. N. Tiwari. *Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization. Thin Solid Films 480-481, 2005, 486-490.*
- [104] T. Todorov, L. Oliveira, J. Carda, P. Escibano. *Influence of treatment conditions on chalcopyrite films deposited at atmospheric pressure. Physica Status Solidi C 5, 2008, 3437-3440.*
- [105] L. Oliveira, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda, P. Escibano. *CIGSS films prepared by sol-gel route. Thin Solid Films 517, 2009, 2272-2276.*

- [106] V. Kapur, A. Bansal, P. Le, I. Asensio. *Non-vacuum processing of  $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$  solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks. Thin Solid Films 431-432, 2003, 53-57.*
- [107] F. Hergert, R. Hock, A. Weber, M. Purwins, J. Palm, V. Probst. *In-situ investigation of the formation of  $Cu(In,Ga)Se_2$  from selenised metallic precursors by X-ray diffraction—The impact of Gallium, Sodium and Selenium excess. Journal of Physics and Chemistry of Solids 66, 2005, 1903-1907.*
- [108] J. Bekker, V. Alberts, A. W. R. Leitch, J. R. Botha. *Properties of  $CuIn(S,Se)_2$  thin films prepared by two-step growth processes. Thin Solid Films 431-432, 2003, 116-121.*
- [109] F. Hergert, S. Jost, R. Hock, M. Purwins, J. Palm. *A thermodynamical approach to the formation reactions of sodium-doped  $Cu(In,Ga)Se_2$ . Thin Solid Films 511-512, 2006, 147-152.*
- [110] I. Oja, M. Nanu, A. Katerski, M. Krunks, A. Mere, J. Raudoja, A. Goosens. *Crystal quality studies of  $CuInS_2$  films prepared by spray pyrolysis. Thin Solid Films 480-481, 2005, 82-86.*
- [111] J. Hollingsworth, K. Banger, M. Jin, J. Harris, J. Cowen, E. Bohannan, J. Switzer, W. Buhro, A. Hepp. *Single source precursors for fabrication of I–III–VI<sub>2</sub> thin-film solar cells via spray CVD. Thin Solid Films 431-432, 2003, 63-67.*
- [112] M. Beck and M. Cocivera. *Thin-film copper indium diselenide prepared by selenization of copper indium oxide formed by spray pyrolysis. Thin Solid Films 272, 1996, 71-82.*
- [113] S. Taunier, J. Sicx-Kurdi, P.P. Grand, A. Chomont, O. Ramdani, L. Parissi, P. Panheleux, N. Naghavi, C. Hubert, M. Ben-Farah, J. P. Fauvarque, J. Connolly, O. Roussel, P. Mogensen, E. Mahé, J. F. Guillemoles, D. Lincot, O. Kerrec.  *$Cu(In,Ga)(S,Se)_2$  solar cells and modules by electrodeposition. Thin Solid Films 480-481, 2005, 526-531.*
- [114] O. Ramdani, J. F. Guillemoles, D. Lincot, P. P. Grand, E. Chassaing, O. Kerrec, E. Rzepka. *One-step electrodeposited  $CuInSe_2$  thin films studied by Raman spectroscopy. Thin Solid Films 515, 2007, 5909-5912.*
- [115] E. Chassaing, B. Canava, P. P. Grand, O. Roussel, O. Ramdani, A. Etcheberry, J. F. Guillemoles, D. Lincot, O. Kerrec. *Electroless nucleation and growth of Cu-Se phases on molybdenum in  $Cu(II)$ - $In(III)$ - $Se(IV)$  solutions. Electrochemical and Solid State Letters 10 2007, C1-C3.*
- [116] O. Roussel, E. Chassaing, P.-P. Grand, O. Ramdani, M. Lamirand, A. Etcheberry, J. -F. Guillemoles, D. Lincot. *First stages of CIS electrodeposition from  $Cu(II)$ - $In(III)$ - $Se(IV)$  acidic solutions on polycrystalline Mo films. J. Electrochem. Soc. 155, 2008, D141-D147.*

- [117] L. Ribeaucourt, E. Chassaing, G. Savidand, D. Lincot. *Synthesis of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorber using one-step electrodeposition of Cu–In–Ga precursor. Thin Solid Films In Press*, **2011**,
- [118] L. Ribeaucourt, G. Savidand, D. Lincot, E. Chassaing. *Electrochemical study of one-step electrodeposition of copper–indium–gallium alloys in acidic conditions as precursor layers for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells. Electrochimica Acta* **95**, **2011**, 6628-6637.
- [119] T. Todorov and D. B. Mitzi. *Direct Liquid Coating of Chalcopyrite Light-Absorbing Layers for Photovoltaic Devices. European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 17-28.
- [120] T. Todorov, E. Cordoncillo, J. F. Sánchez-Royo, J. Carda, P. Escribano. *CuInS<sub>2</sub> Films for Photovoltaic Applications Deposited by a Low-Cost Method. Chemistry of Materials* **18**, **2006**, 3145-3150.
- [121] D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A. J. Kellock, S. J. Chey, L. Gignac, A. G. Schrott. *Hydrazine-based deposition route for device-quality CIGS films. Thin Solid Films* **517**, **2009**, 2158-2162.
- [122] M. Kaelin, D. Rudmann, A. Tiwari. *Low cost processing of CIGS thin film solar cells. Solar Energy* **77**, **2004**, 749-756.
- [123] C. Eberspacher, C. Friedric, K. Pauls, J. Serra. *Thin-film CIS alloy PV materials fabricated using non-vacuum, particles-based techniques. Thin Solid Films* **387**, **2001**, 18-22.
- [124] Inc. International Solar Electric Technology, 6127202, *Oxide-based method of making compound semiconductor films and making related electronic devices*, **2000**.
- [125] Inc. Nanosolar, US20070163643, *High-throughput printing of chalcogen layer and the use of an inter-metallic material*, **2007**.
- [126] T. Todorov, E. Cordoncillo, J. Carda, P. Escribano, *Characterization of CuInS<sub>2</sub> films deposited by low-cost method*, 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Germany, **2006**.
- [127] A. Oral, E. Mensur, M. Aslan, E. Basaran. *The preparation of copper (II) oxide thin films and the study of their microstructures and optical properties. Material Chemistry and Physics* **83**, **2004**, 140-144.
- [128] S. Marsillac, P. D. Paulson, M. W. Haimbodi, R. W. Birkmire, W. N. Shafarman. *High-efficiency solar cells based on Cu(InAl)Se<sub>2</sub> thin films. Appl. Phys. Lett.* **81**, **2001**, 1350-1352.
- [129] A. A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido. *An investigation of the surface energy and optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering. Acta Materialia* **53**, **2005**, 5151-5159.

- [130] S. Bouzouita, N. Bouguila, A. Dhouib. *Spray pyrolysis of CuInS<sub>2</sub>*. *Renewable Energy* 17, **1998**, 85-93.
- [131] S. R. Kodigala,  
*Cu(In<sub>1-x</sub>Gax)Se<sub>2</sub> Based Thin Film Solar Cells Volume 35*, Academic Press, Northridge, **2010**.
- [132] C. S. Haudin, P. Renault, E. Leclerc-Cessac, S. Stauton. *Effect of selenite additions on microbial activity and dynamics in three soils incubated under aerobic conditions*. *Soil Biology & Biochemistry* 39, **2007**, 2670-2674.
- [133] P. B. Belusko, T. Nakajima, M. Azuma, T. R. Shearer. *Expression changes in mRNAs and mitochondrial damage in lens epithelial cells with selenite*. *Biochimica et Biophysica Acta* 1623, **2003**, 135-142.
- [134] A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, S. Yordanov, Y Dimitriev. *Optical properties of selenite glasses*. *Journal of Non-crystalline Solids* 355, **2009**, 2027-2030.
- [135] L. T. Vlaev and G. G. Gospodinov. *Study on the kinetics of the isothermal decomposition of selenites from IIIB group of the periodic system*. *Thermochimica Acta* 370, **2001**, 15-19.
- [136] V. P. Verma. *A review of synthetic, thermoanalytical, IR, Raman and X-ray studies on metal selenites*. *Thermochimica Acta* 327, **1999**, 63-102.
- [137] J. Devoy, A. Walcarius, J Bessiere. *Chemical mechanisms responsible for the immobilization of selenite species from an aqueous medium in the presence of copper(I) oxide particles*. *Langmuir* 18, **2002**, 8472-8480.
- [138] L. T. Vlaev, M. M. Nikolova, G. G. Gospodinov. *Non-isothermal kinetics of dehydration of some selenite hexahydrates*. *Journal of Solid State Chemistry* 177, **2004**, 2663-2669.
- [139] R. E. Morris and A. K Cheetham. *Gallium hydrogen selenite diselenite hydrate, Ga<sub>2</sub>(HSeO<sub>3</sub>) (Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).1,07H<sub>2</sub>O: a novel structure type containing alternation cationic and anionic layers*. *Chemistry of Materials* 6, **1994**, 67-69.
- [140] H.-Q. Jiang, J. Che, Z.-M. Li, X. Yao. *A reduction approach to prepare ZnSe nanocrystallites*. *Transactions of nonferrous metals society of China* 16, **2006**, s419-s422.
- [141] G. Steinhauser, C. Luef, M. Wildner, G. Giester. *Syntheses and crystal structures of Pb(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and two modifications of Sn(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*. *Journal of Alloys and Compounds* 419, **2006**, 45-49.
- [142] H. S. Barud, T. Regiani, R. F. C. Marques, W. R. Lustri, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro. *Antimicrobial bacterial cellulose-silver nanoparticles composite membranes*. *Journal of Nanomaterials* 2011, **2011**, 1-8.

- [143] X. Yang, D. Albrecht, J. Caro. *Revision of Charnell's procedure towards the synthesis of large and uniform crystals of zeolite A and X. Microporous and Mesoporous Materials* 90, **2006**, 53-61.
- [144] Q. Guo, G. M. Ford, W.-C. Yang, B. C. Walker, E. A. Stach, H. W. Hillhouse, R. Agrawal. *Fabrication of 7.2% efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals. Journal of American Chemistry Society* 132, **2010**, 17384-17386.
- [145] L. Oliveira, R. Martí, M. Peiró, A. Gyozova, S. Kozhukharov, J. Carda. *Synthesis of chalcogenides of I, II and IV groups using a wet-chemistry route. Annual Proceedings of "Anguel Kounchev" University of Rousse* 50, **2011**, 72-75.
- [146] D. Pan, Q. Wang, J. Shichun, X. Ji, L. An. *Low-temperature synthesis of oil-soluble CdSe, CdS and CdSe/CdS core-shell nanocrystals by using various water-soluble anion precursors. J. Phys. Chem. C* 111, **2007**, 5661-5666.
- [147] H. Yang, N. Fan, W. Luan, S.-T. Tu. *Synthesis of monodisperse nanocrystals via microreaction: Open-to-air synthesis with oleylamine as a coligand. Nanoscale Res. Lett.* 4, **2009**, 344-352.
- [148] M. Maleki, M. S. Ghamsari, S. Mirdamadi, R. Ghasemzadeh. *A facile route for preparation of CdS nanoparticles. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 10, **2007**, 30-32.



# **ANEXOS**



# Influence of treatment conditions on chalcopyrite films deposited at atmospheric pressure

T. Todorov\*, L. Oliveira, J. Carda, and P. Escribano

Universidad Jaume-I, QIO, Campus Riu Sec, Castellon de la Plana 12071, Spain

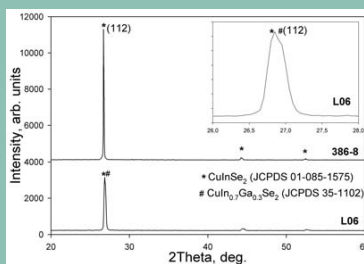
Received 23 November 2007, revised 22 February 2008, accepted 3 March 2008

Published online 30 June 2008

PACS 68.35.bg, 81.16.Be, 81.40.-z, 84.60.Jt

\* Corresponding author: e-mail krassimi@qio.uji.es, Phone: +34 964 728245, Fax: +34 964 728245

Spin-coating technique was used to deposit precursor layers for chalcopyrite films of the series  $\text{CuInX}_2$  and  $\text{Cu(In,Ga)}\text{X}_2$  where  $X = \text{S}$  or  $\text{Se}$  or  $(\text{S,Se})$ . The influence of different parameters of the process, such as solution composition, air pretreatment and chalcogenation treatment is discussed with respect to film applicability in photovoltaic devices. Layer morphology, stoichiometry and crystalline structure varied widely with the different compositions and treatments. Highly oriented  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{Cu(In,Ga)}\text{Se}_2$  films were obtained.



X-ray diffraction patterns of highly oriented selenide materials prepared in this work.

© 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

## 1 Introduction

Compound thin-film solar cells technologies are expected to lead to lower processing costs while maintaining high efficiency, making photovoltaics competitive with traditional means of energy production [1–3]. Nevertheless, the vacuum equipment that is currently used for state-of-art technology requires large capital investments. This is the reason why low-cost methods for chalcopyrite films deposition have been studied extensively [4–6]. So far, nanoparticle precursors have been one of the most successful alternative routes [7].

In previous works we described a soft-chemistry route for in situ synthesis of compact nanoparticulate  $\text{CuInO}_2$  films which were successfully converted into  $\text{CuInS}_2$  through a relatively safe and environmentally friendly treatment yielding films with adequate morphology and

optical properties for photovoltaic applications [8, 9]. Single-phase layers with band gap of 1.48 eV were obtained.

Usually copper-deficient selenides and copper-rich sulfides are used in state-of-art devices instead of stoichiometric materials [10]. Similar elemental ratios were selected in the present study.

In this work we prepare selenide materials with and without gallium incorporation. Different pre-chalcogenation treatments, such as reduction pretreatments and industrially desirable lower working temperatures during the air pretreatments are studied.

## 2 Experimental

**2.1 Sample preparation** The precursor solutions were prepared by forming copper, indium and, in some cases, gallium triethanolamine (TEA) or diethanolamine



(DEA) complexes in ethanol solution. Typically, 3mmol of the complexant were dissolved in 1.2 g of ethanol to which copper (II) acetate monohydrate and indium (III) acetate were added, using the ratios indicated in table 1, maintaining the amount of indium fixed (0.666 mmol). The substrates are spin-coated at 1500 rpm and fired at 250 or 380 °C on a hot plate for 4 minutes repeating this cycle 2-3 times. The chalcogenation treatment was carried out in a glass tube inserted in tubular oven at maximum temperature 550 °C, typically with elemental sulfur or selenium vapour either in 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> or N<sub>2</sub> enriched with ethanol vapour.

Detailed description of the process and the reactor was reported previously [8].

Different treatment parameters were investigated:

- Precursor ratios
- Air pretreatment temperature 250 or 380 °C
- The influence of pre-chalcogenation reduction treatment with 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.
- The type of chalcogenation treatment.

**Table 1** Sample description.

SAMPLE	COMPL. AGENT	Cu/In RATIO	PRE-TREATMENT	TREATMENT
369-2	TEA	1.8	250 °C air+ reduction	-
369-8	TEA	1.8	250 °C air+ reduction	Sulfurized
368-8	TEA	1.8	250 °C air+ reduction	Selenized
370-3	DEA	1.8	250 °C air+ reduction	Sulfurized
392-4	DEA	1.7	380 °C air	Sulfurized
386-8	DEA	0.92	380 °C air	Selenized
L06	DEA	0.92+30% Ga/(In+Ga)	380 °C air	Selenized

**2.2 Characterization** The crystal structure of the films was monitored by X-ray powder diffraction (XRD) with a SIEMENS D5000D diffractometer equipped with a Cu-K $\alpha$  radiation source and "SIEMENS DIFFRACT PLUS" software which also determined diffraction peak positions and intensities. Data were collected by step-scanning from 20 to 60° 2 $\theta$  with a step size of 0.05° 2 $\theta$  and 1 s counting time per step. The instrument was calibrated using an external Si standard which served also as a reference for grain size determination.

Differential thermal analysis/Thermogravimetry of precursor solutions was carried out in with Mettler-Toledo 851E/LF/1600 using platinum crucible air flux and heating rate of 5 °C/min. Before the analysis, the solutions were let to dry in air at room temperature for 1 h.

Film morphology and composition were determined by Scanning Electron Microscopy (SEM) using a scanning electron microscope (Leica Leo 440) equipped with a spectrometer for energy dispersive X-ray microanalysis(EDX) using the following operating parameters: acceleration

voltage 20 kV, measuring time 100 s, working distance 25 mm, counting rate 1.2 kcps. The samples for microstructure and microanalysis determination were inserted using an aluminum holder with graphite adhesive tape. The thickness of the films was estimated from micrographs of film cross sections.

### 3 Results and discussion

**3.1 Pre-treatment** During the air anneal the films passed through two transformations: below 250 and 350 °C, both evidenced by black followed by transparent appearance. These were confirmed by thermal analysis exothermal peaks and can be related to combustion of organic material.

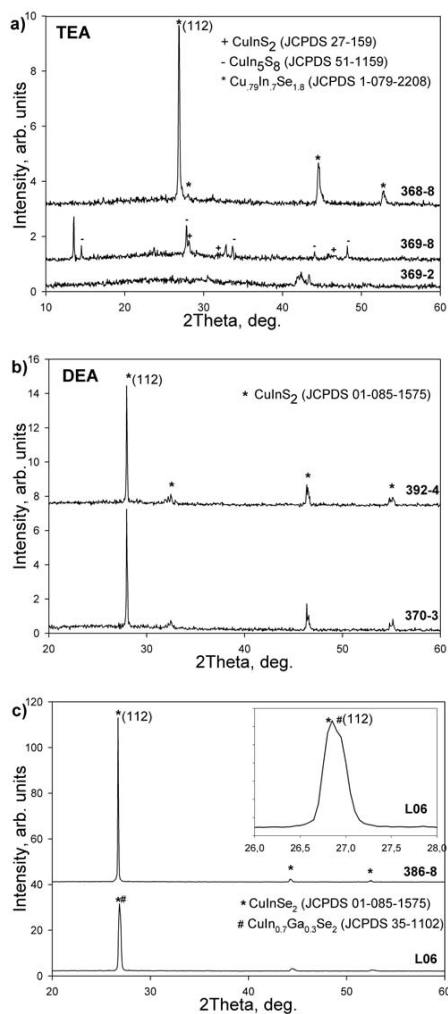
Films treated at lower temperature showed greater tendency to delaminate during the firing of the second or third layer than the samples treated at 350 °C, which permitted the deposition of up to 3, 4 or 5 layers (yielding 1-2 $\mu$ m chalcopyrite thickness). The delamination of the films treated at 250 °C can be attributed to higher thermal expansion coefficient of the film than glass, together with still insufficient sintering at lower temperature. Reduction treatment with H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> of each layer at 550 °C permitted the deposition of larger number of layers with no delamination. This extra processing step is technologically less practical than firing at 350 °C, although permitting the deposition of thicker (well above 2  $\mu$ m) films.

**3.2 X-ray diffraction** All air-pretreated films had amorphous nature while the reduced showed mixed metallic phases (Fig. 1a).

Surprisingly, it was impossible to sulfurize completely films based on TEA after a low-temperature treatment or treatment with subsequent reduction. Indium-rich phases formed as a top layer during the sulfurization treatment (confirmed also by EDX analysis), acting as an extremely efficient diffusion barrier which prevented the reaction of the bottom layers even after 20 min at 550 °C in sulfur-rich atmosphere. Such behavior has not been reported for precursors with Cu/In ratio as high as 1.8. A screening test of identical sample was carried out with selenium vapor and resulted in complete reaction (Fig. 1a).

DEA-based films were successfully sulfurized after both high-temperature air pretreatment and low-temperature one followed by reduction and yielded materials with good crystallinity (Fig. 1b).

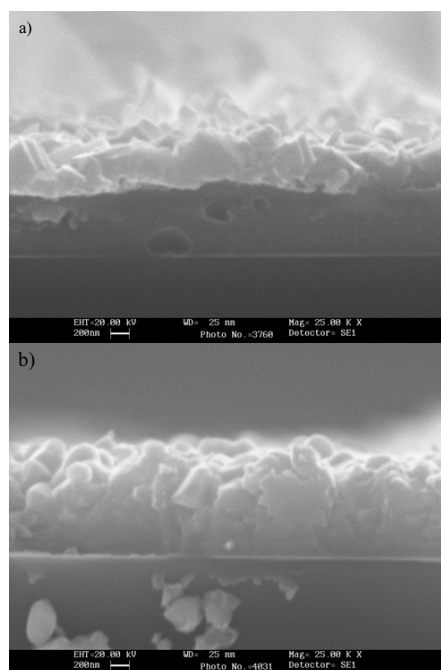
Precursors pretreated in air at 380°C with elemental ratios Cu/In = 0.92 and Cu/(In+Ga) = 0.92 where Ga/(In+Ga) = 0.3 were used for the selenization treatments. Figure 1c shows highly (112) oriented chalcopyrite materials, CuInSe<sub>2</sub> and CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub>, in the last case showing asymmetric broadening which could be attributed to composition grading with higher gallium concentration at the bottom, often found in CIGS films used for device fabrication.



**Figure 1** X-ray diffraction patterns of samples prepared in this work: reduced, sulfurized and selenized copper-rich TEA-based precursor pretreated at 250 °C (a); sulfurized DEA precursor treated at 380 and 250 °C with reduction (b); selenides prepared from DEA precursors pre-treated at 380 °C (c).

**3.2 Scanning electron microscopy** Figure 2 shows micrographs of samples sulfurized after 250 °C air pre-treatment and reduction. In the case of TEA-based pre-

cursors, as observed by XRD, incomplete reaction is manifested by layers with different composition: an indium-rich overlayer and a very copper-rich (almost indium-free), sulphur deficient bottom layer (Fig. 2a). This is not a typical behaviour for copper rich films, where in case of copper sulphide segregation the ordering of the layers is inverse [10].



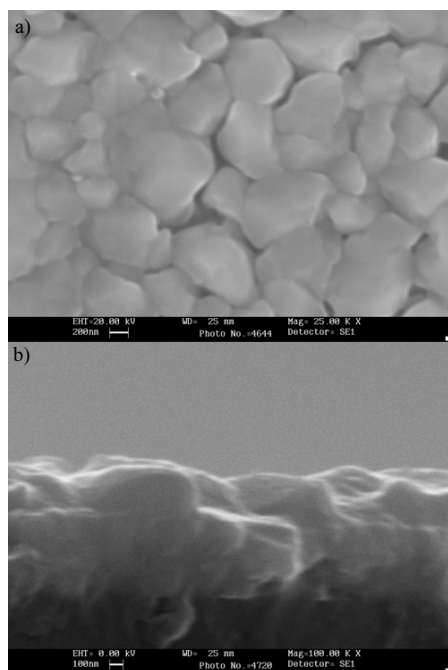
**Figure 2** SEM micrographs of samples sulfurized after 250 °C pre-treatment with reduction using TEA (a) and DEA (b).

The use of DEA-based precursors under the same conditions yielded more homogeneous and better sulfurized material, as confirmed by the XRD data. Nevertheless, the concentration of copper at the bottom again was slightly higher than at the top (Fig. 2b).

This problem was not present when air pretreatment at higher temperature was used, as in our previous studies [9]. The reason for this may be related to the higher degree of elimination of the organic materials which, in the case of a low-temperature pretreatment could facilitate carbon contamination, possibly blocking the interdiffusion of elements and preventing the completion of the reaction. This speculation was not supported by a screening test carried out with elemental selenium, which lead to complete se-



lenization. Nevertheless, this does not discard the above hypothesis as the materials and their intermediate phases are different.



**Figure 3** Selenized samples pretreated in air with elemental ratios  $\text{Cu}/\text{In} = 0.92$  (a) and  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0.92$  where  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0.3$  (b).

Selenized samples (Fig. 3) showed large grains and, in the case of  $\text{CuInSe}_2$  homogeneous composition. The gallium containing samples showed higher gallium content at the bottom of the film, as predicted by the XRD data. The high crystalline orientation observed by XRD was not evident in the SEM micrographs.

**4 Conclusion** Lower temperature air pre-treatment lead to poor adhesion. Thickness limitations due to this were overcome by use of subsequent reduction treatment, nevertheless yielding incompletely sulfurized films. Air pretreatments at  $380\text{ }^\circ\text{C}$  permitted full conversion of the precursor layers. Selenization was carried out successfully in all cases. Copper poor Cu-In and Cu-In-Ga precursors yielded highly (112) oriented films.

**Acknowledgements** This work has been supported by the Spanish Ministry of Education and Science through a predoctoral scholarship FPU, Ref. AP-2004-6965.

## References

- [1] M. Lammer, R. Kniese, and M. Powalla, *Thin Solid Films* **451**, 175 (2004).
- [2] J. Palm, V. Probst, and F. Karg, *Sol. Energy* **77**, 757 (2004).
- [3] R. Klenk, D. Scheer, M. Lux-Steiner, I. Luck, N. Meyer, and U. Ruhle, *Thin Solid Films* **480**, 509 (2005).
- [4] I. Oja, M. Nanu, A. Katerski, M. Krunks, A. Mere, J. Raudoja, and A. Goosens, *Thin Solid Films* **480/481**, 82 (2005).
- [5] M. Kaelin, D. Rudmann, and A. Tiwari, *Sol. Energy* **77**, 749 (2004).
- [6] S. Tarnier, P. Grand, A. Chomont, O. Ramdani, N. Naghavi, C. Hubert, M. Ben-Farah, J. P. Fauvarque, J. Connolly, O. Roussel, P. Mogensen, E. Mahé, J. F. Guillemoles, D. Lincot, and O. Kerrec, *Thin Solid Films* **480/481**, 526 (2005).
- [7] V. Kapur, A. Bansal, and I. Asensio, *Thin Solid Films* **431**, 53 (2003).
- [8] T. Todorov, E. Cordoncillo, J. Sanchez-Royo, J. Carda, and P. Escribano, *Chem. Mater.* **18**, 3145 (2006).
- [9] T. Todorov, E. Cordoncillo, J. Carda, and P. Escribano, in: *Proceedings 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Dresden, Germany, 2006*, ISBN 3-936338-20-5 (WIP-Renewable Energies, 2006), pp. 1969–1972.
- [10] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, and D. Braunig, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **67**, 159 (2001).



Contents lists available at ScienceDirect

## Thin Solid Films

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/tsf](http://www.elsevier.com/locate/tsf)

## CIGSS films prepared by sol-gel route

L. Oliveira <sup>a,\*</sup>, T. Todorov <sup>a</sup>, E. Chassaing <sup>b</sup>, D. Lincot <sup>b</sup>, J. Carda <sup>a</sup>, P. Escribano <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Organic and Inorganic Chemistry Department, Jaume I University, 12071, Castellón de la Plana, Spain

<sup>b</sup> Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque (IRDEP), 6 Quai Watier-BP 49, 78401 Chatou cedex, France

### ARTICLE INFO

Available online 7 November 2008

#### Keywords:

Chalcopyrite  
Spin-coating  
Pentenary  
Sol-gel  
Photovoltaic  
Low-cost  
Band gap

### ABSTRACT

Homogeneous layers of amorphous oxides of Cu–In, Cu–In–Ga were deposited by a sol-gel method. Selenization, sulfurization and sequential selenization+sulfurization treatments were performed with elemental S and Se, respectively. Adherent pinhole-free layers were observed by scanning electron microscopy. X-ray diffraction indicated increased gallium incorporation in selenized in comparison with sulfurized films. Band gap values in the range of 1.18–1.63 eV were obtained.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Thin-film chalcopyrite photovoltaic technologies are expected to lead to lower processing costs while maintaining high efficiency, making photovoltaics competitive with traditional means of energy production [1–3]. Together with the record performance vacuum deposition methods, low-cost atmospheric pressure deposition routes have been extensively studied [4–6]. Device efficiency above 13% was achieved with nanoparticle oxide precursors [7]. There is a growing interest in pentenary chalcopyrites due to the possibilities to tune their optical and electric properties in a wide range [8–9].

In previous works we described a soft-chemistry route for *in situ* synthesis of compact nanoparticulate Cu(In,Ga)<sub>x</sub>O<sub>x</sub> films which were successfully converted into CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub> and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> [10–12].

The present work investigates the transformation of these precursors to CuIn(S,Se)<sub>2</sub> and Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> as well as Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> by the use of rapid thermal treatment (RTP).

### 2. Experimental

#### 2.1. Sample preparation

The precursor solutions were prepared by the formation of copper, indium and, in some cases, gallium diethanolamine (DEA) complexes in ethanol solution. Typically, 3 mmol of the complexing agent were dissolved in 1.2 g of ethanol to which copper (II) acetate monohydrate, indium (III) acetate and gallium (III) acetylacetonate were added,

using ratios indicated in Table 1. The amount of indium remained constant at 0.666 mmol. The substrates were spin-coated at 1500 rpm and heated at 390 °C for 4 min. This process was repeated three times to obtain the correct thickness of precursor layer, as discussed in a previous study [12]. The chalcogenizations of the precursors were carried out using elemental selenium or sulfur at a maximum temperature of 550 °C in a 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gaseous mixture. Detailed description of the process as well as the reactor can be found in a previous report [10].

Sample DR was subjected to RTP by halogen radiation from the top at 500 °C/min up to 550 °C with no ramp. Nominal temperature was measured on the bottom side of a graphite holder and may be lower than the real temperature of the film. A brief description of all prepared samples is presented in Table 1.

#### 2.2. Characterization

Differential thermal analysis/thermogravimetry of precursor solutions were carried out with Mettler-Toledo TGA-SDTA 851E using

**Table 1**  
Sample description

Sample	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	Treatment	Details
A3	1.7	–	S	500 °C to 550 °C
B3	1.7	0.3	S	500 °C to 550 °C
C1	0.92	–	Se / S	500 °C–550 °C/500 °C–550 °C
C2	0.92	–	Se	500 °C–550 °C
D1	0.92	0.3	Se / S	500 °C–550 °C/500 °C–550 °C
D2	0.92	0.3	Se	500 °C–550 °C
DR	0.92	0.3	Se	RTP: 500 K/min. to 550 °C

\* Corresponding author. Tel.: +34 964728245; fax: +34 964728214.  
E-mail address: [leonardolad@yahoo.com](mailto:leonardolad@yahoo.com) (L. Oliveira).

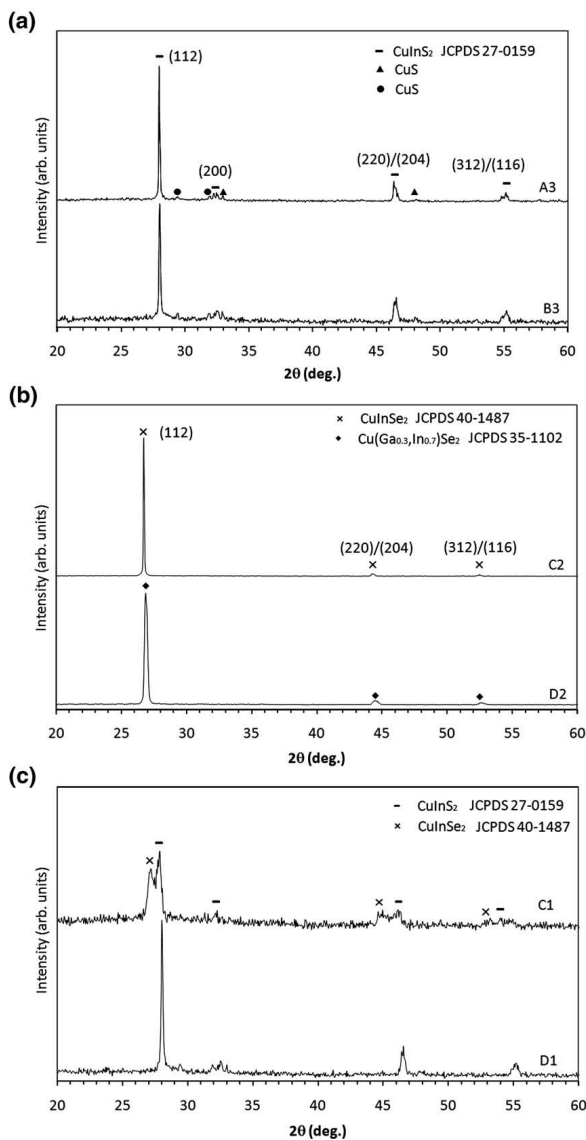


Fig. 1. XRD patterns of samples prepared in this work: Cu-rich sulfurized (a), Cu-poor selenized (b) and Cu-poor double-treated samples (c).

platinum crucible air flux and heating rate of 5 °C/min. Before the analyses were done, the solutions were allowed to dry in air at room temperature for 1 h.

The crystal structure of the films was observed by X-ray powder diffraction (XRD) with a SIEMENS D5000D diffractometer equipped

with a Cu-K $\alpha$  radiation source and "SIEMENS DIFFRACT PLUS" software. Data were collected by step-scanning from 20 to 80°  $2\theta$  with a step size of 0.05°  $2\theta$  and 1 s counting time per step.

Film morphology and composition were determined by Scanning Electron Microscopy (SEM) using a Leica Leo 440 microscope



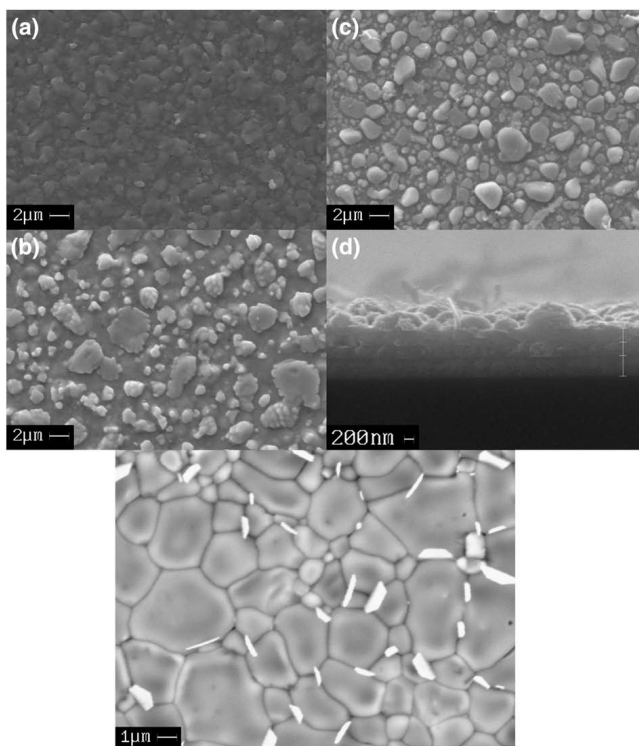


Fig. 2. SEM micrographs of chalcogenized films: Sulfurized sample A3(a), selenized sample D2(b), double-treated sample D1(c, d) and rapid thermal-treated sample DR(e).

equipped with a spectrometer for energy dispersive X-ray micro-analysis (EDX).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Pre-treatment

Thermal analysis of precursor material in air indicated a main combustion reaction starting at about 350 °C. Exothermic peaks were smaller in Cu-rich samples, reaching maximum at about 430 °C. The peaks of In-rich samples were higher both in intensity and temperature, about 440 °C. The peaks of Ga-containing samples were even more exothermic and shifted to higher temperatures ~450 °C. These increasing values can be related to higher amount of residual carbon eliminated during the thermal pretreatment, especially in the presence of acetylacetonate. Nevertheless, the combustion of these materials in a thin-film form may take place at lower temperatures.

#### 3.2. X-ray diffraction

Air-pretreated films had amorphous nature while the XRD patterns of all chalcogenated samples can be assigned to chalcocopyrite materials.

Sulfurized Cu-rich samples (groups A and B) showed  $\text{CuInS}_2$  structure. No shift of the  $\text{CuInS}_2$  peak was detected in Ga-added sample B3 by XRD indicating poor Ga incorporation in the crystal, in contrast with other works on  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$  films where such shift was observed [13–14]. Small peaks related to  $\text{CuS}$  can be found in all Cu-rich samples (Fig. 1a).

Selenized samples C2 and D2 (Fig. 1b) showed improved crystallinity and preferred (112) orientation. Ga-added sample D2 presented

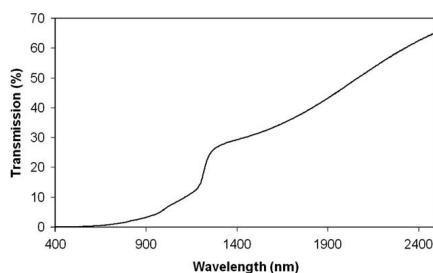


Fig. 3. A typical transmission spectra of as-deposited film (sample C2).

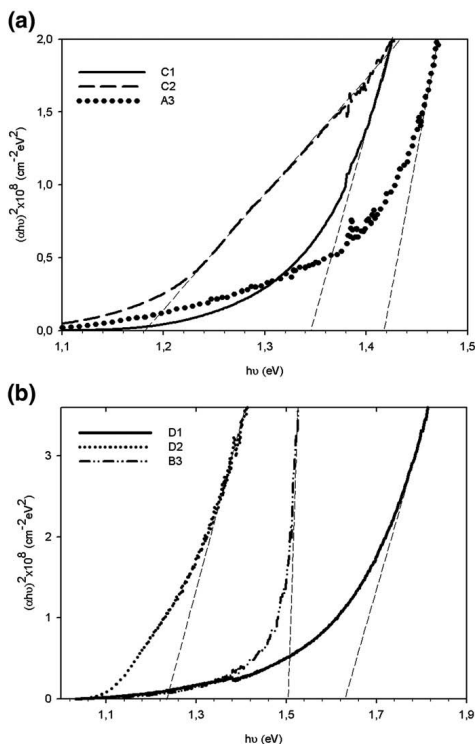


Fig. 4. Plots of  $(\alpha E)^2$  vs  $E$ : Samples without gallium content (a) and with gallium content (b).

good Ga incorporation in the form of  $\text{Cu}(\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.7})\text{Se}_2$  phase, as observed before [12].

Rapid thermal treated sample DR exhibited  $\text{CuInSe}_2$  spectra with little or no Ga incorporation. This may be attributed to immobilization of Ga in stable oxide at high temperature before selenization was complete.

Double treatment (selenization plus sulfurization) yielded different spectra depending on Ga-presence (Fig. 1c). Cu–In precursor C1 formed two peaks belonging to  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuIn}_2\text{Se}_5$ . Cu–In–Ga sample D1 exhibits a peak at  $28.00^\circ 2\theta$ , which may be attributed to a pentary compound with significant substitution of selenium by sulfur [9], as well as to higher gallium content.

3.3. Scanning electron microscopy

Fig. 2 represent SEM micrographs of chalcogenized films. The surface is free of pinholes. As expected, Cu-rich samples (groups A and B) formed  $\text{CuS}$  segregations on top (a). Planar crystals were observed on the surface of Cu-poor selenized sample D2 (b) with slightly lower Ga-content than the matrix.

Double-treated sample D1 (c) formed isolated Cu-rich crystals on top and smaller embedded  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  crystals. Three layers originating from the precursor layers can be distinguished in the cross section (d) with a total thickness of 1.2  $\mu\text{m}$ . EDX showed that the

bottom layer has a relatively higher Ga content which is not untypical for similar layers [15].

Rapid thermal selenization of sample DR (e) yielded very large densely packed planar crystals, up to 5 times film thickness. Poor Ga-incorporation was found in these by EDX analysis and was confirmed by XRD. Such large crystals have been reported with electrodeposited  $\text{CuInSe}_2$  films [16].

3.4. Optical properties

The absorption coefficient and band gap of the chalcogenated samples were determined from the optical transmission data (Fig. 3), according to an established method [17].

The absorption coefficient  $\alpha$  is given by the relation

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

Where  $I_0$  and  $I$  are the intensities of the incident and transmitted radiation, respectively, and  $t$  is the film thickness.

The absorption coefficient for a direct band gap material can be related to the photon energy by the Tauc relation

$$\alpha hv = k(hv - E_G)^{1/2}$$

Where  $k$  is constant,  $hv$  is the photon energy and  $E_G$  is the band gap energy. The band gap is measured by plotting  $(\alpha hv)^2$  versus  $hv$ . The extrapolation of the straight line in the graph to  $(\alpha hv)^2 = 0$  gives the value of the energy band gap. The plots  $(\alpha hv)^2$  versus  $hv$  for the chalcogenated samples are presented in Fig. 4.

Band gaps between 1.18 and 1.63 eV were found. Sulfurized Ga-added sample B3 showed 1.50 eV, typical for Ga-free  $\text{CuInSe}_2$ . Selenized samples showed lower band gaps of 1.18 eV yet slightly higher than normally observed with  $\text{CuInSe}_2$ . Additional sulfurization treatment increased this value to 1.35 eV in sample C1. This confirms the effective incorporation of sulfur in the film. Ga-incorporation in  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  sample D2 is evidenced by increased gap of 1.23 eV.  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  sample D1 showed highest band gap of 1.63 eV, as expected from the influence of both sulfur and gallium presence.

4. Conclusions

Cu–In–Ga–O precursors deposited by a soft-chemistry method showed Ga-incorporation upon selenization and double treatment of selenization+sulfurization. No Ga-incorporation was found in sulfurized Cu-rich precursors. Rapid thermal anneal produced very large planar  $\text{CuInSe}_2$  crystals. Band gaps in the range of 1.18 and 1.62 eV correlate well with the results of XRD and SEM.

Acknowledgments

This work has been supported by the Programme Alþan, the European Union Programme of High Level Scholarships for Latin America, scholarship no. E06D104082BR, and the Spanish Ministry of Education and Science through a predoctoral scholarship FPU, Ref. AP-2004-6965.

References

- [1] M. Lammer, R. Kniese, M. Powalla, *Thin Solid Films* 451 (2004) 175.
- [2] J. Palm, V. Probst, F. Karg, *Sol. Energy* 77 (2004) 757.
- [3] R. Klenk, D. Scheer, M. Lux-Steiner, I. Luck, N. Meyer, U. Ruhle, *Thin Solid Films* 480 (2005) 509.
- [4] I. Oja, M. Nanu, A. Katerski, M. Krunka, A. Mere, J. Raudoja, A. Goossens, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 82.
- [5] M. Kaelin, D. Rudmann, A. Tiwari, *Sol. Energy* 77 (2004) 749.
- [6] S. Tautier, P. Grand, A. Chomont, O. Ramdani, N. Naghavi, C. Hubert, M. Ben-Farah, J.P. Fauvarque, J. Connolly, O. Roussel, P. Mogensen, E. Mahé, J.F. Guillemoles, D. Lincot, O. Kerrec, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 526.

- [7] V. Kapur, A. Bansal, I. Asensio, *Thin Solid Films* 431 (2003) 53.
- [8] M. Gossia, W.N. Shafarman, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 33.
- [9] F.D. Dhlamini, V. Alberts, *J. Phys. Chem. Solids* 66 (2005) 1880.
- [10] T. Todorov, E. Cordoncillo, J. Sanchez-Royo, J. Carda, P. Escribano, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3145.
- [11] T. Todorov, E. Cordoncillo, J. Carda, P. Escribano, *Proceedings 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Dresden, Germany, ISBN: 3-936338-20-5, 2006, p. 1969, (WIP-Renewable Energies, 2006).*
- [12] T. Todorov, L. Oliveira, J. Carda, P. Escribano, *Phys. Stat. Sol. (c)* 5 (2008) 3437.
- [13] A. Neisser, I. Hengel, R. Klenk, Th.W. Matthes, J. AD Alvarez-Garcia, A. Perez-Rodriguez, A. Romano-Rodriguez, M.-Ch. Lux-Steiner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 67 (2001) 97.
- [14] R. Kaigawa, A. Neisser, R. Klenk, M.-Ch. Lux-Steiner, *Thin Solid Films* 415 (2002) 266.
- [15] C. Jensen, D. Tarrant, J. Ermer, G. Pollock, in: R.J. Schwartz (Ed.), *Proceedings of 23rd IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Louisville, KY, USA, May 10 – 14, 1993, p. 577.*
- [16] J. Guillemoles, P. Cowache, A. Lusso, K. Fezzaa, F. Boisvion, J. Vedel, D. Lincot, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 7293.
- [17] S. Sirohi, T.P. Sharma, *Opt. Mater.* 13 (1999) 267.

## Synthesis of chalcogenides of I, II and IV groups using a wet-chemistry route

L. Oliveira, R. Martí, M. Peiró, A. Gyzova S. Kozhukharov, J. Carda

**Abstract:** The objective of the present work is to study the synthesis of sulphide nanoparticles using a wet-chemistry route. More specifically, copper, zinc and tin sulphides were prepared by diluting the metallic salts in various polar solvents. During precipitation, synthesis parameters like temperature, time, and atmosphere were controlled, and their influence analysed. Different sources of sulfur were used, such as thiourea, dimethyl sulfoxide and elemental sulphur. The influence of these parameters on microstructure and composition of the powders has been investigated.

**Key words:** Wet-chemistry, sulphides, kesterite, nanoparticles.

### INTRODUCTION

Chalcogenides are important semiconductors, presenting unique optical, electrical and chemical characteristics. Due to this wide range of properties, in the last years chalcogenides have attracted the attention of the scientific community, particularly in thin films technology due to their applications in nonlinear optical materials [1], Infrared sensors and lenses [2], and solar energy conversion, being the layer heavily impulsed by the growing interest in CIGS and CZTS - based solar cells [3, 4]. Many processes were used to synthesise binary, ternary and quaternary chalcogenides. Binaries were obtained using a wide variety of routes, from microwave irradiation [5] to solvothermal methods [6, 7]. The growing interest in  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  - based solar cells in the last decades encouraged the study of ternary sulfides and selenides. Chalcopyrite solar cells are mainly deposited by physical methods [8, 9], but chemical methods [4, 10, 11] are gradually gaining attention.

### OBJETIVES

This paper aims the synthesis of binary and quaternary sulfides of copper (Cu), tin (Sn) and zinc (Zn) through soft chemistry methods by using various salts and solvents.

### EXPERIMENTAL

All syntheses were performed using the following basic procedure: Firstly, metallic salts and sulfur sources were dissolved in the different solvents and put under magnetic stirring. Afterwards, the obtained solutions/suspensions were mounted on a reflux system and heated during different times and atmospheres. Obtained suspensions were then centrifugated and the precipitated powder left to dry at room temperature for 1 day. The procedures of synthesis could be described in detail, as follows:

**Binary compounds.** Experiments were performed in air, using 12ml of DMSO as solvent and 1,6 mmol of thiourea as sulfur source. Metal salts quantities, synthesis temperatures and times are presented in Table 1.

Table 1. Binaries synthesis conditions

Element	Cu	Sn	Zn
Concentration (mol) $\times 10^{-3}$	1.6	0.9	1.1
Temperature (°C)	90	90	90
Time (hours)	4	24	24

НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ - 2011, том 50, серия 9.1

**Quaternary compounds.** Two different synthesis were made to obtain quaternary materials, using (Q1) DMSO as solvent in oxidizing atmosphere, and (Q2) ethylenediamine as solvent in a reducing atmosphere. Details on both syntheses are explained below:

*Experiment Q1.* 0.8 mmol of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 0.45 mmol of  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and 0.55 mmol of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were added to 20 ml of DMSO and 3.2 mmol of thiourea. The obtained solution was placed in reflux system for 24h at 100°C.

*Experiment Q2.* 3.2 mmol of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 1.8 mmol of  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and 2.17 mmol of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were added to 20 ml of ethylenediamine and 20 mmol of thiourea. obtained solution was placed in reflux system under an atmosphere of  $\text{N}_2$  5%  $\text{H}_2$  for 6h at 110 °C.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Binary compounds** Only Cu and Sn binary synthesis resulted in a precipitated powder. No precipitation was observed for Zn binary synthesis after 24h. FESEM micrographs of Cu binary showed flower - shaped crystals of CuS and are presented in Fig.1. a relation very near to 1:1 between Cu and S was observed by EDX analysis. XRD spectrum (Fig.2) showed diffraction peaks of the covellite CuS (PDF# 99 - 101 - 0173).

Also, minor, unidentified peaks were observed.

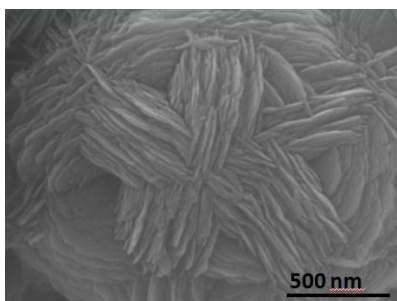


Fig 1. Flower – shaped particles of the as – obtained Cu binary synthesis

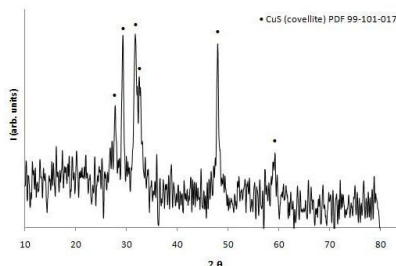


Fig.2. XRD spectrum of Cu binary powder presenting CuS covellite reflections.

Sn binary micrographs presented crystal with a diameter of around 1  $\mu\text{m}$  (Fig. 3). EDX analysis revealed a high quantity of oxygen besides Sn and S. XRD spectrum (Fig.4) showed a broad amorphous band, and revealed the presence of SnS SnS (PDF#99 -200--4045), but also  $\text{SnO}_2$  (PDF#99---200---0062) and sulphur (PDF #99 - 101 - 2503).

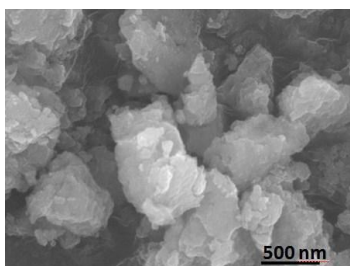


Fig.3. FESEM micrographs of the Sn binary as – synthesized power.

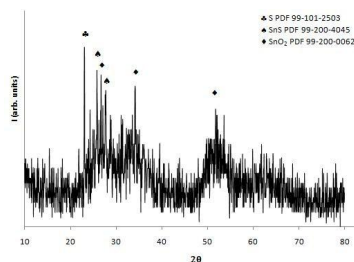


Fig. 4. XRD spectrum of Q2 powder showing

---

**НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ - 2011, том 50, серия 9.1**


---

**Quaternary compounds** EDX analysis of Q1Experiments shows the absence of Zn, and the presence of Sn in a very low quantity. Due to this, DMSO was substituted by ethylenediamine for Q2, since it is a good medium for metallic sulphides precipitation [7]. Also, for Q2 a reductant atmosphere was used to avoid oxygen presence. FESEM micrograph of Q2 is presented in Fig. 5. EDX analysis indicated the presence of all three metals (Cu, Sn and Zn) homogeneously distributed in the powder. Metal ratios were verified to be very near to the initially added composition. XRD spectrum (Fig. 6) presented broad peaks, which is in agreement with the small crystals observed by FESEM. SCII, these peaks matched with the most intense reflections of kesterite. SCII, these peaks matched with the most intense reflections of kesterite

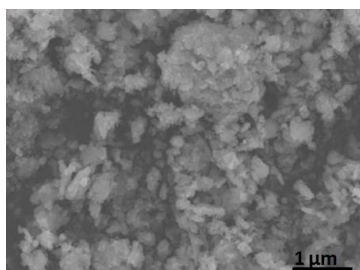


Fig.5 Q2 particles with all added elements in a ratio near to the initial.

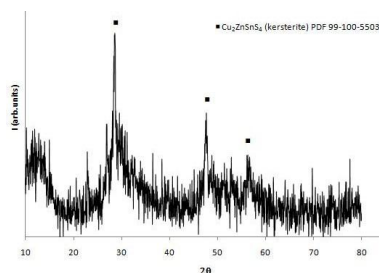


Fig.6. XRD spectrum of Q2 powder showing Diffraction peaks of kesterite (PDF #99 - 100 - 5503.)

### CONCLUSION

In this contribution we presented a path to obtain binary and quaternary chalcogenides from group I, II and IV. Near stoichiometric quaternary sulphide was obtained using ethylenediamine as solvent and thiourea as sulphur source. The low crystallinity of the synthesized powders is a problem yet to be solved, but this is a promising route to obtain multinary chalcogenides.

**ACKNOWLEDGEMENTS:** This work has been supported by the Davalos-Fletcher Foundation.

### REFERENCES:

- [1] K. Jamshidi---Ghaleh, M. Karimi, Optics Communications, 281 (2008), 5561--5565.
- [2] S.Thangavel, S. Ganesan, S. Chandramohan, P. Sudhagar, Y. S. Kang, C.-H. Hong, Journal of Alloys and Compounds, 495 (2010) 234-237.
- [3] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C.De Hart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, R. Noufi, Prog. Photovoltaics Res. Appl. 16 (2008) 235.
- [4] T. K. Todorov, K. B. Reuter, D. B. Mitzi, Advanced Materials 22 (2010) E156 - E159.
- [5] S. Gorai, D. Ganguli, S. Chaudhuri, Materials Science and Engineering B, 116 (2005) 221 - 225.
- [6] C.-F. Mu, Q.-Z. Yao, X.-F. Qu, G.-T. Zhou, M.-L. Li, S.-Q. Fu, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 371 (2010) 14–21.
- [7] J. W. Thomson, K. Nagashima, P. M. Macdonald, G. A. Ozin, J.Am. Chem. Soc., 133 (13) (2011) 5036–5041.
- [8] M. Lammer, R. Kniese, M. Powalla, Thin Solid Films, 451 (2004) 175 - 178.
- [9] J. Palm, V. Probst, F. Karg, Solar Energy, 77 (2004) 757 - 765.
- [10] L. Oliveira, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda, P. Escribano, Thin

---

**НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ - 2011, том 50, серия 9.1**

---

Solid Films 517 (2009) 2272 - 2276.

[11] T. Todorov, E. Cordoncillo, J. F. Sanche - Royo, J. Carda, P. Escribano, Chem. Mater.,18 (2006) 3145 - 3150.

**About the author:**

Leonardo Ladeira de Oliveira PhD Student Universitat Jaume I; Departamento de Quimica Inorganica y Organica Av. Vicent de Sos Baynat, s/n - 12071 - Castellon de la Plana – Spain tel: +34 96472 8245 fax: +34 96472 8214

**Докладът е рецензиран**