UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Programa de Maestría en Ciencias Químicas - Termodinámica

Síntesis de películas delgadas de ZnS por el método CBD y uso como capa buffer en celdas solares basadas en $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$

Mikel Fernando Hurtado Morales.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TESIS DE MAESTRÍA

Síntesis de películas delgadas de ZnS por el método CBD y uso como capa buffer en celdas solares basadas en $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$

PRESENTADO POR: **Mikel Fernando Hurtado Morales**
Código: **197473**

DIRECTOR: Dr.Rer.Nat. **GERARDO GORDILLO GUZMÁN**

Bogotá, Abril de 2010

Página de Aceptación:

El presente trabajo cumple con los requisitos exigidos por la
Universidad Nacional de Colombia
para que se registre ante la Facultad de Ciencias como
Tesis de Maestría

DIRECTOR DE TESIS

Dr.Rer.Nat Gerardo Gordillo G.
Departamento de Física
Universidad Nacional de Colombia
Sede Bogotá

TABLA DE CONTENIDO

Página

1 OBJETIVOS 1

1.1 Objetivo General 1

1.2 Objetivos Específicos 1

1.2.1 Adecuación del reactor para la síntesis del ZnS y optimización de parámetros de síntesis. 1
1.2.2 Estudio de la formación de ZnS 1
1.2.3 Caracterización. 1
1.2.4 Fabricación y evaluación de la eficiencia de una celda solar fabricada usando ZnS como capa buffer 1

2. INTRODUCCIÓN 2

3. FUNCIONAMIENTO BÁSICO DE LA CELDA SOLAR Y ESTADO ACTUAL DE LA TECNOLOGÍA DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS 4

3.1 Estructura y funcionamiento básico de una celda solar 4

3.2 Estado actual de la tecnología de dispositivos fotovoltaicos 7

4. MÉTODOS DE SÍNTESIS Y DE CARACTERIZACIÓ DE LAS CAPAS QUE CONFORMAN LA CELDA SOLAR FABRICADA 8

4.1 Métodos de síntesis 8

4.1.1 Formación del ZnS por el método CBD 9
4.1.1.1 Monitoreo de la solución para la formación del ZnS por el método CBD. 12
4.1.1.2 Comparación de la eficiencia cuántica de celdas solares fabricadas usando ZnS y CdS como capa buffer sobre absorbentes tipo calcopirita 13

4.2 Técnicas de caracterización 14

4.2.1 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) y Auger (XAES) 15
4.2.2 Técnicas basadas en Microscopia Electrónica 16

5. ASPECTOS EXPERIMENTALES 17

5.1 Diseño y fabricación de celdas solares basadas en capas absorbentes de CIGSSe 17

5.2 Medidas de la característica I-V 21

5.3 Efecto de "Light Soaking" 22

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 23

6.1 Estudio de condiciones de crecimiento de películas delgadas de ZnS con propiedades adecuadas para ser usada como capa buffer 23

6.2 Análisis XPS y XAES 25

6.2.1 Películas delgadas de ZnS depositadas sobre CIGSSe 25

6.2.2 Efecto del electrolito parcial de Cd^{2+} sobre las medidas de XPS 27

6.2.3 Decombolución de señales para ZnS 28

6.3 Análisis con HR-TEM, SEM y EF-TEM 30

6.4 Eficiencia de conversión de las celdas solares 33

7 CONCLUSIONES 34

8 AGRADECIMIENTOS 36

9 REFERENCIAS 36

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. a) Estructura típica de una celda solar tipo homojuntura p/n y b) Diagrama de bandas del dispositivo fotovoltaico mostrando los procesos de transporte eléctrico más importantes. 4

Fig. 2. Procesos que afectan el transporte eléctrico en celdas solares tipo heterojuntura p/n. 5

Fig. 3. Sección transversal de una celda solar de tipo heterojuntura mostrando la estructura del concepto capa absorbente-ventana óptica. 6

Fig. 4. Variación de la eficiencia de conversión de dispositivos fotovoltaicos desde los años 70 hasta el 2010, indicando los centros de investigación que han logrado dicho desarrollo [22]. 7

Fig. 5. Posibles etapas envueltas en el mecanismo de descomposición del complejo para el caso del ZnS. El complejo Zn---S---Lig, donde Lig es el ligante (o parte de las especies formadas de Azufre) que se descompone para formar ZnS en la superficie y homogenizando la solución (A,B). Núcleo formado por adsorción del ZnS y descomposición de mas especies complejas (C) hasta que se forma una película de cristales agregados (D). Ad aptado de [30]. 11

Fig. 6. Montaje experimental para monitorear el crecimiento del ZnS. Las medidas de turbidez se realizan empleando un sistema constituido por una fuente de luz Laser y un fotodetector de Silicio. 13

Fig. 7. Eficiencia cuántica externa vs longitud de onda de los sistemas CIS/ZnS y CIS/CdS. Donde EQE es la eficiencia cuántica externa, $J(\lambda,V)$ es el número total de electrones generados por segundo y $q\Phi$ es el número total de fotones incidentes en la superficie. 14

Fig. 8. Proceso de excitación de la muestra y generación de una fototransición electrónica tipo XPS 15

Fig. 9. a) Fototransición de un electrón en el nivel K. b) Transición de un electrón del nivel L2,3 al nivel K, denominada una transición interna. c) Un electrón del nivel L2,3 es eyectado causando una transición Auger $KL_{2,3}L_{2,3}$. 16

Fig. 10. Esquema básico del reactor usado para depositar ZnS por el método CBD, mostrando como este se puede fácilmente escalar para una aplicación industrial. 19

Fig. 11. Foto del reactor de CBD y diagrama de flujo del procedimiento paso a paso seguido para la deposición de películas de ZnS sobre sustratos de SIGSSe. 19

Fig. 12. a) Subdivisión de la celda de 6,4 cm^2 en 10 sub-celdas de 1,0 cm X 0,5 cm^2 mediante rayado mecánico con una punta de diamante, seguido de raspado del área restante hasta alcanzar la capa Mo. b) Capa de In metálico fundido sobre la superficie del contacto de Mo para facilitar el contacto de la celda con el circuito exterior. c) Deposición de contacto eléctrico superior de Al por evaporación. 20

Fig. 13. Al lado izquierdo se aprecia la sonda que conecta el contacto superior de Aluminio. En la parte superior se aprecia la sonda que conecta el contacto inferior de Indio/Mo. Nótese que la celda solar está dividida en 10 sub-celdas. 22

Fig. 14. Intensidad transmitida normalizada vs tiempo de reacción para el proceso CBD. La línea en rojo muestra que el valor de referencia de la turbidez del 22% se alcanza a diferentes tiempos según la concentración de $[NH_3]$.Manteniendo constante el $ZnSO_4$ como fuente de iones Zn^{2+} 0,156 M y Tiourea como fuente de iones sulfuro S^{2-} 0,591 M. 24

Fig. 15. Variación en el tiempo de la intensidad de luz transmitida de la solución seleccionada para el crecimiento de las películas de ZnS sobre los sustratos de CIGSSe 24

Fig. 16. Estudio de la atenuación de la banda de energía de enlace In4d y aumento en la intensidad de la banda de energía de enlace Zn3d por XPS a diferentes tiempos de reacción y grado de turbidez de la solución. Los parámetros de síntesis están indicados en el procedimiento A. 25

Fig. 17. Correlación del perfil de Turbidez del proceso CBD en función del tiempo de reacción de la formación del ZnS, con los correspondientes espectros XPS. Para 85% de luz trasmitida aun se aprecia la banda In 4d, mientras que a un valor de 22% esta señal ya ha desaparecido. 26

Fig. 18. Variación de la intensidad de la transición Zn L3M45M45-AUGER con energía cinética de 988 eV a diferentes valores de luz trasmitida; 85%, 50%, 22% y 10%. 26.

Fig. 19. Análisis superficial por XPS de estructuras tipo: A) (CIGSSe), B) (CIGSSe/ZnS), C) (CIGSSe/EP/Cd^{2+}/ZnS) y D) (CIGSSe/EP/Cd^{2+}) 27

Fig. 20. Espectro XPS de alta resolución (entre 25,0 y 5,0 eV) correspondientes a las muestras A, B, C y D. 28

Fig. 21. Deconvolución de la señal Zn2p de la muestra C (CIGSSe/EP(Cd^{2+})/ZnS). 29

Fig. 22. Deconvolución de la señal Zn2p de la muestra B (CIGSSe/ZnS) 29

Fig. 23. Imagen HR-TEM de la sección transversal de la interfase CIGSSe/ZnS/Zn(S,O) 30

Fig. 24. Imagen SEM del sistema CIGSSe/ZnS/Zn(S,O)/ZnO, mostrando claramente la morfología de las tres capas y sus respectivas interfases. 31

Fig. 25. a) Imagen EF-TEM donde se aprecia una zona rica en azufre inmediatamente después de la capa CIGSSe, atribuida a ZnS (5 nm) y luego una zona con menor concentración de azufre atribuida a Zn(S,O) (15 mn). b) Distribución de perfiles de azufre tomados de las imágenes EF-TEM. La imagen fue tomada como se indica en [62]. 32

Fig. 26. Curvas características I-V de la celda solar con estructura Mo/CIGSSe/ZnS/Zn(S,O)/ZnO/Al a) antes del efecto Light Soaking y b) después del efecto Light Soaking. 34

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla. 1. Relación entre números cuánticos y la notación empleada para fototransiciones electrónicas XPS (notación espectroscópica) y emisión de electrones Auger (notación de Rayos-X). 16

Tabla 2. Esquema de las celdas solares fabricadas en este trabajo donde se aprecian las diferentes capas de materiales que la conforman. Además se indica las técnicas empleadas para la síntesis de cada una de las capas 18

Tabla 3. Lista del tipo de celdas fabricadas para evaluar el efecto del buffer y del electrolito parcial sobre su desempeño, a través de medidas de la curva I-V y de las estructuras especiales fabricadas para analizar el efecto del electrolito parcial usando XPS. 21

Tabla. 4. Eficiencias de conversión de las celdas solares tipo E, F, G y H, antes y después de someterlas a tratamiento Light Soaking de 30 min. 32

Tabla 5. Parámetros de desempeño de las celdas solares fabricadas con estructuras tipo E, F, G y H. El (*) representa las medidas realizadas con las celdas después de someterlas a LS durante 30 min de iluminación. 33

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo General

Sintetizar películas delgadas de ZnS por el método CBD (Chemical Bath Deposition) sobre películas absorbentes de CIGSSe con propiedades químicas, estructurales, superficiales y morfológicas adecuadas para ser usadas como capa buffer en reemplazo del CdS en celdas solares.

1.2 Objetivos Específicos

1.2.1 Adecuación del reactor para la síntesis del ZnS y optimización de parámetros de síntesis.

Proponer una ruta de síntesis del ZnS por el método CBD y hacer un estudio de parámetros que permita optimizar el crecimiento de este sobre películas delgadas de CIGSSe, con el propósito de usarlas posteriormente como capa buffer en celdas solares.

1.2.2 Estudio de la formación de ZnS.

Identificar el mecanismo de formación de la película de ZnS mediante un sistema fotométrico que permita evaluar la turbidez de la solución en función del tiempo de reacción, donde se podrán correlacionar los parámetros de síntesis con los resultados obtenidos de la caracterización química, estructural y morfológica, permitiendo establecer si el ZnS es una capa buffer capaz de sustituir al CdS en la fabricación de celdas solares con estructura Mo/CIGSSe/ZnS/ZnO/Al.

1.2.3 Caracterización.

Análisis químico y caracterización estructural, superficial y morfológica de las películas delgadas de ZnS sintetizadas sobre capas absorbentes tipo calcopirita de CIGSSe, con el objeto de estudiar el efecto de la velocidad de formación de película, pH y temperatura de síntesis. Se emplearan técnicas de caracterización tales como XPS, XAES, HR-TEM, EF-TEM y SEM además de herramientas computacionales estadísticas que permiten resolver algunas señales de interés en los espectros de XPS.

1.2.4 Fabricación y evaluación de la eficiencia de una celda solar fabricada usando ZnS como capa buffer.

Fabricar una celda solar completa con estructura Vidrio/Mo/CIGSSe/ZnS/ZnO/Al, depositando todas las capas que la conforman empleando tecnología de película delgada y evaluación de su eficiencia bajo condiciones de iluminación estándar (Simulador Solar) a través de medidas de la curva característica I-V (Corriente-Voltaje).

2. INTRODUCCION

Actualmente se realizan enormes esfuerzos por parte de muchos centros de investigación en todo el mundo, para desarrollar nuevas tecnologías que permitan convertir energías no convencionales en energía eléctrica. En particular se está haciendo especial énfasis en las tecnologías que permiten convertir energías renovables limpias en electricidad. Estas tecnologías están orientadas principalmente a generar electricidad a partir de conversión fotovoltaica de la energía solar, conversión eólica, conversión de la energía geotérmica, energía mareomotriz, conversión hidroeléctrica, celdas de combustible etc, [1,2,3].

La conversión fotovoltaica de energía solar presenta una gran ventaja sobre otras tecnologías principalmente por que:

- La fuente de energía solar es ilimitada y disponible en todos los lugares del planeta.
- A pesar de que el proceso presenta baja eficiencia es compensado por ser una energía limpia debido a que no produce subproductos de contaminación, no produce ruido y requiere bajo costo de mantenimiento.
- Diferentes métodos físicos y/o químicos permiten producir materiales semiconductores con propiedades adecuadas para fabricar dispositivos fotovoltaicos.
- Su fabricación por módulos permite obtener potencias de mW hasta plantas de varios MW.
- No tiene impacto nocivo para la salud humana.

El mayor nivel de desarrollo tecnológico de celdas y módulos fotovoltaicos se ha alcanzado con tecnología de silicio cristalino, la cual ha permitido fabricar celdas solares con eficiencias a nivel de laboratorio del 24.5% [4]. Este resultado está cerca del límite teórico, sin embargo, esta tecnología tiene una gran limitante debido principalmente al alto costo de fabricación de módulos de Si, haciendo que el costo de generación fotovoltaica de electricidad sea mayor que el de la generación convencional.

Con la tecnología de película delgada (tecnología de segunda generación) se ha logrado disminuir significativamente los costos de fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Actualmente solo tres materiales semiconductores han permitido fabricar dispositivos FV de película delgada que pasaron del desarrollo a nivel de laboratorio a la producción industrial. Estos son: Silicio amorfo (a-Si) [5,6], Teluro de Cadmio (CdTe) [7] y compuestos tipo calcopirita como el $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ (CIGSSe) [8,9,10]. El record mundial en eficiencia obtenido con celdas solares fabricadas con tecnología de capa delgada es del 19.5% y fue logrado con celdas solares de juntura simple fabricadas usando el compuesto $Cu(In,Ga)Se_2$ como capa absorbente [11].

La tecnología de película delgada ha hecho grandes avances en materia de fabricación de módulos fotovoltaicos de bajo costo y alta estabilidad; sin embargo, esta tecnología tiene

también una limitante, ya que usa CdS en su fabricación, compuesto que desde el punto de vista medio ambiental no es aconsejable utilizarlo debido a su alta toxicidad. Por razones medioambientales, muchos centros de investigación y desarrollo en el mundo están haciendo esfuerzos para encontrar nuevos materiales que sustituyan al CdS sin deteriorar significativamente la eficiencia del dispositivo. Entre los nuevos materiales que se están investigando para sustituir el CdS, el ZnS es uno de los compuestos que ha demostrado tener propiedades ópticas y estructurales similares al CdS [12], convirtiéndolo en un potencial candidato a reemplazarlo; el ZnS presenta ventajas adicionales ya que la ruta de síntesis en medio acuoso es sencilla, rápida y económica con la ventaja de presentar una menor toxicidad.

A nivel nacional, por mas de dos décadas el Grupo de Materiales semiconductores y Energía Solar de la Universidad Nacional de Colombia (GMS&ES) ha venido investigando en el campo de nuevos materiales y dispositivos fotovoltaicos fabricados con tecnología de película delgada, habiéndose logrado resultados importantes en el campo de la fabricación de celdas solares con estructura Mo/Cu(In,Ga)Se_2/CdS/ZnO [13]. Este proyecto de tesis hará énfasis en el desarrollo de celdas solares basadas en Cu(In,Ga)$(S,Se)_2$ (CIGSSe) usando del compuesto ZnS sintetizado por el método CBD (Chemical bath deposition) como capa buffer. Las principales contribuciones que se planean en este trabajo de tesis de maestría se resumen a continuación:

- Síntesis de películas delgadas de ZnS por el método CBD sobre CIGSSe con propiedades adecuadas para ser usadas como capa buffer en celdas solares. Para tal efecto se estudiará el mecanismo de formación de la película de ZnS mediante un sistema fotométrico que permita evaluar la turbidez de la solución en función del tiempo de reacción.

- Análisis químico y caracterización estructural y morfológica de las películas delgadas de ZnS, empleando las técnicas XPS, XAES, HR-TEM, EF-TEM y SEM .

- Fabricación de una celda solar con estructura Vidrio/Mo/CIGSSe/ZnS/ZnO/Al, depositando todas las capas que la conforman empleando tecnología de película delgada y evaluación de su eficiencia bajo condiciones de iluminación estándar (Simulador Solar) a través de medidas de la curva característica I-V (Corriente-Voltaje).

3. FUNCIONAMIENTO BÁSICO DE LA CELDA SOLAR Y ESTADO ACTUAL DE LA TECNOLOGIA DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

3.1 Estructura y funcionamiento básico de una celda solar

Un dispositivo fotovoltaico convierte la energía solar en energía eléctrica mediante un fenómeno físico llamado *efecto fotovoltaico*. Este incluye los siguientes procesos:

1. Generación de portadores de carga (electrones y huecos) en un semiconductor mediante absorción de fotones.
2. Generación de corriente eléctrica a través de una diferencia de potencial inducida por un campo eléctrico interno formado en la zona de carga espacial (ZCE) del dispositivo. La forma mas común de generar este campo eléctrico interno, es mediante la unión de un semiconductor tipo n con uno tipo p.

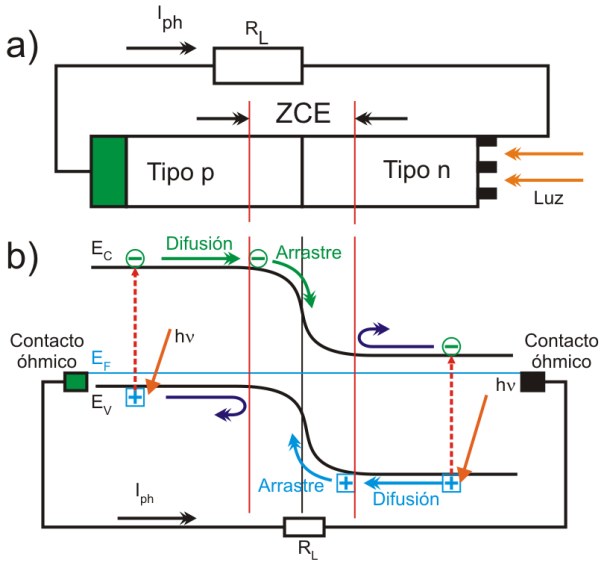


Fig 1. a) Estructura típica de una celda solar tipo homojuntura p/n y b) Diagrama de bandas del dispositivo fotovoltaico mostrando los procesos de transporte eléctrico más importantes.

La figura 1 muestra la estructura típica de una celda solar tipo homojuntura p/n, mostrando la formación de la ZCE y también muestra el correspondiente diagrama de bandas de energía y los procesos de generación de portadores mediante absorción de fotones y los mecanismos de difusión y de arrastre de portadores, que dominan el transporte eléctrico del dispositivo.

Los fotones con energía mayor o igual a la brecha de energía prohibida (E_g) del material absorbente son absorbidos en este; esta energía es utilizada para excitar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, generando pares electrón-hueco, los cuales

pueden ser transportados por procesos de difusión y de arrastre hasta un circuito exterior, generando de esta manera una fotocorriente. Además de los procesos de difusión y arrastre existen otros procesos competitivos que tienden a disminuir la fotocorriente final. En la figura 2 se muestran los principales procesos de transporte eléctrico que intervienen en el funcionamiento de un dispositivo fotovoltaico. Estos son básicamente los siguientes:

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

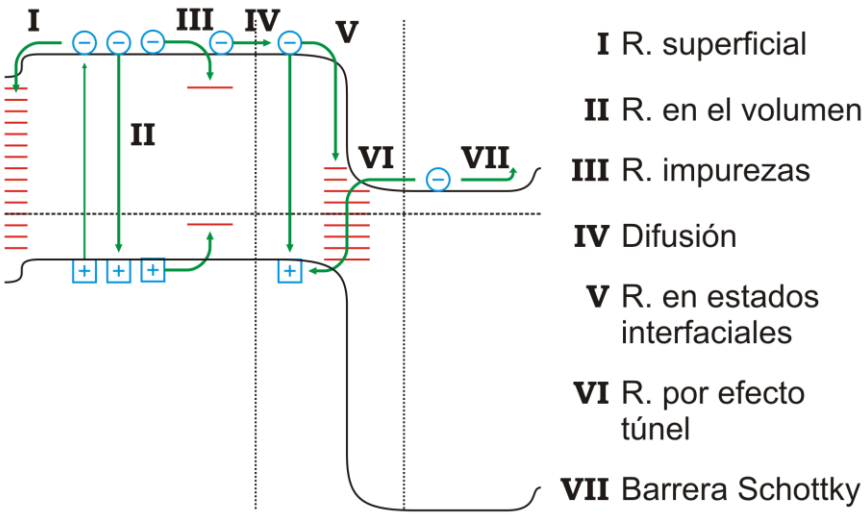


Fig 2. Procesos que afectan el transporte eléctrico en celdas solares tipo heterojuntura p/n.

En dispositivos fotovoltaicos tipo heterojuntura, como es el caso de las celdas solares fabricadas en este trabajo con tecnología de películas delgada, el mecanismo de transporte dominante es la recombinación en estados interfaciales (mecanismo V), los cuales se forman como consecuencia de las tensiones mecánicas que se producen debido a la diferencia entre las constantes de red de los materiales semiconductores que forman la interfase p/n.

Con el objetivo de disminuir las pérdidas de fotocorriente en celdas tipo heterojuntura, estas se fabrican siguiendo un concepto denominado capa absorbente-ventana óptica.

En la Figura. 3 se muestra la sección transversal de una celda con estructura capa absorbente-ventana óptica.

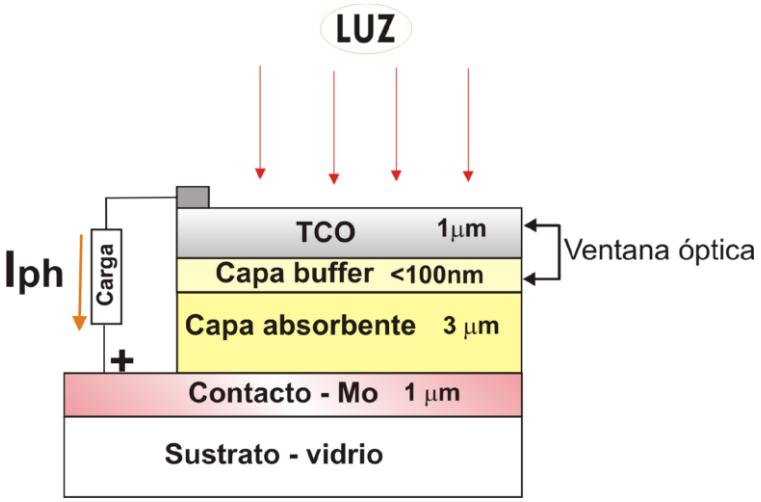


Fig 3. Sección transversal de una celda solar de tipo heterojuntura mostrando la estructura del concepto capa absorbente-ventana óptica.

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

La ventana óptica está constituida por la capa buffer y la capa TCO (*transparent conducting oxide*) y su función principal es facilitar que la mayor cantidad de radiación solar llegue hasta la capa absorbente, además formar el campo eléctrico en la ZCE que da lugar a la diferencia de potencial entre los contactos del dispositivo. Al mismo tiempo, la capa buffer cumple la función de acople mecánico entre la capa absorbente y la capa TCO; como la capa buffer tiene en general un alto coeficiente de absorción, ésta debe ser ultradelgada (menor a 100 nm de espesor) para lograr que un alto porcentaje de radiación llegue a la capa absorbente. Mientras que la capa TCO actúa también como contacto eléctrico superior transparente.

En celdas solares basadas en compuestos tipo calcopirita, generalmente se utilizan los compuestos: $CuInSe_2$ (CISe), $CuInS_2$ (CIS), $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) y $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ CIGSSe como capa absorbente [14-21], CdS, ZnS y In_2S_3 como capa buffer y molibdeno como contacto eléctrico inferior.

La capa TCO debe presentar transmitancias mayores al 80% y resistividades del orden de 10^{-4} Ωm [22] ya que esta actúa como contacto superior transparente. Generalmente se usa ZnO para este propósito.

3.2 Estado actual de la tecnología de dispositivos fotovoltaicos

La figura 4 muestra la evolución en el tiempo (desde comienzos de la década del 70), de la eficiencia alcanzada con celdas fabricadas con diferentes tipos de tecnologías, además muestra los centros de investigación que han dado paso a estos desarrollos.

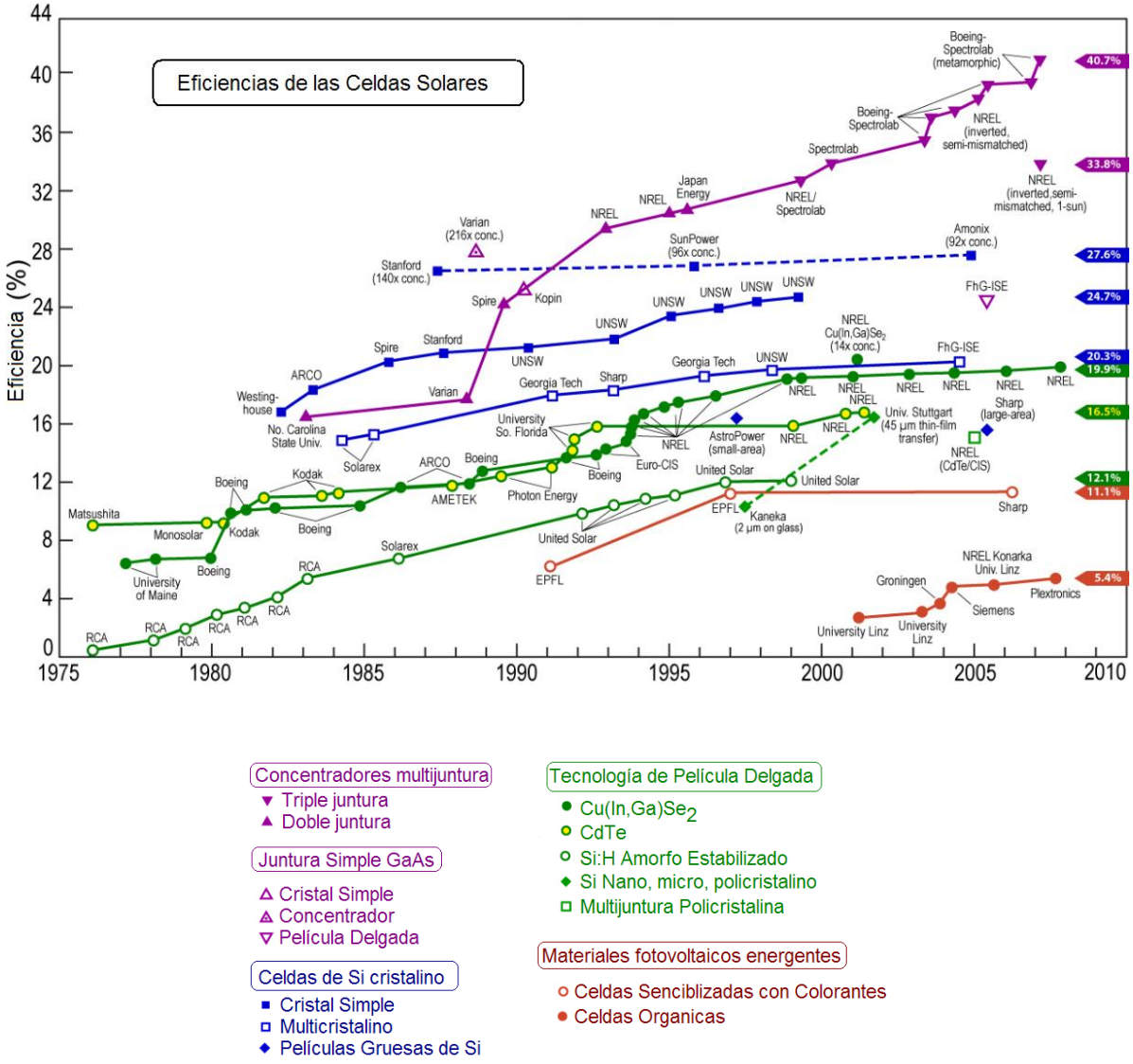


Fig 4. Variación de la eficiencia de conversión de dispositivos fotovoltaicos desde los años 70 hasta el 2010, indicando los centros de investigación que han logrado dicho desarrollo [22].

Los desarrollos tecnológicos más importantes en materia de fabricación de celdas y módulos solares son los siguientes:

- Celdas de Silicio monocristalino : eficiencias del 24.5 %.
- Celdas de película delgada CIGS: eficiencias cercanas al 20%.
- Celdas DSC (sensibilizadas con colorantes) o electroquímicas, de bajo costo: eficiencias del 10% [23].
- Celdas orgánicas basadas en polímeros conductores: eficiencias del 6 % [24].
- Celdas tipo tandem o multijuntura: eficiencias del 36 %.

4. METODOS DE SINTESIS Y DE CARACTERIZACION DE LAS CAPAS QUE CONFORMAN LA CELDA SOLAR FABRICADA

4.1 Métodos de síntesis

En este trabajo se fabricaron celdas solares con estructura Mo/CIGSSe/ZnS/ZnO, donde el molibdeno se usa como contacto eléctrico inferior, la capa de CIGSSe como capa absorbente, el sistema ZnS/ZnO como ventana óptica y el Al como contacto superior.

El Mo se depositó por el método de sputtering de magnetrón en alto vacío. Detalles del procedimiento usado para depositar la capa de Mo sobre vidrio con propiedades adecuadas para su uso como contacto eléctrico inferior de la celda solar se dan en [25].

La capa de CIGSSe se depositó por el método de co-evaporación de precursores metálicos en un proceso de 2 etapas en presencia de Se y S a alto vacío. Detalles del procedimiento usado para depositar la capa de CIGSSe con propiedades adecuadas para su uso como capa absorbente de la celda solar se dan en [26].

La capa de ZnO se depositó por el método de sputtering reactivo RF usando un target de ZnO. Detalles del procedimiento usado para depositar la capa de ZnO con propiedades adecuadas para su uso como capa TCO (transparent conducting oxide) de la celda solar se dan en la [27].

La síntesis de los materiales mencionados arriba se realiza usando procedimientos rutinarios desarrollados previamente en el marco de otros trabajos; sin embargo, la síntesis de la capa buffer de ZnS fue realizada en este trabajo por el método CBD, haciendo un rastreo de la luz trasmitida a través de la solución en función del tiempo de formación del ZnS además se empleó el modelo estadístico factorial fraccionado para optimizar el análisis.

4.1.1 Formación del ZnS por el método CBD

El método CBD es una técnica que permite la formación de una película delgada sólida homogénea sobre un sustrato por inmersión en una solución que contiene las especies precursoras. La formación y propiedades de la película delgada dependen de parámetros experimentales tales como pH, concentración de reactivos precursores, temperatura de la solución y uso de acomplejantes. En el proceso de formación de la película ocurren procesos tales como, transporte de masa de los reactivos, adsorción, difusión en la superficie, reacción, deposición, nucleación y crecimiento del cristal. La técnica CBD permite la obtención de películas principalmente de calcogenuros tipo M_2X_m donde X=O, OH, S, Se, Te sobre el sustrato sumergido en una solución que contiene iones metálicos y una fuente de iones que permitan la formación del respectivo óxido, hidróxido, sulfuro, selenuro o teluro.

En 1835 Liebig reporto la formación películas de plata usando el método CBD [28]. Mientras que el primer reporte de la formación de compuestos semiconductores por el método CBD corresponde a los compuestos PbS, SbS y CuS crecidos sobre sustratos metálicos usando una solución de Tiosulfato, acetato de plomo, sulfato de cobre y tartrato de antimonio [29,30]. Esta técnica tomó importancia en el desarrollo de celdas solares de película delgada, ya que la síntesis del CdS por este método ofrece mejores eficiencias que con el método tradicional de evaporación [31,32].

La formación de la película puede tener lugar por 2 diferentes mecanismos. El primer mecanismo es el que involucra la reacción de especies atómicas en la superficie, este mecanismo se denomina átomo a átomo o ion a ion [33,34,35]. El segundo mecanismo es asociado a la aglomeración de coloides formados en la solución, los cuales pueden ser considerados como un crecimiento en agrupamiento o Cluster a Cluster. Para efectos prácticos, la formación del núcleo que da paso a la formación de la película puede ocurrir por un proceso de nucleación heterogénea sobre el sustrato o por un proceso de nucleación homogénea en el volumen de la solución.

La síntesis de películas delgadas de ZnS sobre compuestos tipo calcopirita para ser usadas como capa buffer en dispositivos fotovoltaicos, está siendo investigada para sustituir al CdS fundamentalmente por razones medioambientales. Muchos grupos de investigación en todo el mundo han desarrollado metodologías para la síntesis del ZnS, cada uno empleando su propio protocolo. Dependiendo de la composición de los reactivos puede ser un CBD simple de ZnS [36], un Zn(S,OH) [37,38,39], un ZnS(O,OH) [40,41,42] o incluso $ZnS_xO_yH_2$ [43].

Para este trabajo de tesis se seguirá la ruta de formación del ZnS reportado en [44,45,46,47]. De modo que se preparará por la vía de descomposición de la Tiourea en solución alcalina en presencia de iones Zn^{2+} provenientes de la sal $ZnSO_4.7H_2O$ y un adecuado agente acomplejante como el NH_3, el cual permitirá la obtención de una especie soluble del Zn^{2+} en el medio de reacción. El proceso sencillamente comprende la adición de una cantidad preestablecida de sulfato de zinc en agua desionizada entre 60 y 80 °C, rango

entre el cual se encuentra la temperatura óptima de formación de la película. Dándose en esta etapa la disociación de los iones Zn^{2+} y SO_4^{2-} como lo muestra la reacción 1.

$$ZnSO_4 \longrightarrow Zn^{2+} + SO_4^{-2} \qquad (1)$$

Una vez disociada la sal de Zinc, la Tiourea es adicionada bajo agitación, dando paso a la formación del complejo sulfato de Zinc tris-Tiourea (ZTS) con estructura $Zn(NH_2CSNH_2)_3SO_4$ [48], ver reacción 2:

$$Zn^{2+} + 3\,NH_2CSNH_2 + SO_4^{-2} \longrightarrow Zn(NH_2CSNH_2)_3SO_4 \quad (2)$$

En este momento los iones de Zn^{2+} reaccionan con la Tiourea para formar el complejo sulfato de Zinc tris-Tiourea (ZTS). Posteriormente es adicionado amoniaco [NH_3] en la solución, permitiendo que los iones remanentes de Zn^{2+} formen el complejo Zinc-Amoniaco [49]. Ver reacción 3.

$$Zn^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+} \qquad K = 10^{8,9} \qquad (3)$$

La adición de amoniaco causa en primer lugar una rápida precipitación del $Zn(OH)_2$ así:

$$Zn(OH)_2\downarrow \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^- \qquad K = 10^{-16,9} \quad \text{Reacción 4}$$

Este hidróxido es rápidamente redisuelto con la suficiente presencia de NH_3, donde la reacción en equilibrio puede ser desplazada a la derecha para reemplazar el Zn^{2+} que ha sido acomplejado con NH_3 según la reacción 3.

Un pH alcalino es requerido para descomponer la Tiourea a sulfuro, luego un agente acomplejante es requerido para prevenir la precipitación del $Zn(OH)_2$. El NH_3 se usa para acomplejar el Zn^{2+} previniendo la formación y precipitación del $Zn(OH)_2$.

A temperatura de laboratorio (~18°C), pH 11 y dado el producto de solubilidad del $Zn(OH)_2$ $K_{ps} = 10^{-17}$ se puede calcular que para una concentración mayor que 10^{-11} M es suficiente para empezar la precipitación del $Zn(OH)_2$. Si es adicionado más NH_3 a la suspensión de $Zn(OH)_2$, este se redisolverá, y la cantidad de amoniaco puede ser calculada por la constante de estabilidad del complejo entre NH_3 y el Zinc. Para esta reacción, una concentración de Zinc de 0,15 M (Iones Zinc no acomplejados con Tiourea) y una concentración de amoniaco libre de 2,1 M dará lugar a una concentración de Zn^{2+} libre de 10^{-11}M. Después de adicionar el NH_3 justo para el acomplejamiento (4 X 0,15 M), el mínimo de concentración de NH_3 requerido para prevenir la precipitación del $Zn(OH)_2$ es 2,7 M.

Después de que el exceso de NH_3 ha sido adicionado, las muestras del sistema Sustrato/Mo/CIGSSe son sumergidas en la solución. El tiempo inicial de inducción es determinado por la velocidad de descomposición de la Tiourea y la formación de partículas de ZnS en la solución. Durante la primera etapa en el proceso CBD, la concentración de amoniaco es suficientemente alta para prevenir la formación del $Zn(OH)_2$ y así, un mecanismo ion a ion es favorecido. En este mecanismo se da la descomposición del complejo sulfato de Zinc tris-Tiourea (ZTS) liberando iones Zn^{2+} que reaccionan con el ion S^{2-} originado por la descomposición de la Tiourea o por la descomposición del complejo vía ion a ion, ver la figura 5.

$$SC(NH_2)_2 + OH^- \longrightarrow SH^- + CH_2N_2 + H_2O \quad (5)$$

$$SH^- + OH^- \rightleftharpoons S^{2-} + H_2O \quad (6)$$

La anterior es la reacción del complejo Zn-Tiourea con iones hidróxido que permiten la formación del ZnS de acuerdo con las ecuaciones siguientes:

$$\text{--------}Zn(OH)_2 + (NH_2)_2CS \rightleftharpoons Zn(OH)_2\text{----}S\text{---}C(NH_2)_2 \quad (7)$$

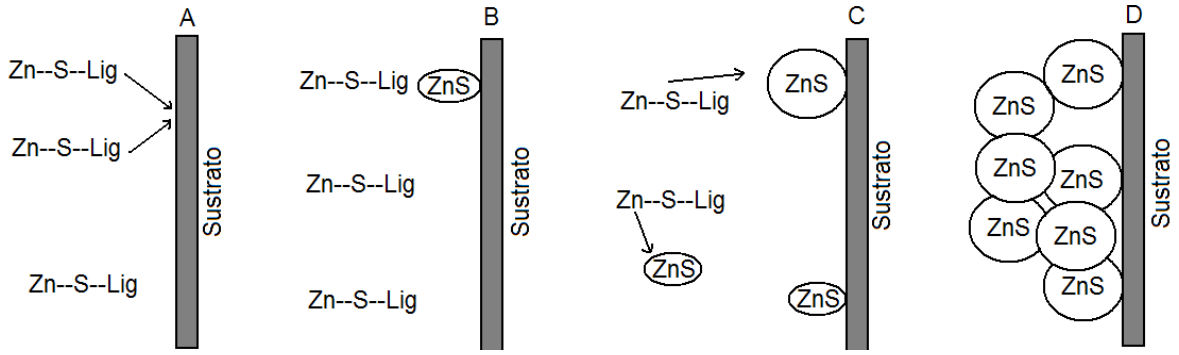


Fig. 5. Posibles etapas envueltas en el mecanismo de descomposición del complejo para el caso del ZnS. El complejo Zn---S---Lig, donde Lig es el ligante (o parte de las especies formadas de Azufre) que se descompone para formar ZnS en la superficie y homogenizando la solución (A,B). Núcleo formado por adsorción del ZnS y descomposición de mas especies complejas (C) hasta que se forma una película de cristales agregados (D). Ad aptado de [30].

La especie descrita como ------$Zn(OH)_2$ significa que el Zn esta enlazado o adsorbido en la superficie del sustrato de CIGSSe.

$$Zn(OH)_2\text{---}S\text{---}C(NH_2)_2 \longrightarrow ZnS + CN_2H_2 + 2\,H_2O \qquad (8)$$

Rompiéndose el enlace S---C de la Tiourea, permitiendo la formación del ZnS.

4.1.1.1 Monitoreo de la solución usada para la formación del ZnS por el método CBD.

Con objetivo de obtener reproducibilidad en el proceso de crecimiento de las películas de ZnS por el método CBD, se uso un procedimiento novedoso desarrollado en el Instituto Helmholtz für Materialien und Energie en Berlín para la línea piloto de producción del departamento de materiales heterogéneos (HZB); este permite monitorear la turbidez de la solución [50] usada para la formación del ZnS usando el sistema mostrado esquemáticamente en la figura 6.

El proceso CBD se lleva a cabo en un reactor enchaquetado con control de temperatura en ciclo cerrado (termociclador) de agua. Durante el proceso la turbidez de la solución es monitoreada usando un sistema constituido por un haz de luz laser (tipo a LPM635-03C con máximo poder de salida de 3,0 mW y longitud de onda operacional de 635 nm), un fotodetector de silicio y un sistema de adquisición de datos. Como la intensidad de la señal generada en el fotodetector es proporcional a la turbidez de la solución, esta es enviada al sistema de adquisición de datos y procesada para tener información en tiempo real del comportamiento del proceso de crecimiento de la capa de ZnS.

Dos condiciones pueden ser usadas para determinar el fin del proceso; por tiempo controlado o control por turbidez in-situ. En este último, una vez iniciado el proceso, el programa entra en un ciclo de espera con acceso periódico al valor de la corriente eléctrica generada en el fotodetector, la cual es proporcional a la turbidez (intensidad de la señal trasmitida a través de la solución); cuando la transmitancia alcanza un valor igual al valor de referencia previamente programado (“set point”), el programa continua con la siguiente instrucción, la cual usualmente consiste en remover la muestra de el baño y sumergirla en una solución enjuague.

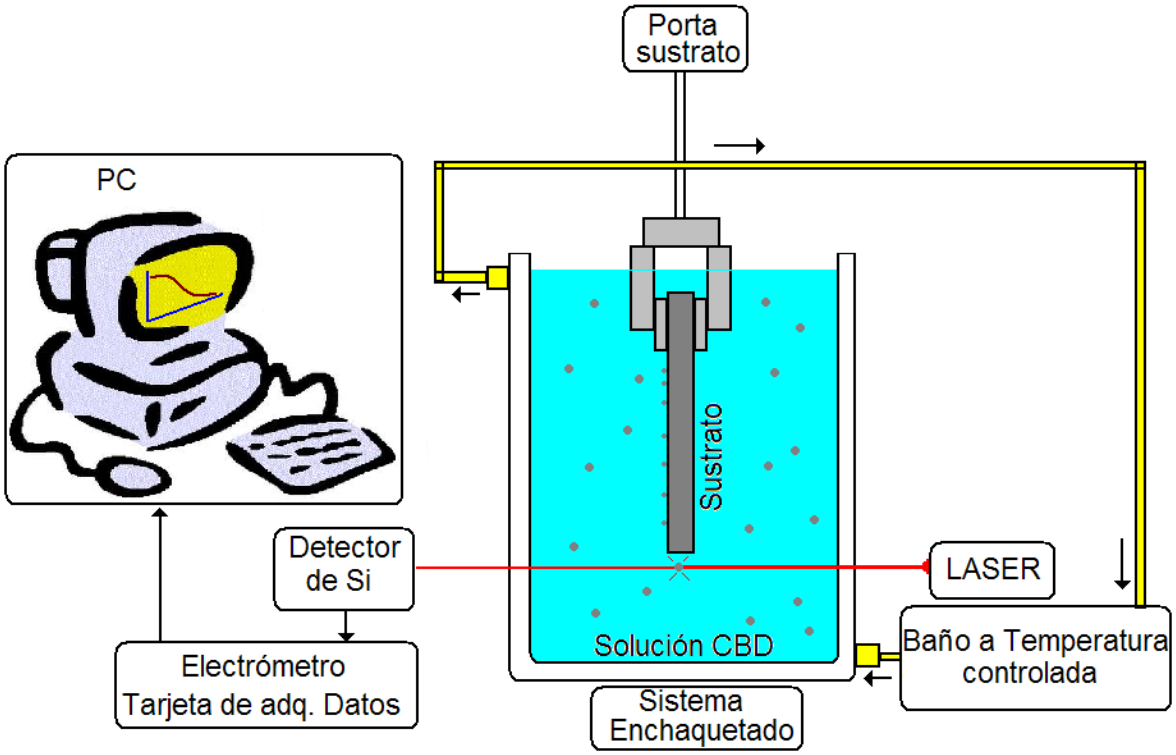


Fig. 6. Montaje experimental para monitorear el crecimiento del ZnS. Las medidas de turbidez se realizan empleando un sistema constituido por una fuente de luz Laser y un fotodetector de Silicio.

La corriente suministrada por el fotodetector es registrada durante 10 s y el promedio del valor es obtenido y guardado como un 100% de referencia I_{ref}. El proceso es a continuación monitoreado y se obtienen registros de intensidad normalizada ($I_{norm} = I/ I_{ref}$). El valor de la intensidad normalizada trasmitida es graficada en tiempo real, obteniéndose entonces una grafica de turbidez en función del tiempo de reacción.

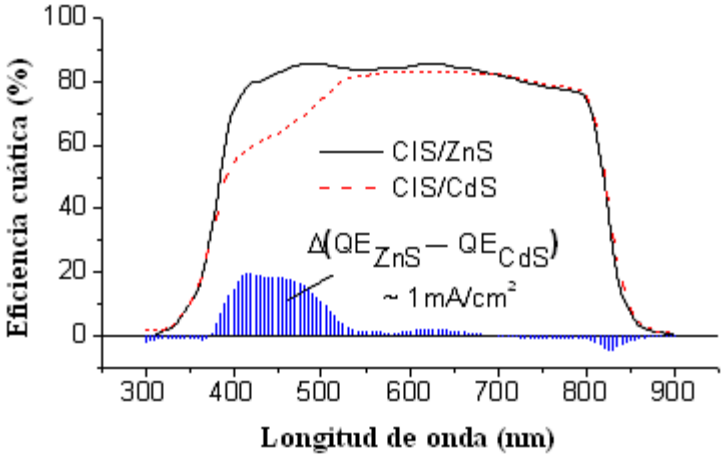
Para determinar el grado de turbidez y el tiempo que se necesita para obtener una película de ZnS con un espesor óptimo que cubra completamente la película absorbente de SIGSSe, se usó como método de diagnóstico un análisis con espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) realizado con muestras preparadas a diferentes tiempos de reacción.

4.1.1.2 Comparación de la eficiencia cuántica de celdas solares fabricadas usando ZnS y CdS como capa buffer sobre absorbentes tipo calcopirita.

La máxima eficiencia de conversión obtenida con celdas solares basadas en compuestos tipo calcopirita se ha logrado empleando CdS depositado por el método CBD como capa buffer. Sin embargo, las celdas fabricadas usando ZnS como capa buffer presentan mejor eficiencia cuántica externa (EQE) que las fabricadas usando CdS como capa buffer debido

a que el ZnS tiene un gap de energía de 3,6 eV que es significativamente mayor que el del CdS 2,4 eV.

En la figura 7 se compara la curva de EQE (definida como el número de pares electrón-hueco generados por fotón absorbido) de una celda solar con estructura CIS/ZnS con la de una celda con estructura CIS/CdS, donde se observa que en el rango de longitud de onda entre 350 a 550 nm la celda CIS/ZnS presenta una eficiencia cuántica mayor que la de la celda CIS/CdS en aprox 1 mA/cm^2. Esto significa que el ZnS ofrece un mayor grado de conversión de fotones incidentes en pares electrón hueco dentro de una celda solar que el CdS. Por consiguiente, la mayor eficiencia de conversión obtenida con celdas solares fabricadas usando ZnS como capa buffer indica que el ZnS permite formar una mejor interfase con el CIS (baja densidad de trampas en la interfase ZnS/CIS) que el CdS.



$$EQE(\lambda,V) = \frac{J(\lambda,V)}{q\Phi(\lambda)}$$

Fig. 7. Eficiencia cuántica externa vs longitud de onda de los sistemas CIS/ZnS y CIS/CdS. Donde EQE es la eficiencia cuántica externa, $J(\lambda,V)$ es el número total de electrones generados por segundo y $q\Phi$ es el número total de fotones incidentes en la superficie.

Teniendo en cuenta el alto grado de toxicidad que presentan los compuestos de cadmio y que el ZnS permite también fabricar celdas solares con alta eficiencia de conversión, este compuesto surge como una alternativa ambientalmente más favorable que el CdS, para la industria de módulos fotovoltaicos.

4.2 Técnicas de caracterización

Previo a la fabricación de la celda solar es necesario encontrar condiciones de síntesis que permitan depositar cada una de las capas que conforman el dispositivo con propiedades adecuadas para que cumplan óptimamente su función específica dentro del dispositivo fotovoltaico. En particular, las películas delgadas de ZnS deben ser crecidas con propiedades ópticas, estructurales y morfológicas adecuadas para que cumplan bien su función como capa buffer, para tal efecto, en el marco de este trabajo las muestras de ZnS fueron caracterizadas usando las siguientes técnicas:

4.2.1 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) y Auger (XAES).

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x está basada en el efecto fotoeléctrico [47], por el cual una muestra que es irradiada con luz de suficiente energía emite electrones. Este tipo de fotoemisión considera la eyección de un electrón desde un nivel interno por absorción de fotones de energía en el rango de los rayos-X. La energía del fotoelectrón es medida por un espectrómetro electroestático y la señal generada es presentada como una intensidad en función de la energía.

La energía de enlace del electrón $\mathbf{E_B}$ es un parámetro que identifica específicamente a un electrón perteneciente a un átomo específico y el correspondiente nivel de energía atómico. Por otra parte la energía cinética $\mathbf{E_K}$ del electrón fotoemitido permite identificar las transiciones Auger.

La relación entre los parámetros involucrados en el análisis XPS son:

$$\mathbf{E_B} = h\nu - \mathbf{E_K} - \mathbf{W} \quad (1)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, $\mathbf{E_K}$ es la energía cinética del electrón emitido y **W** es la función de trabajo del espectrómetro. Los electrones que se excitan y escapan sin pérdida de energía contribuyen a los picos característicos del espectro mientras que los electrones que sufren dispersiones inelásticas pierden energía que contribuyen al fondo del espectro. Así el átomo que ha perdido su electrón se convierte en un átomo ionizado que se puede relajar por la emisión de un fotón de rayos-X fenómeno conocido como fluorescencia de rayos-x. La otra posibilidad es la eyección de un electrón Auger, que es producido como consecuencia del proceso XPS referido como XAES (*X-ray induced Auger electron spectroscopy*). Las figuras 8 y 9 muestran esquemáticamente las transiciones que dan lugar a procesos XPS y XAES. La tabla 1 muestra la relación entre los números cuánticos y la notación espectroscópica para fototransiciones electrónicas XPS y la notación de rayos-x para emisión de electrones Auger.

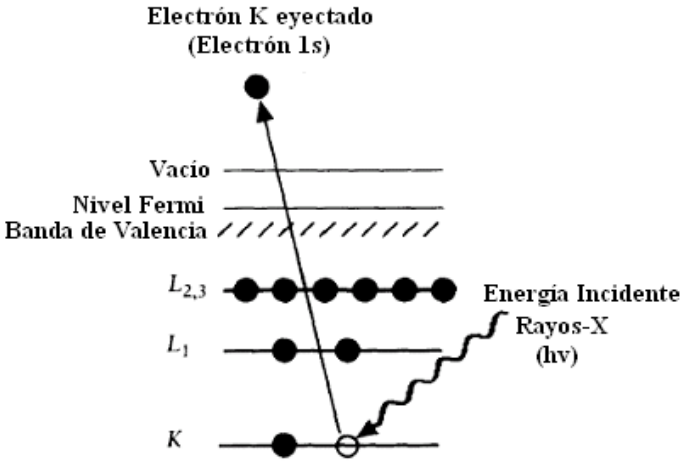


Fig. 8. Proceso de excitación de la muestra y generación de una fototransición electrónica tipo XPS

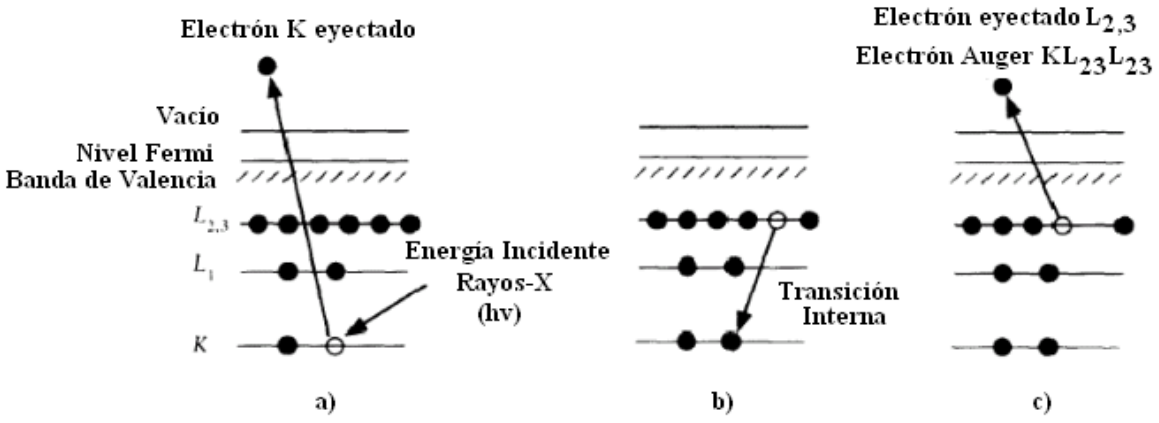


Fig. 9. a) Fototransición de un electrón en el nivel K. b) Transición de un electrón del nivel L2,3 al nivel K, denominada una transición interna. c) Un electrón del nivel L2,3 es eyectado causando una transición Auger $KL_{2,3}L_{2,3}$.

Número Cuántico				Notación espectroscópica	Notación de Rayos-X
n	l	s	j		
1	0	+1/2, -1/2	1/2	$1s_{1/2}$	K
2	0	+1/2, -1/2	1/2	$2s_{1/2}$	L1
2	1	+1/2	1/2	$2p_{1/2}$	L2
2	1	-1/2	3/2	$2p_{3/2}$	L3
3	0	+1/2, -1/2	1/2	$3s_{1/2}$	M1
3	1	+1/2	1/2	$3p_{1/2}$	M2
3	1	-1/2	3/2	$3p_{3/2}$	M3
3	2	+1/2	3/2	$3d_{3/2}$	M4
3	2	-1/2	5/2	$3d_{5/2}$	M5

Tabla. 1. Relación entre números cuánticos y la notación empleada para fototransiciones electrónicas XPS (notación espectroscópica) y emisión de electrones Auger (notación de Rayos-X).

4.2.2 Técnicas basadas en Microscopia Electrónica

De acuerdo al principio de dualidad onda partícula, los fenómenos típicos de microscopia óptica pueden ser aplicados a partículas tales como los electrones. Para el uso de electrones como objetivos de análisis en lentes ópticos se deben emplear sus equivalentes electromagnéticos empleando las leyes y fuerzas de Lorentz. Como la longitud de onda asociada de una partícula es inversamente proporcional a su velocidad, entonces es claro que la rápida aceleración de electrones es la base para reemplazar la luz visible en microscopías electrónicas de alta resolución.

Las microscopías electrónicas están clasificadas en 3 clases según el tipo de interacción haz/muestra:

- Microscopia electrónica de barrido (SEM): Técnica que esta basada en la detección de electrones secundarios.
- Microsondas electrónicas: Técnica que permite hacer análisis químico a través del análisis de los rayos-x emitidos por la muestra al ser excitada con electrones; estas técnicas son conocidas como EDX y EDS.
- Microscopia electrónica de transmisión (TEM): Técnica que permite la detección de electrones transmitidos a través de películas delgadas. Para el caso de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HR-TEM se emplea un rango de operación de 120 a 200 KV.

Estas tres clases de técnicas tienen como característica común que la fuente de excitación son electrones (generados por un filamento de Tungsteno recubierto con un emisor de hexaboruro de lantano) los cuales son acelerados por medio de un voltaje aplicado (Normalmente en el rango de 5-40 KV para SEM y microsondas o de 100-300 KV para TEM). Un conjunto de lentes electromagnéticos enfocan el haz en la muestra, la cual generalmente se le ha realizado un proceso de metalizado para evitar que la muestra acumule carga espacial.

La microscopia electrónica de barrido (SEM) se usa generalmente para generar imágenes de la superficie de la muestra con una alta magnificación. La imagen es creada por el barrido y enfoque del haz de electrones en un área determinada, de modo tal que los electrones secundarios emitidos por la muestra son registrados por un detector, generando con esta señal una imagen de la topografía de la superficie de la muestra [51].

---

5. ASPECTOS EXPERIMENTALES

5.1 Diseño y fabricación de celdas solares basadas en capas absorbentes de CIGSSe .

Películas delgadas de $CuInS_2$ (CIS) depositadas dentro de este trabajo por el método de co-evaporación en dos etapas fueron usadas como sustrato para hacer un estudio de parámetros de síntesis de películas delgadas de ZnS por el método CBD; a través de este estudio se encontraron condiciones para crecer películas de ZnS sobre CIS con propiedades adecuadas para ser usadas como capa buffer. Posteriormente se usaron películas delgadas de $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ (CIGSSe) suministrados por la industria AVANCIS para fabricar celdas solares con estructura Vidrio/Mo/CIGSSe/ZnS/TCO/Al. En la tabla 2 se muestra esquemáticamente la arquitectura de las celdas solares fabricadas. La fabricación del dispositivo se realizó siguiendo el siguiente procedimiento:

1) La formación de película sobre un sustrato de vidrio soda-lime, líneas en película delgada de Molibdeno de 0,1 mm de ancho, 800 nm de espesor y separadas entre si 0,5 cm,

empleándose el método de sputtering DC de magnetrón. Esta capa se usa como contacto eléctrico inferior de la celda.

2) Posteriormente se deposita sobre los contactos de Mo la capa absorbente de CIGSSe como muestra la tabla 2. Esta capa es depositada por el método de evaporación física de precursores, los cuales son evaporados secuencialmente en un proceso de dos etapas [52].

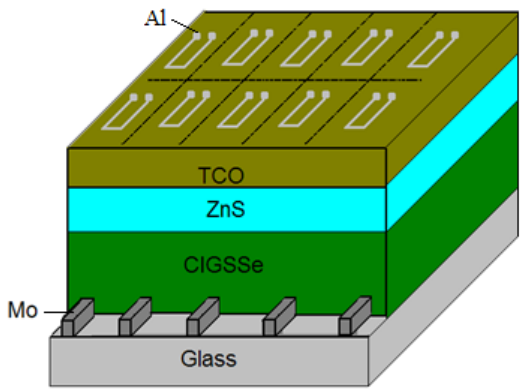
Estructura de la celda	Tipo de capa	Técnicas de Síntesis
	Contacto Eléctrico Superior Metal Aluminio	Evaporación de Al Metálico
	Óxido Conductor transparente (TCO)	Sputtering Reactivo ZnO
	Capa Buffer (ZnS)	CBD Chemical Bath Deposition Deposición por Baño Químico
	Capa Absorbente $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$	PVD Physical Vapor Deposition Deposición Físia en Fase de Vapor
	Contacto Eléctrico Inferior Metal Molibdeno	Sputtering DC Pulverización DC

Tabla 2. Esquema de las celdas solares fabricadas en este trabajo donde se aprecian las diferentes capas de materiales que la conforman. Además se indica las técnicas empleadas para la síntesis de cada una de las capas.

3) En una tercera etapa se deposita sobre el SIGSSe, la capa buffer de ZnS por el método CBD, usando un reactor como el que se describió en la sección 3.1.1.1 y una solución (volumen de 500 ml) constituida por: NH_3 con una concentración de 4,41 M para fijar un pH básico (aprox 11) y a la vez como agente acomplejante, sulfato de zinc ($ZnSO_4$) con una concentración de 0,156 M como fuente de iones Zn^+ y Tiourea con una concentración de 0,591 M como fuente de iones sulfuro S^{2-}. La figura 10 muestra un esquema básico del reactor de CBD, evidenciándose como este tipo de reactores se puede dimensionar fácilmente para uso a escala industrial. En la Figura 11 se muestra una foto del reactor usado y un diagrama de flujo de las diferentes etapas seguidas en el proceso de deposición de las películas de ZnS.

El procedimiento experimental que permitió la obtención del ZnS es el siguiente: Inicialmente se calientan 350 ml de agua a 50°C y se le adiciona 22,5 g de $ZnSO_4.7H_2O$; posteriormente se eleva la temperatura del sistema hasta 70°C y una vez alcanzada esta temperatura se adicionan 22,5 g de Tiourea y se deja homogenizar el sistema durante 3 min, momento en el cual son adicionados 150 ml de NH_3 al 25%. Inmediatamente después, se introducen los sustratos en la solución como muestra la figura 10. El inicio de la reacción se determina con ayuda del sistema de seguimiento basado en la señal laser, como se describió en la sección 4.1.1.1.

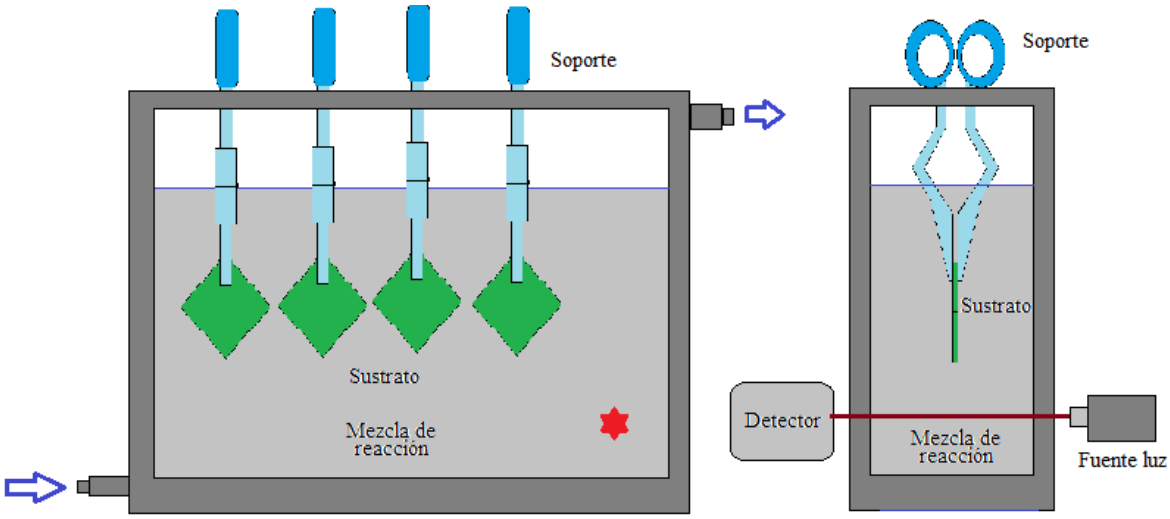


Fig. 10. Esquema básico del reactor usado para depositar ZnS por el método CBD, mostrando como este se puede fácilmente escalar para una aplicación industrial.

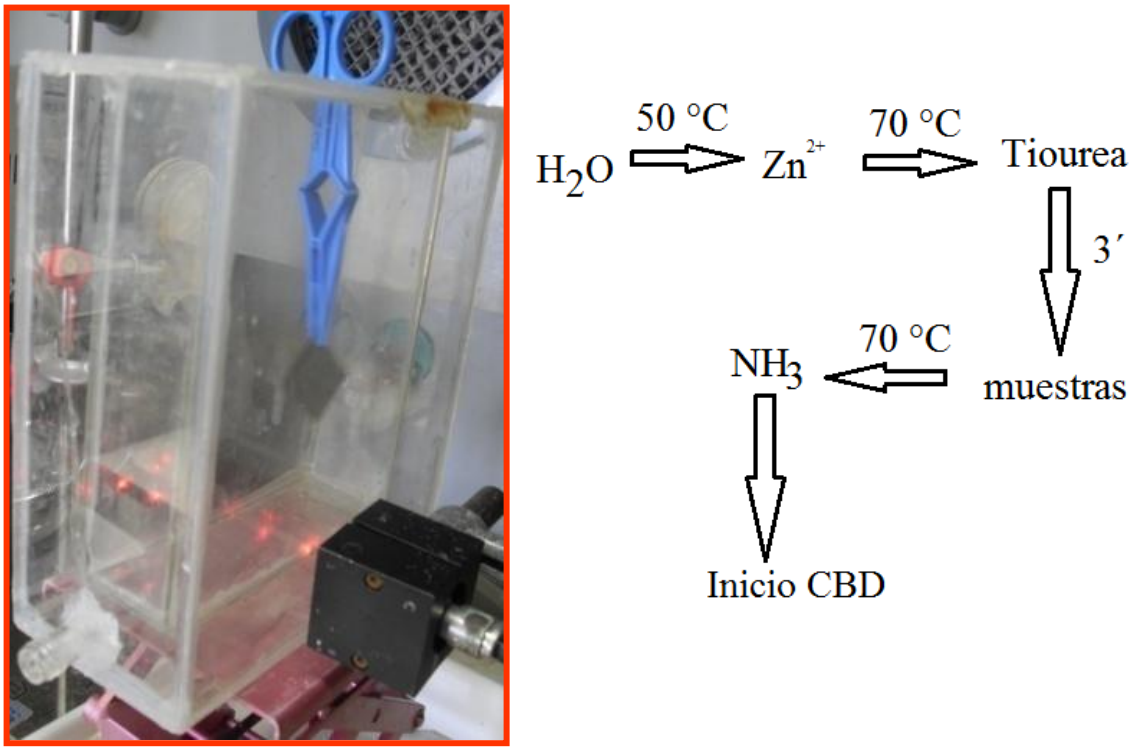


Fig. 11. Foto del reactor de CBD y diagrama de flujo del procedimiento paso a paso seguido para la deposición de películas de ZnS sobre sustratos de SIGSSe.

Como el objetivo principal es evaluar la eficiencia de una celda solar que usa ZnS en reemplazo del CdS, se usará una herramienta de análisis experimental denominada electrolito parcial. Este concepto de electrolito parcial deriva del tratamiento de los sustratos de CIGSSe en una solución de iones Cd^{2+}, los cuales van a ser adsorbidos y/o reaccionaran en la superficie del sustrato indicando si la presencia o la ausencia de estos iones afecta significativamente el valor de la eficiencia del dispositivo, de donde se podrá establecer si el uso del ZnS como capa buffer en celdas solares presenta eficiencias similares a las fabricadas con CdS. La solución de electrolito parcial es preparada a partir de $CdSO_4$ para ser 0,05 M en Cd^{2+} en un volumen de 100 ml de NH_3 al 25% y las muestras son sumergidas por un periodo de 20 min a 70°C.

4) Posteriormente en una cuarta etapa se deposita sobre la capa buffer de ZnS una película delgada de la capa TCO de ZnO por el método de sputtering reactivo DC. Esta capa se usa como contacto superior transparente, por consiguiente debe ser altamente transparente y conductora.

5) En la quinta etapa las celdas con áreas de 2,3 cm X 2,8 cm (6,4 cm^2), son subdivididas en 10 celdas de 0,5 cm X 1,0 cm (0,5 cm^2), mediante rayado mecánico usando una punta de diamante. El área restante es raspada hasta alcanzar la capa de Mo, ver la Figura 12a y posteriormente se funde In metálico sobre el contacto de Mo, para facilitar el contacto eléctrico de la celda al circuito usado para medir las curvas características I-V, ver Figura 12 b.

6) Finalmente, en la sexta etapa se depositan los contactos eléctricos de Al por el método de evaporación. En este punto la celda solar esta completa y lista para ser evaluada bajo condiciones estándar de iluminación usando un sistema de simulación de radiación solar.

La Figura 12 muestra el proceso de rayado y aumento del área de contacto de los contactos eléctricos inferiores de Mo con In.

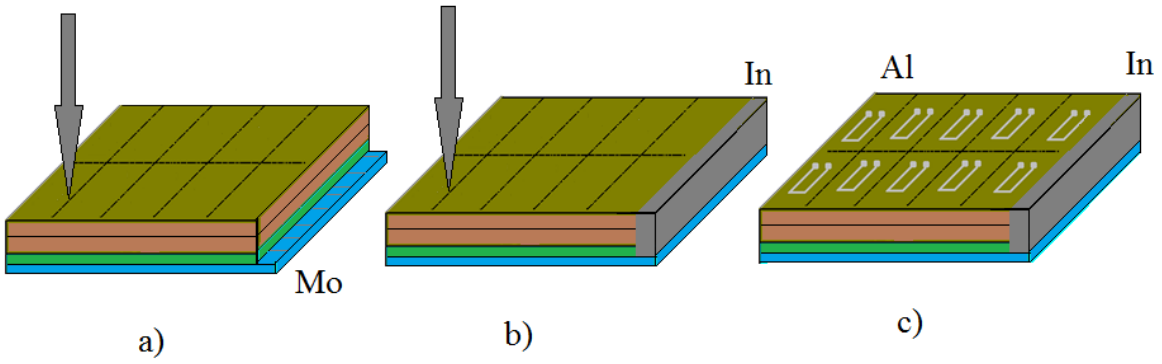


Fig. 12. a) Subdivisión de la celda de 6,4 cm^2 en 10 sub-celdas de 1,0 cm X 0,5 cm^2 mediante rayado mecánico con una punta de diamante, seguido de raspado del área restante hasta alcanzar la capa Mo. b) Capa de In metálico fundido sobre la superficie del contacto de Mo para facilitar el contacto de la celda con el circuito exterior. c) Deposición de contacto eléctrico superior de Al por evaporación.

Para evaluar el efecto de la capa buffer de ZnS y del electrolito parcial sobre la eficiencia de la celda solar se realizaron celdas con las siguientes estructuras:

1. Celda tipo **Mo/CIGSSe/ZnO/Al** ; esta celda no tiene capa buffer.
2. Celda Tipo **Mo/CIGSSe/ZnS/ZnO/Al;** celda solar con capa buffer de ZnS
3. Celda tipo **Mo/CIGSSe/Cd^{2+}/ZnS/ZnO/Al;** celda solar con electrolito parcial de Cd^{2+} y capa buffer de ZnS.
4. Celda tipo **Mo/CIGSSe/Cd^{2+}/ZnO/Al;** celda solar con electrolito parcial de Cd^{2+} y sin capa buffer.

El desempeño de estas celdas fue evaluado a través de medidas de la característica I-V y adicionalmente se fabricaron las estructuras: Mo/CIGSSe, Mo/CIGSSe/ZnS, Mo/CIGSSe/Cd^{2+}/ZnS, Mo/CIGSSe/Cd^{2+} las cuales fueron analizadas con espectroscopía XPS. En la tabla 3 se listan los diferentes tipos de celdas fabricadas y las estructuras especiales que fueron analizadas por XPS como se muestra en [53,54].

Muestras	Tipo de celda	Tipo de análisis
A	Mo/CIGSSe	XPS
B	Mo/CIGSSe/ZnS	XPS
C	Mo/CIGSSe/Cd^{2+}/ZnS	XPS
D	Mo/CIGSSe/Cd^{2+}	XPS
E	Mo/CIGSSe/ZnO/Al	Característica I-V con Simulador Solar
F	Mo/CIGSSe/ZnS/ZnO/Al	Característica I-V con Simulador Solar
G	Mo/CIGSSe/Cd^{2+}/ZnS/ZnO/Al	Característica I-V con Simulador Solar
H	Mo/CIGSSe/Cd^{2+}/ZnO/Al	Característica I-V con Simulador Solar

Tabla 3. Lista del tipo de celdas fabricadas para evaluar el efecto del buffer y del electrolito parcial sobre su desempeño, a través de medidas de la curva I-V y de las estructuras especiales fabricadas para analizar el efecto del electrolito parcial usando XPS.

5.2 Medidas de la característica I-V

Medidas de la característica I-V de las celdas fabricadas fueron realizadas iluminándolas con radiación de 100 W/m^2 y un contenido espectral correspondiente a una masa de aire AM 1.5G [55], obtenida con un simulador solar que genera un espectro similar al del sol, por medio de una lámpara de Xenon de 100 W y una lámpara Halógena de 120 W.

El simulador es calibrado periódicamente usando una celda solar de Silicio como referencia. Las curvas I-V son realizadas de modo tal que se minimicen los efectos asociados a resistencia de contacto, usando para tal fin dos sondas tipo aguja de Ni; una sonda conecta directamente el contacto inferior de Mo/In y la segunda conectada al contacto superior de Al, ver Figura 13. Las curvas I-V son realizadas con un sistema Keithley SMU 238, el cual incluye un controlador de temperatura que permite realizar las medidas a 25 °C, el laboratorio donde se realizan las medidas también está a la misma temperatura.

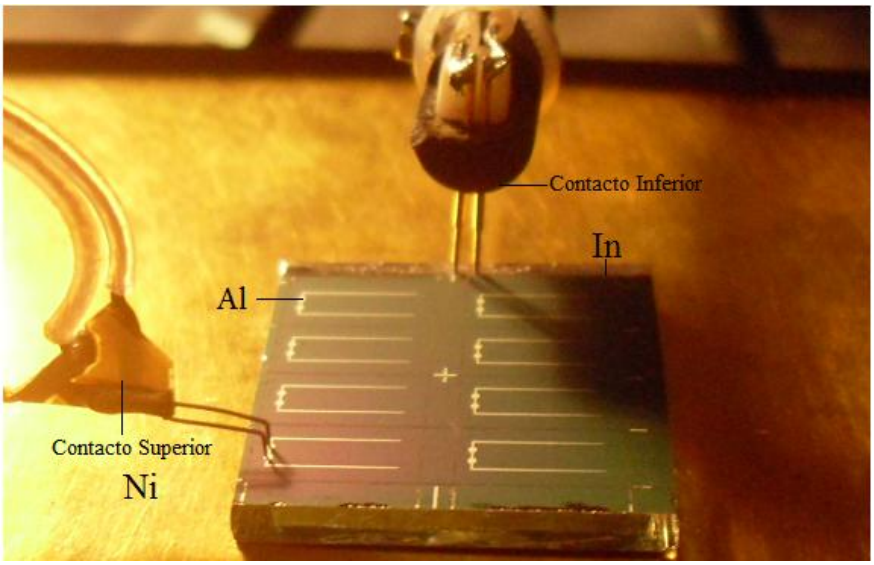


Fig. 13. Al lado izquierdo se aprecia la sonda que conecta el contacto superior de Aluminio. En la parte superior se aprecia la sonda que conecta el contacto inferior de Indio/Mo. Nótese que la celda solar esta dividida en 10 sub-celdas.

Diferencias en el contenido espectral de la fuente de iluminación son introducidas para mejorar el espectro del simulador solar, principalmente una reducción del contenido azul. Esta desviación es compensada por el ajuste de la corriente de circuito abierto para asegurarse que la cantidad de corriente que fluye a través del dispositivo se haga en condiciones estándar.

En este trabajo de tesis se realizaron medidas de la característica I-V de los cuatro tipos de celdas solares presentadas en la tabla 3. De las curvas I-V tomadas se extrajo información de los parámetros que caracterizan el desempeño del dispositivo: voltaje de circuito abierto $\mathbf{V_{oc}}$, corriente de corto circuito $\mathbf{J_{sc}}$, factor de llenado **FF** y eficiencia de conversión del dispositivo η.

5.3 Efecto de "Light Soaking"

El denominado efecto de "Light Soaking" **t**iene que ver con el incremento en el voltaje de circuito abierto V_{oc} y en el factor de llenado FF, observado típicamente en celdas solares con estructura Mo/CIGS/CdS/TCO cuando estas se iluminan (ligh soaking) y simultáneamente se polarizan con voltaje directo. Para explicar este comportamiento se propuso un modelo basado en tunelamiento de electrones atrapados en estados profundos del CdS hacia estados en la banda de valencia de la capa del CIS, inducido por el voltaje de polarización directo aplicado a la celda bajo luz incidente [56,57]. El efecto Light Soaking (LS) induce por consiguiente una mejora significativa del desempeño de celdas basadas en CIGS que usan capas de CdS como buffer [58,59].

En este trabajo se estudió el efecto de LS sobre la eficiencia de conversión final de las celdas solares fabricadas incorporando un tratamiento con electrolito parcial, el cual consiste en sumergir los sustratos de análisis en una solución con iones Cd^{2+} para identificar si la presencia o ausencia de estos son los responsables de dicho efecto.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La contribución principal de este trabajo se relaciona con la obtención de condiciones de síntesis de películas delgadas de ZnS crecidas por el método CBD con propiedades adecuadas para ser usadas como capa buffer en celdas solares basadas en SIGSSe, usando como método de control de calidad el monitoreo de la turbidez de la solución y correlación de este parámetro con resultados obtenidos mediante caracterización de las muestras a través de: medidas de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X XPS y XAES, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HR-TEM, microscopía electrónica de transmisión por energía filtrada EF-TEM y microscopía electrónica de barrido SEM. Adicionalmente se obtuvieron resultados importantes del efecto del tratamiento con electrolito parcial y de light soaking sobre el desempeño de celdas solares basadas en SIGSSe, a partir de medidas de la curva I-V bajo condiciones estándar AM 1,5 G y 100 W/m^2.

6.1 Estudio de condiciones de crecimiento de películas delgadas de ZnS con propiedades adecuadas para ser usada como capa buffer

El estudio de parámetros de síntesis del ZnS se realizó, variando los principales parámetros de la solución haciendo crecer el compuesto sobre sustratos de CIS y SIGSSe, depositados por co-evaporación secuencial de precursores en dos y tres etapas respectivamente [60,61]. Previo a la caracterización con XPS, XAES, SEM, HR-TEM y EF-TEM, las películas de SIGSSe/ZnS son retiradas del baño químico y colocadas en NH_3: H_2O [10%] para remover el exceso de $Zn(OH)_2$ acumulado en la superficie, luego son secadas en corriente de N_2.

La figura 14 muestra el efecto de la concentración [NH_3] sobre la turbidez de la solución empleada para el crecimiento de las películas de ZnS por CBD (manteniendo constante el sulfato de zinc $ZnSO_4$ como fuente de iones Zn^{2+} 0,156 M y Tiourea como fuente de iones sulfuro S^{2-} 0,591 M), observándose que al disminuir la concentración de [NH_3] la turbidez de la solución aumenta muy rápidamente, indicando que la formación del ZnS en ese punto se da a través de un mecanismo de nucleación tipo Cluster-Cluster; por otra parte cuando la concentración de [NH_3] aumenta, se evidencia que en las primeras etapas de la formación del ZnS se lleva a cabo sin cambio en la turbidez del sistema, favoreciendo en este caso la nucleación tipo ion por ion.

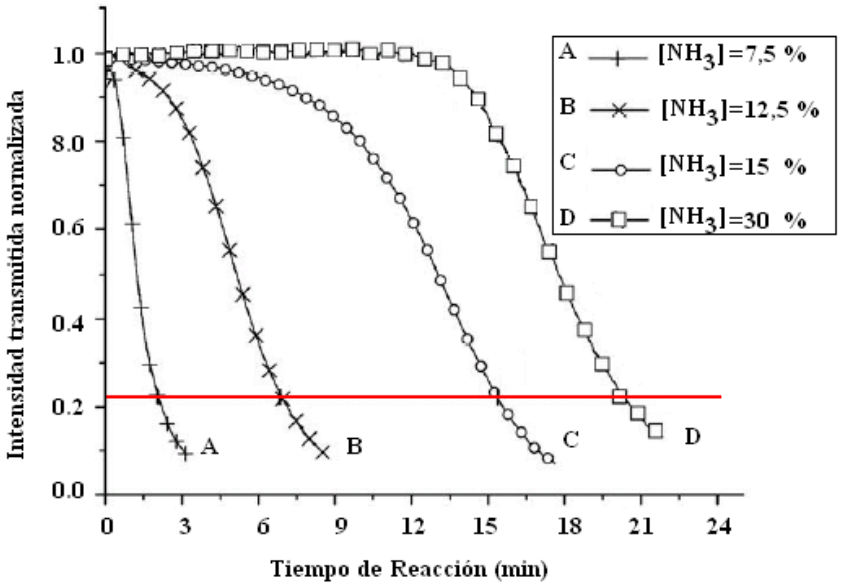


Fig. 14. Intensidad transmitida normalizada vs tiempo de reacción para el proceso CBD. La línea en rojo muestra que el valor de referencia de la turbidez del 22% se alcanza a diferentes tiempos según la concentración de $[NH_3]$. Manteniendo constante el $ZnSO_4$ como fuente de iones Zn^{2+} 0,156 M y Tiourea como fuente de iones sulfuro S^{2-} 0,591 M.

Teniendo en cuenta que las condiciones de síntesis del sistema **A** en el cual se logran crecer las capas de ZnS deseadas en el menor tiempo, se procede a la caracterización de las muestras por XPS y XAES. En la Figura 15 se muestra la variación en el tiempo de la intensidad de luz transmitida a través de la solución empleada para preparar las capas buffer de ZnS.

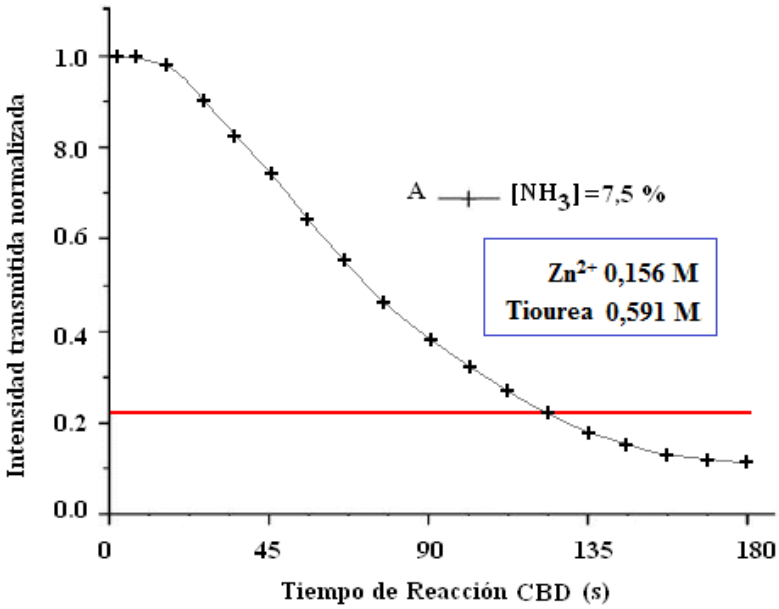


Fig. 15. Variación en el tiempo de la intensidad de luz transmitida de la solución seleccionada para el crecimiento de las películas de ZnS sobre los sustratos de CIGSSe.

6.2 Análisis XPS y XAES.

6.2.1 Películas delgadas de ZnS depositadas sobre CIGSSe

Usando las condiciones de síntesis descritas en la sección anterior, se prepararon películas delgadas de ZnS, las cuales fueron sacadas de la solución cuando la turbidez alcanzó valores correspondientes a cuatro intensidades de transmisión diferentes: 85%, 50% 22% y 10%. Estas muestras fueron posteriormente analizadas con XPS y los resultados comparados con los obtenidos con una película de CIGSSe sin capa buffer de ZnS como muestra la Figura 16.

Los resultados de la Figura 16 muestran los espectros XPS de alta resolución de los sistemas CIGSSe/ZnS para los cuales la capa de ZnS se depositó durante tiempos diferentes. En 85% de luz trasmitida, se aprecia un pico asociado a la transición de energía de enlace In 4d y una transición de energía de enlace Zn 3d, indicando que la capa de ZnS no cubre totalmente el sustrato de CIGSSe debido a que aun es muy delgada, efecto que también se aprecia en un 50% de luz trasmitida; por otra parte, cuando ha transcurrido suficiente tiempo como para que el porcentaje de luz trasmitida en el medio de reacción sea igual o menor del 22%, las medidas de XPS solo muestran la transición correspondiente al Zn 3d, indicando que la capa de ZnS cubre completamente la superficie del CIGSSe. Este resultado indica que el tiempo transcurrido hasta que el porcentaje de luz trasmitida alcanza el valor del 22% es el mínimo óptimo requerido para poder crecer una capa de ZnS que cubra totalmente la superficie de la capa absorbente de CIGSSe con el mínimo espesor detectable por la técnica XPS.

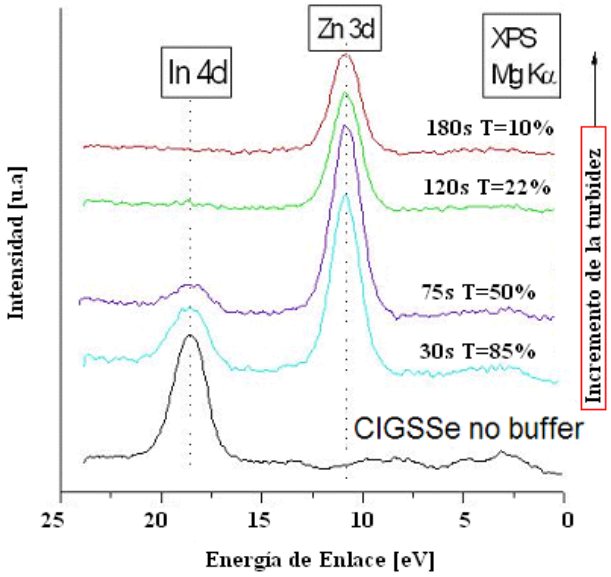


Fig. 16. Estudio de la atenuación de la banda de energía de enlace In4d y aumento en la intensidad de la banda de energía de enlace Zn3d por XPS a diferentes tiempos de reacción y grado de turbidez de la solución. Los parámetros de síntesis están indicados en el procedimiento A. Las señales T=10% y T=120% están multiplicadas por un factor de 0,5.

La Figura 17 correlaciona la variación del porcentaje de luz trasmitida de la solución cuando su turbidez aumenta en el tiempo con el correspondiente cambio de las señales en el espectro de XPS, indicando que esta metodología permite establecer con mucha precisión el tiempo mínimo requerido para obtener una película de ZnS con espesor mínimo óptimo.

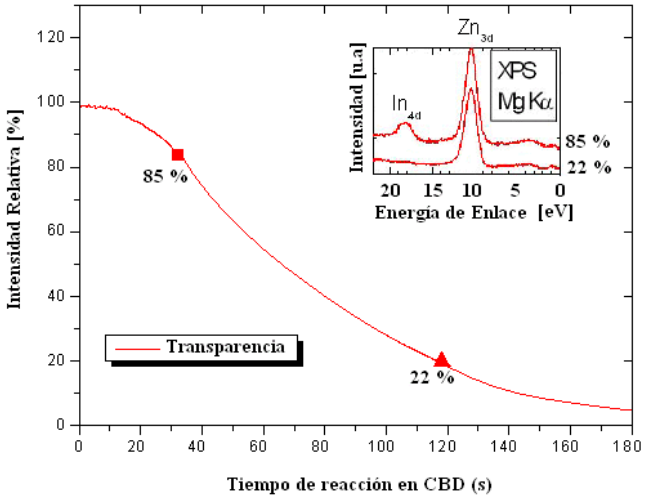


Fig. 17. Correlación del perfil de Turbidez del proceso CBD en función del tiempo de reacción de la formación del ZnS, con los correspondientes espectros XPS. Para 85% de luz trasmitida aun se aprecia la banda In 4d, mientras que a un valor de 22% esta señal ya ha desaparecido.

El estudio mostró que simultáneamente a las transiciones XPS, una señal Auger del Zn con energía cinética igual a 988 eV es registrada. La Figura 18 muestra los espectros XAES de alta resolución, correspondientes a medidas realizadas al sistema SIGSSe/ZnS igual que en XPS; 85%, 50%, 22% y 10% de luz trasmitida. El aumento en la intensidad de la transición Zn-L3M45M45 a medida que la turbidez aumenta se debe a un aumento del número de moléculas de ZnS como consecuencia del aumento en el espesor.

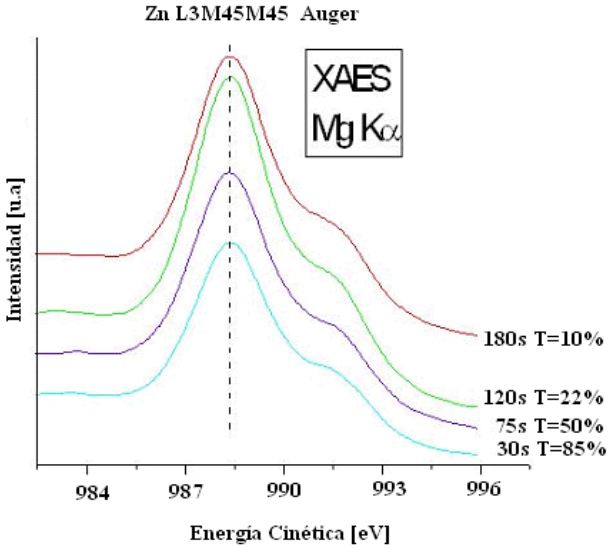


Fig. 18. Variación de la intensidad de la transición Zn L3M45M45-AUGER con energía cinética de 988 eV a diferentes valores de luz trasmitida; 85%, 50%, 22% y 10%.

6.2.2 Efecto del electrolito parcial de Cd^{2+} sobre las medidas de XPS

Usando el procedimiento y las condiciones de síntesis del ZnS descritas en la sección anterior, se prepararon muestras con las estructuras A, B, C y D presentadas en la tabla 2. Una vez fabricadas se procedió a analizar sus superficies por XPS dando los resultados mostrados en la figura 19. Los aspectos mas importantes que vale la pena destacar de estos resultados son los siguientes:

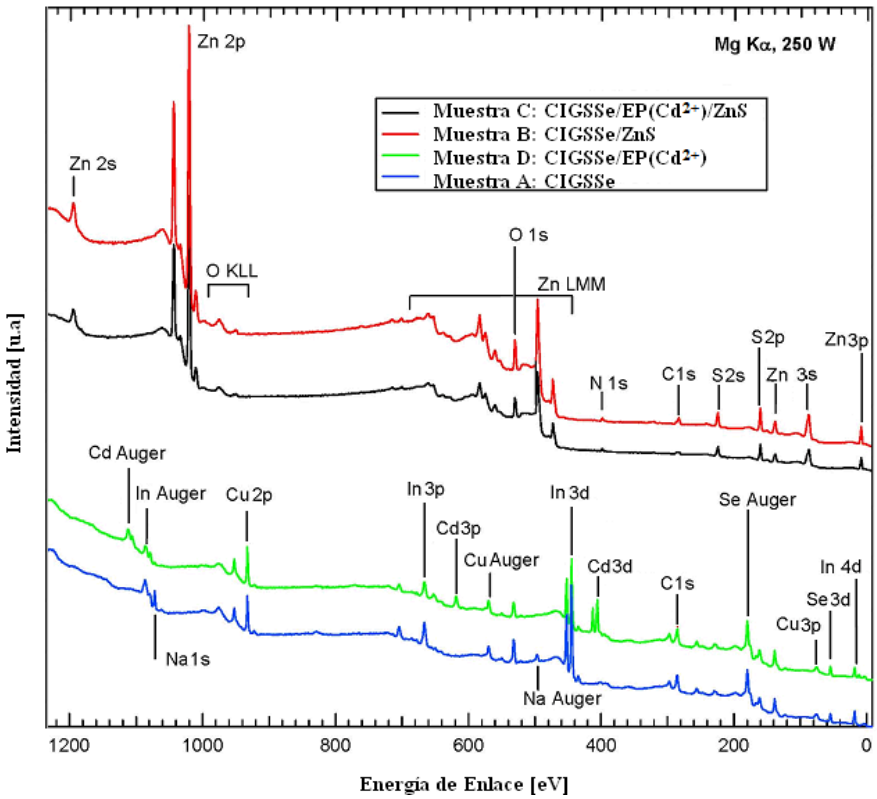


Fig. 19. Análisis superficial por XPS de estructuras tipo: A) (CIGSSe), B) (CIGSSe/ZnS), C) (CIGSSe/EP/Cd^{2+}/ZnS) y D) (CIGSSe/EP/Cd^{2+}).

- En muestras de CIGSSe tipo A, aparecen además de los picos correspondientes a transiciones de los precursores del CIGSSe Cu 2p, Cu 3p, In 3d, In 4d e In 3p, picos correspondiente al Na 1s, proveniente del sustrato de vidrio que difunde hasta la capa de CIGSSe.
- En muestras de CIGSSe/EP(Cd^{2+}) tipo D, aparecen los picos correspondientes a transiciones de los precursores del CIGSSe y adicionalmente picos asociados a transiciones XPS Cd 3p y 3d y a transiciones de electrones Auger con energía cinética alrededor de 1100 eV, indicando la formación de CdS y CdSe (espesor del orden de monocapas), mediante reacción de los iones de Cd^{2+} con S y Se de la superficie del CIGSSe.
- En las muestras de CIGSSe/ZnS tipo B, aparecen picos correspondientes a transiciones de los precursores del ZnS y adicionalmente picos asociados a

transiciones XPS O 1s y a transiciones Auger O KLL, indicando la presencia de compuestos oxigenados. Generalmente durante la primera etapa de crecimiento se forma ZnS y posteriormente se forma un compuesto constituido por una mezcla de ZnS, ZnO e $Zn(OH)_2$. En este espectro no aparecen transiciones asociadas al CIGSSe, debido a que la capa de ZnS cubre totalmente la capa de CIGSSe.

- El espectro XPS de las muestras de CIGSSe/EP$(Cd)^{2+}$/ZnS tipo C, es exactamente igual al de muestra de CIGSSe/ZnS indicando que la capa de ZnS cubre totalmente a la capa formada mediante tratamiento con electrolito parcial de Cd^{2+} y que el Cd no se difunde hacia la superficie cuando se está formando el ZnS.
- La energía de enlace N 1s por lo general está asociada a NH_3 adsorbido en la superficie del CIGSSe, al igual que la energía de enlace C 1s correspondiente a CO o CO_2.

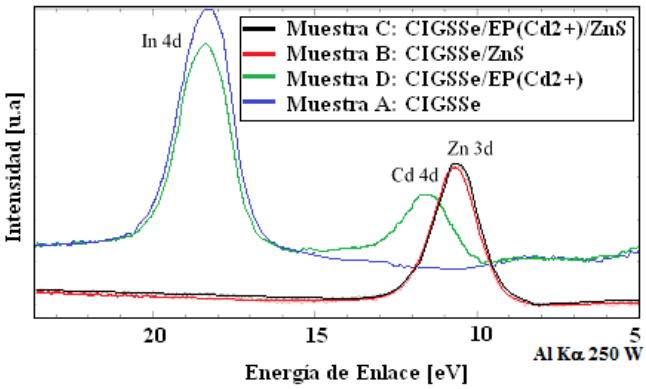


Fig. 20. Espectro XPS de alta resolución (entre 25,0 y 5,0 eV) correspondientes a las muestras A, B, C y D.

La Figura 20 muestra los espectros XPS mostrados en la Figura 19, pero limitados a un rango de energías entre 25,0 y 5,0 eV para obtener una mayor resolución y de esta manera determinar con mayor claridad la presencia de los compuestos formados en cada una de las cuatro muestras estudiadas. Este resultado muestra claramente que en la región analizada, en las muestras tipo A solo aparece la transición In 4d correspondiente a energías de enlace del In en el compuesto CIGSSe. En muestras tipo D se observan las transiciones In 4d y Cd 4d correspondientes a energías de enlace del In en el compuesto CIGSSe y del Cd en el compuesto CdS. En muestras tipo B y C se observa solo la transición Zn 3d correspondientes a energías de enlace del Zn en el compuesto ZnS.

6.2.3 Deconvolución de señales para ZnS

Las Figuras 21 y 22 muestran que los picos asociados a las transiciones Zn 2p de las muestras B y C presentan un ancho de banda del orden de 6,0 eV (entre 1019 y 1025 eV) que indica que podrían existir señales asociadas a diferentes especies de Zinc que se superponen. Con el propósito de identificar las posibles especies de Zn que contribuyen a la señal se usó el programa *Peackfit* que permite hacer una deconvolución de la señal Zn 2p y un ajuste ("fitting") de las señales correspondientes a las posibles especies de Zn formadas. Se encontró para la muestra tipo C, que la superposición de una señal simulada alrededor de 1022,11 eV con un área de 83,3 % con una señal simulada alrededor de 1023,03 eV con un área de 16,7 % ajustan bastante bien para la señal medida. Por otra parte, la señal de Zn 2p obtenida experimentalmente con la muestra tipo B, ajusta bien con la curva obtenida

mediante superposición de una señal simulada alrededor de 1022,16 eV con un área de 84,6 % y una señal alrededor de 1023,00 eV con un área de 15,4 % .

La señal de mayor área es atribuida a la energía de enlace tipo $Zn2p_{3/2}$ asociada a un compuesto formado por una mezcla de ZnO, ZnS y $Zn(OH)_2$ y las señal de menor área corresponde a la energía de enlace $Zn2p_{3/2}$ atribuida específicamente al ZnS. Esto indica que la capa buffer esta constituida por una mezcla de ZnS, ZnO y $Zn(OH)_2$; como la técnica impide cuantificar Hidrógeno se acostumbra a describir esta capa a través de la expresión Zn(S,O), sobreentendiéndose que el oxígeno hace parte tanto del ZnO como del $Zn(OH)_2$.

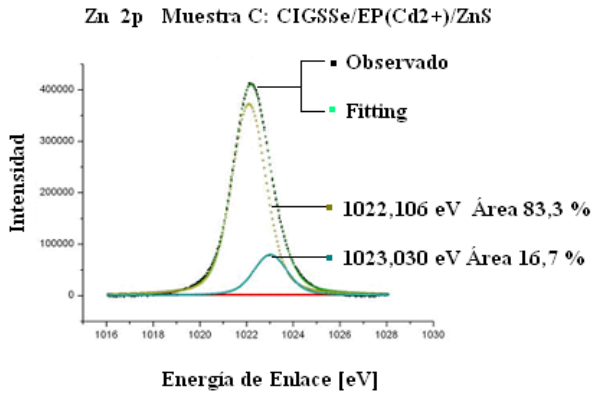


Fig. 21. Decombolución de la señal Zn2p de la muestra C (CIGSSe/EP(Cd^{2+})/ZnS)

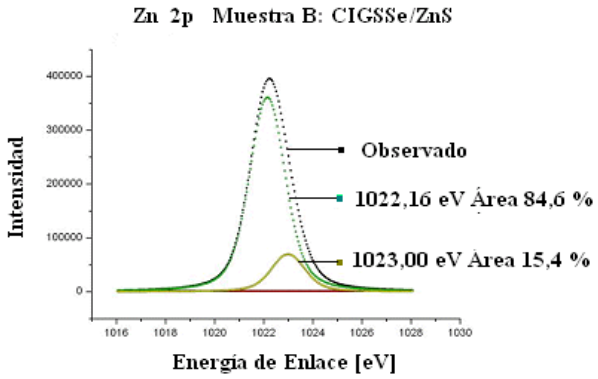


Fig. 22. Decombolución de la señal Zn2p de la muestra B (CIGSSe/ZnS)

6.3 Análisis con HR-TEM, SEM y EF-TEM

La Figura 23 muestra una imagen típica de la sección transversal de la interfase CIGSSe/ZnS/Zn(S,O), obtenida por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), usando una muestra preparada mediante la técnica convencional de sección transversal. Se observa la formación de la capa ultra delgada (aprox 5 mn) de ZnS

cerca de la superficie de la capa absorbente de CIGSSe con planos cristalográficos bien orientados, seguida de una segunda capa superior del orden de 15 nm de menor grado de cristalinidad y constituida de pequeños cristales de aproximadamnente 5 nm de tamaño. La primera capa es resultado de la reacción heterogénea del complejo Zn-Tiourea adsorbido, el cual se transforma en ZnS sobre el CIGSSe vía reacción heterogénea. La segunda capa resulta de la disociación del complejo $[Zn(NH_3)_n]^{+2}$ en hidróxido de zinc $Zn(OH)_2$ seguido por una reacción con el ion S^{2-} liberado de la Tiourea $S(NH_2)_2$, se deduce que esta capa es formada durante un rápido aumento en la turbidez de la solución, vía crecimiento homogéneo.

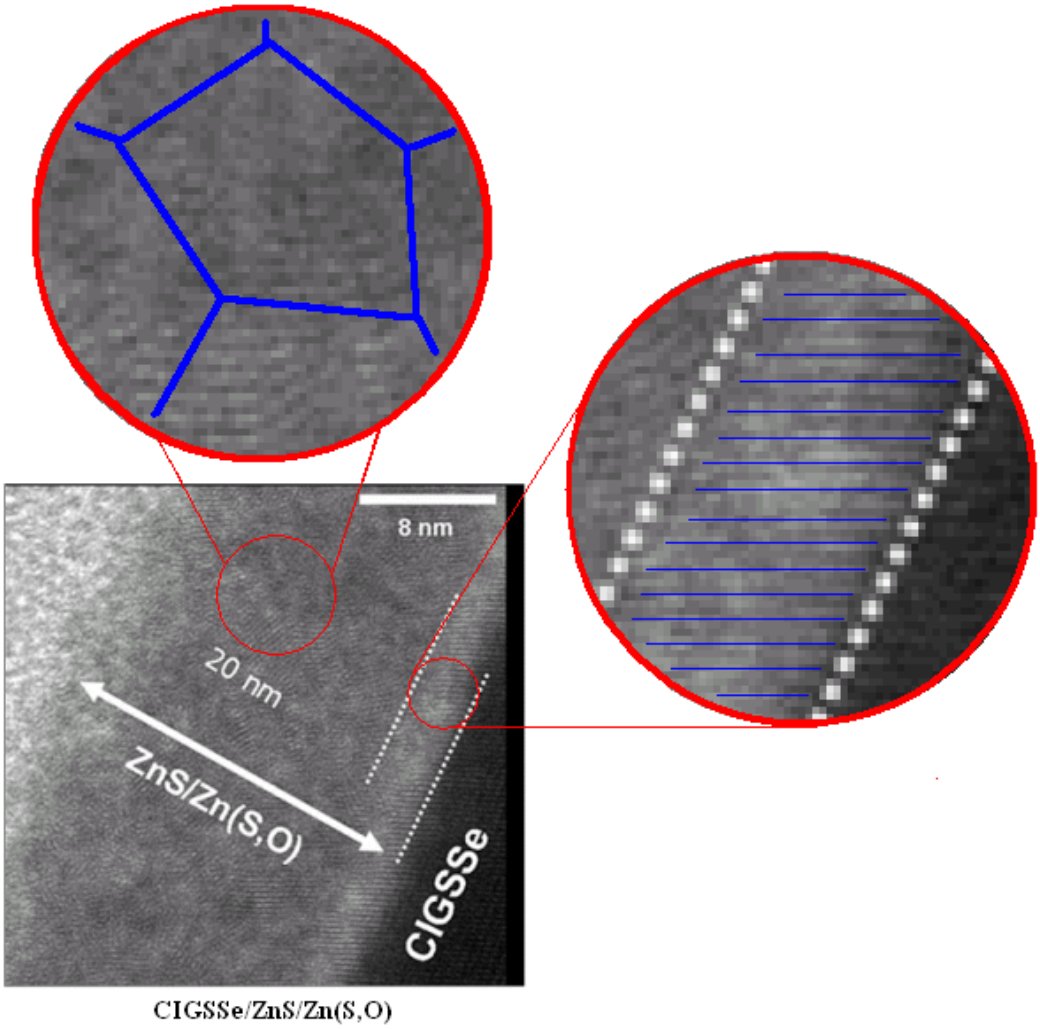
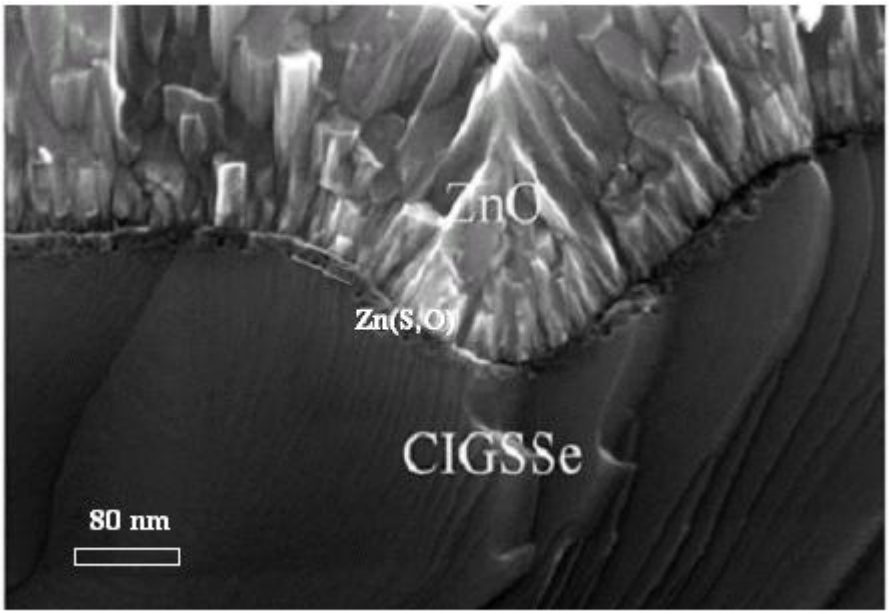


Fig. 23. Imagen HR-TEM de la sección transversal de la interfase CIGSSe/ZnS/Zn(S,O).

La figura 24 muestra una imagen SEM típica de la sección transversal de la interfase CIGSSe/ZnS/Zn(S,O)/ZnO. En esta imagen se puede apreciar como la capa buffer decrece siguiendo la morfología de la superficie del CIGSSe manteniendo el mismo espesor, observándose al mismo tiempo el crecimiento columnar de estas tres capas.



Estructura CIGSSe/CBD-Zn(S,O)/ZnO

Fig. 24. Imagen SEM del sistema CIGSSe/ZnS/Zn(S,O)/ZnO, mostrando claramente la morfología de las tres capas y sus respectivas interfases.

La Figura 25 muestra una imagen EF-TEM (Microscopia electrónica de transmisión por energía filtrada) típica de la interface CIGSSe/ZnS/Zn(S,O), donde se aprecia una región rica en azufre cerca de la capa absorbente de CIGSSe atribuida al ZnS con un espesor de aproximadamente 5 nm y una segunda zona superior de 15 nm de espesor pobre en azufre asociada a la capa de Zn(S,O). La técnica EF-TEM permite hacer un análisis cualitativo de distribución elemental de la muestra, permitiendo a la vez hacer un promedio de la distribución de varios perfiles de azufre tomados de las imágenes obtenidas como muestra la figura 25 b.

El análisis realizado con la técnica EF-TEM permite confirmar que la síntesis por CBD de ZnS sobre sustratos de CIGSSe genera una capa buffer tipo ZnS/Zn(S,O). Cuando se emplea la técnica PVD para la obtención de ZnS no se forman sub-especies del Zinc ya que las condiciones en ausencia de oxígeno y humedad permiten formar únicamente ZnS, caso que no sucede por la técnica CBD donde se evidencia la formación de sub-especies de Zinc como ZnO y $Zn(OH)_2$ favorecidas termodinámicamente por las condiciones de síntesis en un medio acuoso básico.

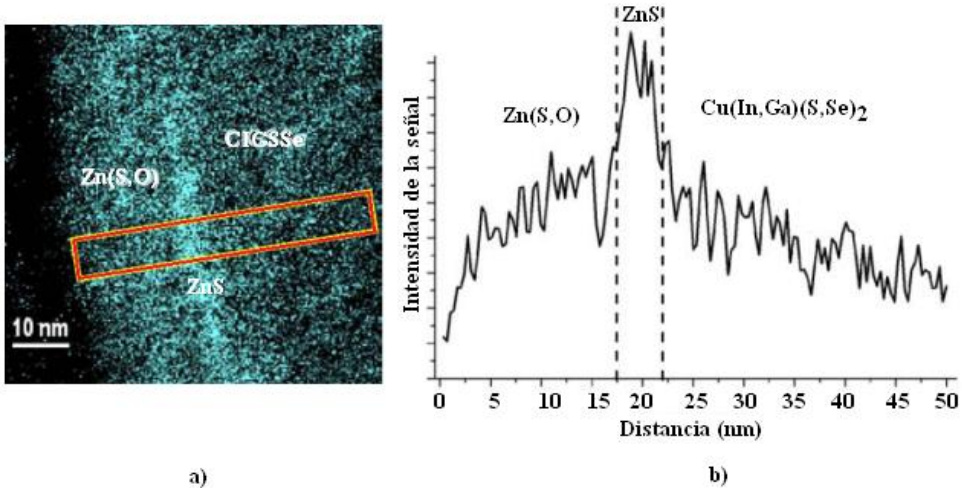


Fig. 25. a) Imagen EF-TEM donde se aprecia una zona rica en azufre inmediatamente después de la capa CIGSSe, atribuida a ZnS (5 nm) y luego una zona con menor concentración de azufre atribuida a Zn(S,O) (15 mn). b) Distribución de perfiles de azufre tomados de las imagenes EF-TEM. La imagen fue tomada como se indica en [62].

6.4 Eficiencia de conversión de las celdas solares

Celdas solares de 2,5 cm^2 de área, fabricadas usando las estructuras descritas en la tabla 3 fueron evaluadas a través de medidas de la característica I-V realizada bajo condiciones estándar de iluminación (AM 1,5, 100mW/cm^2 a 25 ºC) a tiempo cero y después de 30 min de iluminación continua, para analizar el efecto Light Soaking (LS). En la tabla 4 se presentan los valores de la eficiencia de conversión de las celdas solares fabricadas con diferentes estructuras, el cual fue obtenido del promedio de las eficiencias obtenidas con las 10 sub-celdas de 0,50 cm^2.

Muestra	Tipo de celda	Eficiencia (%) Antes de LS	Eficiencia (%) Después de LS
E	**Mo/CIGSSe/ZnO/Al**	**11,3 ± 1,9**	**11,0 ± 1,8**
F	**Mo/CIGSSe/ZnS/ZnO/Al**	**9,8 ± 1,7**	**13,8 ± 2,1**
G	**Mo/CIGSSe/Cd^{2+}/ZnS/ZnO/Al**	**11,1 ± 1,8**	**13,7 ± 2,0**
H	**Mo/CIGSSe/Cd^{2+}/ZnO/Al**	**11,9 ± 1,9**	**12,4 ± 1,9**

Tabla. 4. Eficiencias de conversión de las celdas solares tipo E, F, G y H, antes y después de someterlas a tratamiento Light Soaking de 30 min.

En la tabla 5 se presenta los parámetros de desempeño determinados a partir de las curvas I-V de las celdas solares cuya eficiencia se muestra en la tabla 4.

Celda	V_{oc} mV	*V_{oc} mV	J_{sc}mA.cm^{-2}	*J_{sc}mA.cm^{-2}	FF%	*FF%	η %	*η%
E	383,0	368,1	35,94	36,25	47,31	48,32	11,34	11,04
F	553,2	573,6	35,28	34,22	45,23	63,30	9,76	13,83
G	531,3	561,4	36,51	37,04	48,51	58,12	11,12	13,74
H	468,8	497,6	36,01	36,56	57,82	59,85	11,86	12,38

Tabla 5. Parámetros de desempeño de las celdas solares fabricadas con estructuras tipo E, F, G y H. El (*) representa las medidas realizadas con las celdas después de someterlas a LS durante 30 min de iluminación.

De los resultados presentados en las tablas 4 y 5, obtenidos a través de medidas de la característica I-V de las celdas solares fabricadas con diferentes estructuras, se pueden destacar los siguientes hechos:

i) Las celdas solares fabricadas sin incluir capa buffer presentan baja eficiencia debido a que su V_{oc} y FF son muy bajos, probablemente como consecuencia de la participación de procesos tunel. En este tipo de celdas, el tratamiento con LS refleja levemente una disminución en la eficiencia del dispositivo.

ii) Una mejora significativa de la eficiencia de conversión es obtenida mediante tratamiento LS de celdas fabricadas usando ZnS como capa buffer, tanto las sometidas a tratamiento con EP de Cd^{2+} previo a la deposición de la capa ZnS, como las no sometidas a este tratamiento. Inclusive, el mayor incremento en eficiencia, obtenido mediante tratamiento LS se logró con celdas que no fueron sometidas a tratamiento con EP de Cd^{2+} previo a la deposición de la capa ZnS, indicando que no se requiere usar CdS como capa buffer para lograr incrementos en eficiencia a través de LS.

iii) El incremento en eficiencia mediante LS es debido a una mejora significativa tanto del V_{oc} como del FF del dispositivo.

iv) Las celdas fabricadas incluyendo el tratamiento con EP de Cd^{2+} previo a la formación de la capa ZnS presentan mayor eficiencia antes del LS que las fabricadas sin incluir este tratamiento, indicando que el CdS presenta una mejor interfase con el CIGSSe que las fabricadas usando ZnS como capa buffer, pero después del efecto LS se alcanza una mayor eficiencia con las que tienen como capa buffer ZnS sin tratamiento con EP de Cd^{2+}.

v) La máxima eficiencia de conversión obtenida fue del 13.83%, la cual fue lograda con una celda con estructura Mo/CIGSSe/ZnS/ZnO/Al, lo cual indica que el ZnS depositado por el método CBD es un buen candidato para sustituir el CdS como capa buffer en celdas solares basadas en compuestos calcopirita, con la ventaja de que es ambientalmente menos nocivo.

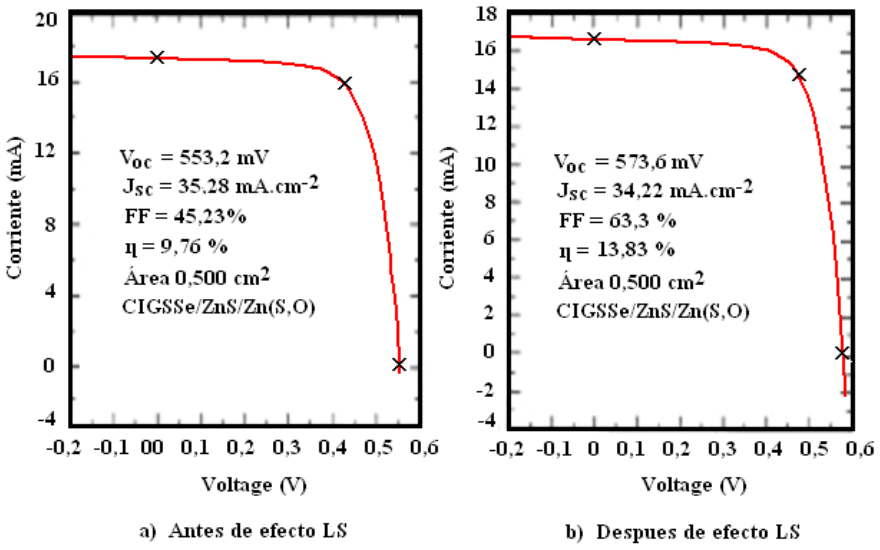


Fig. 26. Curvas características I-V de la celda solar con estructura Mo/CIGSSe/ZnS/Zn(S,O)/ZnO/Al a) antes del efecto Light Soaking y b) después del efecto Light Soaking.

En la figura 26 muestran se muestran las curvas características de corriente voltaje I-V de la celda con estructura Mo/CIGSSe/ZnS(S,O)/ZnO/Al con la cual se obtuvo la mayor eficiencia, antes y después de tratamiento con LS. Los parámetros de desempeño de la celda después de tratamiento LS son los siguientes: V_{oc}= 573,6 mV, J_{sc}=34,22 mA.cm^{-2}, FF=63,3% y η=13,83 $\pm$ 2,1%. Vale la pena anotar que con una de las sub-celdas se alcanzo un máximo de eficiencia del 15,93%.

7. CONCLUSIONES

- Se optimizó el proceso de formación de películas delgadas de ZnS sobre sustratos de CIGSSe por el método CBD, usando un procedimiento novedoso basado en medición de la turbidez de la solución en función del tiempo a través de medidas de la luz trasmitida. El monitoreo con luz laser del cambio de la turbidez de la solución a diferentes tiempos, evidencia la formación de una capa interfacial inicial de ZnS resultado de la nucleación tipo ion a ion siendo un proceso heterogéneo en la superficie antes de la formación de partículas homogéneas las cuales se manifiestan con el aumento de la turbidez de la solución, generando una segunda capa formada también por ZnO, $Zn(OH)_2$ y ZnS denominada Zn(S,O).

- Las condiciones óptimas de síntesis de películas delgadas de ZnS con propiedades adecuadas para ser usadas como capa buffer en celdas solares basadas en CIGSSe fue lograda mediante correlación del monitoreo de la turbidez de la solución con medidas de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X XPS y XAES. Este procedimiento permitió establecer el conjunto de parámetros de la solución y el tiempo óptimo para obtener películas de ZnS con buenas propiedades y espesor

mínimo que cubriera completamente la capa de CIGSSe. Los parámetros de la solución que permitieron obtener capas buffer de ZnS por CBD de buena calidad son los siguientes: Concentración de [NH_3] de 7,5%, 0,156 M en $ZnSO_4.7H_2O$, 0,591 M en NH_2CSNH_2 a 75 ºC, durante 3 min.

- Mediante deconvolución de la señal en XPS del Zn 2p y un ajuste (con ayuda del programa Peackfit) de las señales correspondientes a las posibles especies de Zn formadas durante el proceso CBD, se encontró la existencia de una energía de enlace tipo $Zn2p_{3/2}$ asociada a una mezcla sólida formada por ZnO, ZnS y $Zn(OH)_2$ y de una energía de enlace $Zn2p_{3/2}$ atribuida específicamente al ZnS, indicando que la capa buffer está constituida por una mezcla de moléculas de ZnS, ZnO y $Zn(OH)_2$; como en las etapas iníciales de nucleación del proceso CBD se forma únicamente ZnS y como la técnica impide cuantificar Hidrógeno se acostumbra a describir esta capa a través de la formula ZnS/Zn(S,O), fundamentado en [63]. Medidas de HR-TEM y EF-TEM permitieron confirmar la formación de una capa de ZnS con un espesor de 5 nm en la interface con el CIGSSe seguida de una segunda capa superior de Zn(S,O) de espesor 15 nm.

- Se fabricaron celdas solares con cuatro estructuras diferentes para estudiar el efecto Light soaking de celdas fabricadas sin capa buffer, celdas fabricadas con capa buffer de ZnS y celdas sometidas a tratamiento con electrolito parcial de Cd^{2+} previo a la deposición de la capa buffer de ZnS. Las celdas fueron evaluadas a través de sus parámetros de desempeño obtenidos a partir de medidas de la característica I-V. Se encontró que la máxima eficiencia de conversión obtenida fue del $\eta = 13,8 \pm 2,1\%$, la cual fue lograda con una celda con estructura Mo/CIGSSe/ZnS(S,O)/ZnO/Al sometida a tratamiento con LS durante 30 minutos. Sus parámetros de desempeño fueron los siguientes: V_{oc}= 573,6 mV, J_{sc}= 34,22 $mA.cm^{-2}$ y FF = 63,3%, estos valores son para el promedio de las 10 sub-celdas generadas en un área de 2,5 cm^2, una de las cuales alcanzo un máximo de eficiencia igual a $15,9 \pm 2,0\%$.

- Una mejora significativa de la eficiencia de conversión es obtenida mediante tratamiento LS de celdas fabricadas usando ZnS como capa buffer, tanto las sometidas a tratamiento con EP de Cd^{2+} previo a la deposición de la capa ZnS, como las no sometidas a este tratamiento. El mayor incremento en eficiencia, obtenido mediante tratamiento LS se logró con celdas que no fueron sometidas a tratamiento con EP de Cd^{2+} previo a la deposición de la capa ZnS, indicando que no se requiere usar CdS como capa buffer para lograr incrementos en la eficiencia a través de LS.

- Los resultados de este trabajo permitirán dimensionar líneas piloto de síntesis de ZnS sobre capas absorbentes tipo CIGSSe con un tiempo minino de formación de 3 min, lo cual disminuye el tiempo empleado en la fabricación total de módulos solares fotovoltaicos basados en tecnología de película delgada sin emplear materiales altamente tóxicos y contaminantes como el CdS.

8. Agradecimientos

Especialmente a todo el grupo de profesores, colegas y amigos del grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar del departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia bajo la dirección del Profesor Dr. Gerardo Gordillo G, al grupo de Sistemas Heterogéneos, división de Energía Solar del Helmholtz Zentrun Berlin für Materialien und Energie, Dr. Ahmed Ennaoui, Dr. Sáez-Araoz Rodrigo, Dr. Iver Lauermann, Dr. Thomas Ditrich, Dr. Michaela Zeh y Jaime Beltrán.

9. REFERENCIAS

[1] Gracia, A. Miguel, Tesis pregrado Química UN 2002
[2] Lincot, Daniel. *Thin solid films*. 2005, 487, *40*.
[3] Ohashi, D. Nakada. T. *Solar energy materials*. 2004, 67, 261
[4] J. Zhao, A. Wang and M.A. *Green, Prog. In Photovoltaics*, 2 (1994) 227
[5] K. Saito et al., J. *Non Cryst. Solids*, Vols. 164-166(1993) 689.
[6] D. E. Carlson et al., *J. Materials Research*, Vol. 13 (10) (1998) 2754
[7] X. Wu, Proc. *17th European PV Solar Energy Conf*., Munich (2001) 995
[8] B. Dimmler, M. Powala and H. W. Schock, *Progress in Photovoltaics, Res. Appl*., Vol. 10 (2002) 149
[9] M. Powala, et al. *Proc. 29th IEEE PV Specialist Conf*., New Orleans (2001)571
[10] U. Rau and H. Schock, *Appl. Phys*. A, Vol. 9 (1999) 191
[11] K. Ramanathan, et. al., "Properties of 19,2% Efficiency ZnO/CdS/$CuInGaSe_2$ Thin-film Solar Cells", *Prog. Photovol*: Res. Appl. 11 (2003) 225-230.
[12] N.A. Allsop, C. Camus, A. Hänsel, S.E. Gledhill, I. Lauermann. Indium sulfide buffer/CIGSSe interface engineering: Improved cell performance by the addition of zinc sulfide. *Thin Solid Films* 515 (2007) 6068–6072.
[13] G. Gordillo and C. Calderón, *"CIS thin film solar cells with evaporated InSe buffer"*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 77/2 (2003) pp 163-173
[14] Semiconducting Polymers, Chemistry, Physics and Engineering, G. Hadziioannou and P. F. van Hutten, Wiley-Vch, 2000
[15] O. Volobujeva, J. Kois. Influence of annealing conditions on the structural quality os $CuInSe_2$ thin films. *Thin solid films* (2008).
[16] Tokio. Nakada, Hiroki. Ohbo. *Improed $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ thin film solar cells by surface sulfurization. Solar energy materials and solar cells* 49 (1997) 285-290
[17] Ch. von Klopmanna, J. Djordjevicb. *Real-time studies of phase ttransformations in Cu–In–Se–S thin films . Sulfurization of Cu–In precursors. Journal of Crystal Growth* 289 (2006) 121–133
[18] K.Muller, S.Milko, D.Schmeißer. *Preparation of stoichiometric $CuInS_2$ surfaces—an XPS and UPS study. Thin Solid Films* 431 –432 (2003) 312–316
[19] John. McHardy, Frank. Ludwig. *Electrochemistry of semiconductors and electronics.. Hughes aircraft company.* El segundo California. USA 1992.

[20] R.P. Wijesundera, W. Siripala. *Preparation of $CuInS_2$ thin .lms byelectrodeposition and sulphurisation for applications in solar cells. Solar Energy Materials & Solar Cells* 81 (2004) 147–154
[21] Darko Grujicic, *Batric Pesic Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms Electrochimica Acta* 47 (2002) 2901_ 2912
[22] G. Gordillo, C. Calderón. *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, Vol. 69 (2001) 2551.
[23] T. Surek, *Journal of Crystal Growth* 275 (2005) 292–304
[24] L. L. Kazmerski, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 150 (2006) 105–135.
[25] Yung-I Chen a, Kuan-Ting Liu. *Mo–Ru coatings on tungsten carbide by direct current magnetron sputtering. Thin Solid Films* 515 (2006) 2207–2212.
[26] J.Palm, V.Pr obst, W.Stetter, R.Toelle. *CIGSSe thin film PV modules: from fundamental investigations to advanced performance and stability. Thin Solid Films* 451 –452 (2004) 544–551
[27] Chul-Hwan Choi, Seon-Hyo Kim. *Effects of post-annealing temperature on structural, optical, and electrical properties of ZnO and $Zn_{1-x}Mg_xO$ films by reactive RF magnetron sputtering. Journal of Crystal Growth* 283 (2005) 170–179.
[28] J. Liebig. *Ann. Pharma*. 14:124, 1835.
[29] C. Puscher. Dingl. *J*. 190:421, 1869.
[30] G. Hodes. *Chemical Solution deposition of semiconductor film, Marccek Dekker*, Inc. New York, Basel 2003.
[31] T. L. Chu, S. S. Chu, C. Ferekides. Q. Wu, J. Brit, Wang. *J. Appl. Phys* 70:7608, 1991.
[32] B. Basol, V. Kapur. *IEEE Trans. Electron. Dev*. 37:418, 1990.
[33] I. Kaur, D. K. Pandya, K. L. Chopra. *J. Electrochem Soc*. 127, 943 (1980).
[34] M. Froment, D. Lincot. *Electrochimica Acta*. Vol. 40, No. 10, pp. 1293-1303, (1995).
[35] P. O´Brien, J. McAleese. J. Mater. Chem. 1998, 8(11), 2309 T. Nakada, M. Mizutani. Jpn. *J. Appl. Phys.* 2002; 41: L165-L167-2314.
[36] T. Nakada, M. Mizutani. Jpn. *J. Appl. Phys*. 2002; 41: L165-L167
[37] A. Ennaoui, U. Blieske, M.C. Lux-Steiner. *Progress in Photovoltaics*: Research and application 1998; 6: 447-451.
[38] A. Ennaoui, W. Eisele, M. C. Lux-Steiner, T.P. Niesen, F. Karg. *Thin Solid Films* 431-432, (2003) pp. 335-339.
[39] A. Ennaoui, S. Siebentritt, M.C. Lux-Steiner, W. Riedl, F. Karg. *Sol. Energy Mater. Sol Cells* 2001; 67:31-40.
[40] R. N. Bhattacharya, M.A. Contretars, G. Teetter. Jpn. *J. Appl. Phys*. 2004; 43: L1475-L1476.
[41] K. Kushiya, M. Ohshita, I. Hara, Y. Tanaka, B. Sang, Y. Nagoya, M. Tachiyuki, D. Yamase. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2003; 75: 171-178.
[42] M.A. Contreras, T. Nakada, M. Hongo, A. O. Podov, J. R. Sites. *Proccedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (WCPEC-3), Osaka, Japan 2003; 570.
[43] A. Ennaoui, Canadian Journal of Physics 1999; 77: 723-729.
[44] S.D. Sartale, B. R. Sankapal, M. Lux-Steiner, A. Ennaoui. *Thin Solid Films*, 480-481, (2005) pp. 168-172.
[45] A. Ennaoui, M. Bär, J. Klaer, T. Kropp, R. Sáez-Araoz, M. Ch. Lux-Steiner. *Procceding of the 20th EU-PVSEC*, 6-10 june 2005, Barcelona, Spain. pp 1882-1885.
[46] M. Bär, J. Klaer, T. Kropp, R. Sáez-Araoz, M. Ch. Lux-Steiner. *Prog. Photovolt*: Res. Appl. 2006; 14:499-511.
[47] A. Ennaoui, T. Kropp, M. Ch. Lux-Steiner. German Patent Publication number: WO/2006/018013,2006.
[48] J. Ramajothi, S. Dhanuskodi and K. Nagarajan. *Crys. Res. Technol*. 39, No. 5, 414-420, 2004.

[49] J. M. Doña and J. Herrero. *J. Electrochem. Soc*. Vol 141, No. 1, 1994.
[50] ASTM International, 2003a, D1889-00 Standard test method for turbidity of water, in ASTM International, Annual Book of ASTM Standards, , Water and Enviromental Technology, 2003, v.11.01, West Conhohocken, Pennsylvania, 6p.
[51] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echilin, D.C. Joy, A.D. Romig, C.E. Lyman, C. Fiori and E. Lifshin. *Scanning electron miroscopy and X-ray microanalysis, Plenum Press* (1992).
[52] M. Gossla, W. N. Shafarman. *Five-source PVD for the deposition of* $Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}S_y)_2$ *absorber layers Thin Solid Films* 480–481 (2005) 33– 36).
[53] M. Bär, A. Ennaoui, J. Klaer, T. Kropp, R. Sáez-Araoz, S. Lehmann, A. Grimm, M.C. Lux-Steiner, *J. Appl. Phys*. 100 (6) (2006) (art. no. 064911).
[54] I. Lauermann, M. Bär, A. Ennaoui, U. Fiedeler, Ch.-H. Fischer, A. Grimm, I.M. Kötschau, M.C. Lux-Steiner, J. Reichardt, B.R. Sankapal, S. Siebentritt, S. Sokoll, L. Weinhardt, O. Fuchs, C. Heske, C. Jung, W. Gudat, F. Karg, T.P. Niesen. *Mater. Res. Soc. Symp*. Proc. 763 (2003) B4.5.1.
[55] M.A. Green, *Solar cells; operating principles, thechnology and system applications, Prentice-Hall* (1982)
[56] M.N. Ruberto, A. Rothwarf, J. Appl. Physs. 61 (9), 1987. 4662-4669.
[57] R.A. Sasala, *J.R. Sites, Proc. 32nd PVSEC* 1993.
[58] A. Virtuani, et al., *Proc 22nd EUPVSEC* 2007.
[59] Kuurne. J, Toluanen. A. *Sep time spectral mismatch and light soaking in thin film module measurements*. Heimolantie 6, 02330 Espoo, Finland.
[60] A. Ennaoui, T. Kropp, M.C. Lux-Steiner German Patent DE 102004040546
[61] A. Ennaoui, M. Bär, J. Klaer, T. Kropp, R. Sáez-Araoz, M.C. Lux-Steiner, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 14 (6) (2006) 499.
[62] R. Sáez-Araoz, A. Ennaoui, J. Klaer, T. Kropp, E. Veryaeva, T.P. Niesen, M.Ch. Lux-Steiner, *Phys. Status Solid* (a) 205 (10) (2008) 2330.
[63] A. Ennaoui, M. Bär, J. Klaer, T. Kropp, R. Sáez-Araoz, M.C. Lux-Steiner, *Prog. Photovolt.Res. Appl.* 14 (6) (2006) 499.