



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

FACULTAD DE INGENIERÍA

**“ESTUDIO Y OBTENCIÓN DE PELÍCULAS
SEMICONDUCTORAS DE CuAlGaSe_2 POR
ELECTRODÉPÓSITO PARA APLICACIONES
FOTOVOLTAICAS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

PRESENTA

ING. KAREN RODRÍGUEZ ROSALES

DIRIGIDO POR

Dr. FRANCISCO DE MOURE FLORES

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2018.



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultades de Química e Ingeniería
Maestría en Ciencias de la Energía

"ESTUDIO Y OBTENCIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE
CuAlGaSe₂ POR ELECTRODEPÓSITO PARA APLICACIONES
FOTOVOLTAICAS"

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestría en Ciencias de la Energía

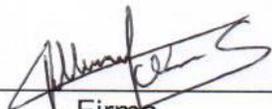
Presenta:

Ing. Karen Rodríguez Rosales

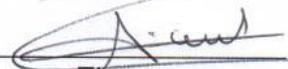
Dirigido por:

Dr. Francisco de Moure Flores

Dr. Francisco de Moure Flores
Presidente


Firma

Dr. José Santos Cruz
Secretario


Firma

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández
Vocal

Mayén Hdez. S.A.
Firma

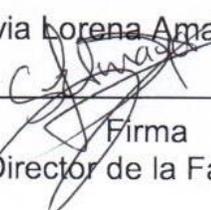
Dr. Manuel Toledano Ayala
Suplente


Firma

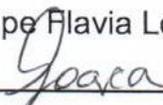
Dr. Enrique Campos González
Suplente

Enrique Campos
Firma

Dra. Silvia Lorena Amaya Llano


Firma
Director de la Facultad

Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña


Firma
Director de Investigación y Posgrado

ÌNDICE GENERAL

ÌNDICE DE CUADROS.....	iv
ÌNDIDE DE FIGURAS.....	v
RESUMEN	
ABSTRACT	
1. INTRODUCCIÒN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	3
2.1 Semiconductores	4
2.2 Coeficiente de absorciòn	8
2.3 Tasa de generaciòn y recombinaciòn	9
2.3 Celdas solares	11
2.3.1 Celdas solares de pelìcula delgada	16
2.5 Crecimiento de pelìculas delgadas	21
2.5.1.1 Potenciostato	23
2.5.1.5 Voltamperometrìa cìclica	29
3. HIPÒTESIS.....	31
4. OBJETIVOS	32
4.1 General	32
4.2 Especìficos	32
5. METODOLOGÌA.....	33
5.1 Reactivos y solventes	33
5.2. Materiales y equipos.....	33
5.3 Mètodo.....	34
5.3.1 Procesamiento de pelìculas semiconductoras mediante la tècnica de electrodepòsito	34
5.3.1.1 Estudio del electrodepòsito de pelìculas delgadas de CuAlGaSe ₂	36
5.3.1.2 Procesamiento de pelìculas delgadas de CuAlGaSe ₂ mediante electrodepòsito	41
5.4.1 Propiedades estructurales	46
5.4.1.1 Difracciòn de Rayos-X	46
5.4.1.2 Espectroscopia Raman.....	48

5.4.1.3 Microscopia electrónica de barrido	52
5.4.2 Caracterización óptica	54
5.4.2.1 Espectroscopía UV-Vis	54
5.4.2.2 Fotoluminiscencia (PL)	56
5.4.3 Respuesta fotovoltaica.....	58
5.4.3.1 Simulador solar	58
5.4.3.2 Mediciones I-V	60
6. RESULTADOS Y DISCUSIONES	61
6.1 Películas delgadas de CuAlSe ₂	61
6.1.1 Películas delgadas de CuAlSe ₂ sobre FTO a pH= 2 y 9	61
6.1.1.1 Caracterización estructural	61
6.1.2 Películas delgadas de CuAlSe ₂ sobre FTO y FTO/CdS a pH=2	63
6.1.2.1 Caracterización estructural	63
6.1.2.2 Caracterización óptica	67
6.1.3 Películas delgadas de CuAlSe ₂ obtenidas sobre FTO y FTO/CdS a pH=2 con tratamiento térmico en diferentes atmósferas.....	68
6.1.3.1 Caracterización estructural	68
6.1.4 Películas delgadas de CuAlSe ₂ sobre sustratos de FTO/CdS a pH=4.....	70
6.1.4.1 Caracterización estructural	71
6.2 Películas delgadas de CuAlGaSe ₂ sobre FTO/CdS	73
6.2.1 Caracterización de las películas delgadas de CuAlGaSe ₂ , serie 1	74
6.2.1.1 Caracterización estructural	74
6.2.1.2 Caracterización óptica	77
6.2.2 Caracterización de las películas delgadas de CuAlGaSe ₂ , serie 2	78
6.2.2.1 Caracterización estructural	79
6.2.2.2 Caracterización óptica	83
6.2.3 Caracterización de las películas delgadas de CuAlGaSe ₂ , serie 3	85
6.2.3.1 Caracterización estructural	86
6.2.3.2 Caracterización óptica	89
6.2.4 Evaluación de las propiedades fotovoltaicas de las heteroestructuras: FTO/CdS/CuAlGaSe ₂ /MoO ₃ -Ag y FTO/CdS/CuAlGaSe ₂ /Cu-Au.....	90

6.2.4.1 Caracterización estructural	91
6.2.4.2 Evaluación Fotovoltaica	93
7. CONCLUSIONES	97
8. REFERENCIAS	99

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		página
1	Principales características de la energía solar.	2
2	Concentración y volumen de las soluciones precursoras para el electrodeposición de las películas de CuAlSe ₂ .	42
3	Concentraciones de los reactivos empleados para el depósito de las películas de CuAlGaSe ₂ de la serie 1.	43
4	Concentraciones de los reactivos empleados para el depósito de las películas de CuAlGaSe ₂ de la serie 1.	44
5	Concentraciones de los reactivos empleados para el depósito de las películas de CuAlGaSe ₂ , CuAlSe ₂ y CuGaSe ₂ .	45
6	Concentraciones de los reactivos empleados para el depósito de las películas de CuAlGaSe ₂ .	46
7	Especificaciones de clase ASTM para simuladores solares	59
8	Condiciones para el tratamiento térmico de películas de CuAlSe ₂ obtenidas sobre FTO/CdS.	71
9	Variación de la concentración de Ga(NO ₃) ₃ en las películas de CuAlGaSe ₂ de la serie 1.	74
10	Variación de la concentración de Ga(NO ₃) ₃ en las películas de CuAlGaSe ₂ de la serie 2.	78
11	Concentración de AlCl ₃ y Ga(NO ₃) ₃ en las películas de CuAlGaSe ₂ , CuAlSe ₂ y CuGaSe ₂ , así como las temperaturas de los tratamientos térmicos.	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		página
1	Diagrama de bandas de un semiconductor con E_g fuera del equilibrio termodinámico con cuasi niveles de Fermi EF_n y EF_p (Troviano M., 2011).	8
2	Representación esquemática de una celda solar conectada a una fuente externa (Troviano M., 2011).	12
3	Curva I - V típica para una celda solar basada en silicio (Solar Energy Systems, 2013).	14
4	Espectro de irradiación solar para AM1.5 (Martín S., 2014).	15
5	Eficiencias record de conversión solar eléctrica para las diferentes celdas solares existentes (Best Research–Cell Efficiencies NREL, 2018).	18
6	Esquema del dispositivo para electrodeposición de metales (Chacón y Santillán, 2011).	23
7	Zonas características del sistema electrodo-solución para un electrodo de carga negativa.	25
8	Representación de las regiones de transferencia de iones en el electrodeposición de películas delgadas.	28
9	Esquema del potencióstato y su configuración con tres electrodos.	35
10	Voltamperograma cíclico de las soluciones base: agua (línea negra) y agua más TEA (línea rosa), ambas con 10 mL de KCl a $\text{pH}=4$.	36
11	Voltamperograma cíclico de soluciones de CuCl_2 (línea negra) y CuCl_2 más TEA (línea naranja), ambas con 10 mL de KCl a $\text{pH}=4$.	38

12	Voltamperograma cíclico de soluciones de CuCl_2 más TEA (línea naranja) y CuCl_2 más AlCl_3 (línea negra), ambas con 10 mL de KCl a $\text{pH}=4$.	38
13	Voltamperograma cíclico de soluciones de CuCl_2 , AlCl_3 más TEA (línea naranja) y CuCl_2 , AlCl_3 más $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (línea negra), ambas con 10 mL de KCl a $\text{pH}=4$.	39
14	Voltamperograma cíclico de soluciones de CuCl_2 , AlCl_3 , $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ más TEA (línea naranja) y CuCl_2 , AlCl_3 , $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ más H_2SeO_3 (línea negra), ambas con 10 mL de KCl a $\text{pH}=4$.	40
15	Esquema de un difractor (Callister, 1995).	48
16	Origen de los espectros Raman (Skoog et al., 2008).	50
17	Esquema básico de un láser de gas noble (Ferraro et al., 2003).	51
18	Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (Quiñones Galván J., 2008).	53
19	Esquema de un aparato de absorción UV-vis.	55
20	Espectros Raman de las películas de CuAlSe_2 depositadas a diferentes potenciales sobre sustratos con FTO, $\text{pH}=2$.	62
21	Espectros Raman de las películas de CuAlSe_2 depositadas a diferentes potenciales sobre sustratos con FTO, $\text{pH}=9$.	63
22	Espectros Raman de las películas de CuAlSe_2 depositadas a un potencial de -0.65 V a diferentes temperaturas, $\text{pH}=2$.	64
23	Difractogramas de Rayos X de las películas de CuAlSe_2 depositadas a un potencial de -0.65 V a diferentes temperaturas, $\text{pH}=2$.	65
24	Espectros Raman de las películas de CuAlSe_2 depositadas a un potencial de -0.65 V con tratamiento térmico en atmósfera de Ar durante 60 minutos a 450 °C.	66
25	Espectros de fotoluminiscencia (PL) de películas de CuAlSe_2 depositadas a un potencial de -0.65 V con tratamiento térmico en atmósfera de Ar durante 60 minutos a 450 °C.	67

26	Difractogramas de Rayos X de películas de CuAlSe ₂ depositadas sobre FTO con diferentes tratamientos térmicos a 450 °C durante 15 minutos.	69
27	Difractogramas de Rayos X de películas de CuAlSe ₂ depositadas sobre CdS con diferentes tratamientos térmicos a 450 °C durante 15 minutos.	70
28	Espectros Raman de películas de CuAlSe ₂ depositadas a un potencial de -0.65 V durante 15 minutos con diferentes tratamientos térmicos.	72
29	Difractogramas de Rayos X de películas de CuAlSe ₂ depositadas a un potencial de -0.65 V durante 15 minutos con diferentes tratamientos térmicos.	73
30	Espectros Raman de películas de CuAlGaSe ₂ depositadas a -0.65 V durante 20 minutos con tratamientos térmicos a 450 °C por 15 minutos	75
31	Difractogramas de Rayos X de películas de CuAlGaSe ₂ depositadas a -0.65 V durante 20 minutos con tratamientos térmicos a 450 °C por 15 minutos.	76
32	Espectros de PL de películas de CuAlGaSe ₂ depositadas a -0.65 V durante 20 minutos con tratamientos térmicos a 450 °C por 15 minutos.	78
33	Difractogramas de Rayos X de películas de CuAlGaSe ₂ depositadas a -0.65 V durante 20 minutos con tratamientos térmicos a 450 °C por 15 minutos.	79
34	Imágenes SEM de películas: a), b) CuAlSe ₂ , c) y d) CuAlGaSe ₂ a 60X10 ⁻³ M.	81
35	Imágenes SEM de películas de CuAlGaSe ₂ con una concentración de Ga(NO ₃) ₃ de: a), b) 45X10 ⁻³ M; c), d) a 30X10 ⁻³ M; e) y f) 15X10 ⁻³ M.	82

36	Espectros de transmitancia óptica (%) de películas de CuAlGaSe ₂ depositadas a -0.65 V durante 20 minutos con tratamientos térmicos a 450 °C por 15 minutos.	83
37	Gráfica αhv^2 vs hv de películas de CuAlGaSe ₂ depositadas a -0.65 V durante 20 minutos con tratamientos térmicos a 450 °C por 15 minutos.	85
38	Espectros Raman de películas de CuAlGaSe ₂ , CuAlSe ₂ y CuGaSe ₂ sobre FTO con CdS, a temperaturas de recocido de 320 y 120 °C.	87
39	Difractogramas de Rayos X de películas de CuAlGaSe ₂ , CuAlSe ₂ y CuGaSe ₂ sobre FTO con CdS, a temperaturas de recocido de 320 y 120 °C.	88
40	Imágenes SEM de películas de CuGaSe ₂ sobre FTO con CdS, a temperaturas de recocido de a) 120 y b) 320 °C.	88
41	Espectro de transmitancia óptica (%) para películas de CuAlGaSe ₂ , CuAlSe ₂ y CuGaSe ₂ a temperaturas de recocido de 120 y 320 °C.	89
42	Gráfica αhv^2 vs hv para películas de CuAlGaSe ₂ , CuAlSe ₂ y CuGaSe ₂ sobre FTO con CdS, a temperaturas de recocido de 120 y 320 °C.	90
43	Espectros Raman de heteroestructuras: FTO/CdS/-CuAlGaSe ₂ /MoO ₃ -Ag (Celda 1) y FTO/CdS/CuAlGaSe ₂ /Cu-Au (Celda 2).	91
44	Difractogramas de Rayos X para heteroestructuras: FTO/CdS/CuAlGaSe ₂ /MoO ₃ -Ag (Celda 1) y FTO/CdS/CuAlGaSe ₂ /Cu-Au (Celda 2).	92
45	Imágenes SEM de las heteroestructuras: a) FTO/CdS/CuAlGaSe ₂ /MoO ₃ -Ag (Celda 1) y b) FTO/CdS/CuAlGaSe ₂ /Cu-Au (Celda 2).	93

46	Curva I-V para Celda 1: FTO/CdS/CuAlGaSe ₂ /MoO ₃ -Ag. a) Gráfica original, b) Con ampliación entre 0 y 0.01 V.	94
47	Curva I-V para Celda 2: FTO/CdS/CuAlGaSe ₂ /Cu-Au. a) Gráfica original, b) Con ampliación entre 0 y 0.04 V	95

RESUMEN

En el presente trabajo, se obtuvieron películas semiconductoras de $\text{Cu}(\text{Al},\text{Ga})\text{Se}_2$ sobre sustratos de $\text{SnO}_2:\text{F}$, mediante electrodeposición utilizando $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ como agente complejante. Primeramente, se obtuvieron películas de CuAlSe_2 variando el potencial de reducción de -0.5 a -0.8 V y el pH con la finalidad de realizar un estudio sobre la formación del material. La caracterización estructural-óptica indicó que los parámetros de crecimiento idóneos son cuando se tiene un potencial de reducción de -0.65 V y un pH de 4. Posteriormente, se obtuvieron películas de $\text{Cu}(\text{Al},\text{Ga})\text{Se}_2$ a un potencial de reducción de -0.65 V, pH de 4 y a un tiempo de crecimiento de 20 minutos sobre sustratos de $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}$. Se realizaron tratamientos térmicos a las películas obtenidas en un horno tubular en atmósfera de nitrógeno a diferentes temperaturas (120 , 320 y 450 °C) y tiempos de 15 y 60 minutos. Para el depósito de las películas de $\text{Cu}(\text{Al},\text{Ga})\text{Se}_2$ se evaluaron diferentes concentraciones nominales de galio (Ga). Finalmente, se obtuvieron heteroestructuras de $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{CuAlGaSe}_2$, en las cuales el CdS se obtuvo mediante la técnica de baño químico. La caracterización estructural, realizada mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman indicó que las películas obtenidas de $\text{Cu}(\text{Al},\text{Ga})\text{Se}_2$ tienen estructura tetragonal. Mediante los espectros UV-Vis se estimó el ancho de banda, teniendo valores aproximados de 1.58 a 2.28 eV para las películas de CuAlGaSe_2 . Los espectros de fotoluminiscencia mostraron que la incorporación de Ga en la estructura de CuAlSe_2 promueve un corrimiento hacia menores valores de energía; al aumentar la concentración nominal de Ga disminuye el valor de la banda prohibida. Mediante mediciones de corriente contra voltaje (I - V) se determinó que las películas de CuAlGaSe_2 tienen una conductividad tipo p . La caracterización estructural, óptica y eléctrica de las películas indica que el método de electrodeposición es adecuado para el depósito de películas semiconductoras de CuAlGaSe_2 sobre sustratos conductores a un bajo costo.

ABSTRACT

In the present work, semiconductor films of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ were obtained on substrates of $\text{SnO}_2:\text{F}$ by electrodeposition using $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ as a complexing agent. Films of CuAlSe_2 were obtained by varying the reduction potential of -0.5 to -0.8 V and the pH with the purpose of developing a study on the formation of the material. The structural-optics characterization indicated that the growth parameters are suitable when there is a reduction potential of -0.65 V and a pH of 4. Subsequently, films of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ were obtained to a reduction potential of -0.65 V, pH of 4 and a time of growth of 20 minutes on substrates of $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}$. Thermal treatments were done to the films obtained in a tube furnace in an atmosphere of nitrogen at different temperatures (120 , 320 and 450°C) and times of 15 and 60 minutes. For the deposit of the films of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ evaluated different nominal concentrations of gallium (Ga). Finally, heterostructures such as $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{CuAlGaSe}_2$, were obtained, the CdS was obtained by the chemical bath deposition technique. The structural characterization by X-ray diffraction and Raman spectroscopy indicated that the films obtained of $\text{Cu}(\text{Al,Ga})\text{Se}_2$ has tetragonal structure. Band gaps were calculated from UV-Vis spectra, having values of 1.58 to 2.28 eV for the CuAlGaSe_2 films. Photoluminescence spectra showed that the incorporation of Ga into the structure of CuAlSe_2 promotes a shift toward lower values of energy; to increase the nominal concentration of Ga decreases the value of the bandgap. By means of measurements of current against voltage (I - V), it was determined that the CuAlGaSe_2 films have a p -type conductivity. The structural, optical and electrical characterization of the films indicates that the method of electrodeposition is suitable for the deposit of semiconductor films of CuAlGaSe_2 on conductive substrates at a low cost.

AGRADECIMIENTOS

- ❖ Al Departamento de Física del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) por su apoyo en las caracterizaciones realizadas a los materiales.
- ❖ A Marcela Guerrero, Alejandra García y Ángel Guillén del departamento de Física del CINVESTAV, Unidad Zacatenco, por el soporte técnico.
- ❖ Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante mis estudios de posgrado.
- ❖ Por su apoyo financiero al FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA a través de CeMIE-sol, dentro del proyecto estratégico 37 "Desarrollo de nuevos dispositivos fotovoltaicos y materiales semi-superconductores".

También a la Universidad Autónoma de Querétaro a través de FOFI-UAQ 2018.

1. INTRODUCCIÓN

La dependencia de la tecnología, el mejoramiento de la calidad de vida de los países desarrollados y el continuo aumento de la población dan lugar al aumento en la demanda de energía.

La generación de energía en mayor proporción depende de:

Petróleo	40%
Carbón	30%
Gas natural	20%
Hidroeléctricas	6%
Plantas nucleares	4%

En la actualidad los combustibles fósiles son la base de la producción de la energía, lo que significa que nuestro desarrollo está basado en procesos energéticos de poca eficiencia y de un recurso no renovable y en vías de agotamiento. Sin embargo, quemar combustibles fósiles tradicionales está causando una serie de problemas ambientales, como el cambio climático, calentamiento de la superficie terrestre, contaminación del aire y lluvia ácida (Gonçalves *et al.*, 2017). Según el acuerdo de la COP21, el calentamiento global debe mantenerse por debajo de 2 °C mediante la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero (Cannavale *et al.*, 2017).

Hoy en día cerca de dos mil millones de personas carecen de electricidad (Hussain *et al.*, 2017). Para tener una política de desarrollo sostenido es indispensable que la mayoría de los recursos, particularmente la energía, sean del tipo renovable e inagotable. Por ahora se conocen solo dos tipos de energía que reúnen estas características: 1) energía atómica incluyendo fusión termonuclear y 2) energías renovables como lo son: energía solar, energía eólica, energía de la marea, energía térmica del mar, geotérmica, fotosíntesis, entre otras. Siendo la energía solar una de las más prometedoras a través de dispositivos como las celdas solares.

Las celdas solares en la actualidad, son una alternativa atractiva en la conversión de energía solar a energía eléctrica para cubrir los requerimientos de energía, la energía solar absorbida por la Tierra en un año es equivalente a 20 veces la energía almacenada en todas las reservas de combustibles fósiles en el mundo y diez mil veces superior al consumo actual. Esta energía presenta diversas ventajas con respecto al resto de las fuentes de energía, como también algunas desventajas y problemas de utilización (ver Cuadro 1).

Cuadro 1. Principales características de la energía solar.

Ventajas	Desventajas
Es inagotable	Baja radiación terrestre ($\approx 1[\text{kW}/\text{m}^2]$)
100% limpia	Radiación variable
Alta confiabilidad	Alta inversión inicial

La energía del sol puede ofrecer diferentes posibilidades de empleo: 1) producción de electricidad empleando sistemas fotovoltaicos para su empleo terrestre y en sistemas espaciales, 2) sistema solares térmicos que convierten la luz del sol en energía térmica almacenable y fácil de distribuir y 3) absorción directa de radiación solar para calentar agua, útil en procesos industriales y climatizar edificios (Gurevich y Meléndez, 2010).

La energía solar es, sin duda, la más importante y abundante de las llamadas fuentes energéticas renovables. Al mismo tiempo la forma más versátil y prometedora de conversión de esta energía, es la conversión directa por medio del Efecto Fotovoltaico. Por ello, las líneas de investigación se han concentrado principalmente en dos grandes áreas: a) la reducción del costo de las celdas, mediante el uso de materias y técnicas de fabricación sencillas y eficientes en cuanto al consumo energético, traduciéndose en bajos costos de producción, y b) la elevación del

rendimiento de las celdas, por medio del desarrollo y optimización de estructuras fotovoltaicas con alta eficiencia de conversión.

2. ANTECEDENTES

La posibilidad de obtener energía eléctrica a partir de la radiación solar se basa un fenómeno que fue observado por el científico francés H. Becquerel en 1839. El efecto fotovoltaico ocurre cuando, al iluminar un material o dispositivo (celda solar), se produce potencia eléctrica entre sus extremos.

Una celda solar, también llamada celda fotovoltaica, es un dispositivo electrónico que permite la conversión directa de luz en electricidad a nivel atómico. Algunos materiales presentan una propiedad conocida como efecto fotoeléctrico que hace que absorban fotones de luz y emitan electrones. Cuando estos electrones son capturados, el resultado es una corriente eléctrica que puede ser utilizada como electricidad.

El número de materiales que son capaces de exhibir estas características es grande, sin embargo, el número de tales materiales que son capaces de hacer la transformación de radiación solar en energía eléctrica con alta eficiencia y estabilidad en la operación, es reducido. El rendimiento de una celda solar fotovoltaica está íntimamente relacionado a las propiedades de los materiales a partir de los cuales están hechas (Bube, 1998).

El primer paso en el desarrollo de un método de fabricación, es la elección de los materiales que formaran la celda solar. Para ello es primordial conocer las posibles estructuras, sus alternativas y sus limitaciones. Además de intentar utilizar métodos de fabricación económicos es fundamental producir celdas eficientes. Con respecto al aumento de la eficiencia de conversión de las celdas, se está trabajando en el desarrollo de heterouniones eficientes, en estructuras fotovoltaicas de alta concentración y en materiales con amplia captación del espectro solar. Estos últimos son los que poseen mayor potencialidad para elevar significativamente la eficiencia

de conversión fotovoltaica. Debido a sus características eléctricas, estructurales y ópticas, las películas delgadas semiconductoras parecen ser, en este momento, las más prometedoras industrialmente en la fabricación de celdas solares.

2.1 Semiconductores

Los semiconductores se pueden distinguir de diferentes maneras dependiendo de sus propiedades y aplicaciones. Por ejemplo, se pueden clasificar en función de su estructura de banda, o de la tabla periódica (por ejemplo, grupos IV, III-V y II-V), o estructura cristalina, o propiedades eléctricas (Yacobi, 2003).

En un semiconductor o aislante, existe una separación entre los estados electrónicos llenos y vacíos. La carga puede ser llevada por electrones que se mueven en los estados normalmente vacíos de la banda de conducción o por la ausencia de un electrón (un “hueco”) que se mueve en los estados normalmente llenos de la banda de valencia. Los comportamientos que se aplican a los electrones también se aplican a los huecos, éstos se denominan “cuasi-partículas” ya que no existen aisladamente. Son fantasmas de electrones que sólo se conocen por la ausencia del electrón en el sólido. Sin embargo, en un sólido, los huecos parecen tener carga y masa y estar dispersos como si fueran fermiones reales.

Dos de las consecuencias más significativas de la teoría cuántica son que los electrones son fermiones que tienen un número cuántico "spin" de $\pm 1/2$, y que no hay dos partículas con el mismo valor de “spin” que puedan ocupar el mismo estado (pueden tener el mismo conjunto de valores de números cuánticos) en un momento (el principio de exclusión de Pauli). Por lo tanto, el llenado de un conjunto de estados comienza con la energía más baja y añade electrones a estados de energía más alta y más alta a medida que los niveles más deseables se llenan. Los huecos se comportan igual que los electrones pero prefieren los estados de energía más altos (Rockett, 2008).

2.1.1 Ecuaciones fundamentales

En un semiconductor la concentración de portadores de carga depende de la densidad de estados de energía permitidos y de la probabilidad de ocupación de los mismos. En equilibrio termodinámico, la función de ocupación de estados viene dada por la distribución de Fermi-Dirac

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]} \quad (2.1)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y E_F la energía de Fermi.

Esta expresión da la probabilidad de que un estado electrónico con energía E a una temperatura T , sea ocupado por un portador de carga.

Si el semiconductor se encuentra fuera del equilibrio termodinámico, un único nivel de Fermi no puede representar el estado de los electrones y huecos presentes en el semiconductor. Por ello se definen los cuasi-niveles de Fermi E_{Fn} y E_{fp} , los cuales representan los estados termodinámicos de electrones y huecos respectivamente. Se puede demostrar que la concentración de electrones en la banda de conducción n y la concentración de huecos en la banda de valencia p en un semiconductor fuera del equilibrio termodinámico vienen dadas respectivamente por

$$n = N_c \exp\left(\frac{E_c - E_{Fn}}{kT}\right) \quad (2.2)$$

y

$$p = N_v \exp\left(\frac{E_{fp} - E_v}{kT}\right) \quad (2.3)$$

donde $N_{c/v}$ son las concentraciones de estados efectivos en la banda de conducción/valencia, E_c es el límite inferior de la banda de conducción y E_v el límite

superior de la banda de valencia. Si el semiconductor se encuentra en equilibrio termodinámico tendremos $E_F = E_{Fn} = E_{Fp}$.

Según el tipo de portador que sea mayoritario en un semiconductor, se puede clasificar en tipo p , cuando los huecos son mayoritarios, tipo n cuando lo son los electrones e intrínseco cuando las concentraciones cumplen con $n = p = n_i$, siendo n_i la concentración intrínseca de portadores de carga.

Además de los portadores de carga, que pueden desplazarse a lo largo de todo el semiconductor, existen otras fuentes de carga eléctrica inmóviles, como átomos de la red cristalina que ceden o atrapan un electrón quedando ionizados, o defectos cristalinos cargados. Resulta conveniente considerar que todas las cargas inmóviles se deben únicamente a la concentración de átomos aceptores NA y donores ND que se ionizan aceptando o donando un electrón. Es decir que $NA = NA^-$ y $ND = ND^+$ siendo NA^- la concentración de impurezas ionizadas negativamente (por aceptar un electrón) y ND^+ la concentración de impurezas cargadas positivamente (por donar un electrón).

Un semiconductor contiene una concentración de defectos N_T usualmente neutros que pueden cargarse negativa o positivamente siguiendo la estadística de ocupación de Fermi-Dirac de la ecuación (2.1). De esta manera, el semiconductor tiene una concentración de defectos cargados negativamente n_T dado por

$$n_t = N_t f(E_t) \quad (2.4)$$

donde E_t es la energía del defecto. La concentración de defectos cargados positivamente P_t viene dada por

$$P_t = N_t (1 - f(E_t)) \quad (2.5)$$

Considerando todas las cargas eléctricas descritas anteriormente, se define la concentración de carga total como

$$\rho = q(p - n + p_t - n_t + N_D^+ - N_A^-) \quad (2.6)$$

donde q es la carga elemental.

A continuación se describen las ecuaciones de la electrostática y del transporte de cargas expresadas en una dimensión espacial z . El campo eléctrico F en la dirección z está relacionado al potencial electrostático Ψ por $F = -d\Psi/dz$, y cumple con la ley electrostática de Gauss según la ecuación de Poisson

$$\frac{dF}{dz} = \frac{\rho(z)}{\epsilon_\zeta} \quad (2.7)$$

donde ϵ_ζ es la constante dieléctrica absoluta del semiconductor.

Las ecuaciones de transporte de cargas de huecos y electrones contienen la difusión debida a un gradiente de concentración de portadores de carga a lo largo del semiconductor, y el movimiento de arrastre debido a un campo eléctrico. Las densidades de corriente J_n para electrones y J_p para huecos, dadas a lo largo de la profundidad z del semiconductor vienen dadas por

$$J_n = q\mu_n nF + qD_n \frac{dn}{dz} \quad (2.8)$$

y

$$J_p = q\mu_p pF + qD_p \frac{dp}{dz} \quad (2.9)$$

donde $\mu^{n/p}$ son las movilidades de electrones/huecos y $D^{n/p}$ son los coeficientes de difusión para electrones/huecos.

Los procesos de transporte, por el campo eléctrico y difusión están relacionados por la expresión de Einstein

$$D^{n/p} = V_t \mu^{n/p} \quad (2.10)$$

donde V_t es la tensión térmica definida como $V_t = kT/q$.

2.2 Coeficiente de absorción

Cuando incide un flujo de fotones $\phi_0(h\nu)$ de energía suficiente sobre la superficie de un semiconductor, la radiación que penetra hacia el interior del material se absorbe excitando electrones desde la banda de valencia hacia la de conducción, generando pares electrón-hueco. Este proceso se muestra en la Figura 1. (a). El flujo remanente $\phi_0(h\nu, z)$ a una profundidad z , desde la superficie ($z = 0$), se expresa siguiendo la ley de Lambert-Beer como

$$\phi_0(h\nu, z) = \phi_0(h\nu) \exp[-\alpha(h\nu)z] \quad (2.11)$$

donde $\alpha(h\nu)$ es el coeficiente de absorción del semiconductor, el cual depende de la energía del fotón $h\nu$ y del tipo de material.

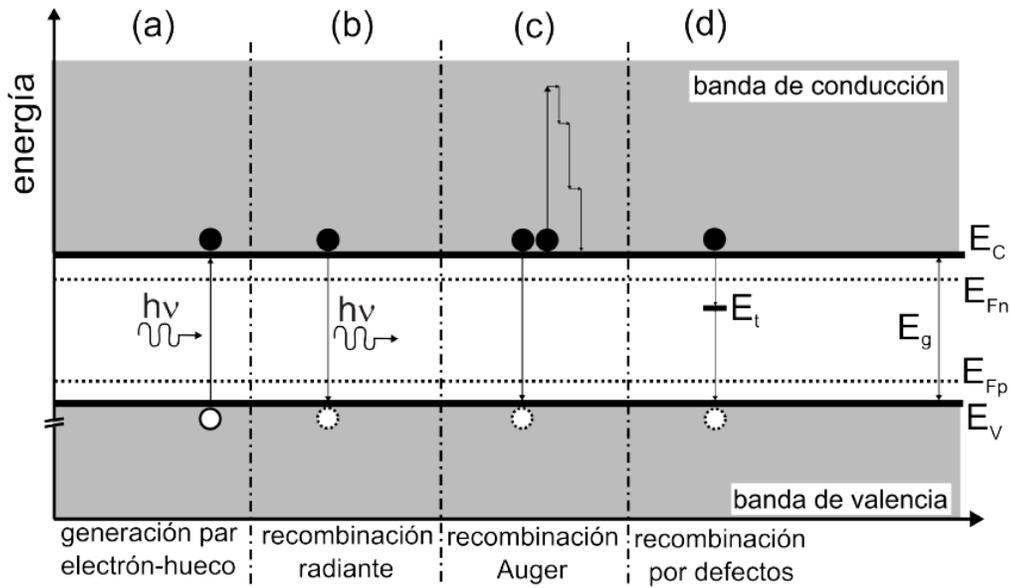


Figura 1. Diagrama de bandas de un semiconductor con E_g fuera del equilibrio termodinámico con cuasi niveles de Fermi E_{Fn} y E_{Fp} (Troviano M., 2011).

En la Figura 1 se tiene la representación esquemática del diagrama a de bandas de un semiconductor con E_g fuera del equilibrio termodinámico con cuasi niveles de Fermi E_{Fn} y E_{Fp} y borde de la banda de conducción E_c y de valencia E_v . a) representa la generación de un par electrón-hueco mediante la absorción de un fotón de energía $h\nu \geq E_g$, b) la recombinación radiante, c) la recombinación Auger y d) la recombinación por defectos a través de un defecto con energía E_t .

2.3 Tasa de generación y recombinación

La tasa generación G se produce por todas las fuentes de energía externa que generan pares electrón-hueco y viene dada, para el caso monocromático, por

$$G(h\nu, z) = -\frac{d\phi(h\nu, z)}{dz} = \phi_0(h\nu)\alpha \exp(-\alpha z) \quad (2.12)$$

Algunos ejemplos de fuentes que contribuyen a la tasa de generación son las excitaciones de origen térmico y las producidas al iluminar un semiconductor con fotones con energías mayores a E_g .

La contraparte a la generación es la recombinación de un electrón con un hueco, y los principales mecanismos por los que se produce este proceso se clasifican en recombinación radiante R_{rad} , recombinación Auger R_{Auger} y la recombinación a través de niveles de defectos $R_{defectos}$.

La tasa de recombinación total R_{tot} que considera los distintos procesos está dada por

$$R_{tot} = R_{rad} + R_{Auger} + R_{defectos} \quad (2.12)$$

La tasa de recombinación radiante R_{rad} , viene dada por

$$R_{rad} = B_{rad}(np - n_i^2) \quad (2.13)$$

donde B_{rad} es la constante de recombinación radiante que depende del material.

La tasa de recombinación Auger R_{Auger} , es un proceso de recombinación no radiante que se esquematiza en la Figura 1 c). En un proceso Auger de electrones, la energía liberada por el electrón al recombinar excita un electrón cercano que luego pierde esta energía por interacciones con la red cristalina, decayendo nuevamente hacia el borde de la banda de conducción E_c .

Cuando un material semiconductor tiene imperfecciones en su red cristalina, se genera una concentración N_t de defectos a niveles de energía E_t dentro del ancho de banda, a los cuales se les atribuye una sección efectiva de captura $\sigma^{n/p}$ de electrones/huecos. Estos defectos son centros de recombinación que se evalúan mediante la tasa de recombinación por defectos $R_{defectos}$. Generalmente un único nivel de defecto domina el proceso de recombinación y es posible representar este caso particular mediante la recombinación Shockley-Read-Hall R_{SRH} que viene dada por

$$R_S = \frac{(np - n_i^2)}{\tau_{p0}(n + n_1) + \tau_{n0}(p + p_1)} \quad (2.15)$$

donde $\tau_{n0/p0} = (N_t v_{th} \sigma_{n/p})^{-1}$ es el tiempo de transición de electrones/huecos, v_{th} es la velocidad térmica, $n_1 = N_c \exp[-(E_c - E_t)/kT]$ y $p_1 = N_v \exp[-(E_t - E_v)/kT]$ son parámetros auxiliares. En la Figura 1.d) se esquematiza un proceso de recombinación a través de un estado de defecto.

De forma análoga, la tasa de recombinación superficial R_s , es la que se produce en la interfaz entre dos capas con distintas características estructurales, por ejemplo, entre dos semiconductores, un semiconductor y un contacto óhmico o en un borde de grano. La tasa R_s viene dada por

$$R_s = \frac{(np - n_i^2)}{S_p^{-1}(n + n_1) + S_n^{-1}(p + p_1)} \quad (2.16)$$

donde $S_n = N_s v_{th} \sigma_n$ y $S_p = N_s v_{th} \sigma_p$ son las velocidades de recombinación superficial de electrones y huecos respectivamente. En estas expresiones N_s es la densidad superficial de estados de defectos.

Cuando un semiconductor en estado estacionario se encuentra fuera del equilibrio se tiene $R_{tot} \neq G$, y la diferencia entre generación y recombinación se debe a una extracción o inyección de portadores de carga en alguna dirección. Debe cumplirse entonces la continuidad de flujo de cargas, valiendo

$$\frac{dJ_n}{dz} = -q(G - R_{tot}) \quad (2.17)$$

Para la densidad de corriente de electrones y

$$\frac{dJ_p}{dz} = -q(G - R_{tot}) \quad (2.18)$$

Para la densidad de corriente de huecos.

Se define el tiempo de vida de electrones T_n como

$$T_n = \frac{\Delta_n}{R_{tot}} \quad (2.19)$$

donde Δ_n es el exceso de electrones respecto a la concentración de electrones en el equilibrio térmico.

2.3 Celdas solares

Las celdas solares convierten la luz solar en energía eléctrica. En la Figura 2 se resume el proceso que se produce cuando la luz incidente penetra en el semiconductor y se absorbe, generando pares electrón-hueco. Estas cargas difunden desde la profundidad de la zona p y se separan espacialmente por un campo eléctrico producido por la unión de las zonas n y p que se extiende en una región denominada de carga espacial de ancho w . Las cargas separadas son

transportadas a través del semiconductor hacia los contactos eléctricos frontal y posterior, que las colectan para ser extraídas y aprovechadas como corriente eléctrica en una aplicación externa.

La unión de las zonas n y p produce una región de ancho w donde el campo eléctrico separa los portadores que se generan por la absorción de un fotón. Los portadores se extraen por un contacto transparente frontal y un contacto posterior que refleja la luz.

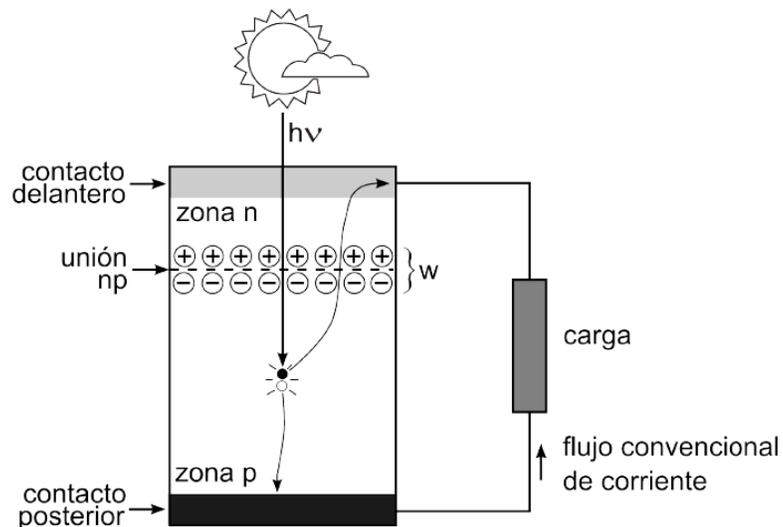


Figura 2. Representación esquemática de una celda solar conectada a una fuente externa (Troviano M., 2011).

El diseño de una celda solar exige el control de numerosos aspectos intrínsecos en el propio dispositivo, como la correcta formación de la unión pn , los procesos de recombinación, pérdidas por resistencias internas, recolección de los fotoportadores, etc. No obstante, los parámetros más importantes que describen el funcionamiento y permiten la comparación entre celdas son los siguientes:

- Densidad de corriente de cortocircuito, J_{sc} . Es la densidad de corriente máxima a voltaje cero. Idealmente si se tiene $V = 0$ entonces $J_{sc} = J_L$ que depende del número de portadores de carga fotogenerados y su eficiencia de colección.
- Voltaje en circuito abierto, V_{oc} . Tiene lugar cuando la corriente vale cero. Es equivalente a la diferencia entre los niveles quasi-fermi de electrones y huecos entre los dos lados del dispositivo. Desde la ecuación para un diodo V_{oc} es equivalente a

$$V_{oc} = \frac{AK_B T}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_o} + 1 \right) \quad (2.20)$$

donde J_o es la densidad de corriente a oscuras, J_L es la densidad de corriente en iluminación, A es un factor de idealidad que varía entre 0 y 1, K_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura.

Entonces, el V_{oc} no solo dependerá de la corriente generada y de procesos de recombinación, sino, también, de la naturaleza de la unión que transporta la corriente (A y J_o).

- Potencia máxima, P_{max} . La potencia máxima que se extrae de la celda se define como $P=IV$. En el punto en el que se obtenga P_{max} , se definirán los valores de corriente y voltaje como I_{max} y V_{max} .
- Factor de forma, FF . Puede verse como una medida de la calidad de la unión en la celda al igual que de la resistencia en serie y en paralelo.

$$FF = \frac{V_{mp} * J_{mp}}{V_{oc} * J_{sc}} \quad (2.21)$$

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} * J_{sc}}{P_{in}} FF \quad (2.22)$$

donde V_{mp} es el voltaje máximo, J_{mp} es la densidad de corriente máxima, P_{out} es la potencia de salida, P_{in} es la potencia de entrada y η es la eficiencia.

- Eficiencia, η . Es el parámetro que se suele utilizar para definir el funcionamiento de una celda. Representa la relación entre la potencia que se obtiene de la celda y la potencia de la luz que incide sobre ella:

$$\eta(\%) = 100 \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{A P_{sol}} \quad (2.23)$$

donde P_{sol} es la potencia luminosa por unidad de área que se recibe del sol y A es área de la celda.

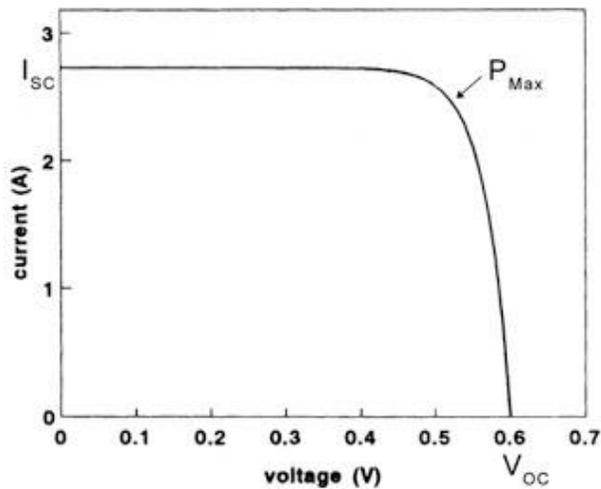


Figura 3. Curva I - V típica para una celda solar basada en silicio (Solar Energy Systems, 2013).

Como se ve reflejado en la definición de la eficiencia, en el diseño de una celda solar se busca el máximo aprovechamiento de la radiación recibida por el sol. Con este fin se trata de encontrar un absorbente con un valor de ancho de banda, E_g , que se acople lo máximo posible al espectro solar (Figura 4). Este espectro se puede aproximar al del cuerpo negro a temperatura de 6000 K. Se ha de tener en cuenta que la radiación solar se ve atenuada a medida que pasa a través de la atmósfera debido a la dispersión que se produce en las moléculas del aire, partículas de polvo y la

absorción por parte del ozono, CO₂ y H₂O. El alcance de la atenuación del haz de radiación depende de la longitud del camino del rayo a través de la atmósfera y se expresa en términos de la masa del aire (AM). Los patrones del espectro solar comúnmente utilizados para especificar la eficiencia de las celdas terrestres son tanto los espectros globales AM1 (100mW/cm²) como AM1.5 (85mW/cm²). El AM0 (135mW/cm²) o espectro solar en el espacio es más rico en ultravioleta que el espectro solar terrestre (Martín S., 2014).

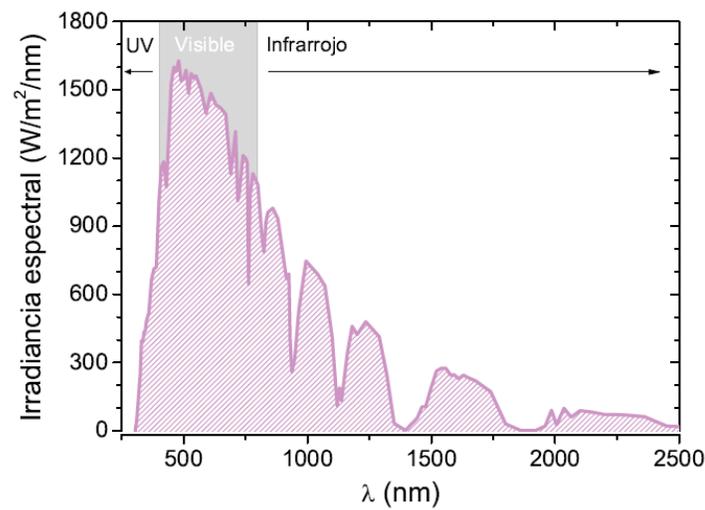


Figura 4. Espectro de irradiación solar para AM1.5 (Martín S., 2014).

El acoplamiento a dicho espectro solar se hace buscando el máximo aprovechamiento, con el fin de minimizar las pérdidas debidas a la no utilización de aquellos fotones con energía menor a E_g , así como el desaprovechamiento de la energía en exceso de aquellos fotones con energía mayor que E_g .

Un semiconductor con ancho de banda prohibida directo, absorbe fotones de energías mayores a E_g , a través de procesos de absorción directa, con un coeficiente de absorción que viene dado por

$$\alpha(h\nu) = \Gamma\sqrt{h\nu - E_g} \quad (2.24)$$

donde Γ es la constante de absorción directa.

Aunque un semiconductor ideal no absorbe fotones con energías menores al E_g , experimentalmente se ha encontrado que presentan una absorción no despreciable para este intervalo de energía. Esta absorción subancho de banda, se debe a transiciones permitidas entre bandas de estados de defectos que se encuentran dentro del E_g . Para estados de defectos cercanos a los bordes de las bandas de conducción y de valencia, se halla que el coeficiente de absorción puede expresarse según

$$\alpha(h\nu) = \Gamma_{sg} \exp\left(\frac{h\nu - E_g}{E_v}\right) \quad (2.25)$$

donde Γ_{sg} es la constante de absorción subancho de banda y E_v es la energía característica de los defectos denominada energía de Urbach.

2.3.1 Celdas solares de película delgada

La fabricación de celdas solares de película delgada con eficiencias altas es una de las formas más utilizadas para reducir costos de producción de electricidad usando dispositivos fotovoltaicos. Esto es debido a que se desean sistemas de materiales que se les pueda regular el ancho de banda prohibida, entre 0.8 y 2.7 eV, con un coeficiente de absorción suficientemente alto (10^4 cm^{-1}) para poder absorber la mayor parte del espectro solar (de Moure *et al.*, 2012). Además, se requiere que sus propiedades de transporte sean excelentes, con una alta movilidad y que no sufran degradación de su fotoconductividad bajo prolongadas exposiciones solares (Santana *et al.*, 2013). Estas características pueden ser alcanzadas si se emplean materiales semiconductores fabricados en la tecnología de película delgada. Este tipo de celdas solares pueden alcanzar teóricamente una eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica de alrededor del 30% (Sze y Kwok, 2007). Varios materiales semiconductores en forma de película delgada destacan para su aplicación en la fabricación de celdas solares, véase Figura 5.

La mayor parte de las celdas de película delgada están basadas en estructuras de heterounión. La heterounión es una interfase formada por un semiconductor tipo n y otro p y ambos cuentan con valores diferentes de E_g : uno de valor pequeño al que se le denomina absorbente (generalmente de tipo p), en el cual tiene lugar la absorción óptica; y el otro semiconductor con un valor de E_g más alto, conocido como ventana (generalmente tipo n), que es altamente transparente a la radiación solar. Hay dos tipos de configuraciones posibles: la configuración de supersustrato, en la que se deposita la capa absorbente sobre la ventana, y la configuración sustrato, en la que se prepara la capa ventana sobre la absorbente.

Al momento de diseñar una celda solar de película delgada, será necesario considerar ciertos requisitos:

- Adaptación al espectro solar
- Minimización del espesor del material empleado
- Minimización de las pérdidas por resistencia
- Máxima extracción de fotoportadores
- Minimización de discontinuidades en las bandas
- Minimización de estados en la interfase y
- Optimización del tamaño de grano (para el caso de materiales policristalinos)

De acuerdo a lo anterior existen numerosas opciones que tratan de optimizar al máximo todos los requerimientos. Entre estas alternativas se encuentran las heteroestructuras basadas en absorbentes del tipo CuInSe_2 y sus variantes (tipo CIS o CIGS), véase Figura 5.

2.4 Películas delgadas basadas en calcopiritas

Los semiconductores ternarios tipo calcopirita (pertenecientes a la familia I-III-VI) (López-García *et al.*, 2015; Pugalenti *et al.*, 2016) tales como CuInSe_2 , CuGaSe_2 y CuAlSe_2 son de interés en diversas aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y en celdas solares. Estos semiconductores presentan bandas de energía directa en un intervalo de 1 a 2.6 eV, y cristalizan en la estructura tetragonal, que está cerca de la estructura de una calcopirita mineral (Yacobi, 2003).

Debido a que la naturaleza de los átomos de Cu e In son diferentes los enlaces entre ellos y las longitudes hacen de la estructura CIS anisotrópica en la mayoría de los casos. Por lo tanto, si se añaden otros elementos en las estructuras calcopiritas, se pueden llegar a generar aleaciones menos anisotrópicas que contribuyan con una mayor movilidad de los portadores de carga. Esto ha sido ampliamente observado los últimos 25 años en las películas delgadas de CuInSe_2 impurificadas con Ga (CIGS) (Lucas *et al.*, 2014). Las investigaciones en el desarrollo de celdas solares basadas en película delgada de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ están aumentando (Liao *et al.*, 2013) siendo uno de los mejores candidatos para celdas solares bifásicas, considerando que actualmente su eficiencia de conversión fotovoltaica es de 22.6% (Cavallari *et al.*, 2017), lo que representa un aumento significativo con respecto al valor de 2013 del 20,4% (Salomé *et al.*, 2017).

La cualidad especial del $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ es su variable ancho de banda (Han *et al.*, 2016), el cual puede ser cambiado modificando la razón $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$, (Kessler y Rudmann, 2004) comúnmente llamado gradiente de Ga (Lundberg *et al.*, 2005; Edoff *et al.*, 2011). El ancho de banda de este semiconductor cuaternario varía entre 1.04 eV y 1.8 eV (1.04 eV para CuInSe_2 y 1.68 eV para CuGaSe_2) (Lucas *et al.*, 2014). Esta cualidad puede ser usada, no solo para optimizar el nivel de ancho de banda, sino también para obtener diferentes anchos de banda a diferentes espesores de las películas de CIGS, también llamados perfiles de ancho de banda, éstos son normalmente clasificados en dos categorías: normales y dobles gradientes. La clasificación de gradiente normal es un aumento de la banda hacia el contacto

posterior, mientras que el doble gradiente es un mínimo de ancho de banda a cierta distancia de la capa de CIGS y un incremento en el ancho de banda entre ambos contactos, trasero y frontal (Lundberg *et al.*, 2005).

El uso de celdas fotovoltaicas de CIGS se ha expandido dramáticamente en los últimos años (Lai *et al.*, 2009; Yang *et al.* 2014; Gonçalvez *et al.*, 2017) por ende, la demanda de indio ha aumentado rápidamente en el sector fotovoltaico; no solo como película delgada sino también en aplicaciones como óxidos de indio, particularmente como óxido de indio estaño (ITO) usado como conductor transparente (Boundy *et al.*, 2017), paneles de pantalla de plasma, diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) y su amplio uso en pantallas de cristal líquido (LCDs), constituyendo el 80% de uso total. Un hecho es que durante los últimos años el precio del indio se ha incrementado en un factor de diez (Minami, 2008). En consecuencia, existen serios problemas asociados al mercado del indio, especialmente del ITO, debido al alto costo y escasez de éste elemento. En particular es necesario desarrollar materiales alternativos que contengan cantidades mínimas o nulas de indio (Minami y Miyata, 2008).

2.4.1 Películas delgadas de CuAlGaSe₂

Explorando nuevas alternativas en el uso de calcopiritas que no contengan indio y a las cuales se les pueda modular el ancho de banda prohibida, se ha estudiado el CuAlGaSe₂ (CAGS). Su energía de ancho de banda puede variar entre 1.7 eV para el CuGaSe₂ (CGS) a 2.6 eV para el CuAlSe₂ (CAS), cubriendo casi por completo el espectro visible. Cristales individuales de CAGS han sido crecidos por el método de transporte químico y epitaxia sobre GaAs, pero es limitada la bibliografía de este material crecido en forma de película delgada; en 2012 López-García J. y colaboradores publicaron un reporte donde se crecieron películas delgadas de CAGS mediante selenización de capas metálicas evaporadas (López-García J., 2012). Dichas películas son de naturaleza policristalina con estructura de calcopirita donde sus parámetros de red decrecen linealmente al incrementar su contenido de Al. Su valor de ancho de banda aumenta al aumentar la proporción de Al. Su intervalo de

resistividad esta entre 10^1 a $10^3 \Omega$, incrementando con el contenido de Al. Las películas de CAGS son semiconductoras tipo p (López-García J., 2012).

2.5 Crecimiento de películas delgadas

Son múltiples los métodos que existen para la elaboración de películas delgadas, los más convencionales son la evaporación al vacío, erosión catódica, evaporación por haz de electrones, epitaxia en fase vapor, procesos de plasma, deposición de vapor químico, implantación iónica y también existen métodos químicos en fase líquida como lo son la epitaxia en fase líquida, el electrodepósito, el de baño químico e incluso algunos métodos mecánicos (de Moure et al., 2013).

2.5.1 Procesamiento de materiales semiconductores mediante la técnica de electrodepósito

El electrodepósito es un método atractivo que se ha utilizado con éxito para la preparación de compuestos elementales, binarios, intermetálicos, ternarios y cuaternarios. Las ventajas importantes del electrodepósito son el bajo costo del equipo, alta velocidad del depósito, desecho insignificante de productos químicos, escalabilidad y fabricación de películas policristalinas de gran área. Es un proceso isotérmico, controlado principalmente por parámetros eléctricos que se pueden ajustar para controlar el espesor de la película, la morfología y la composición. Además, los precursores gaseosos tóxicos no están implicados como en los métodos de fase gaseosa química (Chaure *et al.*, 2004).

El electrodepósito de semiconductores ofrece una vía para la síntesis de estos materiales a bajos costos, pequeñas velocidades de depósito, con alto potencial de escalamiento sobre superficies grandes y gran adaptación en el sector industrial.

El proceso consiste en la inmersión de un sustrato conductor (FTO o ITO) en un recipiente que contenga un electrolito y un electrodo, conectados a una fuente de alimentación externa para de esta forma lograr un flujo de corriente. El sustrato es conectado a la terminal negativa de la fuente de alimentación, de esta manera se

consigue que los iones metálicos sean reducidos y depositados en la superficie de éste.

La reducción de los iones metálicos en la solución se expresa mediante la siguiente reacción:



Dicha reacción es caracterizada por un potencial de equilibrio denominado potencial de reducción, es por ello que las reacciones con potencial inferior al potencial aplicado tienen una reacción de reducción originando el crecimiento de una película delgada sobre el sustrato.

El proceso de electrodeposición consiste en la transferencia de electrones entre el electrodo, el sustrato y la disolución. Este proceso permite regular el potencial o la densidad de corriente que es requerido en la disolución para tener un control sobre los electrones. Densidades de corriente bajas entrañan una velocidad de electrodeposición lenta, dando como resultado el crecimiento en espiral o dislocación helicoidal. Aumentando la polarización catódica, obteniéndose recubrimientos de grano fino. Rebasando ciertos límites de densidad de corriente, la velocidad de crecimiento aumenta tanto, especialmente en ciertos lugares del cristal, que el electrodeposición obtenido se convierte en rugoso, en dendrítico o incluso en esponjoso o polvoso, formas todas ellas indeseables.

Estos factores que afectan la nucleación y crecimiento del material sobre la superficie del electrodo se analizan y estudian a través de las técnicas electroquímicas con el uso de un instrumento conocido como potencióstato (Chacón y Santillán, 2011).

2.5.1.1 Potenciostato

Un potenciostato es un instrumento electrónico que controla la diferencia de potencial entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia a un potencial fijo o programable con el tiempo, ver Figura 6. Este instrumento ejecuta el control al suministrar corriente en la celda electroquímica a través de un electrodo auxiliar o contra-electrodo. En la mayoría de las aplicaciones, el potenciostato mide el flujo de corriente en la celda electroquímica entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar y la variable que se controla es el potencial en la celda (Chacón y Santillán, 2011).

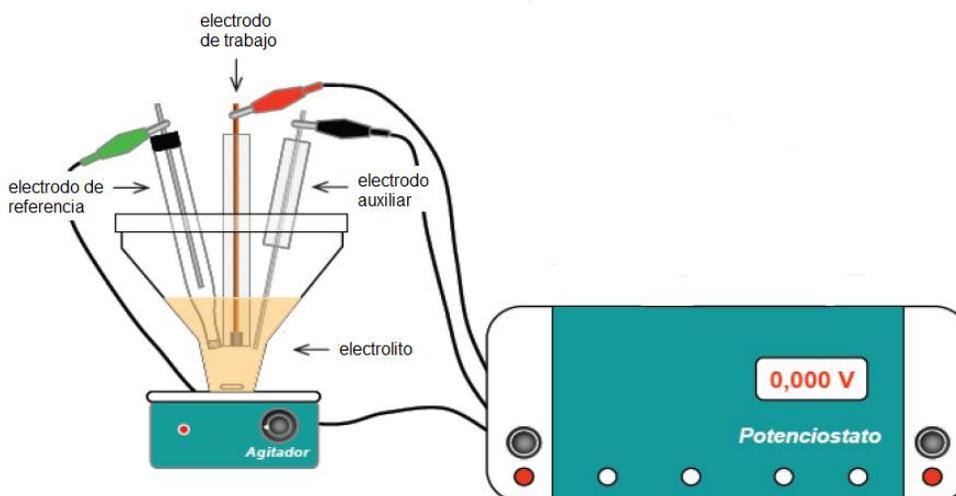


Figura 6. Esquema del dispositivo para electrodeposición de metales (Chacón y Santillán, 2011).

2.5.1.2 Componentes del proceso de electrodeposición

- Electrodo de trabajo (ET). Es el electrodo donde se controla el potencial y donde se mide la corriente, en este es donde se llevará a cabo el depósito del material de interés, tiene la función de cátodo.

- Electrodo de referencia (ER). Se usa para medir el potencial en relación con el electrodo de trabajo, debe tener un potencial electroquímico constante, así como también no debe fluir corriente a través del mismo.
- Electrodo auxiliar o contraelectrodo (EA). Es un material conductor inerte que completa el circuito de la celda permitiendo el flujo de corriente a través del electrolito hacia el electrodo de trabajo.
- Electrolito. Es una disolución conductora de corriente eléctrica, provee los iones necesarios para realizar el depósito.

El conjunto de electrodos, la disolución y el recipiente que los contiene forman la celda electroquímica (Chacón y Santillán, 2011).

2.5.1.3 Sistema electrodo – solución

Un proceso químico heterogéneo puede ser formado cuando en la interfaz se genera la transferencia de un electrón desde un electrodo a una especie química en una disolución. En la Figura 7 se muestra un esquema del sistema electrodo-solución y sus cuatro zonas de mayor importancia:

1. Electrodo
2. Doble capa
3. Capa de difusión
4. Masa de la disolución

La doble capa eléctrica describe la variación del potencial eléctrico cuando se está próximo a una superficie. Cuando los iones y las moléculas del solvente en solución están aproximándose a la superficie de un electrodo cargado eléctricamente se forman dos capas que tienen diferente polaridad y que están separadas entre sí generando una diferencia de potencial.

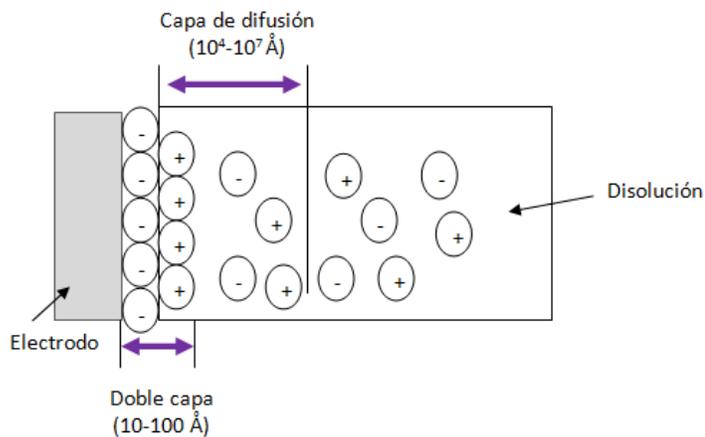


Figura 7. Zonas características del sistema electrodo-solución para un electrodo de carga negativa.

Por otro lado, la distribución de carga desigual generada debido a la transferencia de electrones producidos en la superficie del electrodo es llamada capa de difusión. En esta etapa el electrodo actúa como una fuente para las especies con distinta carga, produciendo un flujo de cargas desde la disolución hacia el electrodo o viceversa.

2.5.1.4 Electrodo y potencial de electrodo

El electrodo es la región donde ocurre el proceso electroquímico, dependiendo de la dirección de la corriente, catódica o anódica, el electrodo puede actuar como cátodo o ánodo, dando lugar a la reacción. También puede ser definido como la combinación del electrodo sólido y la región de electrolito en contacto con el electrodo donde ocurre una reacción.

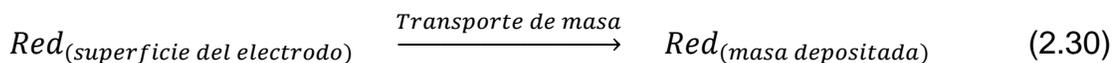
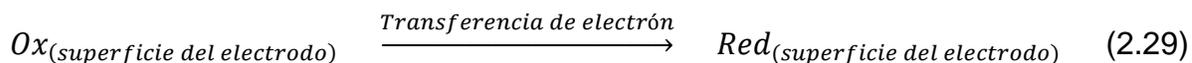
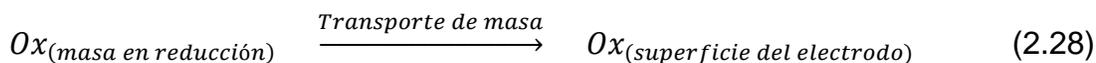
El potencial del electrodo y la densidad de corriente son dos variables físicas que controlan el proceso del electrodo. El potencial del electrodo (ϕ) se puede definir como la caída de potencial entre la solución y el metal. Esta cantidad no puede ser medida experimentalmente por lo que es necesario introducir una interfaz metal/electrolito que sirva como punto de referencia. Por esta razón es necesario introducir un electrodo adicional con un potencial constante, reproducible y estable.

Una especie química puede presentar dos diferentes estados de oxidación, oxidante (Ox) y reductor (Red) ambos solubles y estables al ser puestos en medio electrolítico. Esto puede ser expresado de la siguiente forma:



La superficie del electrodo debe ser continuamente alimentada con un agente oxidante, así el proceso de transferencia heterogénea de electrones tiene lugar desde el electrodo sólido hasta las especies oxidantes. Posteriormente, el producto de la reacción (Red) debe ser extraído desde la superficie del electrodo, permitiendo el acceso a una acumulación de agentes Ox en la superficie del sustrato y continuar el proceso.

Existen tres pasos elementales que representan la ecuación (2.27) y son los siguientes:



El resultado global del proceso de reducción está condicionado por el paso elemental más lento, asociado tanto con el transporte de masa (desde la masa de la disolución de la superficie del electrodo y viceversa), o por transferencia heterogénea de electrones (desde el electrodo a las especies negativas o viceversa).

Existen tres procesos elementales para describir la reacción del electrodo y son los siguientes:

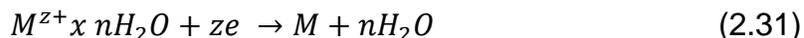
1. Reacciones químicas combinadas. Las especies Red generadas por la superficie del electrodo pueden ser inestables y tienden a descomponerse. Así mismo, estas reacciones pueden reaccionar con otras especies presentes en la disolución cuando se mueven hacia la masa de la disolución (reacción química homogénea) o cuando son absorbidas por la superficie del electrodo (reacción química heterogénea). Las nuevas especies formadas son eléctricamente activas y al proceso se conoce como reacción química de continuación a la transferencia de electrones.

2. Absorción. Teniendo en cuenta las ecuaciones (2.28), (2.29) y (2.30) el intercambio de electrón tiene lugar sin la interacción de las especies Ox y Red con la superficie del electrodo. Sin embargo, el intercambio de electrones no se produce si el reactivo Ox y el producto Red es débil o fuertemente adsorbido en la superficie del electrodo. Así mismo, es posible que las especies Ox y Red provoquen la contaminación de la superficie del electrodo, impidiendo cualquier proceso de transferencia de electrones.

3. Formación de fases. La formación de una nueva fase es un proceso multiestado, teniendo en cuenta que es necesario un primer paso de nucleación seguido del crecimiento del cristal en el cual los átomos deben expandirse a través de la fase sólida en formación para situarse en el punto apropiado de la red cristalina.

Se puede considerar un depósito catódico cuando existe una reacción que envuelve a los iones de M^{z+} , que pueden tener las siguientes formas:

1. Forma hidratada



2. Forma compleja (con algún ligando o solvente)



En general las reacciones de electrodeposición ocurren teniendo en cuenta un orden, ver Figura 8.

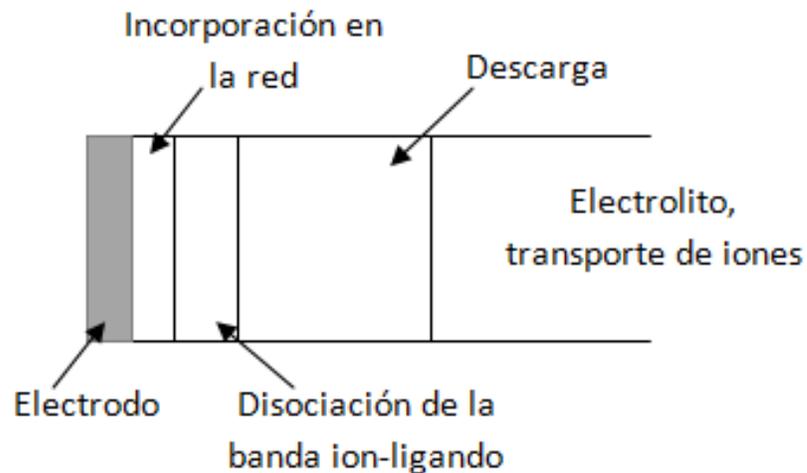


Figura 8. Representación de las regiones de transferencia de iones en el electrodeposición de películas delgadas.

Etapas en el proceso de electrodeposición:

1. Transporte de iones
2. Descarga
3. Separación de las bandas ion-ligando
4. Incorporación de los átomos sobre el sustrato seguido por nucleaciones y crecimiento

Dentro del proceso varias etapas pueden ser clasificadas como: a) en el baño de electrolito, b) cerca del electrodo y c) en el electrodo. A continuación, se hace una breve descripción de cada una de estas.

a) En el baño de electrolito. Los iones que están suficientemente alejados de la superficie del electrodo y se pueden mover hacia él bajo la influencia del gradiente

de potencial que lleva a un flujo de iones, un gradiente de concentración que conduce a la difusión de iones y por ultimo una densidad de corriente de convección debido al desgaste de los iones del electrodo.

Todo esto se puede describir con la ecuación (2.33) de Nernst Planck como sigue:

$$j = zF \left(\frac{Dc}{RT} x \frac{d\phi}{dx} + D \frac{dc}{dx} + cv \right) \quad (2.33)$$

donde F es la constante de Faraday, v es la velocidad del electrolito, R es la constante de los gases y D es el coeficiente de difusión. Se puede observar que la ecuación describe la contribución de la migración, difusión y convección para el transporte de masa a través del electrodo.

- b) Proceso que ocurre cerca del electrodo. Normalmente, las especies iónicas que están en el electrolito están normalmente rodeadas por una esfera de hidratación o por algunos otros complejos ion-ligando formando en el electrolito. Los complejos se mueven como una sola entidad llegando cerca de la superficie del electrodo, este sistema acepta electrones del cátodo o dona electrones al ánodo. La región de la interface electrodo-electrolito influye considerablemente en la velocidad a la que se puede llevar a cabo la reacción de descarga.
- c) Proceso que ocurre en la superficie del electrodo. Cuando la descarga de iones está cerca del electrodo paso a paso crece una nueva película cuyos átomos tienden a formar una fase cristalina.

2.5.1.5 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica se ha convertido en una técnica muy popular para el estudio inicial electroquímico de nuevos sistemas y ha demostrado ser muy útil para obtener información sobre reacciones de electrodo bastante complicadas (Bard *et al.*, 2001).

En esta prueba, el voltaje que se aplica requiere de la variación lineal en el tiempo. La información que esta técnica proporciona está contenida en una gráfica voltaje-corriente, indicando la presencia de diferentes especies a diferentes voltajes. En consecuencia, la rapidez de la variación del voltaje permite conocer la cinética de formación de diferentes especies. En la voltamperometría cíclica se realiza una repetición de la variación de voltaje y la duración del ciclo corresponde al tiempo de variación del voltaje. La información que esta técnica proporciona permite establecer el grado de reversibilidad de las reacciones y, por tanto, la modificación de la superficie del electrodo (Chacón y Santillán, 2011).

3. HIPÓTESIS

Es posible obtener películas de CuAlGaSe_2 por la técnica de electrodeposición en un solo paso, con una conductividad tipo p , para ser usadas en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

4. OBJETIVOS

4.1 General

Obtener películas semiconductoras de CuAlGaSe_2 mediante la técnica de electrodeposición, las cuales puedan ser usadas en el procesamiento de dispositivos fotovoltaicos.

4.2 Específicos

- Obtener películas de CuAlGaSe_2 sobre sustratos de vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ y vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F/CdS}$ mediante la técnica de electrodeposición.
- Determinar la estructura cristalina de las películas de CuAlGaSe_2 mediante difracción de Rayos-X y espectroscopía Raman.
- Determinar las propiedades ópticas de las películas de CuAlGaSe_2 mediante espectroscopia de fotoluminiscencia y por espectroscopia UV-Vis.
- Caracterizar eléctricamente las películas de CuAlGaSe_2 para determinar el tipo de conductividad.

5. METODOLOGÍA

5.1 Reactivos y solventes

- Ácido clorhídrico (HCl)
- Agua desionizada
- Cloruro de aluminio ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Cloruro de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Cloruro de potasio (KCl)
- Dióxido de selenio (SeO_2)
- Nitrato de galio ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$)
- Trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$)

5.2. Materiales y equipos

- Agitador magnético
- Campana de extracción
- Horno tubular
- Microespátula
- Plato caliente con agitación magnética
- Potenciostato
- Probeta graduada de 100 mL
- Reactor de vidrio
- Sustratos de vidrio conductor FTO
- Sustratos de vidrio conductor FTO/CdS
- Termómetro
- Tiras reactivas de pH
- Vasos de precipitado de 50 mL
- Vasos de precipitados de 100 mL

5.3 Método

5.3.1 Procesamiento de películas semiconductoras mediante la técnica de electrodeposición

El electrodeposición ofrece la posibilidad de fabricar películas delgadas de materiales semiconductores a gran escala y a bajas temperaturas. Las reacciones electroquímicas de iones Cu(II) y Se(IV) y su co-deposición durante la reducción del cátodo son decisivas en el proceso de formación de compuestos binarios, ternarios e incluso cuaternarios. Se cuenta con al menos dos aproximaciones que pueden ser usadas en la síntesis electroquímica del CuAlGaSe₂: la selenización de aleaciones de cobre-aluminio electrodepositadas en una atmósfera reactiva adecuada (H₂Se, Se, H₂ + Se), y el co-electrodeposición directa a partir de un baño electrolítico, que debe contener sales de los componentes elementales del material, cobre, aluminio, galio y selenio.

El co-electrodeposición de películas de CuAlGaSe₂ a partir de una solución acuosa es un reto, debido al amplio intervalo que existe entre los potenciales de reducción de estos precursores. Con el fin de obtener potenciales de reducción más cercanos para especies electroactivas se ha implementado el uso de agentes acomplejantes que permitan modificar el potencial de reducción de los iones cobre en una dirección más catódica. Bhattacharya fue el primero en introducir trietanolamina (TEA) como agente acomplejante en el baño del electrodeposición para la fabricación de películas delgadas de CuInSe₂, posteriormente el TEA fue utilizado por Hsieh para el electrodeposición de películas de CuAlSe₂. El uso de TEA como agente acomplejante favorece el entorno del co-deposición del Cu, los iones de cobre en su forma compleja Cu²⁺-TEA ayudan a minimizar la reacción entre sí y la de otras especies presentes en la solución como reacciones químicas directas. En general las ventajas de tener un agente acomplejante en el baño del electrodeposición son acercar los potenciales de reducción de las especies, mejorar la adhesión del depósito en el sustrato y mejorar las características morfológicas de las películas. Es frecuente el uso de agentes acomplejantes en el electrodeposición de aleaciones o películas delgadas de

semiconductores, los más usados son TEA, EDTA, etilendiamina, citrato de sodio, ácido tartárico y tiocianato de potasio.

En este trabajo el objetivo fue la obtención de películas de CuAlGaSe_2 mediante la técnica de electrodeposición en un solo paso, para ello primero se realizaron películas ternarias de CuAlSe_2 sobre sustratos de vidrio con FTO y FTO/CdS, en dichos crecimientos se evaluaron diferentes parámetros: potencial de reducción, tiempo y temperatura de crecimiento, tiempo, temperatura y atmósfera para recocido de las películas. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas estructuralmente mediante espectroscopia Raman y Difracción de Rayos X y en base a los resultados obtenidos se determinaron los parámetros críticos para el crecimiento de las películas. Posteriormente se realizaron electrodeposiciones variando las concentraciones de Al y Ga para obtener películas de CuAlGaSe_2 y CuGaSe_2 sobre sustratos de FTO/CdS.

Para el depósito de las películas de CuAlGaSe_2 , CuAlSe_2 y CuGaSe_2 se utilizó un potenciostato Gambrly modelo 1000 con una configuración de tres electrodos: el electrodo de referencia fue de Ag/AgCl (Satd KCl), el contraelectrodo fue de grafito y/o platino, y como electrodo de trabajo se utilizaron sustratos con FTO y FTO/CdS.

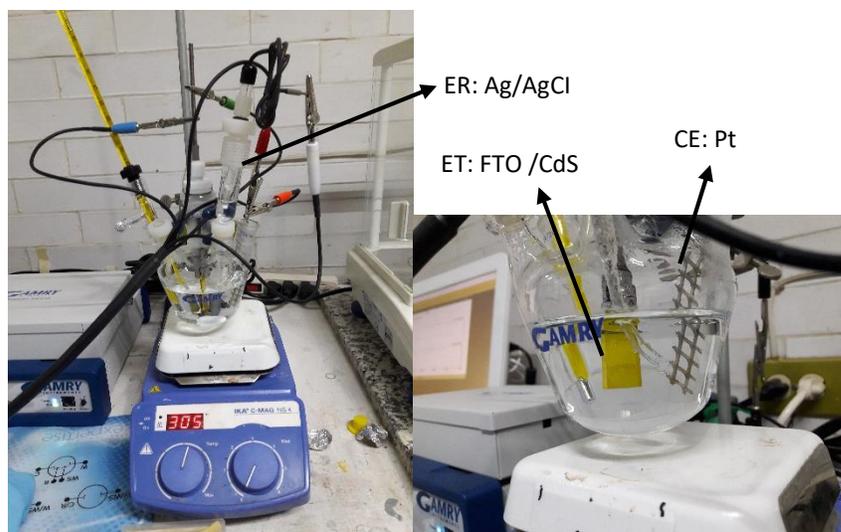


Figura 9. Esquema del potenciostato y su configuración con tres electrodos.

5.3.1.1 Estudio del electrodepósito de películas delgadas de CuAlGaSe_2

Se realizaron voltamperometrías cíclicas para estudiar el mecanismo de formación del material, optimizar las condiciones de electrodepósito e identificar los potenciales de reducción de las especies involucradas en el co-deposito. Las voltamperometrías se realizaron de -2 a 2 V, iniciando en la dirección catódica, la velocidad de barrido fue de 50 mV/s. El electrodo de trabajo fue vidrio FTO/CdS, los sustratos utilizados fueron cortados en medidas de 1 x 1 cm y posteriormente fueron enjuagados con etanol, el contraelectrodo fue un alambre de platino.

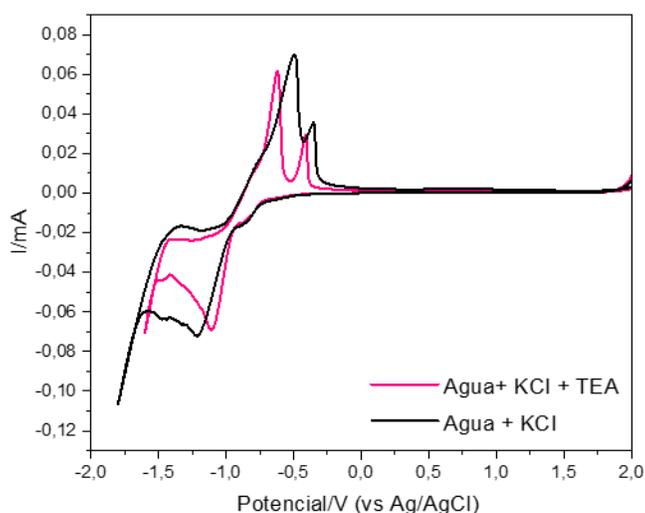


Figura 10. Voltamperograma cíclico de las soluciones base: agua (línea negra) y agua más TEA (línea rosa), ambas con 10 mL de KCl a pH=4.

La Figura 10 ilustra los efectos que tiene la trietanolamina (TEA) sobre el potencial de reducción del hidrógeno. Si comparamos los voltamperogramas cíclicos del blanco (90 mL de agua desionizada y 10 mL de solución 1M de KCl) y el blanco más la adición de TEA a pH=4, se observa que los picos correspondientes a la reducción de H^+ a H_2 están a -0.35 y - 0.42 V en las soluciones de agua y agua-TEA, respectivamente. Esta variación se debe a la adición de TEA, la constante K_b del TEA es de 5.75×10^{-7} en solución acuosa a 25 °C, lo cual indica que los átomos de

nitrógeno del TEA son sustancialmente protonados por los iones hidrógeno de la solución. En la Figura 10 también se observa un pico en -0.5 y -0.63 V en las soluciones de agua y agua-TEA, respectivamente, los cuales corresponden a la reducción de la película de SnO₂:F (FTO) presente en el electrodo de trabajo.

La Figura 11 muestra los cambios en el voltamperograma cíclico cuando se agregan 30 mL de TEA a la solución de CuCl₂. Se presenta un corrimiento de pico de -0.09 a -0.18 V el cual corresponde a la reducción de Cu²⁺ (Ec. 2.34), y se observa que la altura máxima del pico decrece. Esto indica que el anión TEA y el catión cobre forman un compuesto complejo, y se proporciona evidencia para la actividad reductora del catión de cobre en la solución. La habilidad quelante del TEA es atribuida a la interacción de los átomos de hidrógeno en los grupos hidroxilo con los iones de cobre. También se observa que el TEA puede aumentar ligeramente el sobrepotencial del hidrógeno al desplazar el pico de reducción del H⁺ en dirección negativa. Por otra parte, el potencial máximo de la evolución de hidrógeno es más positivo que el la Figura 10. Esto sugiere que el sobrepotencial de evolución del hidrógeno en la superficie del electrodo de SnO₂:F es más alto que en la superficie del electrodo cuando presenta sitios con nucleación de Cu.



La Figura 12 compara los voltamperogramas cíclicos del sistema Cu+TEA y como cambia al adicionarle 30 mL de una solución de AlCl₃. Como se observa, el voltamperograma cíclico del sistema Cu+TEA no se ve afectado significativamente al agregar el Al. En dicha curva no se observa ni reducción ni oxidación de las especies Al³⁺, lo cual concuerda con los resultados esperados en medio acuoso. Debido a que el potencial de reducción del Al³⁺ (-1.677 V vs NHE) sobrepasa el potencial de estándar del H₂O (-0.836 V vs NHE).

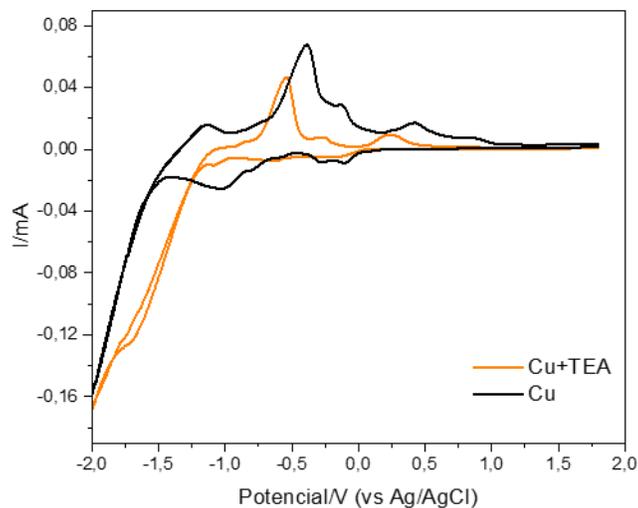


Figura 11. Voltamperograma cíclico de soluciones de CuCl_2 (línea negra) y CuCl_2 más TEA (línea naranja), ambas con 10 mL de KCl a pH=4.

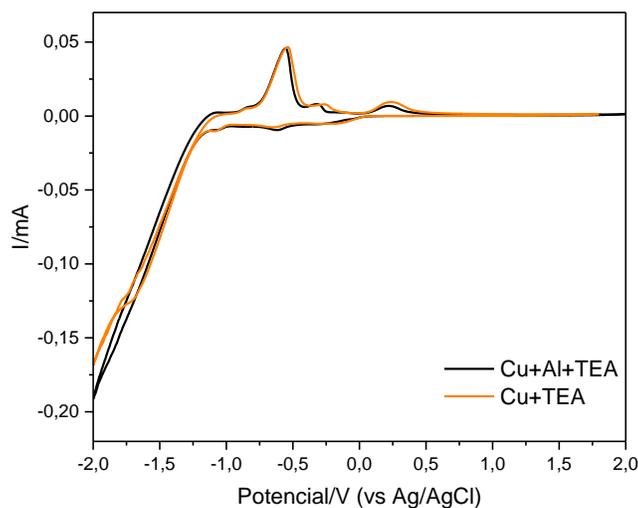


Figura 12. Voltamperograma cíclico de soluciones de CuCl_2 más TEA (línea naranja) y CuCl_2 más AlCl_3 (línea negra), ambas con 10 mL de KCl a pH=4.

En la Figura 13 se presenta los voltamperogramas cíclicos del Cu+Al+TEA y el del mismo sistema al agregarle 30 mL Ga(NO₃)₃. El pico de reducción del H⁺ a H₂ se encuentra entre -0.35 y -0.18 V, se observa que al agregar el Ga hay un ligero desplazamiento hacia potenciales más positivos, esto posiblemente se deba a la presencia del grupo (NO₃)⁻ en la solución. En todo el barrido de potencial de ambos voltamperogramas no se encontraron picos para la reducción de Ga³⁺ a Ga. Además, durante las voltamperometrías cíclicas no se observó ningún indicio del electrodepósito de Ga sobre la superficie de electrodo, pero al agregar H₂SeO₃ se logra que se forme el compuesto Ga₂Se₃, intermediario en la formación del material cuaternario.

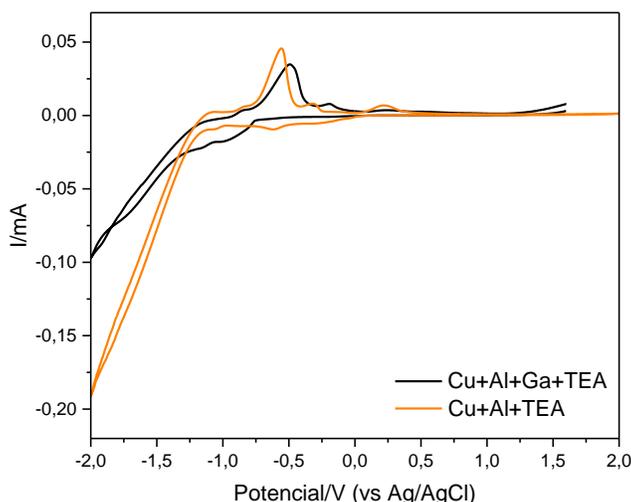


Figura 13. Voltamperograma cíclico de soluciones de CuCl₂, AlCl₃ más TEA (línea naranja) y CuCl₂, AlCl₃ más Ga(NO₃)₃ (línea negra), ambas con 10 mL de KCl a pH=4.

En la Figura 14 se presenta los voltamperogramas cíclicos del Cu+Al+Ga+TEA y el del mismo sistema al agregarle 30 mL H₂SeO₃. El pico de reducción del H₂SeO₃ a Se (Ec. 2.35) se encuentra en -0.17 V, esto indica que el TEA influye significativamente en la reducción del H₂SeO₃ formando un compuesto acomplejado recorriendo el potencial en dirección negativa, la literatura reporta que la reducción del H₂SeO₃ se da en 0.739 V respecto al NHE (Lai et al., 2009). El pico en -0.7 V

corresponde a la reducción de H_2Se (Ec. 2.36). Como lo propone Massaccesi y Mishra (Mishra and Rajeshwar, 1989; Massaccesi et al., 1996), el H_2Se reacciona con el H_2SeO_3 disuelto de acuerdo a la ecuación 2.37 se forma Se rojo en suspensión.

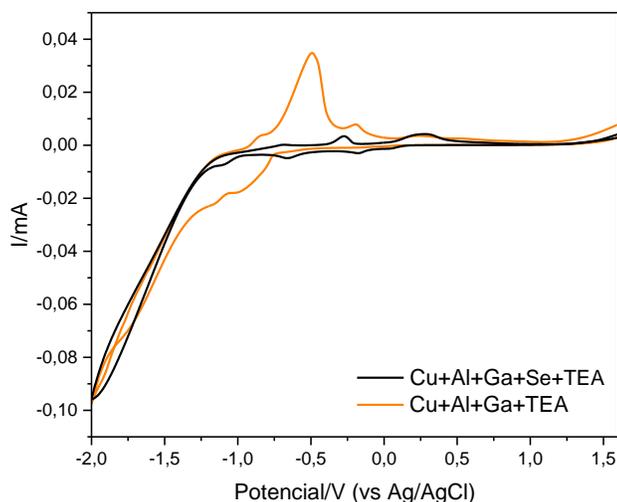
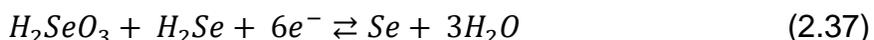
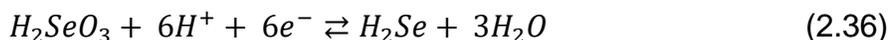
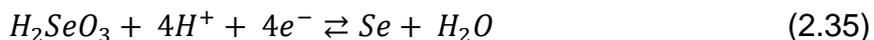


Figura 14. Voltamperograma cíclico de soluciones de $CuCl_2$, $AlCl_3$, $Ga(NO_3)_3$ más TEA (línea naranja) y $CuCl_2$, $AlCl_3$, $Ga(NO_3)_3$ más H_2SeO_3 (línea negra), ambas con 10 mL de KCl a pH=4.

Comparando los voltamperogramas cíclicos de las Figuras 11 a la 14 el orden de reducción se presenta de la siguiente forma: primero el Cu^{2+} ; segundo H_2SeO_3 y por último el Ga^{3+} , debido a que el Al^{3+} no se reduce en medio acuoso. La reducción individual del Ga^{3+} es muy difícil de lograr en este sistema en solución. Es evidente

que el uso de TEA como agente acomplejante ayuda a disminuir los potenciales de reducción del Cu^{2+} y el H_2SeO_3 hacia direcciones negativas.

5.3.1.2 Procesamiento de películas delgadas de CuAlGaSe_2 mediante electrodeposición

En base al estudio electroquímico, la reducción de las especies de cobre se da en un potencial de -0.18 V vs Ag/AgCl mientras que para el H_2SeO_3 la reducción se extiende hasta -0.7 V vs Ag/AgCl y para el $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ se tiene en -0.35 V vs Ag/AgCl . Con el objetivo de encontrar el efecto que tiene el potencial de reducción en la formación de las películas de CuAlGaSe_2 , se utilizaron diferentes potenciales de depósito desde -0.5 hasta -0.8 V .

Para la obtención de películas de CuAlGaSe_2 con las propiedades adecuadas para su uso en aplicaciones fotovoltaicas fue necesario encontrar las condiciones óptimas de crecimiento (temperatura, tiempo, potencial de reducción, concentración de reactantes, pH).

Primero se buscaron las condiciones para el depósito de películas de CuAlSe_2 sobre sustratos con FTO y FTO/CdS. Las muestras obtenidas se caracterizaron estructuralmente y en base a los resultados obtenidos se identificó el potencial y el pH óptimos de depósito. Posteriormente se procedió al depósito de películas de CuAlGaSe_2 y CuGaSe_2 sobre FTO/CdS. Después se depositaron películas de CuAlGaSe_2 y CuAlSe_2 sobre Mo. Finalmente se seleccionaron algunas de las películas y se procesaron las heteroestructuras FTO/CdS/ CuAlGaSe_2 /MoO₃-Ag y FTO/CdS/ CuAlGaSe_2 /Cu-Au.

- **Electrodeposición de películas de CuAlSe_2**

Las películas se depositaron a presión atmosférica, empleando concentraciones y volúmenes constantes de las soluciones precursoras (ver Cuadro 2). El electrodo de trabajo fue vidrio FTO y FTO/CdS, los sustratos utilizados fueron cortados en

medidas de 1.5 x 1.5 cm y posteriormente fueron enjuagados con etanol, el contraelectrodo fue un alambre de platino y el electrodo de referencia fue Ag/AgCl.

Cuadro 2. Concentración y volumen de las soluciones precursoras para el electrodeposición de las películas de CuAlSe₂.

Reactivo	M (mol/L)	Volumen (mL)
CuCl ₂	5X10 ⁻³	30
AlCl ₃	30X10 ⁻³	30
SeO ₂	22X10 ⁻³	30
C ₆ H ₁₅ NO ₃	0.05	30

Se realizaron películas con diferentes condiciones experimentales, todas a un tiempo de crecimiento de 15 minutos.

1. Potencial de reducción: -0.5 a -0.8 V, y a -0.65 V
2. A Temperatura ambiente, a 65 y a 75 °C
3. A pH=2, 4 y 9
4. Sobre sustratos con FTO y vidrio FTO/CdS
5. Tratamiento térmico:
 - En vacío, en argón y en nitrógeno
 - A 15 y 60 minutos
 - A 120, 320 y 450 °C

• **Electrodeposición de películas de CuAlGaSe₂**

Las películas delgadas de CuAlGaSe₂ se depositaron sobre sustratos FTO/CdS a un potencial de reducción de -0.65 V, a un pH de 4 y a un tiempo de crecimiento de 20

minutos. Se depositaron a diferentes concentraciones nominales de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ manteniendo constantes las concentraciones del CuCl_2 , AlCl_3 , SeO_2 y TEA. Las temperaturas de electrodeposición fueron de 25 y 60 °C, y se les realizaron tratamientos térmicos de 120, 320 y 450 °C durante 15 minutos en una atmósfera de nitrógeno. A continuación, se presentan a detalle los parámetros experimentales para cada serie de películas de CuAlGaSe_2 .

Serie 1

Las películas se depositaron sobre sustratos con FTO/CdS a una temperatura de 60 °C. En el Cuadro 3 se presentan las concentraciones de los reactivos empleados.

A las películas anteriores se les realizó un recocido durante 15 minutos en un horno horizontal bajo una atmósfera de nitrógeno a 450 °C.

Cuadro 3. Concentraciones de los reactivos empleados para el depósito de las películas de CuAlGaSe_2 de la serie 1.

Reactivo	M (mol/L)	Volume (mL)
CuCl_2	5×10^{-3}	30
AlCl_3	30×10^{-3}	15
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$	30×10^{-3}	15
	22.5×10^{-3}	
	15×10^{-3}	
	7.5×10^{-3}	
SeO_2	22×10^{-3}	30
$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$	0.05	30

Serie 2

Las películas se depositaron sobre sustratos con FTO/CdS a una temperatura de 60 °C. En el Cuadro 4 se presentan las concentraciones de los reactivos empleados.

Cuadro 4. Concentraciones de los reactivos empleados para el depósito de las películas de CuAlGaSe₂ de la serie 2.

Reactivo	M (mol/L)	Volumen (mL)
CuCl ₂	5X10 ⁻³	30
AlCl ₃	30X10 ⁻³	15
	60X10 ⁻³	
	45X10 ⁻³	
	30X10 ⁻³	
Ga(NO ₃) ₃	15X10 ⁻³	15
	22X10 ⁻³	
	22X10 ⁻³	
SeO ₂	22X10 ⁻³	30
C ₆ H ₁₅ NO ₃	0.05	30

A las películas anteriores se les realizó un recocido durante 15 minutos en un horno horizontal bajo una atmósfera de nitrógeno a 450 °C.

Serie 3

Se depositaron películas de CuAlGaSe₂, CuAlSe₂ y CuGaSe₂ sobre sustratos con FTO/CdS a temperatura ambiente y se les realizaron tratamientos térmicos en una atmósfera de nitrógeno durante 15 minutos a temperaturas de 120 y 320 °C en un horno horizontal. En el Cuadro 5 se presentan las concentraciones de los reactivos empleados.

- **Fabricación de las heteroestructuras: FTO/CdS/CuAlGaSe₂/MoO₃-Ag y FTO/CdS/CuAlGaSe₂/Cu-Au**

Se realizaron dos celdas solares usando SnO₂:F como contacto delantero, CdS como capa tipo *n*, CuAlGaSe₂ como capa tipo *p*, y como contactos traseros se utilizaron MoO₃-Ag y Cu-Au, respectivamente. Las heteroestructuras son las siguientes:

Celda 1: FTO/CdS/CuAlGaSe₂/MoO₃-Ag

Celda 2: FTO/CdS/CuAlGaSe₂/Cu-Au

Cuadro 5. Concentraciones de los reactivos empleados para el depósito de las películas de CuAlGaSe₂, CuAlSe₂ y CuGaSe₂.

Compuesto	Reactivo	M (mol/L)	Volumen (mL)
CuAlSe ₂	CuCl ₂	5X10 ⁻³	30
	AlCl ₃	30X10 ⁻³	
	SeO ₂	22X10 ⁻³	
	C ₆ H ₁₅ NO ₃	0.05	
CuGaSe ₂	CuCl ₂	5X10 ⁻³	30
	Ga(NO ₃) ₃	60X10 ⁻³	
	SeO ₂	22X10 ⁻³	
	C ₆ H ₁₅ NO ₃	0.05	
CuAlGaSe ₂	CuCl ₂	5X10 ⁻³	30
	AlCl ₃	30X10 ⁻³	15
	Ga(NO ₃) ₃	30X10 ⁻³	15
	SeO ₂	22X10 ⁻³	30
	C ₆ H ₁₅ NO ₃	0.05	30

El CdS fue depositado mediante la técnica de baño químico, el CuAlGaSe₂ fue depositado a un potencial de reducción de -0.65 V durante 20 minutos a temperatura ambiente, posteriormente a las películas se les realizó un tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno a 120° C durante 15 minutos. En el cuadro 6 se presentan las concentraciones nominales de los reactivos empleados para el crecimiento de CuAlGaSe₂.

Cuadro 6. Concentraciones de los reactivos empelados para el depósito de las películas de CuAlGaSe₂.

Reactivo	M (mol/L)	Volumen (mL)
CuCl ₂	5X10 ⁻³	30
AlCl ₃	30X10 ⁻³	15
Ga(NO ₃) ₃	60X10 ⁻³	15
SeO ₂	22X10 ⁻³	30
C ₆ H ₁₅ NO ₃	0.05	30

Los contactos de la celda 1, MoO₃-Au, fueron depositados mediante evaporación al vacío, para la celda 2 los contactos de Cu-Au fueron depositados mediante erosión catódica.

5.4 Caracterización de las películas

Las películas de CuAlGaSe₂ fueron analizadas por diferentes técnicas instrumentales, estas técnicas permitieron conocer la estructura, morfología, composición y las propiedades ópticas de las películas., así como la respuesta fotovoltaica de las heteroestructuras fabricadas.

5.4.1 Propiedades estructurales

Las propiedades estructurales de las películas delgadas fueron evaluadas mediante Difracción de Rayos X, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido (SEM).

5.4.1.1 Difracción de Rayos-X

La difracción por Rayos X es una herramienta de caracterización utilizada para determinar diferentes propiedades de un material, incluyendo la estructura del cristal,

orientación de los granos, cambios en los parámetros de red y la distinción entre fases de un material multifase.

La técnica implica la interacción de la radiación electromagnética con los átomos de la muestra. Cuando el haz de rayos X bombardea una muestra, el haz difractado refleja los planos de la estructura cristalina que interfieren constructivamente satisfaciendo la ecuación de Bragg:

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

donde λ es la longitud de onda de la radiación, θ el ángulo de incidencia de los planos del cristal y d corresponde al espaciado entre los planos del cristal.

Los materiales cristalinos tienen diferentes espacios interplanares, por lo tanto, existirá una interferencia constructiva a diferentes ángulos dependiendo del material. Si esta interferencia se grafica contra dos veces el ángulo (2θ), entonces la localización del pico constructivo cambiará dependiendo del material que sea examinado.

Dentro de un cristal tridimensional existen diferentes arreglos de los átomos, por lo cual un material puede presentar varios picos, pero todos localizados a un ángulo específico a la distancia entre esos planos. Esta gráfica se le conoce como patrón de difracción de rayos X y puede ser utilizado para identificación de los materiales.

El difractograma exhibe la intensidad de la difracción observada en función del ángulo de incidencia y es característico de la muestra, y la identificación de las fases presentes se realiza por comparación con los espectros de patrones disponibles (Luger, 1998).

El difractómetro es un aparato utilizado para determinar los ángulos en los que ocurre la difracción en las muestras. La Figura 15 muestra un esquema del difractómetro. Una muestra se coloca de modo que gire alrededor de un eje, perpendicular al plano del papel. Se genera un haz monocromático de rayos X y las intensidades de los

haces difractados se detectan en el contador. La muestra, la fuente de rayos X y el contador están en un mismo plano (Callister, 1995).

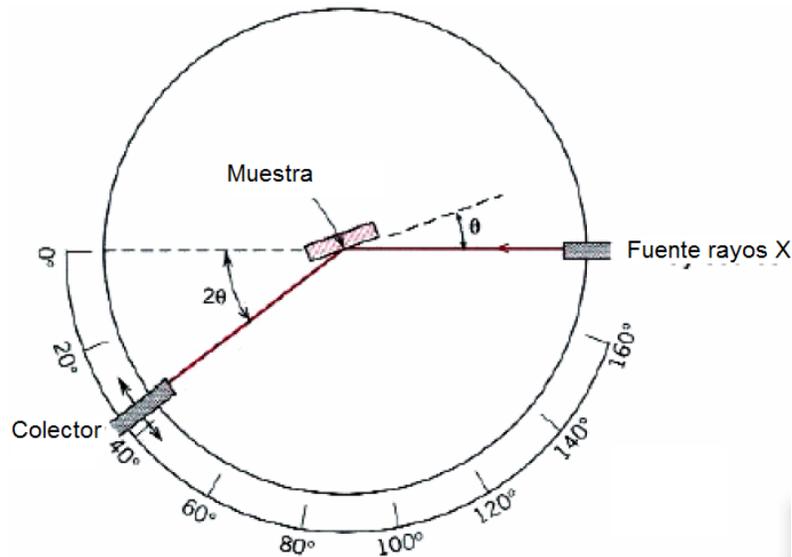


Figura 15. Esquema de un difractómetro (Callister, 1995).

5.4.1.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización de materiales basada en el efecto Raman. El efecto Raman consiste en la dispersión inelástica de luz: el fotón incidente pierde o gana energía en el proceso de dispersión por el material, de forma que el fotón dispersado presentará energía inferior o superior a la energía del fotón incidente. Las diferencias de energía entre la luz incidente y dispersada están relacionadas a las diversas propiedades vibracionales presentes en el material. A diferencia del IR, cuyas medidas se realizan por absorción de radiación en la región del infrarrojo, en la espectroscopia Raman la muestra es irradiada por haces intensos de un láser en la región del UV-visible, y se observa la dispersión de la fuente incidente. La luz dispersada puede ser de dos tipos: Rayleigh, fuerte y de igual

frecuencia que el haz incidente, y la dispersión Raman, muy débil. Raman calcula las frecuencias por diferencia entre luz incidente y dispersada (Mac-Millan, 1988).

El fotón que interactúa con el cristal crea un “estado virtual”. Este estado virtual no es una absorción completa del fotón, en su lugar es una perturbación de la molécula la cual excita o des-excita estados de energía vibracional o rotacional. Por lo tanto, es considerado un proceso de dispersión inelástica debido a que el fotón no resonante dispersa los modos vibracionales y rotacionales de las moléculas en lugar de absorber energía. Si la molécula dispersa con la misma energía (dispersión elástica) se le llama dispersión Rayleigh. Si la energía del fotón incidente es almacenada y liberada ya sea como vibraciones o rotaciones en la molécula, entonces esa diferencia de energía se observa como luz dispersada. Lo anterior significa que la luz dispersada tiene un cambio en la longitud de onda. Si la luz dispersada tiene una energía menor que los fotones incidentes es una dispersión Raman Stokes. Si la luz dispersada tiene una energía mayor que los fotones incidentes, entonces se le conoce como dispersión Raman anti-Stokes, ver Figura 16.

Ésta técnica se utiliza para identificación de fases y compuestos de forma no destructiva, y no exige preparación de muestras. Brinda información complementaria a la obtenida por la espectroscopia de infrarrojo.

La mayoría de los materiales presenta un espectro Raman único constituido por bandas estrechas y bien definidas, asociadas a vibraciones locales o de red. La técnica permite también la identificación de oxianiones, ya que son buenos dispersantes de la luz (Mac-Millan, 1988).

Los corrimientos Raman se miden en unidades de longitud inversa (cm^{-1}). Esto puede transformarse fácilmente a unidades de energía de ser necesario. Para la conversión entre la longitud de onda espectral y el corrimiento de número de onda en el espectro Raman se utiliza lo siguiente:

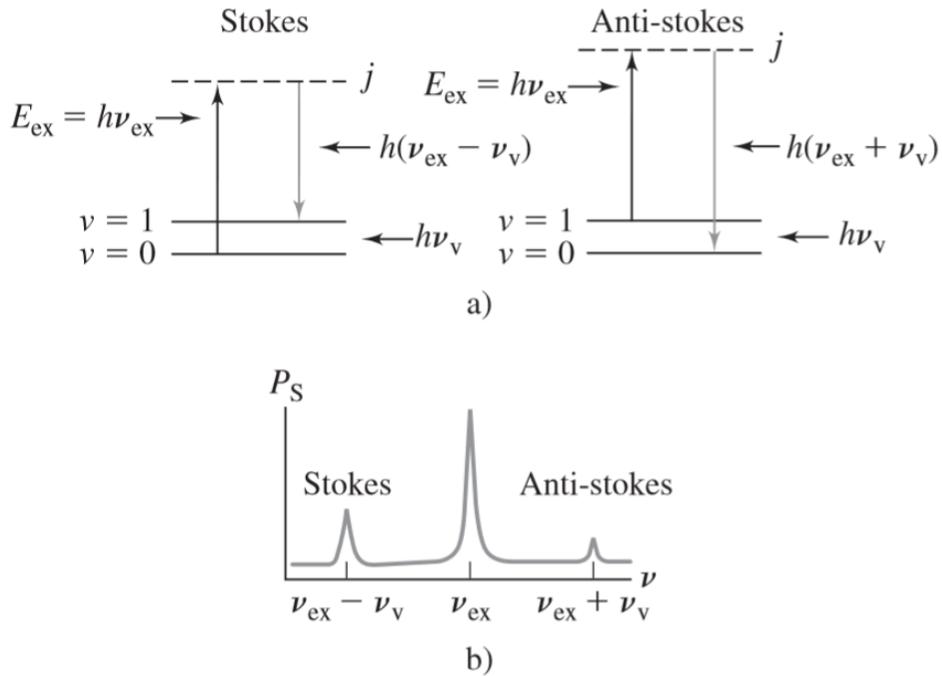


Figura 16. Origen de los espectros Raman (Skoog *et al.*, 2008).

$$\Delta\omega = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right)$$

donde $\Delta\omega$ es el número de onda del corrimiento Raman, λ_0 es el número de onda de la excitación de entrada, y λ_1 es el número de onda de salida del espectro Raman (Colthup y Wiberley, 1990).

En un experimento típico Raman, un haz de láser polarizado es enfocado en la muestra, y la luz es recolectada y dispersada por un espectrómetro de alta resolución para obtener el espectro de frecuencia. Debido a que el efecto Raman Stokes/Anti-Stokes ocurre cuando la longitud de onda incidente del láser no se encuentra en resonancia con las vibraciones reticulares, se pueden utilizar varios filtros para rechazar la luz que se encuentra en resonancia. Esto es específicamente importante debido a que la dispersión inelástica Raman es muy débil en comparación con la

dispersión elástica Rayleigh. Por lo tanto, los espectrofotómetros deben de tener un buen rechazo de luz de fondo y detectores sensibles.

Los láseres de gas operan en su mayoría en la región visible del espectro electromagnético. Los componentes básicos del láser de gases nobles se encuentran ilustrados en la Figura 17. Una descarga de corriente alta pasa a través del gas noble contenido en el tubo de plasma. Afuera del tubo se hace pasar agua para enfriarlo. La descarga ioniza el gas y produce un estado excitado. En los extremos del tubo se colocan ventanas Brewster que tienen un ángulo definido por $\tan\theta = \eta$ donde η es el índice de refracción del material de la ventana. Para cuarzo en la región del espectro visible $\theta = 55.6^\circ$.

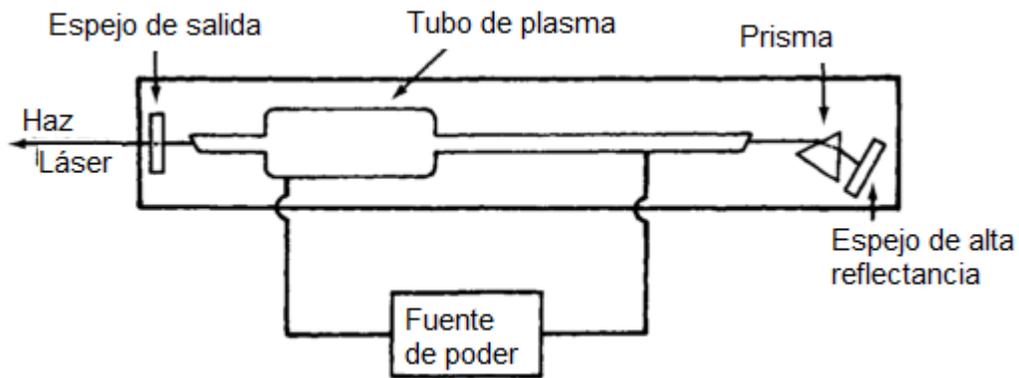


Figura 17. Esquema básico de un láser de gas noble (Ferraro et al., 2003).

En el ángulo Brewster, el haz de salida se encuentra casi completamente polarizado en la dirección definida (en el mismo plano que contiene el ángulo θ). La cavidad de resonancia la cual se encuentra definida por un espejo de salida semitransparente y un espejo de alta reflectancia, provee un mecanismo para la amplificación de los fotones que son emitidos de forma paralela al eje de la cavidad; los cuales son reflejados por dos espejos e interaccionan con otros iones excitados. La emisión

estimulada produce fotones de energía, fase y dirección equivalente y este proceso continúa hasta que se alcanza un equilibrio entre excitación y emisión.

Ambos espejos se encuentran recubiertos para reflejar la luz a longitudes de onda deseados. El espejo de salida transmite una fracción de la energía almacenada en la cavidad, y la radiación transmitida se convierte en el haz de salida del láser. Un prisma es insertado entre los dos espejos para forzar el láser a de salida a una específica longitud de onda (Ferraro et al., 2003).

5.4.1.3 Microscopia electrónica de barrido

En el Microscopio electrónico de barrido, un haz de electrones, es generado por un filamento incandescente. Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente. Este haz de electrones, en su viaje a través del vacío, tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre ellos. Un campo eléctrico, generado por unas placas, se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Por último, en su camino hacia la muestra, el haz es deflectado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de manera que estas permiten realizar un barrido en la zona que queremos estudiar. Este proceso está ilustrado en la Figura 18.

Cuando el haz de electrones incide sobre un punto de la muestra, se produce una gran variedad de procesos. Los productos de esta interacción son los que se utilizan para formar la imagen y son esencialmente, electrones secundarios, electrones elásticos, rayos X y cátodo-luminiscencia.

Una parte importante del haz electrónico pierde energía mediante la excitación de procesos inelásticos con los átomos del material. Los principales procesos involucrados en la pérdida de energía son: la producción de electrones secundarios, la excitación de fonones y plasmones, la emisión de electrones Auger, la producción de rayos X por radiación de frenado (“Bremsstrahlung”), y la producción de radiación electromagnética en infrarrojo, visible y ultravioleta debido a transiciones

electrónicas. La energía de los electrones secundarios emitidos es inferior a 100 eV, y su rendimiento es muy alto, es decir, por cada electrón incidente podemos obtener varios electrones secundarios. Estos electrones son los que se utilizan normalmente para la formación de la imagen, aunque también se puede formar con cualquiera de los otros productos de la interacción. Entonces así, una parte del haz de electrones incidente es absorbido por el material y la otra es expulsada como electrones secundarios y elásticos. De este balance se genera una corriente, eléctrica a tierra que repone (o elimina) ese defecto (o exceso) de electrones y que en algunos casos también puede utilizarse para crear la imagen. Como hemos indicado, no todos los electrones que inciden pierden energía. Una parte importante de ellos son dispersados elásticamente, es decir, re-emitidos por el material en todas las direcciones y con la misma energía que llegaron. Por otra parte, hay electrones que debido a su alta energía producen rayos X mediante la creación de transiciones electrónicas internas, y que como ya se vio pueden ser utilizados para obtener señal espectroscópica.

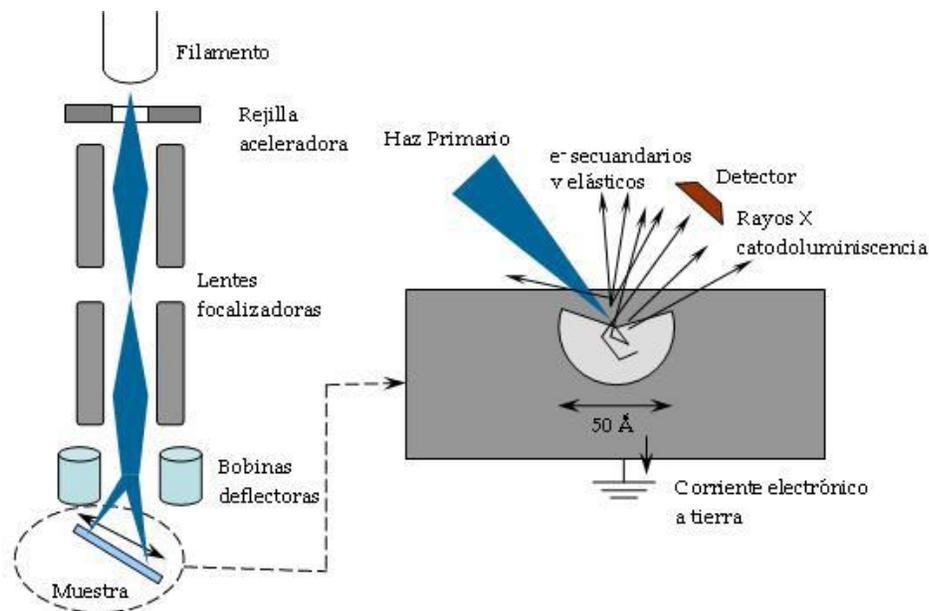


Figura 18. Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (Quiñones Galván J., 2008).

Todos estos procesos tienen lugar en una pequeña zona de unos 50 Å. El tamaño de esta región, y por tanto el contraste de la imagen, se deriva directamente del proceso que detectemos. Así, la resolución límite de los microscopios electrónicos viene dada esencialmente por dos factores: el tamaño del haz de electrones y la extensión de la zona donde tiene lugar la interacción sonda-objeto. Ambos factores dependen a su vez de otros, como la energía del haz electrónico incidente. Esta es seleccionable por el usuario y oscila entre 1 y 40 keV. A mayor energía, mayor penetración del haz en la muestra y mayor focalización del mismo.

5.4.2 Caracterización óptica

Para conocer la cantidad de luz que dejan pasar y la cantidad que es absorbida por las películas obtenidas se realizará un análisis por medio de espectroscopía UV-Vis, éste análisis también permite indirectamente calcular el ancho de banda prohibida. También se realizará un análisis de fotoluminiscencia, que de igual manera permite conocer el ancho de banda prohibida y la calidad cristalina del material.

5.4.2.1 Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopia ultravioleta-visible es una espectroscopia de absorción y emisión de fotones. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380 nm y 780 nm. La espectroscopia de absorción es, generalmente hablando, una técnica más frecuentemente usada en todas las regiones del espectro (Hollas, 2004).

La espectroscopia de absorción en la región del ultravioleta (UV) y visible (VIS) ocupa sólo una muy estrecha frecuencia o región de número de onda. Sin embargo, este intervalo es de extrema importancia, dado que las diferencias de energía corresponden a los estados electrónicos de átomos y moléculas. Además, en la región espectral visible, las interacciones entre materia y radiación electromagnética se manifiestan como color (Perkampus, 1992).

Los instrumentos que se utilizan en el visible y el ultravioleta son comunes, relativamente sencillos y bien adaptados al análisis cuantitativo. La absorción de luz en este intervalo de longitudes de onda da lugar al salto de electrones desde un nivel de energía a otro entre los niveles de mayor energía, o más externos, de los átomos y de las moléculas. Hay dos clases generales de compuestos químicos que absorben en la región ultravioleta-visible y que se pueden determinar cuantitativamente midiendo esta absorción. Se trata de (1) los compuestos orgánicos que poseen dobles enlaces conjugados o anillos aromáticos, y (2) los iones de los metales de transición, especialmente los iones complejos formados con reactivos orgánicos (Reyes y Walton, 1983).

Existen distintos aparatos destinados a la medición de la absorción de radiación de diferentes arreglos. En la Figura 19 se ilustran los componentes en común de dichos aparatos.

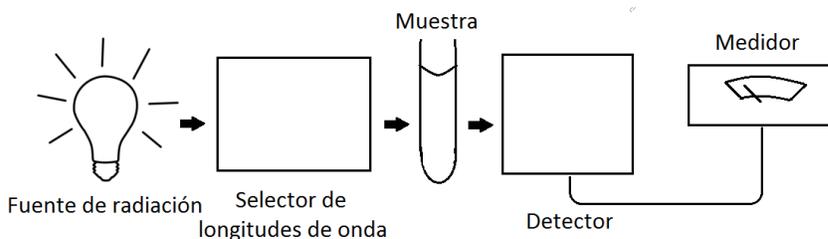


Figura 19. Esquema de un aparato de absorción UV-vis.

Existen seis tipos de bandas de absorción que pueden tener lugar dependiendo de si se absorbe radiación ultravioleta o visible. Los distintos tipos de transiciones pueden identificarse claramente por la zona del espectro donde aparecen, por sus intensidades relativas y, en algunos casos por los desplazamientos observados al variar el disolvente (Reyes y Walton, 1983).

Las intensidades de absorción suelen expresarse en términos de absortividades molares que se define:

$$\epsilon = \frac{A}{bC}$$

donde:

A = absorbancia

b = camino óptico, en cm

C = concentración molar

El valor de la absorptividad molar depende del tamaño de la especie absorbente y de la probabilidad de la transición (Reyes y Walton, 1983).

5.4.2.2 Fotoluminiscencia (PL)

La fotoluminiscencia es la emisión de luz que se produce por excitación selectiva de los electrones del material. Un electrón en un estado excitado emite un fotón para relajarse a un estado de más baja energía. El proceso implica, por tanto, a) una excitación y, b) una desexcitación en forma de emisión de luz. En la desexcitación, el electrón se relaja primero de forma no radiativa (por emisión de calor o fonones, pero sin radiar luz) hasta caer a un nivel excitado de energía más baja. El electrón pasa un tiempo en ese estado y después se desexcita emitiendo luz (luminiscencia). Según el tiempo transcurrido entre la excitación y desexcitación se habla de fluorescencia (tiempos cortos 10^{-8} a 10^{-4} segundos) y de fosforescencia (tiempos largos mayores de 10^{-4} segundos). Debido a que parte de la energía inicial se pierde en forma de calor, la energía de los fotones emitidos es menor que la energía absorbida. Así en el caso de la fotoluminiscencia, la longitud de onda de los fotones emitidos es mayor que la de los fotones absorbidos.

Por otra parte, la luminiscencia está muy relacionada con la estructura electrónica de los materiales y constituye la base de la espectroscopía de fluorescencia para caracterizar las películas delgadas.

En semiconductores la luminiscencia ocurre cuando un electrón se recombina con un hueco y produce un fotón. La recombinación radiativa para materiales de ancho de banda directa tiene un tiempo de vida τ_{rad} corto (en el intervalo de nanosegundos) (Cohen and Chelikowsky, 1989). Sin embargo, en el caso de semiconductores de banda prohibida de absorción indirecta como lo es el silicio, el pico más alto de la banda de valencia se encuentra en el centro de la zona de Brillouin y el valle más bajo de la banda de conducción no coincide con el pico más alto de la banda de conducción, es decir, no se encuentra en el centro de la zona de Brillouin, en este caso la recombinación electrón-hueco requiere la participación de un fonón (Davies G., 1989). Lo cual hace el proceso ineficiente, un resultado de esto es que se obtiene un tiempo de vida largo, típico de milisegundos. Esto provocó que se creyera que la luz basada en silicio no podía producirse.

La fluorescencia se consigue mediante la absorción de fotones. Como consecuencia, con frecuencia se alude a este fenómeno con el término más general de fotoluminiscencia. La fluorescencia no conlleva un cambio en el espín del electrón. Como consecuencia, la fluorescencia presenta una vida corta, cesando la luminiscencia casi inmediatamente ($< 10^{-5}$ s). En la mayoría de los casos, la emisión fotoluminiscente, es de mayor longitud de onda que la radiación utilizada para su excitación. La medida de la intensidad de fotoluminiscencia permite la determinación cuantitativa de un conjunto de especies inorgánicas y orgánicas importantes, a niveles de traza.

Uno de los aspectos más atractivos de la luminiscencia es su inherente sensibilidad, con límites de detección que suelen ser de uno a tres órdenes de magnitud inferiores a los encontrados en la espectroscopía de absorción. Los límites de detección característicos son del orden de partes por billón. Otra ventaja de los métodos fotoluminiscentes radica en sus amplios intervalos de linealidad, que también suelen ser significativamente mayores que los encontrados en los métodos de absorción. Debido a su alta sensibilidad, los métodos luminiscentes cuantitativos suelen sufrir serios efectos de interferencias procedentes de la matriz de la muestra.

En general, los métodos luminiscentes se aplican menos que los métodos de absorción en los análisis cuantitativos debido a que el número de especies que absorben radiación ultravioleta/visible es mucho mayor que el de especies que presentan fotoluminiscencia tras la absorción de radiación en esta región del espectro.

5.4.3 Respuesta fotovoltaica

Con la finalidad de evaluar el potencial del CuAlGaSe₂ como capa tipo *p*, se evaluó la respuesta fotovoltaica a las dos heteroestructuras fabricadas: FTO/CdS/CuAlGaSe₂/MoO₃-Ag y FTO/CdS/CuAlGaSe₂/Cu-Au, se les realizaron mediciones *J-V* en un simulador solar.

5.4.3.1 Simulador solar

Los simuladores solares son instrumentos que reproducen mediante fuentes artificiales (generalmente lámparas de arco de xenón) el espectro de la radiación solar a nivel del suelo, permitiendo trabajar en condiciones de laboratorio controladas, eliminando la dependencia respecto a la fuente natural, que está sometida a numerosas variaciones de tipo astronómico (hora y día del año) y atmosférico (nubosidad, turbiedad, etc.) (Esteban and Sangüesa, 2001).

La corriente iluminada contra el voltaje (*I-V*) es característica de un dispositivo fotovoltaico (PV) típicamente medido con respecto a condiciones de referencia estándar, se definen por un espectro, intensidad, temperatura y área. Los factores que influyen en las mediciones *I-V* incluyen la tasa de barrido de voltaje y dirección, contacto con la metalización, fuente de luz, temperatura de unión, instrumentación e intensidad (Emery A.K., 1986).

La eficiencia de conversión fotovoltaica se define como 100 veces la potencia máxima producida por el dispositivo PV dividido por la potencia de la luz incidente bajo condiciones de referencia estándar. Una gran variedad de simuladores solares es utilizada por la comunidad fotovoltaica, los cuales se aproximan a un espectro

solar de referencia estándar y se compara usando un procedimiento ASTM. El índice de desajuste espectral también puede ser utilizado para evaluar las diferencias en la irradiancia espectral relativa de un simulador solar para la combinación particular de una celda de prueba-celda de referencia de interés.

Las normas IEC 60904-9 Edition2 y ASTM E927-10 son una especificación común para los simuladores solares utilizados para las pruebas fotovoltaicas. La luz de un simulador solar se controla en tres dimensiones (Domínguez et al., 2008):

1. Contenido espectral
2. Uniformidad espacial
3. Estabilidad temporal

Cada dimensión se clasifica en una de tres clases: A, B o C. Las especificaciones requeridas para cada clase se definen en Cuadro 7.

Cuadro 7. Especificaciones de clase ASTM para simuladores solares.

Clasificación	Coincidencia espectral (cada intervalo)	Irradiancia espacial	Inestabilidad temporal
Clase A	0.75-1.25	2%	2%
Clase B	0.6-1.4	5%	5%
Clase C	0.4-2.0	10%	10%

El espectro de simulación solar se especifica adicionalmente a través de la irradiancia integrada a través de varios intervalos de longitud de onda.

5.4.3.2 Mediciones I-V

Una vez que la intensidad del simulador solar se ha establecido para que coincida con la intensidad estándar y el espectro utilizando una celda de referencia para el dispositivo en particular se pueden iniciar las mediciones de I-V. Si la tasa de barrido de tensión para el dispositivo PV que se evalúa es demasiado grande, entonces el factor de llenado y la eficiencia pueden ser artificialmente altos. La celda debe ser montada en una placa de temperatura controlada con la temperatura de unión a la temperatura de prueba estándar (25 o 28 °C). La temperatura de la placa puede ser controlada mediante gas, agua o de la manera más confiable. un módulo termoeléctrico. La temperatura del dispositivo se puede medir con un termistor, termopar, RTD de platino, pirómetro óptico o sonda de temperatura de superficie. Los dispositivos fotovoltaicos representan un problema en el control y medición de la temperatura, el cual se puede remediar soplando aire sobre la muestra o usando un simulador solar pulsado para minimizar el tiempo de exposición a la luz (temperatura del dispositivo igual que temperatura ambiente) (Emery K. A., 1986).

El contacto con el dispositivo PV con una placa de vacío se puede lograr mediante: montaje de una placa de circuito impreso Ni o Au (contacto de voltaje) en una ranura en la placa de vacío (contacto de corriente); montaje de una sonda con resorte (voltaje) en la placa de vacío (actual); o usando Kapton plateado con dibujos de Cu o Ni para contactos de corriente y voltaje aislados eléctricamente para el sustrato del dispositivo. El factor de llenado y la eficiencia pueden ser artificialmente mejorados separando los contactos de voltaje y corriente o agregando múltiples contactos actuales haciendo que aparezcan diseños de grillas pobres. Un área de contacto demasiado pequeña puede causar aglomeración de corriente (calefacción localizada) que reduce el factor de llenado y la eficiencia. Cuando sea posible la resistencia entre los contactos de voltaje y corriente debe medirse al hacer contacto con el dispositivo para que el contacto con el dispositivo pueda ser obtenido con una mínima cantidad de fuerza. La resistencia entre los contactos de voltaje y corriente deben ser menores que 5Ω (Emery K. A., 1986).

6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización estructural realizada a las películas de CuAlSe_2 sobre sustratos con FTO y FTO/CdS, posteriormente se presentan resultados sobre las propiedades estructurales y ópticas de las películas delgadas de CuAlGaSe_2 , CuAlSe_2 y CuGaSe_2 electrodepositadas sobre sustratos con FTO/CdS. Finalmente se presenta la evaluación fotovoltaica de las heteroestructuras: FTO/CdS/ CuAlGaSe_2 /MoO₃-Ag y FTO/CdS/ CuAlGaSe_2 /Cu-Au.

6.1 Películas delgadas de CuAlSe_2

Se obtuvieron películas delgadas de CuAlSe_2 sobre sustratos con FTO y FTO/CdS a diferentes condiciones, las concentraciones nominales con las que se trabajó fueron las siguientes: 5 mM de CuCl_2 , 20 mM de AlCl_3 , 20 M de SeO_2 y 0.05 M de $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Los resultados presentados a continuación reflejan la búsqueda de los parámetros críticos para el crecimiento de películas de CuAlSe_2 y posteriormente la obtención de las películas de CuAlGaSe_2 y CuGaSe_2 .

6.1.1 Películas delgadas de CuAlSe_2 sobre FTO a pH= 2 y 9

Se obtuvieron películas de CuAlSe_2 sobre sustratos con FTO a pH= 2 y 9, a temperatura ambiente y a un tiempo de depósito de 15 minutos. Los potenciales de reducción empleados fueron de -0.5 a -0.8 V en intervalos de -0.1 V.

6.1.1.1 Caracterización estructural

Mediante espectroscopia Raman (láser rojo, 635 nm) se identificaron los modos vibracionales presentes en las películas de CuAlSe_2 . En la Figura 20 se presentan los espectros Raman para las películas depositadas a potenciales en el intervalo que va de -0.5 a -0.8 V, a un pH de 2. Se observa que en todas las muestras se encuentra un modo en 199 cm^{-1} el cual corresponde a Cu_2Se , esto debido a la reducción de seleniuro de cobre (II), CuSe , a seleniuro de cobre (I), Cu_2Se , en presencia de iones

de Cu^{2+} . En la muestra electrodepositada a -0.5 V se tiene un modo en 257 cm^{-1} correspondiente a otro compuesto binario de cobre, CuSe_2 . La muestra depositada a -0.6 V presenta un modo vibracional en 232 cm^{-1} el cual corresponde al CuAlSe_2 , en la literatura este modo se reporta en 234 cm^{-1} , el corrimiento que se tiene de 2 cm^{-1} es debido a la naturaleza nanocrystalina y/o a la tensión generada durante el crecimiento del CuAlSe_2 . Esta misma muestra también presenta un modo correspondiente a Se amorfo en 249 cm^{-1} , este modo se origina a partir de las vibraciones de los enlaces de Se (Nagels et al., 1995). Los modos en 135 cm^{-1} y 175 cm^{-1} corresponden al blanco de Silicio.

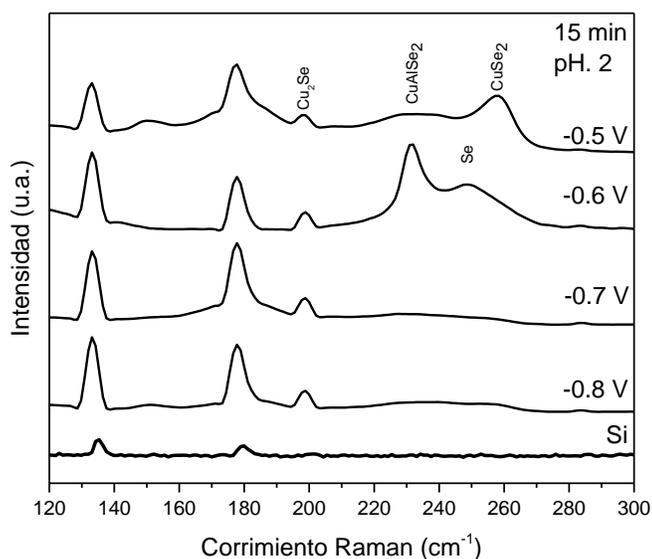


Figura 20. Espectros Raman de las películas de CuAlSe_2 depositadas a diferentes potenciales sobre sustratos con FTO, $\text{pH}=2$.

En la Figura 21 se presentan los espectros Raman para las películas depositadas a diferentes potenciales durante 15 minutos a un pH de 9 y a temperatura ambiente. Las películas depositadas a -0.7 V y -0.8 V presentan un modo vibracional en 200 cm^{-1} el cual corresponde a Cu_2Se y otro en 259 cm^{-1} correspondiente a CuSe_2 . El crecimiento de CuAlSe_2 no se ve favorecido en medio básico, debido a que a un pH

alto es más probable que ocurra la hidrólisis de las especies electroactivas y disminuya la solubilidad. En general las películas depositadas a pH 9 no presentaron una buena adhesión al sustrato.

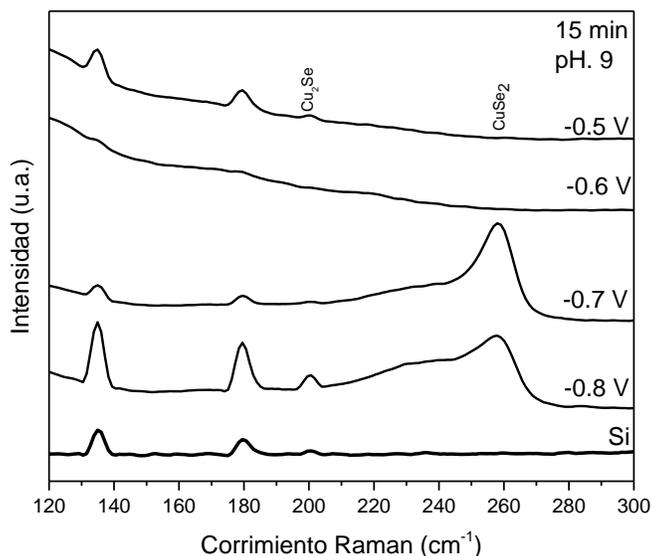


Figura 21. Espectros Raman de las películas de CuAlSe₂ depositadas a diferentes potenciales sobre sustratos con FTO, pH=9.

6.1.2 Películas delgadas de CuAlSe₂ sobre FTO y FTO/CdS a pH=2

Se obtuvieron películas de CuAlSe₂ a un potencial de reducción de -0.65 V con un tiempo de crecimiento de 15 minutos, sobre sustratos con FTO y FTO/CdS, a diferentes temperaturas: temperatura ambiente, 65 °C y 75 °C. Esto con la finalidad de evaluar si existe influencia significativa de la temperatura sobre la formación del material ternario y la adherencia de éste al sustrato.

6.1.2.1 Caracterización estructural

Los espectros Raman de las muestras obtenidas a un potencial de -0.65 V se muestran en la Figura 22, las cuales se depositaron a temperatura ambiente sobre

FTO. Los espectros presentan dos modos vibracionales, uno en 236 cm^{-1} y el otro en 260 cm^{-1} , siendo el primero de mayor intensidad y el que corresponde al CuAlSe_2 , por su parte, el modo en 260 cm^{-1} corresponde a CuSe_2 . La película CAS-65C, depositada a $65\text{ }^\circ\text{C}$, muestra señales de muy baja intensidad, una en 187 cm^{-1} la cual es atribuida al modo de simetría A_1 del CuAlSe_2 (Gebicki et al., 1996), otro modo vibracional en 251 cm^{-1} perteneciente al Se y por último uno en 266 cm^{-1} el cual es atribuido al CuSe . La muestra CAS-75C, depositada a 75° C , presenta solo una señal en 236 cm^{-1} , correspondiente al CuAlSe_2 . Para la película CAS-25C/CdS, depositada sobre FTO/CdS, se tienen tres señales, una en 280 cm^{-1} la cual es característica del CdS, otra en 236 cm^{-1} la cual corresponde al CuAlSe_2 y una última en 206 cm^{-1} de CuSe .

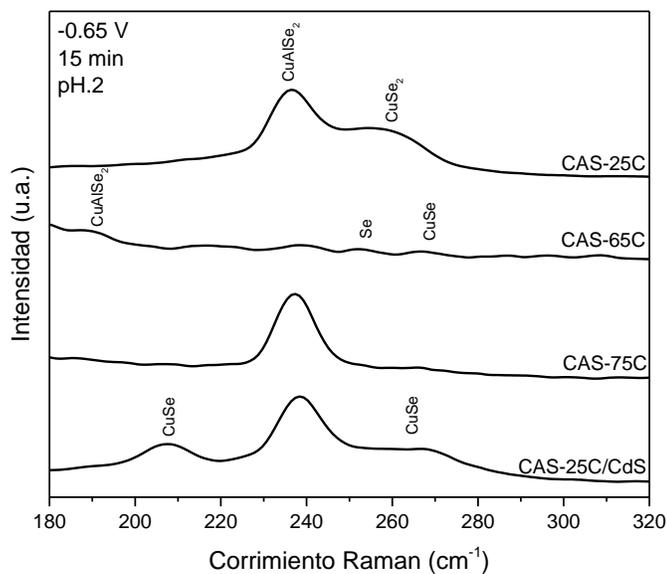


Figura 22. Espectros Raman de las películas de CuAlSe_2 depositadas a un potencial de -0.65 V a diferentes temperaturas, $\text{pH}=2$.

En la Figura 23 se presentan los Difractogramas de Rayos X de las películas depositadas sobre sustratos con FTO y FTO/CdS. Se aprecia de manera general que las películas presentan picos de baja intensidad los cuales corresponden al CuAlSe_2

y a la mezcla de fases de Cu y Se, así como a la presencia de Se_3O_5 . Para la muestra obtenida a un potencial de -0.65 V y a temperatura ambiente se observa un pico de alta intensidad en 26.96° el cual corresponde al plano (111) del CuSe , también se observan dos señales debidas a los planos (220) y (312) del CuAlSe_2 (CAS). Las muestras depositadas a 65°C y 75°C solo presentan dos señales, la primera de Cu_2Se y la segunda de CuAlSe_2 . La película depositada sobre FTO/CdS presenta picos de baja intensidad correspondientes a los planos (112), (220) y (312) del CuAlSe_2 , también presenta compuestos binarios de Cu y Se, y la presencia de Se_3O_5 en 23.76° . Este difractograma indica que al trabajar con un potencial de reducción de -0.65 V se favorece la formación CuAlSe_2 y que es necesario someter las películas a un tratamiento térmico para homogeneizar y aumentar su calidad cristalina.

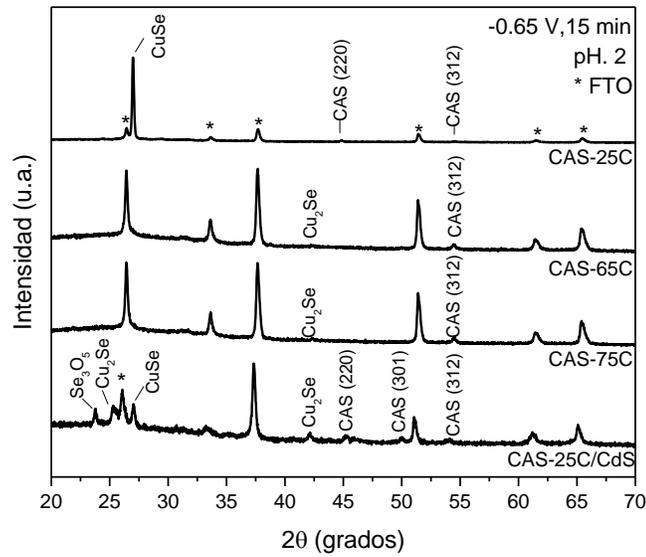


Figura 23. Difractogramas de Rayos X de las películas de CuAlSe_2 depositadas a un potencial de -0.65 V a diferentes temperaturas, $\text{pH}=2$.

Los espectros Raman presentados en la Figura 24 corresponden al depósito de películas con condiciones similares a las presentadas en la Figura 22 pero con la diferencia de que a dichas películas se les realizó un tratamiento térmico en un horno

tubular a 450 °C durante 60 minutos en una atmósfera de Argón. El recocido promueve la uniformidad y mejora de la estructura cristalina de las películas. Se observa que las únicas películas que presentan el modo A₁ del CuAlSe₂ son las CAS-65C y CAS-75C, pero la intensidad de dicho modo decreció respecto a las películas que no presentan tratamiento térmico (Figura 22), esto podría deberse a que un tratamiento térmico con una duración de 60 minutos o más a una temperatura de 450 °C resulta perjudicial para las películas, debido a que parte de la película es sublimada y esto se refleja en una disminución de su espesor. Al comparar las películas con y sin tratamiento se observó que las películas con tratamiento tenían pequeñas áreas sin presencia de depósito.

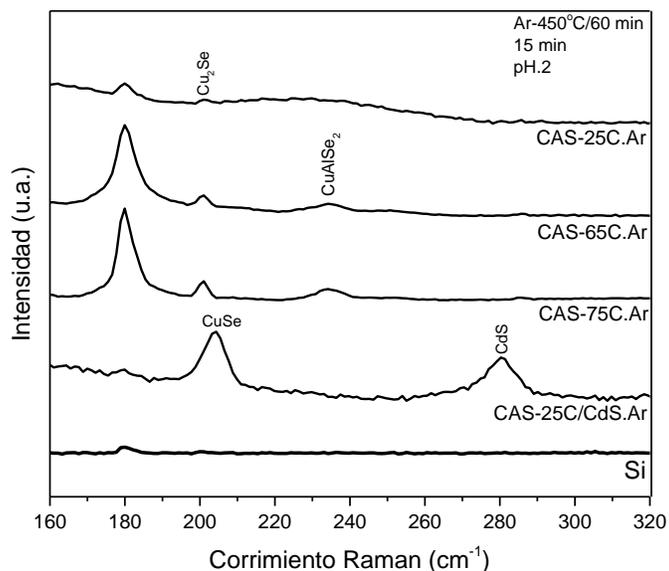


Figura 24. Espectros Raman de las películas de CuAlSe₂ depositadas a un potencial de -0.65 V con tratamiento térmico en atmósfera de Ar durante 60 minutos a 450 °C.

6.1.2.2 Caracterización óptica

Los picos y bandas en fotoluminiscencia (PL) para el CuAlSe_2 son caracterizadas en tres intervalos de energía: 1) bandas de luminiscencia anchas (del rojo al naranja) en 2.0 y 1.8 eV, 2) bandas de luminiscencia amplias (verde) de 2.30 a 2.40 eV, y en 3) picos de luminiscencia que van desde 2.5 a 2.74 eV (Chichibu et al., 1995).

En la Figura 25 se presentan los espectros de PL para películas de CuAlSe_2 . Las bandas centradas en 1.73 y 1.98 eV están relacionadas con niveles profundos de defectos, estas bandas de emisión son atribuidas a ciertos compuestos de Cu y Se que involucran defectos nativos. La banda localizada en 2.3 eV es característica de una emisión de par Donador-Aceptor, la literatura reporta dicha banda en 2.64 eV (Sugan et al., 2015); dicho corrimiento puede ser atribuido al uso de TEA como agente acomplejante y al valor del potencial de reducción utilizado (-0.65 V vs Ag/AgCl). Se han escrito reportes que indican que a valores más negativos de potencial se obtienen valores más altos de banda prohibida (Hsieh et al., 2016).

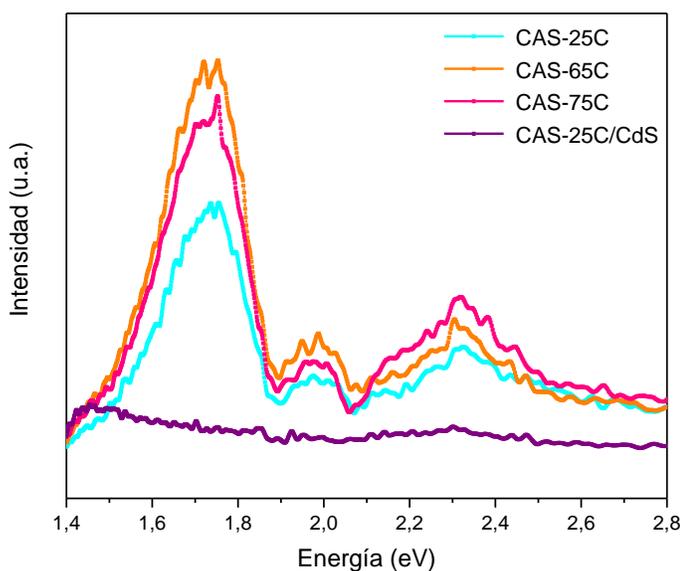


Figura 25. Espectros de fotoluminiscencia (PL) de películas de CuAlSe_2 depositadas a un potencial de -0.65 V con tratamiento térmico en atmosfera de Ar durante 60 minutos a 450 °C.

Se observa que la intensidad del pico centrado en 1.78 eV va disminuyendo, siendo las muestras depositadas a las temperaturas de 65 ° y 75 °C las que presentan la mayor intensidad, esto podría ser debido a la presencia de compuestos binarios de Cu-Se. La muestra depositada sobre FTO/CdS no presentó ninguna señal en PL.

6.1.3 Películas delgadas de CuAlSe₂ obtenidas sobre FTO y FTO/CdS a pH=2 con tratamiento térmico en diferentes atmósferas

Con la finalidad de evaluar el efecto que tiene el tratamiento térmico en la formación del material ternario y en la reducción de los compuestos binarios de cobre y selenio se realizaron tratamientos térmicos en atmósfera de nitrógeno y en vacío (4.1×10^{-1} Torr) durante 15 minutos a 450° C, los resultados se comparan con una muestra sin tratamiento térmico. Los tratamientos se realizaron a películas depositadas sobre FTO y FTO/CdS a un potencial de -0.65 V durante 15 minutos y a pH =2.

6.1.3.1 Caracterización estructural

En la Figura 26 se presentan los difractogramas de las películas depositadas sobre sustratos con FTO a un potencial de reducción de -0.65 V durante 15 minutos a pH=2. Se muestran tres películas diferentes: la primera sin tratamiento térmico, la segunda con tratamiento en atmósfera de nitrógeno y la última con tratamiento en vacío. En la película sin tratamiento térmico se tienen tres picos correspondientes a los planos (200), (220) y (312) del CuAlSe₂, también se observan picos correspondientes a compuestos binarios de cobre y selenio, Cu₂Se, Cu₅Se₄, así como trazas de Se y la presencia de Al₂O₃. En las películas con tratamiento térmico se tiene un aumento en la cristalinidad, se observa un mayor número de planos cristalográficos del CuAlSe₂ y una mayor intensidad de éstos en comparación con la película sin tratamiento térmico. Para la película con tratamiento en nitrógeno se tienen los planos (112), (200), (220), (301) y (312) del CAS (CuAlSe₂) y se observan tres señales de menor intensidad correspondientes al Cu₂Se. La película con tratamiento térmico en vacío se observan los planos cristalográficos (112), (200), (220), y (312) del CAS, y un pico correspondiente a Cu₅Se₄.

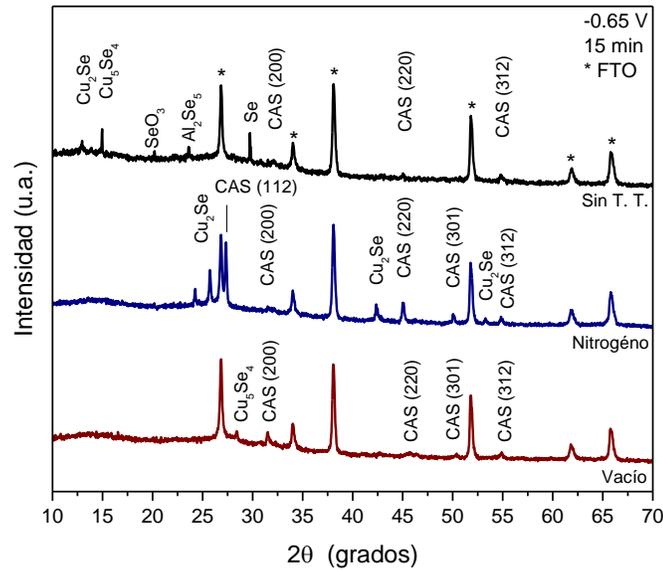


Figura 26. Difractogramas de Rayos X de películas de CuAlSe_2 depositadas sobre FTO con diferentes tratamientos térmicos a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos.

En la Figura 27 se presentan los Difractogramas de Rayos X de las películas depositadas sobre FTO/CdS. La película sin tratamiento térmico presenta dos planos cristalinos en 12.90° y 55.80° , el primero corresponde al plano (111) del Cu_2Se y el segundo al plano (312) del CuAlSe_2 . En las películas con recocido tanto en vacío como en nitrógeno se observa la presencia de Se_3O_5 y compuestos binarios asociados a fases de cobre y selenio. Comparando los difractogramas de las películas con tratamiento respecto a la película sin tratamiento se observa que el recocido fomenta la formación del CuAlSe_2 , se tiene la presencia de los planos (112), (200), (220), (301) y (312) de la estructura tipo calcopirita.

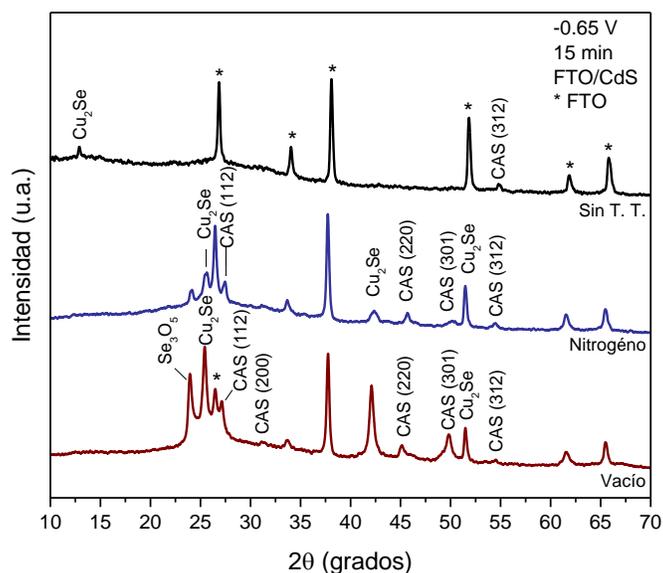


Figura 27. Difractogramas de Rayos X de películas de CuAlSe_2 depositadas sobre CdS con diferentes tratamientos térmicos a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos.

6.1.4 Películas delgadas de CuAlSe_2 sobre sustratos de FTO/CdS a $\text{pH}=4$

Uno de los inconvenientes que se tuvo al electrodepositar CuAlSe_2 sobre CdS fue que la solución era de origen ácido ($\text{pH}=2$) lo que provocaba que la película de CdS se desprendiera en algunas áreas del sustrato y, por lo tanto, no se lograra un depósito homogéneo. En busca de las condiciones idóneas para la obtención de CuAlSe_2 se realizaron depósitos a un potencial de -0.65 V durante 15 minutos, a $\text{pH}=4$ y se les realizaron tratamientos térmicos a diferentes temperaturas: 450 ° , 320 ° y $120\text{ }^\circ\text{C}$, en atmósferas inertes. Las películas obtenidas a $\text{pH}=4$ fueron comparadas con una película depositada a $\text{pH}=2$ para analizar si existe alguna diferencia significativa del pH en la obtención del material ternario. El Cuadro 8 resume las condiciones experimentales a las cuales se realizaron los tratamientos térmicos de dichas películas.

Cuadro 8. Condiciones para el tratamiento térmico de películas de CuAlSe₂ obtenidas sobre FTO/CdS.

Muestra	pH	Temperatura de recocido, (°C)	Gas utilizado	Tiempo de recocido, (minutos)
CAS-450Ar(pH2)	2	450	Nitrógeno	60
CAS-450N(pH4)	4	450	Nitrógeno	60
CAS-320N(pH4)	4	320	Nitrógeno	15
CAS-120N(pH4)	4	120	Nitrógeno	15

6.1.4.1 Caracterización estructural

En la Figura 28 se presentan los espectros Raman de las películas CAS-450Ar(pH2) la cual fue depositada al pH menor (igual a 2), CAS-450N(pH4), CAS-320N(pH4) y CAS-120N(pH4). Comparando las dos primeras películas, una depositada a pH=2 y la otra a pH=4, se observa que ambas presentan los modos vibracionales del Cu₂Se y CdS, siendo la segunda la que presenta un ligero corrimiento de 3 cm⁻¹ hacia el rojo, esto se debe posiblemente a que hubo mucha tensión durante el electrodeposición; también se observa que la intensidad de las señales es la menor. La película CAS-320N(pH4) presenta un modo vibracional en 280 cm⁻¹ para el CdS y un modo que corresponde a una mezcla de Cu y Se. La muestra CAS-120N(pH4) presenta uno de los modos característicos del CuAlSe₂ en 232 cm⁻¹ y otro en 260 cm⁻¹ que pertenece al CuSe₂.

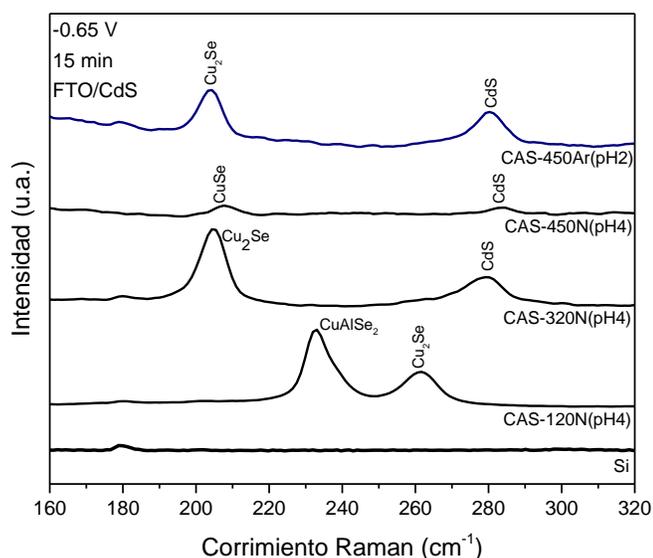


Figura 28. Espectros Raman de películas de CuAlSe_2 depositadas a un potencial de -0.65 V durante 15 minutos con diferentes tratamientos térmicos.

En los patrones de DRX (Figura 29) se observan de manera general picos de CuAlSe_2 la cuales no lograron observarse mediante la espectroscopia Raman. No se observa que existan diferencias en la estructura cristalina al realizar el depósito a $\text{pH}=2$ (difractograma azul) o $\text{pH}=4$ ni al realizar los tratamientos térmicos a las temperaturas de 450° y 320°C . Las primeras tres muestras presentan los planos cristalográficos (220), (301) y (312) del CuAlSe_2 , se identificaron picos de Se_3O_5 , Cu_2Se y CuSe . La película CAS-04N es la que presenta la mayor cristalinidad, el recocido a 120°C con gas nitrógeno favoreció la aparición del plano preferencial (112) del CAS, así como los planos (103), (213) y (116), se sigue teniendo la presencia de CuSe y la aparición de Se_2O_5 en 23.11° .

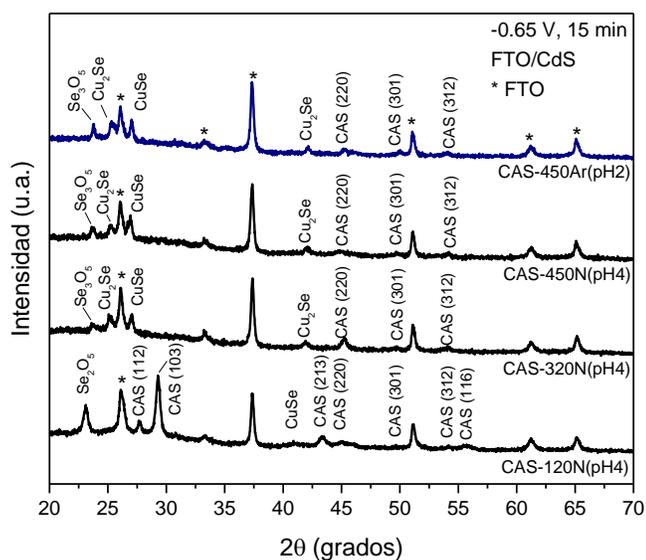


Figura 29. Difractogramas de Rayos X de películas de CuAlSe_2 depositadas a un potencial de -0.65 V durante 15 minutos con diferentes tratamientos térmicos.

6.2 Películas delgadas de CuAlGaSe_2 sobre FTO/CdS

Las películas semiconductoras de CuAlSe_2 , CuAlGaSe_2 y CuGaSe_2 presentadas a continuación, fueron depositadas sobre sustratos de FTO/CdS a un potencial de reducción de -0.65 V , a un $\text{pH}=4$ y a un tiempo de depósito de 20 minutos. Las temperaturas de crecimiento fueron de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A las películas obtenidas se les realizaron tratamientos térmicos a 450° , 320° y $120 \text{ }^\circ\text{C}$ en un horno tubular en una atmósfera de nitrógeno durante 15 minutos. Se realizaron diferentes series de películas de CuAlGaSe_2 , en dichas series se tienen variaciones en la concentración de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, manteniendo constantes las concentraciones de los demás reactivos (CuCl_2 , AlCl_3 , SeO_2 y TEA).

6.2.1 Caracterización de las películas delgadas de CuAlGaSe₂, serie 1

6.2.1.1 Caracterización estructural

Las películas se depositaron sobre FTO/CdS a una temperatura de 60 °C. En el Cuadro 9 se presentan las concentraciones utilizadas de Ga(NO₃)₃, posteriormente se realizaron tratamientos térmicos a 450° C durante 15 minutos en una atmósfera de nitrógeno.

Cuadro 9. Variación de la concentración de Ga(NO₃)₃ en las películas de CuAlGaSe₂ de la serie 1.

Reactivo	M (mol/L)	Denominación
Ga(NO ₃) ₃	30X10 ⁻³	CAGS-04N
	22.5X10 ⁻³	CAGS-03N
	15X10 ⁻³	CAGS-02N
	7.5X10 ⁻³	CAGS-01N

Los espectros de Raman se basan en las vibraciones interatómicas para determinar la estructura de fase, siendo esto más preciso que la identificación del patrón de DRX. En la Figura 30 se presentan los espectros Raman de las películas delgadas de CuAlGaSe₂ obtenidas a diferentes concentraciones de Ga(NO₃)₃. Todo el espectro mostró que el pico más intenso se ubica entre 233-235 cm⁻¹ el cual es asignado al modo A₁ de los compuestos de calcopirita A^IB^{III}C₂^{IV}. El modo A₁ resulta de las vibraciones de los aniones Se con los cationes que permanecen en reposo. La intensidad y el ancho del pico del modo A₁ están determinados por la estequiometría y la cristalinidad de la película, se observa que el pico se va corriendo hacia la derecha al agregar Ga, esto es un indicativo de la incorporación del Ga en la matriz del CuAlSe₂ y por ende de la formación del compuesto cuaternario. La muestra CAGS-01N es la que presenta menor cantidad de Ga (7.5X10⁻³M) y la única

que presenta una señal en 250 cm^{-1} la cual corresponde al modo B_2 (TO) del CuGaSe_2 . Esta vibración surge del movimiento opuesto de los átomos de Cu y Ga a lo largo del eje perpendicular al plano de movimiento de los átomos de Se. En todo el espectro se observa la presencia de compuestos de Cu-Se como Cu_xSe y Cu_2Se , los cuales resultan como impurezas en las películas delgadas. La existencia de compuestos de Cu-Se resulta desfavorable, lo que no solo reduce la resistencia, sino que también degrada el rendimiento de la celda solar.

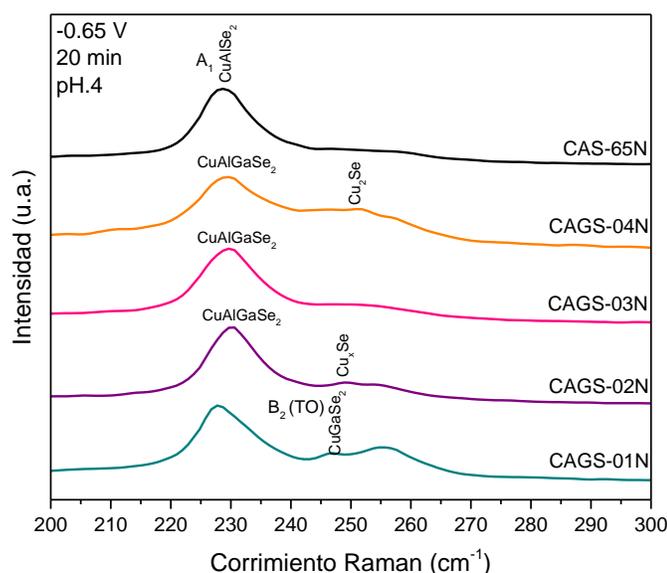


Figura 30. Espectros Raman de películas de CuAlGaSe_2 depositadas a -0.65 V durante 20 minutos con tratamientos térmicos a 450 °C por 15 minutos.

El análisis de Difracción de Rayos X es un método efectivo para examinar las estructuras y fases cristalográficas de las películas depositadas. La Figura 31 muestra los patrones de DRX de películas delgadas de CuAlGaSe_2 con un tratamiento térmico a 450 °C durante 15 minutos en atmósfera de nitrógeno. Los patrones de DRX muestran picos estrechos de baja intensidad que corresponden a películas delgadas policristalinas de CuAlGaSe_2 con estructura tipo calcopirita. La estructura calcopirita se identificó a partir de la división de las líneas de la estructura

(220), (204), (312) y (116) debido a la distorsión tetragonal ($c/a \neq 2$) (López-García J., et al., 2012). Como no existen archivos PDF disponibles para CAGS se utilizaron los archivos PDF estándar de CuGaSe_2 (PDF#35-1100) y CuAlSe_2 (PDF#44-1269) para identificar los compuestos presentes en las películas. Se observa que la intensidad del plano (112) va disminuyendo ligeramente al agregar Ga a la matriz del electrodeposito. En todas las muestras se tiene la presencia de compuestos de Cu-Se y Al-O, siendo los de Cu-Se los de mayor predominancia debido a la facilidad que tiene el cobre de ser reducido en medio ácido.

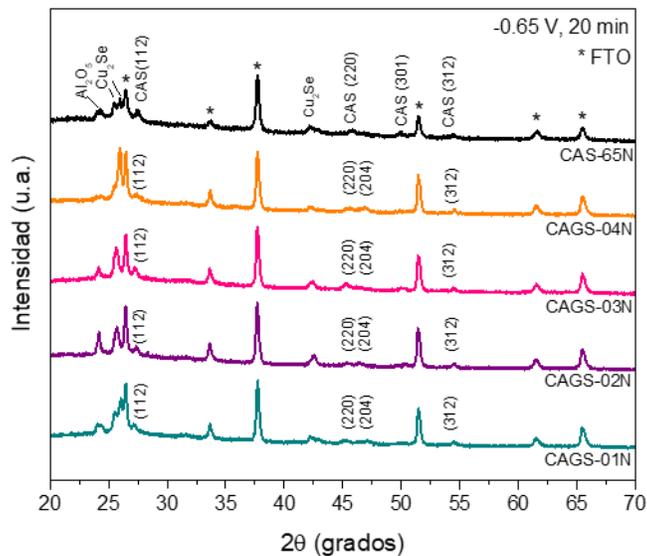
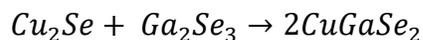


Figura 31. Difractogramas de Rayos X de películas de CuAlGaSe_2 depositadas a -0.65 V durante 20 minutos con tratamientos térmicos a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos.

La vía de formación del compuesto cuaternario aún no está del todo clara. La bibliografía sugiere que la formación del CuGaSe_2 tiene lugar mediante la siguiente reacción:



Debido a la alta estabilidad de estos compuestos binarios, y a lo que algunos autores han sugerido (Hergert et al., 2006b; Hergert et al., 2006a), la formación del CuAlSe₂ probablemente tenga lugar por medio de:



El CuAlGaSe₂ se puede formar mediante la aleación de ambos ternarios o mediante una aleación binaria y ternaria mediante la reacción:



6.2.1.2 Caracterización óptica

La Figura 32 muestra los espectros de PL para la serie 1 de películas de CuAlGaSe₂. La emisión de PL consta de dos bandas de intensidad similar: una en 2.92 eV y la otra entre 2.36 y 2.21 eV, respectivamente (Chichibu et al., 1994). La banda en 2.92 eV corresponde a la señal del SnO₂:F. La segunda banda corresponde al CuAlGaSe₂, dicha banda está relacionada con la emisión de un excitón debido a que el pico de energía coincide con la energía de un A-excitón (Chichibu et al., 1993). También cabe mencionar que el desplazamiento que presenta esta banda es debido a la variación en la concentración de Ga en las películas, se espera que a mayor contenido de Ga menor sea su valor de ancho de banda prohibida. La muestra CAGS-03N con una concentración de Ga(NO₃)₃ de 22.5X10⁻³ M es la que presenta el valor más pequeño de E_g (2.21 eV). Se puede concluir que la adición de Ga a las películas ternarias de CuAlSe₂ promueve una disminución en su valor de energía prohibida.

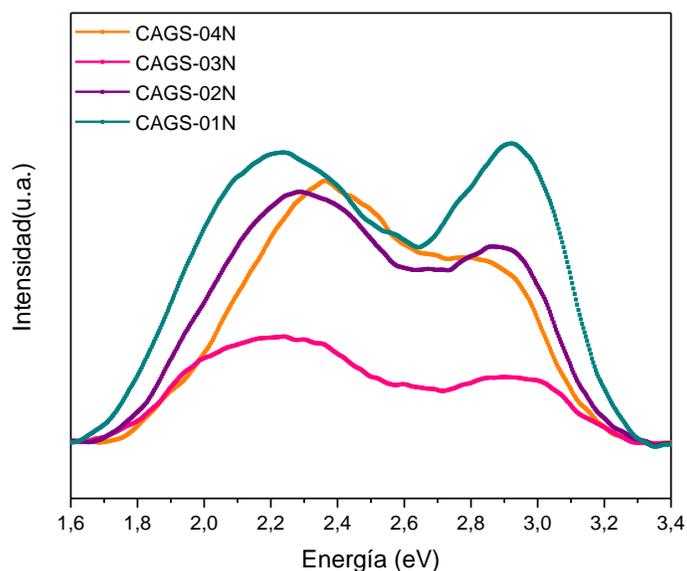


Figura 32. Espectros de PL de películas de CuAlGaSe_2 depositadas a -0.65 V durante 20 minutos con tratamientos térmicos a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos.

6.2.2 Caracterización de las películas delgadas de CuAlGaSe_2 , serie 2

Las películas se depositaron sobre FTO con CdS a una temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$. En el Cuadro 10 se presentan las concentraciones utilizadas de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, posteriormente se realizaron tratamientos térmicos a 450°C durante 15 minutos en una atmósfera de nitrógeno.

Cuadro 10. Variación en la concentración de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ en las películas de CuAlGaSe_2 de la serie 2.

Reactivo	M (mol/L)	Denominación
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$	60×10^{-3}	CAGS-08N
	45×10^{-3}	CAGS-07N
	30×10^{-3}	CAGS-06N
	15×10^{-3}	CAGS-05N

6.2.2.1 Caracterización estructural

La Figura 33 muestra los patrones de DRX de muestras de CAGS con una concentración de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ dos veces mayor que la presentada en la serie 1 (Cuadro 10) y se comparan con una película de CuAlSe_2 depositada a las mismas condiciones. Todas las películas delgadas exhibieron una fase de CAGS de estructura tipo calcopirita policristalina con una orientación preferencial a lo largo de la dirección (112). Los picos atribuidos a la fase de Ga_2Se_3 se observan para las películas con una mayor concentración nominal de Ga. El pequeño pico a la derecha de los picos (213) y (220) para las muestras de CAGS es difícil de identificar con los picos detectados y puede ser relacionado con CuGaSe_2 (PDF#35-1100) o Ga_2Se_3 (PDF#01-8637).

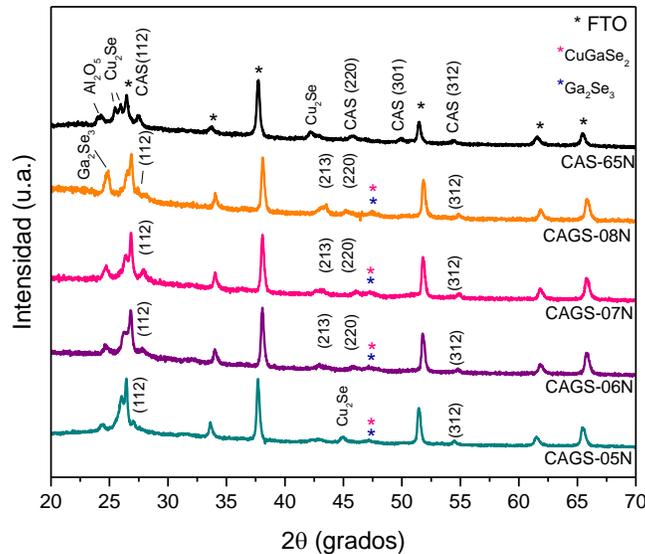


Figura 33. Difractogramas de Rayos X de películas de CuAlGaSe_2 depositadas a -0.65 V durante 20 minutos con tratamientos térmicos a 450 °C por 15 minutos.

La formación de CuGaSe_2 puede promoverse con muestras que presenten bajo contenido de Cu, pero es más probable que se tenga un exceso de Ga_2Se_3

procedente de la reacción de formación del CuGaSe_2 ($\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Ga}_2\text{Se}_3 \rightarrow 2\text{CuGaSe}_2$). Además, se detectan picos correspondientes a Cu_2Se en todas las muestras, nuevamente debido a la preferencia que tiene el Se hacia el Cu y por el potencial de reducción empleado.

No hay evidencia de ningún tipo de fases intermetálicas, como los compuestos Cu-Ga o Cu-Al, lo que implica que, en principio, la temperatura de 450 °C para el tratamiento térmico y la cantidad de selenio introducida en la matriz del baño para el electrodeposición son suficientes para obtener una completa selenización de los precursores metálicos. El potencial que se aplica determina principalmente la reducción de las especies y, por tanto, las reacciones químicas, la composición de las películas y su morfología.

La morfología y los granos de superficie de las películas se pueden observar a partir de las imágenes SEM en las Figuras 34 y 35. Los paneles izquierdo y derecho de las imágenes (Figuras 34 y 35) proporcionan una comparación visual entre las imágenes SEM a 2 μm y 20 μm . Las Figuras 34 y 35 muestran claramente el aumento del tamaño de grano al aumentar la concentración nominal de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ en las películas delgadas. Las muestras con el menor contenido de Ga presentan una superficie más homogénea y compacta. En la Figura 34 a), b) se observan pequeños granos de estructura cristalina de CuAlSe_2 extendidos uniformemente por toda la superficie desde el proceso de nucleación. Mientras que para las películas CAGS-04N, CAGS-03N y CAGS-02N se encontraron granos más grandes multinucleares, los cuales probablemente fueron causados por la evolución del seleniuro de hidrogeno y la alta concentración de Ga en las muestras. Además, en las Figuras 34 c), 35 a) y 35 c) se observan cristales en la superficie los cuales podrían ser atribuidos a cristales de Cu_2Se o Ga_2Se_3 .

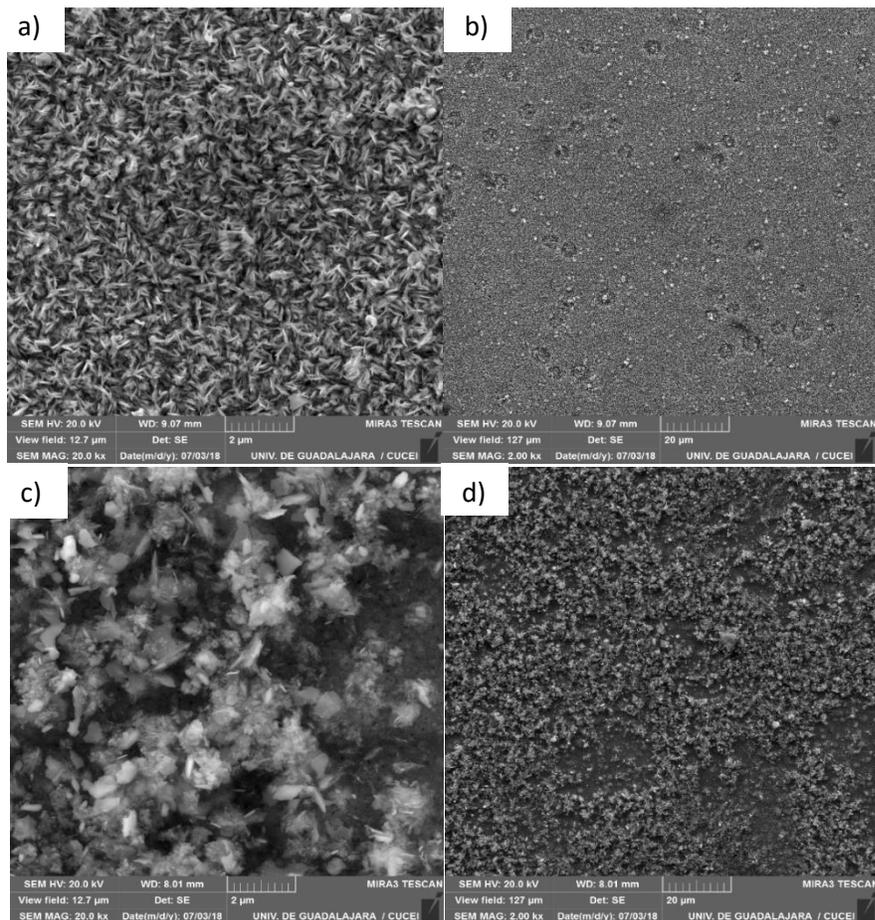


Figura 34. Imágenes SEM de películas: a) b) CuAlSe₂, c) y d) CuAlGaSe₂ a 60×10^{-3} M.

Respecto al tiempo de depósito y el espesor de la película, se concluyó que el óptimo de depósito sobre sustratos de FTO es de 15 y 20 minutos para el crecimiento de CuAlSe₂ y CuAlGaSe₂, respectivamente. Por otra parte, las películas podrían presentar una baja adherencia, incluso comenzar a desprenderse de los sustratos a tiempos de depósito más largos.

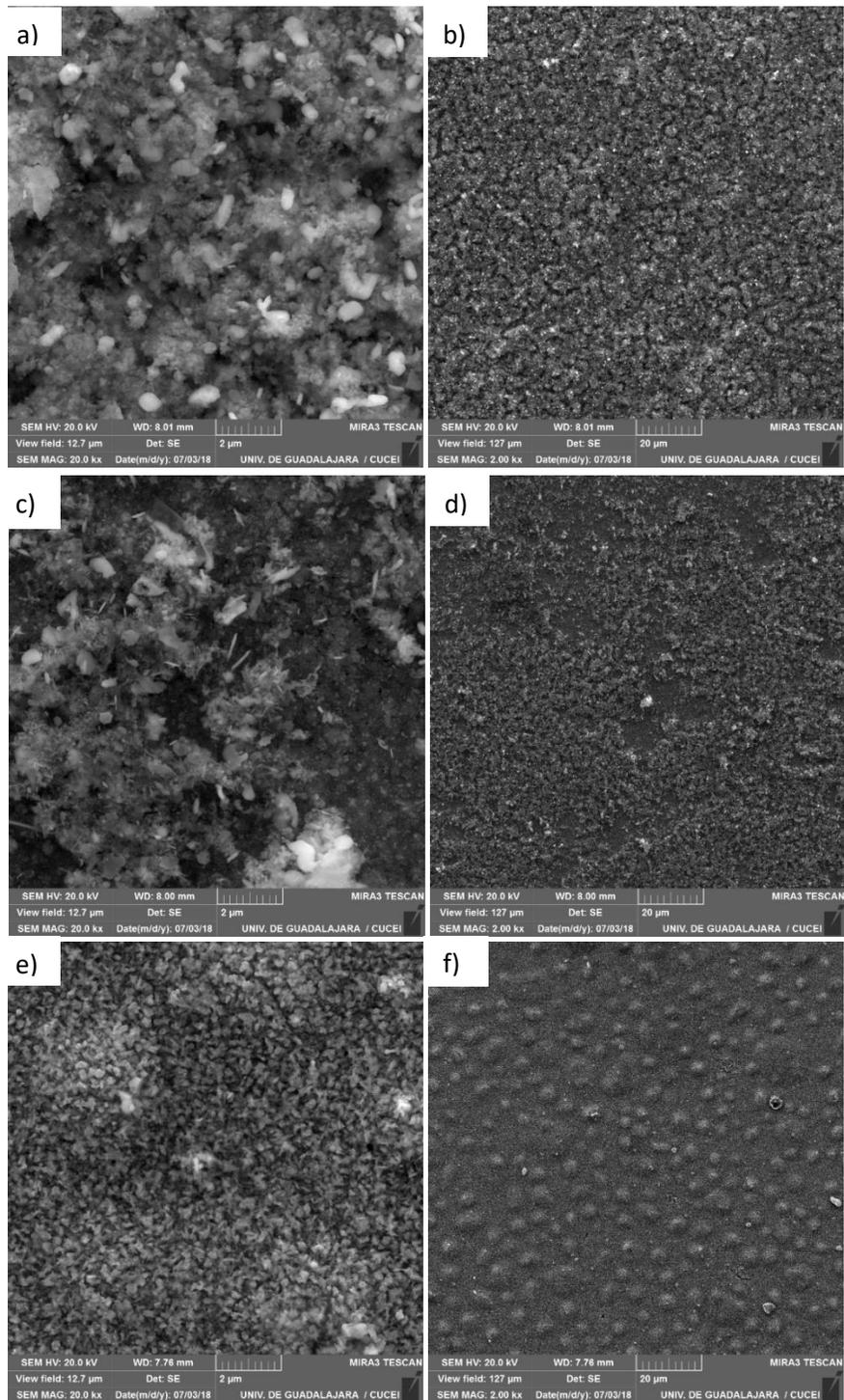


Figura 35. Imágenes SEM de películas de CuAlGaSe_2 con una concentración de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ de: a), b) $45 \times 10^{-3} \text{ M}$; c), d) a $30 \times 10^{-3} \text{ M}$; e) y f) $15 \times 10^{-3} \text{ M}$.

6.2.2.2 Caracterización óptica

Las curvas de transmisión óptica, de las películas de CuAlGaSe_2 con variaciones en la concentración de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ se presentan en la Figura 36. La transmisión óptica se eleva a diferentes longitudes de onda, lo que indica cambios relacionados con la energía de banda prohibida de las películas. La película sin contenido de Ga (CAS-65N) es la que presenta la mayor transparencia. Debe notarse que la transmisión óptica disminuye al agregar galio a las películas; resultado que se esperaba, de acuerdo a lo reportado por otros autores (Chichibu et al., 1994; López-García J. et al., 2013).

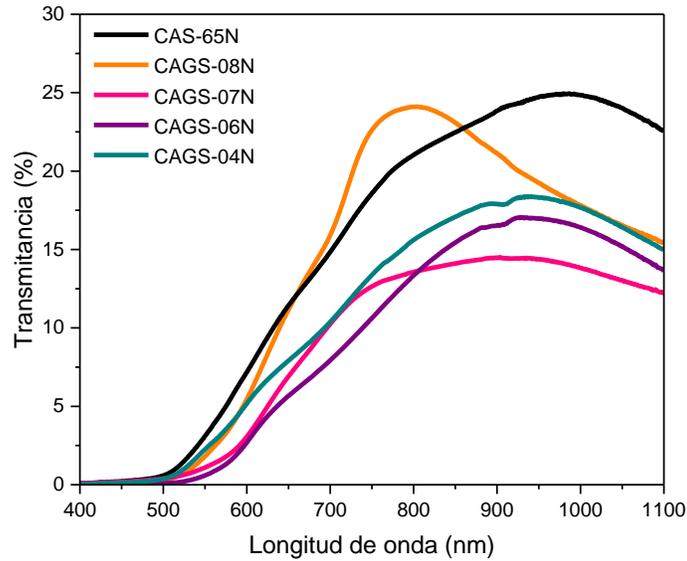


Figura 36. Espectros de transmitancia óptica (%) de películas de CuAlGaSe_2 depositadas a -0.65 V durante 20 minutos con tratamientos térmicos a 450 °C por 15 minutos.

El coeficiente de absorción óptica, α , para las películas CuAlGaSe₂ puede ser calculado fácilmente a partir de los resultados de transmisión (T) y de reflectancia (R) (Caballero and Guillén, 2005). Se espera que la variación de α con $h\nu$ cerca del borde principal de absorción siga la relación:

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.38)$$

donde A depende de la naturaleza de transición, la masa efectiva y el índice de refracción, E_g es la energía de banda prohibida y $h\nu$ es la energía del fotón. Para los semiconductores directos de banda prohibida, tales como el CuInGaSe₂ o CuAlGaSe₂, el gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de la Ec. 2.38 determina la energía del espaciado de la banda E_g por ajuste de la parte lineal de cada curva. La Figura 37 muestra las curvas $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón para películas delgadas de CuAlGaSe₂ con variaciones en la concentración de Ga(NO₃)₃. Se observa que la disminución de la energía de la banda prohibida es directamente proporcional a la relación atómica Ga/(Ga+Al) lo cual indica que el Ga logra incorporarse, al menos en parte, de forma sustitucional en posiciones de Ga y no en sitios intersticiales; cabe mencionar que la tendencia en la disminución del E_g no se vio reflejada en la muestra CAGS-08N la cual contenía la mayor concentración nominal de Ga. La energía de banda prohibida presento una variación de entre 1.86 a 2.2 e V de acuerdo con el contenido de Ga. La absorción por debajo del borde principal de absorción puede estar relacionada con las *colas* de la banda que involucran defectos de la estructura cristalina, fases secundarias y otros factores como la rugosidad de la superficie.

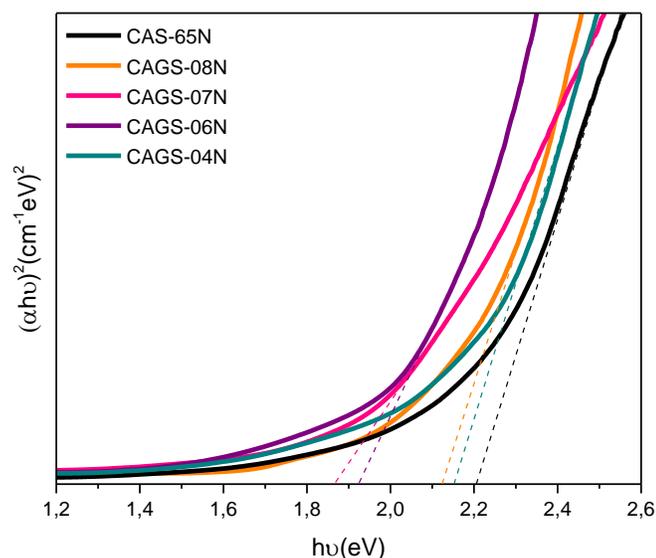


Figura 37. Gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de películas de CuAlGaSe_2 depositadas a -0.65 V durante 20 minutos con tratamientos térmicos a 450 °C por 15 minutos.

6.2.3 Caracterización de las películas delgadas de CuAlGaSe_2 , serie 3

Se obtuvieron películas delgadas de CuAlGaSe_2 , CuAlSe_2 y CuGaSe_2 sobre FTO con CdS a temperatura ambiente, a un potencial de reducción de -0.65 V y a un tiempo de depósito de 20 minutos. A las películas se les realizó un tratamiento térmico durante 15 minutos en un horno horizontal bajo una atmósfera de nitrógeno a 320 y 120 °C. Las concentraciones de los reactivos empleados para todas las películas fueron las siguientes: 5×10^{-3} M de CuCl_2 , 20 M de SeO_2 y 0.05 M de $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$. En el Cuadro 11 se presentan las concentraciones de AlCl_3 y $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ utilizadas, así como las temperaturas de recocido.

Cuadro 11. Contenido de AlCl_3 y $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ en las películas de CuAlGaSe_2 , CuAlSe_2 y CuGaSe_2 , así como las temperaturas de los tratamientos térmicos.

Compuesto	Contenido de AlCl_3 , [M]	Contenido de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, [M]	Temperatura de recocido, ($^{\circ}\text{C}$)	Denominación
CuAlSe_2	30×10^{-3}	-	120	CAS-120N
			320	CAS-320N
CuGaSe_2	-	60×10^{-3}	120	CGS-120N
			320	CGS-320N
CuAlGaSe_2	30×10^{-3}	30×10^{-3}	120	CAGS-120N
			320	CAGS-320N

6.2.3.1 Caracterización estructural

En la Figura 38 se presentan los espectros Raman de las películas de CuAlGaSe_2 , CuAlSe_2 y CuGaSe_2 obtenidas sobre FTO/CdS, a temperaturas de recocido de 320 y 120 $^{\circ}\text{C}$. Los espectros de las muestras CAS-120N, CGS-320N y CAGS-120N presentan una señal en 234 cm^{-1} el cual es asignado al modo A_1 de los compuestos tipo calcopirita $A^I B^III C_2^{IV}$. El pico en 184 cm^{-1} también está atribuido al modo A_1 (Liu et al., 2012), el cual es atribuido a la vibración simétrica de átomos de Se hacia las direcciones X y Y en los planos X-Y, se considera que la energía del pico puede ser afectada ligeramente por los átomos metálicos vecinos (Chichibu et al., 1995). El modo E en 204 cm^{-1} es atribuido a fonones $\text{TO}(\Gamma)$ para el CuAlSe_2 y CuGaSe_2 (Gebicki et al., 1996), en la película CAGS-320N dicho modo se observa en 207 cm^{-1} el corrimiento de 3 cm^{-1} es atribuido a la incorporación sustitucional de Ga en la matriz del CuAlSe_2 . La muestra CAS-320N presenta un modo característico del CdS y la película CGS-120N presenta en 273 cm^{-1} el modo $B_2(\text{LO})$ para GaSe (Theodoropoulou et al., 2007).

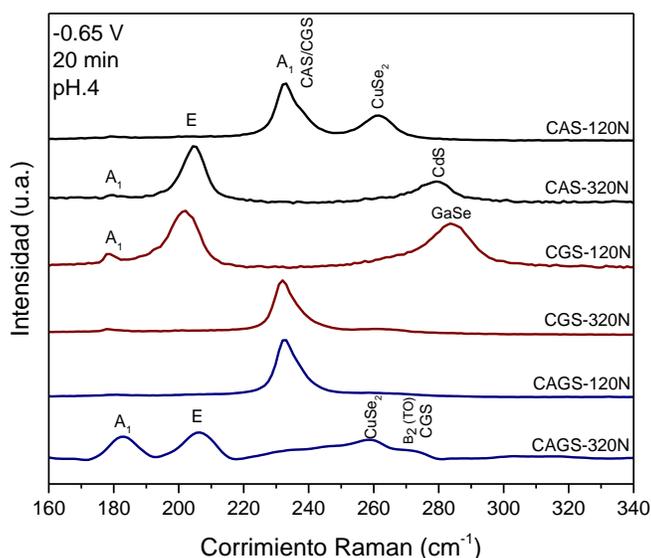


Figura 38. Espectros Raman de películas de CuAlGaSe_2 , CuAlSe_2 y CuGaSe_2 sobre FTO con CdS, a temperaturas de recocido de 320 y 120 °C.

Los patrones de DRX de las películas de CuAlGaSe_2 , CuAlSe_2 y CuGaSe_2 depositadas sobre FTO/CdS con tratamientos térmicos de 320 y 120 °C se muestran en la Figura 39. Las películas delgadas obtenidas son de naturaleza policristalina con un crecimiento predominante en la dirección (312). A partir de los patrones de DRX de la Figura 39, se encontró que las señales cristalinas de CuAlGaSe_2 , CuAlSe_2 y CuGaSe_2 no se ven favorecidas a temperaturas de recocido menores de 450 °C, los picos de difracción son de menor intensidad y se tiene la presencia de una menor cantidad de planos cristalográficos cuando las temperaturas de recocido son de 320 y 120 °C. Se observa la presencia de planos atribuidos a compuestos binarios Cu_2Se y GaSe , los cuales son considerados impurezas en la composición de la película. En otros compuestos cuaternarios de Cu, tales como $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ (CIAS), se ha informado la presencia de varias fases debido a la interdifusión incompleta de Al en la matriz de CIS dependiendo del valor de x y el espesor de la película (López-García et al., 2010; Olejní et al., 2011).

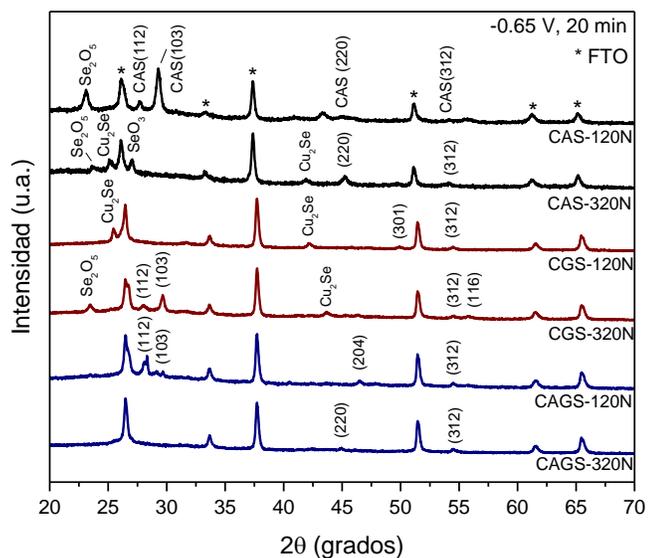


Figura 39. Difractogramas de Rayos X de películas de CuAlGaSe_2 , CuAlSe_2 y CuGaSe_2 sobre FTO con CdS, a temperaturas de recocido de 320 y 120 °C.

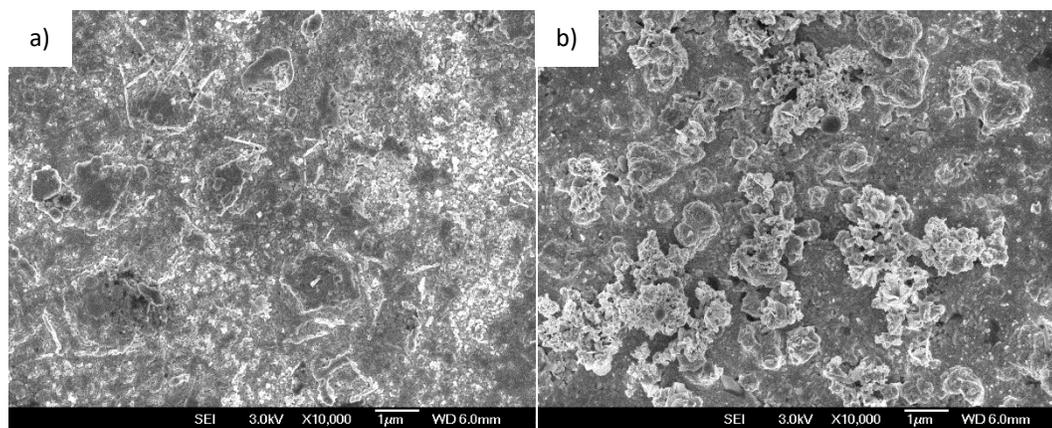


Figura 40. Imágenes SEM de películas de CuGaSe_2 sobre FTO con CdS, a temperaturas de recocido de a) 120 y b) 320 °C.

La Figura 40 muestra la morfología de la superficie de las películas delgadas de CuGaSe_2 sobre FTO/CdS con diferentes temperaturas de tratamiento térmico, 40 a) 120 ° y 40 b) 320 °C. Se observa que a mayor temperatura de tratamiento se obtiene un mayor tamaño de grano en las películas. Los granos más grandes (Fig.40 b) son

semejantes a coliflores y fueron diseminados más distantemente entre los granos, lo que se explica debido a la evolución en la reducción del seleniuro de hidrógeno.

6.2.3.2 Caracterización óptica

Los espectros de transmisión óptica de las películas de CuAlGaSe_2 , CuAlSe_2 y CuGaSe_2 obtenidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico se presentan en la Figura 41. La transmisión se elevó a diferentes longitudes de onda indicando diversas energías de banda prohibida. En general los espectros de transmisión óptica son similares entre sí, si son agrupados de acuerdo a las dos temperaturas de recocido que recibieron las películas. Se observa que la transmisión óptica es mayor para las películas que fueron sometidas a un tratamiento térmico de 320°C , esto se debe a que al realizar tratamientos térmicos a temperaturas de 120°C se tiene una mayor presencia de compuestos binarios de Cu-Se u óxidos los cuales son considerados impurezas en las películas de CuAlGaSe_2 , CuAlSe_2 y CuGaSe_2 .

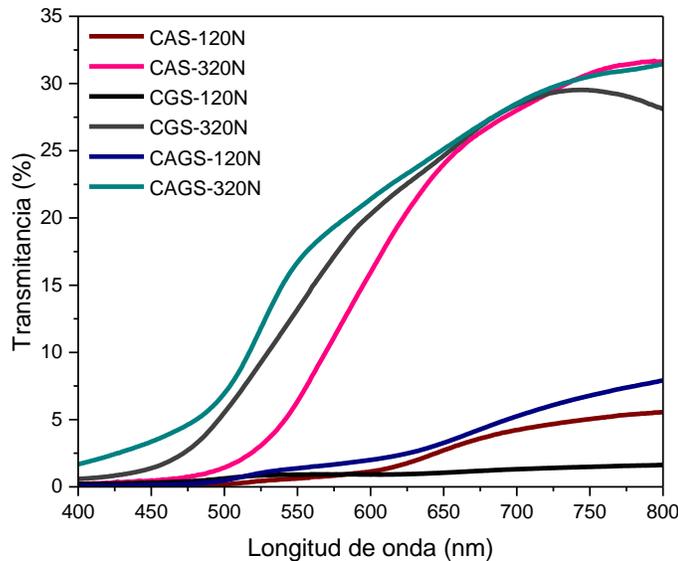


Figura 41. Espectro de transmitancia óptica (%) para películas de CuAlGaSe_2 , CuAlSe_2 y CuGaSe_2 a temperaturas de recocido de 120 y 320°C .

El valor de ancho de banda varió entre 1.58 eV y 2.28 eV según la temperatura del tratamiento térmico y el contenido de Ga o Al en las películas (Figura 42). El desplazamiento hacia energías de banda prohibida menores se observa para películas con tratamiento térmico a 120° C, siendo la película de CuAlGaSe₂ la que presenta el menor valor de E_g , esto puede deberse al hecho de que se logró la interdifusión de Ga en la matriz de CuAlSe₂ o también a la presencia de otras fases secundarias tales como Cu-Se u óxidos. De acuerdo a lo observado en las micrografías SEM se sugiere que los valores de anchos de banda están inversamente relacionados con el tamaño de grano de las películas.

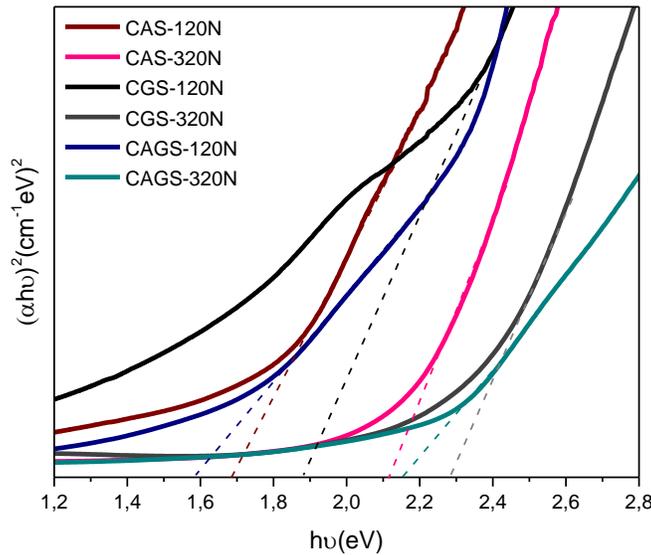


Figura 42. Gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para películas de CuAlGaSe₂, CuAlSe₂ y CuGaSe₂ sobre FTO con CdS, a temperaturas de recocido de 120 y 320 °C.

6.2.4 Evaluación de las propiedades fotovoltaicas de las heteroestructuras: FTO/CdS/CuAlGaSe₂/MoO₃-Ag y FTO/CdS/CuAlGaSe₂/Cu-Au

Con la finalidad de determinar el tipo de conductividad de las películas de CuAlGaSe₂ se realizaron dos celdas solares usando SnO₂:F como contacto delantero, CdS como

capa tipo *n*, CuAlGaSe₂ como capa tipo *p*, y como contactos traseros se utilizaron MoO₃-Ag y Cu-Au, respectivamente. Las heteroestructuras obtenidas fueron las siguientes:

Celda 1: FTO/CdS/CuAlGaSe₂/MoO₃-Ag

Celda 2: FTO/CdS/CuAlGaSe₂/Cu-Au

6.2.4.1 Caracterización estructural

En la Figura 43 se presentan los espectros Raman para las dos heteroestructuras fabricadas. Los espectros constan de tres señales, las dos primeras atribuidas al modo A₁ de los compuestos tipo calcopirita, siendo de mayor intensidad el modo localizado en 233 cm⁻¹. En 260 cm⁻¹ se encuentra una señal de baja intensidad atribuida al Cu₂Se.

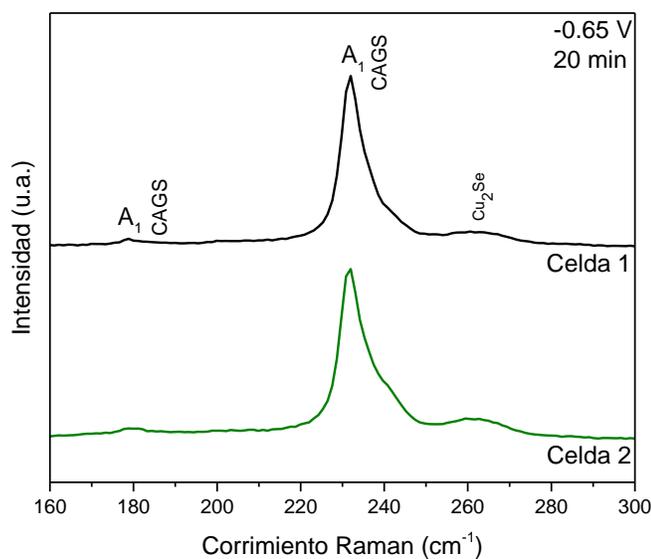


Figura 43. Espectros Raman de heteroestructuras: FTO/CdS/CuAlGaSe₂/MoO₃-Ag (Celda 1) y FTO/CdS/CuAlGaSe₂/Cu-Au (Celda 2).

Los patrones de Difracción de Rayos X para las dos heteroestructuras fabricadas se muestran en la Figura 44. La mayoría de los picos que presenta la Celda 1 son

observan cristales en la superficie los cuales podrían ser atribuidos a cristales de Cu_2Se o Ga_2Se_3 .

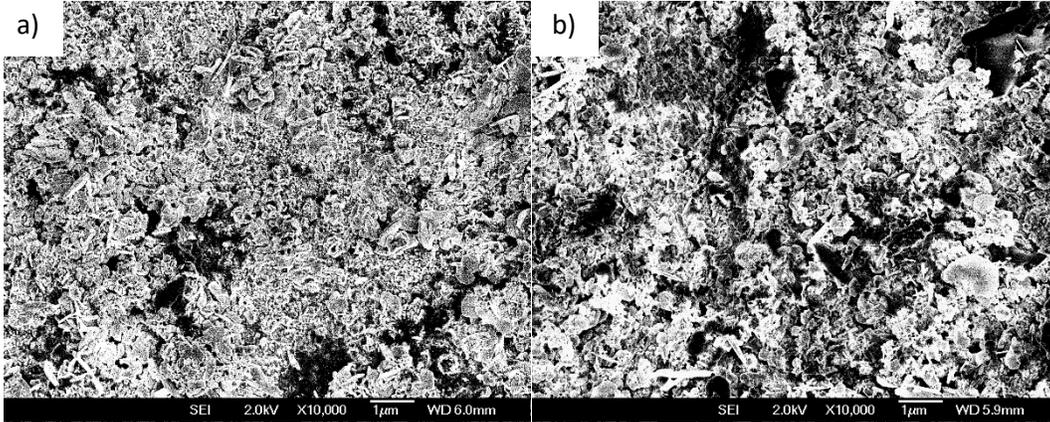


Figura 45. Imágenes SEM de las heteroestructuras: a) FTO/CdS/CuAlGaSe₂/MoO₃-Ag (Celda 1) y b) FTO/CdS/CuAlGaSe₂/Cu-Au (Celda 2).

6.2.4.2 Evaluación Fotovoltaica

Finalmente, se evaluó el potencial del CuAlGaSe_2 como capa tipo p fabricando celdas solares con las configuraciones: FTO/CdS/CuAlGaSe₂/MoO₃-Ag (Celda 1) y FTO/CdS/CuAlGaSe₂/Cu-Au (Celda 2).

Las celdas fabricadas de CuAlGaSe_2 simulan la configuración de una celda solar basada en CdTe, durante muchos años las celdas de CdTe han utilizado como contactos posteriores: Cu-Au, Cu-grafito, ZnTe:Cu, o pasta de grafito impurificada con HgTe. Al darle tratamiento térmico, el Cu se difunde desde los contactos posteriores produciendo una capa p fuertemente impurificada, dando como resultado contactos pseudo-ohmicos (Paudel et al., 2013). Esto ha llevado a la evaluación de diferentes materiales que puedan ser utilizados como contactos posteriores en este tipo de celdas. Por ello, en este trabajo, se propuso el uso de MoO₃ con $\phi_m = 5.5$ eV (Wang et al., 2014), como contacto posterior para las celdas solares de película delgada de CuAlGaSe_2 . Con una alta transparencia (> 80 % en el intervalo visible y

cerca del intervalo del IR) y un ancho de energía prohibida (3.0-3.8 eV) con potencial transparente hacen del MoO₃ un excelente candidato como contacto posterior para celdas con estructura de supersustrato y dispositivos tándem (Larsen et al., 2014; Simchi et al., 2014). En el presente trabajo se fabricó una celda solar basada en CdS/CuAlGaSe₂, utilizando como contactos posteriores MoO₃-Ag y Cu-Au, con el objetivo de evaluar cuál de las parejas de contactos daba mejor respuesta fotovoltaica. Las Figuras 46 y 47 muestran las curvas *I-V* para las celdas solares obtenidas, las cuales muestran el comportamiento característico de una unión *n-p*. La densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión (η) fueron de: 0.0138 y 0.0012 mA/cm², 0.0035 y 0.0124 mV, 25.1 y 24.7%, 0.00125 y 3.67E-6%, respectivamente para las Celda 1 y Celda 2.

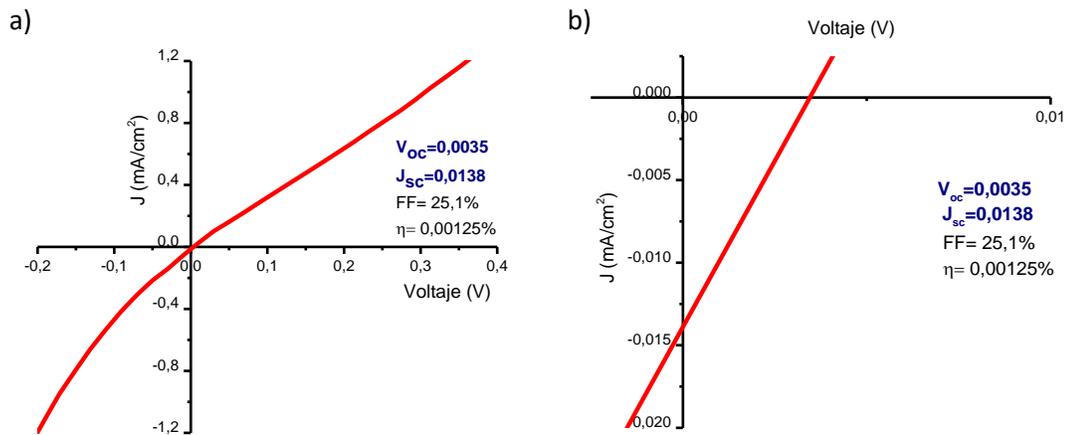


Figura 46. Curva *I-V* para Celda 1: FTO/CdS/CuAlGaSe₂/MoO₃-Ag. a) Gráfica original, b) Con ampliación entre 0 y 0.01 V.

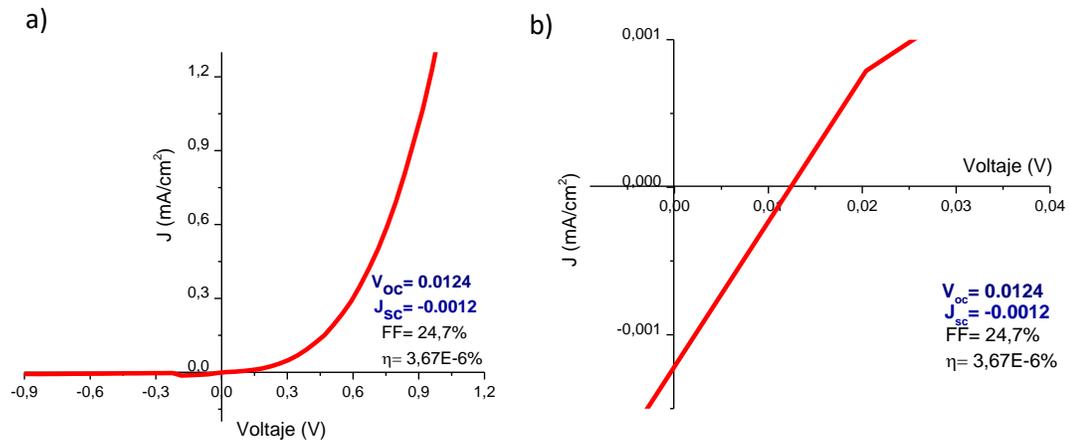


Figura 47. Curva I - V para Celda 2: FTO/CdS/CuAlGaSe₂/Cu-Au. a) Gráfica original, b) Con ampliación entre 0 y 0.04 V.

Ambas celdas exhiben valores bajos de su factor de llenado, esto puede ser debido a la presencia de compuestos binarios tales como Cu₂Se, CuSe, GaSe, Se₂O₅ en la matriz del CuAlGaSe₂, así como una baja calidad cristalina en las películas cuaternarias. La Celda 2, con contactos traseros de Cu-Au, presentó una eficiencia de conversión de $3.67 \times 10^{-3} \%$, una de las posibles razones para ese bajo valor es que la acumulación de Cu en la unión n - p de los semiconductores da como resultado una menor calidad de unión y, por lo tanto, una reducción en el voltaje de circuito abierto (V_{oc}). Por lo tanto, los contactos posteriores que contienen Cu causan degradación en la eficiencia de la celda (Wu, 2004). Por su parte la Celda 1 obtuvo una eficiencia de 0.00125%, a pesar de ser un valor bajo indica mejor respuesta comparando con la Celda 2, eso debe ser debido a la incorporación de MoO₃ y a su alto valor de función trabajo, que ayuda a mejorar la alineación de la banda y reduce la altura de la barrera en la parte posterior del contacto. Sin embargo, el MoO₃ presenta una resistividad muy alta, lo que conduce a la disminución del factor de llenado.

A pesar de la baja eficiencia de conversión para ambas celdas se puede decir que el CuAlGaSe_2 es un semiconductor con portadores de carga tipo p debido a la fotorespuesta observada en las curvas I - V usando la heteroestructura $\text{CdS}/\text{CuAlGaSe}_2$.

7. CONCLUSIONES

El método de electrodeposición permitió la obtención de películas semiconductoras de CuAlSe₂ sobre FTO, películas semiconductoras de CuAlGaSe₂, CuAlSe₂ y CuGaSe₂ sobre FTO/CdS y la heteroestructura FTO/CdS/CuAlGaSe₂, demostrando ser un método apropiado y sencillo para el crecimiento de películas semiconductoras ya que permite controlar los parámetros de operación.

La caracterización estructural por medio de Difracción de Rayos X y Espectroscopia Raman indicaron que a un pH=4 y un potencial de reducción de -0.65 V se ve favorecida la formación y el depósito de los compuestos CuAlGaSe₂, CuAlSe₂ y CuGaSe₂, así como la obtención de la heteroestructura CdS/CuAlGaSe₂. Los patrones de Difracción de Rayos X indican que las películas de CuAlGaSe₂ presentan una estructura cristalina de naturaleza tetragonal y se presentan ciertas fases atribuidas a la formación de compuestos de Cu-Se, Ga-Se y Se-O. Al realizar el recocido de las películas a una temperatura de 450° C en una atmósfera de nitrógeno durante 15 minutos se ve favorecido el aumento de la cristalinidad de las películas y la disminución de las fases binarias de los elementos Cu, Ga y Se.

Mediante los espectros UV-Vis se calculó el ancho de banda, teniendo valores aproximados entre 1.58 y 2.28 eV, contra el valor de 2.37 eV que reporta la literatura. Los espectros de fotoluminiscencia mostraron que la adición de Ga a las películas de CuAlSe₂ promueve el corrimiento de la banda asociada al material cuaternario hacia menores valores de energía, a mayor contenido de Ga menor valor de E_g .

Las micrográficas SEM muestran que al agregar y aumentar la concentración de Ga(NO₃)₃ a las películas, se obtiene una estructura más homogénea y compacta. Se observa que, a mayor temperatura de recocido mayor tamaño de grano en las películas, lo cual se atribuye a una coalescencia de granos.

Mediante la respuesta obtenida en las mediciones de las curvas I - V se determinó que las películas de CuAlGaSe_2 son del tipo p , ya que las mediciones de I - V muestran el comportamiento característico de una unión n - p .

La caracterización estructural, óptica y eléctrica de las películas indica que las películas semiconductoras obtenidas en el presente trabajo son de estructura cristalina tetragonal, con una conductividad de tipo p y con valores de ancho de banda que pueden ser modulados de acuerdo al contenido de Ga en su composición. El método de electrodeposición permite la obtención de películas semiconductoras de CuAlGaSe_2 , CuAlSe_2 y CuGaSe_2 , las cuales pueden ser empleadas en el procesamiento de dispositivos fotovoltaicos de bajo costo.

8. REFERENCIAS

- Askeland D., Ciencia e ingeniería de los materiales. International Thompson Editores. 3a edición. México, 2005: 551-229.
- Bard, A. J., L. R. Faulkner, E. Swain, and C. Robey. 2001. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Second. JOHN WILEY & SONS, INC.
- Boundy, T., M. Boyton, and P. Taylor. 2017. Attrition scrubbing for recovery of indium from waste liquid crystal display glass via selective comminution. *J. Clean. Prod.*
- Bube, Richard H. *Photovoltaic Materials: Copper Indium Diselenide and other I-III-VI Materials*. Imperial College Press. London 1998.
- Caballero, R., and C. Guillén. 2005. CuInSe₂ Formation by selenization of sequentially evaporated metallic layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 86:1–10.
- Callister, W. D. 1995. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. 2da. Editorial Reverté, Utah.
- Cannavale, A., M. Hörantner, G. E. Eperon, H. J. Snaith, F. Fiorito, U. Ayr, and F. Martellotta. 2017. Building integration of semitransparent perovskite-based solar cells: Energy performance and visual comfort assessment. *Appl. Energy*. 194:94–107.
- Cavallari, A. N., F. Pattini, F. Annoni, M. Barozzi, M. Bronzoni, E. Gilioli, E. Gombia, C. Maragliano, G. Pepponi, G. Spaggiari, and R. Fornari. 2017. Low temperature deposition of bifacial CIGS solar cells on Al-doped Zinc Oxide back contacts. *Appl. Surf. Sci.*
- Chacón C, Santillán G. Sistema para electrodeposición química de metales basado en un circuito potencióstato programable. Distrito Federal: Universidad Autónoma de México. 2011: 16-17.
- Chaure, N. B., J. Young, A. P. Samantilleke, and I. M. Dharmadasa. 2004. Electrodeposition of p-i-n type CuInSe₂ multilayers for photovoltaic applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 81:125–133.
- Chichibu, S., and A. Kamata. 1995. Raman spectra of CuAlSe₂ heteroepitaxial layers. *J. Appl. Phys.* 77:13–16.
- Chichibu, S., S. Shirakata, S. Isomura, Y. Harada, M. Uchida, S. Matsumoto, and H.

Higuchi. 1995. Photoluminescence studies in CuAlSe₂ epilayers grown by low-pressure metalorganic chemical-vapor deposition. *J. Appl. Phys.* 77:1225–1232.

Chichibu, S., S. Shirakata, A. Iwai, S. Matsumoto, H. Higuchi, and S. Isomura. 1993. CuAlSe₂ chalcopyrite epitaxial layers grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition. *Cryst. Grown.* 131:551–559.

Chichibu, S., S. Shirakata, A. Ogawa, R. Sudo, and M. Uchida. 1994. Growth of Cu (Al ~ Ga_{1-x})₂Se pentenary alloy crystals by iodine chemical vapor transport method. 140:388–397.

Cohen M. L. and Chelikowsky JR., *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors* 2nd edición (Springer, Berlin 1989).

Colthup, N. B., and S. E. Wiberley. 1990. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. 3rd editio. Academic Press Limited, San Diego, CA.

Davies G., *Phys. Rep.*, 176 (1989) 83-188.

de Moure-Flores, F., J. G. Quiñones-Galván, a. Guillén-Cervantes, J. S. Arias-Cerón, G. Contreras-Puente, a. Hernández-Hernández, J. Santoyo-Salazar, M. de la L. Olvera, M. a. Santana-Aranda, M. Zapata-Torres, J. G. Mendoza-Álvarez, and M. Meléndez-Lira. Physical properties of CdTe:Cu films grown at low temperature by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys* 2012; 112:113110.

de Moure, F., J. g. Quiñones, A. Guillen, J. Santoyo, G. Contreras, M. D. L. Olvera, M. Melendez, and A. Hernandez. 2013. Hexagonal CdTe films with Te excess grown at room temperature by laser ablation. *Mater. Lett.* 92:94–95.

Domínguez, C., I. Antón, and G. Sala. 2008. Solar simulator for concentrator photovoltaic systems. *Inst. Energía Solar, Uiversidad Politécnica Madrid.* 16:14894–14901.

Edoff, M., S. Schleussner, E. Wallin, and O. Lundberg. 2011. Technological and economical aspects on the influence of reduced Cu(In,Ga)Se₂ thickness and Ga grading for co-evaporated Cu (In,Ga)Se₂ modules. *Thin Solid Films.* 519:7530–7533.

Emery, K. A. 1986. Solar simulators and i-v measurement methods. *Sol. Energy Res. Inst.* 80401:251–260.

Esteban, R. P., and F. T. Sangüesa. 2001. ESTUDIOS CLÍNICOS Y DE LABORATORIO Algunas evidencias clínicas sobre la necesidad del calibrado de

simuladores solares usados en dermatología. *Actas dermosifiliográficas*. 92:444–451.

Ferraro, J. R., K. Nakamoto, and C. W. Brown. 2003. *Introductory Raman Spectroscopy*. 2nd editio. Academic Press Limited.

Gebicki, W., J. Filipowicz, and R. Bacewicz. 1996. Raman scattering in novel $(\text{CuAlSe}_2)_x(2\text{ZnSe})_{1-x}$ and $(\text{CuGaSe}_2)_x(2\text{ZnSe})_{1-x}$ mixed crystals. *J. Phys. Condens. Matter*. 8:8695–8703.

Gonçalves, P., V. Sampaio, M. Orestes, and A. González. 2017. Photovoltaic solar energy : Conceptual framework. 74:590–601.

Gurevich, Y. and Meléndez G.M., Fenómenos de contacto y sus aplicaciones en celdas solares. Fondo de cultura económica Ed. p 3. México D.F., 2010.

Han, A., Y. Sun, Y. Zhang, X. Liu, F. Meng, and Z. Liu. 2016. Comparative study of the role of Ga in CIGS solar cells with different thickness. *Thin Solid Films*. 598:189–194.

Hergert, F., S. Jost, R. Hock, and M. Purwins. 2006a. Prediction of solid-state reactions for the formation of the chalcopyrites CuInS_2 , CuGaS_2 , CuAlS_2 and CuAlSe_2 starting from binary compounds. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci*. 203:2598–2602.

Hergert, F., S. Jost, R. Hock, M. Purwins, and J. Palm. 2006b. Predicted reaction paths for the formation of multinary chalcopyrite compounds. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci*. 203:2615–2623.

Hollas, M. J. 2004. *MODERN SPECTROSCOPY*. Fourth. John Wiley & Sons Ltd., England.

Hsieh, M., C. Chen, and T. Whang. 2016. Triethanolamine-facilitated one-step electrodeposition of CuAlSe_2 thin films and the mechanistic studies utilizing cyclic voltammetry. 762:73–79.

Hussain, A., S. M. Arif, and M. Aslam. 2017. Emerging renewable and sustainable energy technologies : State of the art. *Renew. Sustain. Energy Rev*. 71:12–28.

Katherine, Inzani Mohammadreza, Nematollahi Sverre M., S., G. Tor, B. Magnus Langøien, Waalekalv Thomas, R. Turid Worren, T. W. Reenaas, M. Kildemo, and Fride Vullum-Bruer. 2018. Tailoring properties of nanostructured MoO_{3-x} thin films by

aqueous solution deposition. *Appl. Surf. Sci.*

Kessler, F., and D. Rudmann. 2004. Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules. *77*:685–695.

Lai, Y., F. Liu, Z. Zhang, J. Liu, Y. Li, S. Kuang, J. Li, and Y. Liu. 2009. Cyclic voltammetry study of electrodeposition of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Electrochim. Acta.* *54*:3004–3010.

Larsen, J. K., H. Simchi, P. Xin, K. Kim, and W. N. Shafarman. 2014. Backwall superstrate configuration for ultrathin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Appl. Phys. Lett.* *104*:033901.

Liao, K., C. Su, and Y. Ding. 2013. Effects of Ga accumulation on the microstructure of Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ thin films during selenization. *J. Alloys Compd.* *581*:250–256.

Liu, F., J. Yang, J. Zhou, Y. Lai, M. Jia, J. Li, and Y. Liu. 2012. One-step electrodeposition of CuGaSe₂ thin films. *Thin Solid Films.* *520*:2781–2784.

López-García, J., C. M. B, and C. G. A. 2010. Wide-bandgap CuIn_{1-x}Al_xSe₂ thin films deposited on transparent conducting oxides. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* *94*:1263–1269.

López-García J., Maffiotte C., Guillén C., Ferrer I.J., J. H. 2012. CuAl_xGa_{1-x}Se₂ thin films for photovoltaic applications : Structural , electrical and morphological analysis. *47*:2518–2524.

López-García J., Maffiotte C., Guillén C., J. H. 2013. CuAl_xGa_{1-x}Se₂ thin films for photovoltaic applications : Optical and compositional analysis. *Renew. Sustain. Energy Rev.* *48*:2518–2524.

Lucas, F. W. D. S., A. R. F. Lima, and L. H. Mascaro. 2014. The electrodeposition of Ga-doped CuInSe₂ thin film in the presence of Triton 100-X. *147*:47–53.

Luger, P. 1998. *An Introduction to X-Ray Crystallography*. 2nd ed. Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Lundberg, O., M. Edoff, and L. Stolt. 2005. The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells. *481*:520–525.

Mac-Millan, P. F. 1988. *Infrared and Raman Spectroscopy*. 1st ed. Elsevier, Oxford, UK.

Martín Gonzalez S. 2014. Tesis de doctorado: Desarrollo y optimización de láminas

degadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ con $x \leq 0.4$ para aplicaciones fotovoltaicas. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Físicas, Madrid.

Massaccesi, S., S. Sanchez, and J. Vedel. 1996. Electrodeposition of indium selenide In_2Se_3 . *J. Electroanal. Chem.* 412:95–101.

Minami, T. 2008. Substitution of transparent conducting oxide thin films for indium tin oxide transparent electrode applications. 516:1314–1321.

Minami, T., and T. Miyata. 2008. Present status and future prospects for development of non- or reduced-indium transparent conducting oxide thin films. 517:1474–1477.

Mishra, K. K., and K. Rajeshwar. 1989. A voltammetric study of the electrodeposition in the Cu + In + Se system. *J. Electroanalytical Chem.* 271:279–294.

Nagels, P., E. Slegckx, R. Callaerts, and L. Tichy. 1995. Structural and optical properties of amorphous selenium prepared by plasma-enhanced CVD. *Solid State Commun.* 94:49–52.

Olejní, J., C. A. Kamler, S. A. Darveau, C. L. Exstrom, L. E. Slaymaker, A. R. Vandeventer, N. J. Ianno, and R. J. Soukup. 2011. Formation of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ thin films studied by Raman scattering. *Thin Solid Films.* 519:5329–5334.

Paudel, N. R., A. D. Compaan, Y. Yan, and I. I. Vi. 2013. Sputtered CdS/ CdTe solar cells with MoO_3 -x/Au back contacts. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 113:26–30.

Perkampus, H.-H. 1992. UV-VIS spectroscopy and Its Applications. (C. H. Grinter and T. L. Threlfall, editors.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg.

Quiñones Galván J. G., 2008. Tesis de Maestría: Síntesis y caracterización de películas degradadas de la aleación $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ depositadas mediante ablación láser. Departamento de Física, Cinvestav, Zacatenco.

Rockett, A. 2008. The material science of semiconductors. (Springer, editor.).

Salomé, P. M. P., J. Keller, T. Törndahl, J. P. Teixeira, N. Nicoara, R. Andrade, D. G. Stroppa, J. C. González, M. Edoff, J. P. Leitão, and S. Sadewasser. 2017. CdS and $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ y buffer layers for CIGS solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 159:272–281.

Santana, R.G., O. de Melo, J. Aguilar Hernández, R. Mendoza Pérez, B.M. Monroy, A. Escamilla Esquivel, M. López López, F. de Moure, L.A. Hernández, G. Contreras Puente, Close space vapor transport of Gallium Nitride in vacuum. *Mater Lett* 2013;

96: 34-37.

Simchi, H., B. E. Mccandless, T. Meng, W. N. Shafarman. 2014. Structure and interface chemistry of MoO₃ back contacts in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells. *J. Appl. Phys.* 115.

Skoog D. A., J. F. Holler, and S. R. Crouch. 2008. Principios de análisis instrumental. Sexta edición. McGraw Hill. Madrid España. 487.

Sugan, S., K. Baskar, and R. Dhanasekaran. 2015. Structural , morphological and optical studies on CuAlS₂ and CuAlSe₂ nanorods prepared by hydrothermal method. *645:85–89.*

Theodoropoulou, S., D. Papadimitriou, S. Doka, T. Schedel-Niedrig, and M. C. Lux-Steiner. 2007. Structural properties of Ge doped CuGaSe₂ films studied by Raman and Photoluminescence spectroscopy. *Thin Solid Films.* 515:5904–5908.

Troviano Mauricio. 2011. Tesis de doctorado: Caracterización optoelectrónica y modelado de celdas solares de Cu(In,Ga)Se₂. Departamento de Electrónica-Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional delComahue-Argentina.

Wang, C., I. Irfan, X. Liu, and Y. Gao. 2014. Role of molybdenum oxide for organic electronics : Surface analytical studies. *J. Vac. Sci. Technol. B.* 040801.

Wu, X. 2004. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. *Sol. Energy.* 77:803–814.

Yacobi B.G. 2003. Semiconductors Materials An Introduction to Basic Principles. 2003 Springer Science & Business Media, editor. *Thin Solid Films.* 516:228.

Yang, J., Huang, C., Jiang, L., Liu, F., Lai, Y., & Li, J. Effects of hydrogen peroxide on electrodeposition of Cu(In,Ga)Se₂ thin films and band gap controlling. *Electrochimica Acta* 2014; 142: 208–214.

Sze, S.M., and K. Kwok. Physics of Semiconductor Devices. Photodetectors and solar cells. John Willey & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2007; 17: 732-733.