

# **Estudio de celdas solares altamente eficientes a partir de capas delgadas de cobre-indio-galio-diselenio (CIGSe)**

## **(Study of very thin high efficiency copper indium gallium diselenide solar cells)**

### **Motivación**

Las celdas solares actuales a base de cobre-galio-indio-diselenio, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, abreviado en lo que sigue como CIGSe, como capa absorbadora, emplean a la fecha espesores de este material que son usualmente del orden de los 2-3 micrones. La estructura típica de dichas celdas es la siguiente: vidrio/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSe/Mo/vidrio, donde i-ZnO representa ZnO intrínseco.

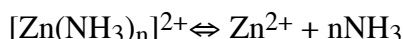
Mediante el presente estudio se pretende mostrar la viabilidad de tener celdas solares con CIGSe, como capa absorbadora, con espesores menores a 0.3 micrones (capas muy delgadas), y capa ventana ó "buffer" de sulfuro de zinc, ZnS, en lugar del CdS, cuyas eficiencias de conversión sean de al menos 10%. Ya que en razón de tales espesores de capa absorbadora se espera que buena parte de la luz incidente atraviese por completo la celda sin ser absorbida, será necesario rediseñar la interfaz trasera de la celda, a fin de intentar confinar esa luz transmitida y reinsertarla en el absorbador, para de este manera incrementar la eficiencia de conversión.

### **Remplazo del CdS por ZnS en la unión *p-n* de celdas a base de CIGSe**

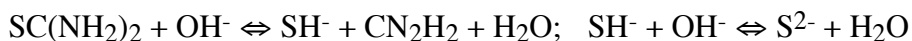
#### ***Depósito de ZnS sobre vidrio empleando la técnica de baño químico en solución (CBD).***

En razón de que el producto de solubilidad,  $K_{sp}$ , para el ZnS es bajo ( $10^{-24.7}$ ) [1], se puede producir la precipitación del ZnS inclusive con la concentración más baja de iones  $Zn^{2+}$  y  $S^{2-}$ . Consecuentemente, es necesario controlar la concentración de iones libres  $Zn^{2+}$  utilizando agentes acomplejantes adecuados, los cuales permiten liberar pequeñas concentraciones de iones. En este estudio se utilizó el  $NH_3$  como agente acomplejante.

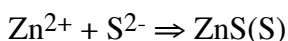
El proceso que sigue el depósito de ZnS por la técnica de CBD es el siguiente. Primero que nada, el  $Zn^{2+}$  se obtiene a partir de la descomposición de varias aminas de Zn:



Se empleó la tiurea,  $SC(NH_2)_2$ , como fuente de los iones  $S^{2-}$ , mediante su hidrólisis en medio alcalino:



El ZnS se forma entonces a partir de los iones  $Zn^{2+}$  y  $S^{2-}$



Cuando de usa  $NH_3$  como agente acomplejante, la amina de Zn se encuentra mayormente como  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ , con una constante de estabilidad,  $k = 10^{8.9}$ . Este valor es algo mayor que el que se encuentra durante el depósito del CdS comúnmente empleado en las celdas solares CIGSe. De ahí que se deba esperar una mayor dificultad en controlar las condiciones de depósito adecuadas para depositar el ZnS libre de óxidos, fenómeno simultáneo que compite con el de la formación del ZnS.

Para estudiar la factibilidad del depósito de películas delgadas de ZnS por CBD (en lo sucesivo denotadas como ZnS-CBD) se utilizaron inicialmente sustratos de vidrio comerciales. Éstos se limpiaron primero con detergente en una tina ultrasónica y luego se secaron con flujo de  $N_2$ .

Las soluciones se prepararon usando reactivos de grado analítico:  $\text{ZnSO}_4$ , tiurea y solución acuosa de amoníaco al 25%. Se exploró en un rango de concentraciones de 0.010–0.100 M para el  $\text{ZnSO}_4$ , 0.8–4 M para la tiurea y 0.07–0.37 M para el  $\text{NH}_3$ . Se exploraron temperaturas de la solución en el rango 60–90 °C.

#### *Técnicas analíticas de estudio.*

El espesor de la películas se midió empleando un perfilómetro AMBLOS XP-2. Los patrones de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) se obtuvieron con un difractómetro Panalytical X'Pert Pro que utiliza una fuente de radiación de Cu en su longitud de emisión  $\text{K}\alpha_1$  ( $\lambda = 0.15418$  nm); el rango de exploración para el ángulo  $2\theta$  fue de 20° a 80°. La composición de las películas se determinó por fluorescencia de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). La morfología superficial de las películas se estudió utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) marca Hitachi S2400. Las medidas de transmitancia óptica en el rango de longitudes de onda del visible (300 a 1100 nm) se hicieron empleando un espectrofotómetro SBP300.

#### *Resultados y discusión.*

##### Influencia de la temperatura.

En la figura 1 se muestra el espesor de las películas en función del tiempo de depósito, para dos temperaturas de solución y ciertas concentraciones de los reactivos en la solución. Se puede ver claramente que el proceso de depósito muestra tres fases diferentes de crecimiento: una en la cual no se produce en absoluto una película continua, una porción cuasi-lineal y una zona de saturación. Para la fase cuasi-lineal se puede calcular fácilmente la razón de crecimiento (en nm/min). El comportamiento observado en la región de saturación se puede explicar tomando en cuenta la precipitación homogénea del  $\text{ZnS}$  que se produce simultáneamente durante el depósito de la película. Este fenómeno de precipitación del  $\text{ZnS}$  da lugar a un consumo rápido de los iones libres  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$ , y en pocos minutos los precursores iónicos alcanzan una situación de equilibrio para una condición de depósito dada. De los resultados mostrados en la figura 1, se pueden esperar espesores finales de entre 120 y 140 nm para las concentraciones que se indican ahí. Es evidente que los resultados variarán con otras concentraciones.

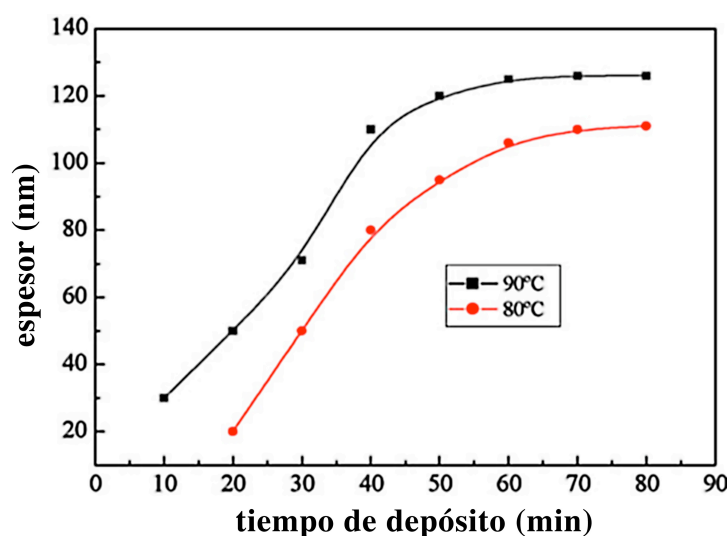


Fig. 1. Variación del espesor con el tiempo de depósito para dos temperaturas, 80 and 90 °C ( $[\text{NH}_3] = 2.9$  M,  $[\text{ZnSO}_4] = 0.025$  M,  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2 = 0.2$  M).

El espesor de las películas se puede controlar fácilmente en la región cuasi-lineal, mediante el tiempo de depósito. Llamémos  $r$  a la razón de crecimiento en esta región ( $r$  expresada en nm/min). Si asumimos que se produce a una velocidad constante, entonces, de acuerdo a la relación de Arrhenius

$$r = A \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

donde  $r$  es la razón de crecimiento a una temperatura dada,  $T$  (en K), para un cierto conjunto de concentraciones de los reactivos.  $A$  es una constante relacionada precisamente con las concentraciones de los reactivos,  $E_a$  es la energía de activación, y  $R$  es la constante molar de los gases. La figura 2 muestra el logaritmo de la razón de crecimiento como función de  $1000/T$  ( $T$  en K), para temperaturas comprendidas entre 60 y 90 °C. La energía de activación se puede calcular a partir de la pendiente de la recta obtenida mediante el ajuste lineal del logaritmo de la razón de crecimiento como función de  $1000/T$ . En este caso,  $E_a$  es de aproximadamente 7.65 kcal/mol. Este bajo valor para la energía de activación permite ver que el factor que determina el proceso de depósito no es químico, en contraste con los resultados reportados en la literatura para el CdS crecido igualmente por CBD [2-4]. Luego entonces, el factor que determina el proceso de crecimiento de nuestras películas debe ser de tipo físico, tal como la difusión, la adsorción, etc., para los cuales se pueden esperar energías de activación bajas.

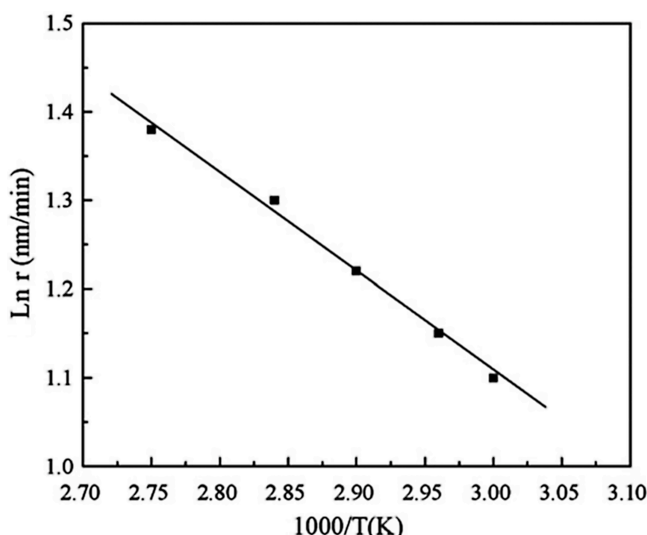


Fig. 2. Logaritmo de la razón de crecimiento contra  $1000/T$  (1/K) para muestras preparadas a diferentes temperaturas.

### Influencia de la composición de la solución.

En la figura 3 se muestran las influencias de las concentraciones de los reactivos en la razón de crecimiento, para una temperatura de depósito. En la figura 3a se esquematiza lo que sucede cuando se mantienen fijas las concentraciones de tiurea y amoníaco en  $[SC(NH_2)_2] = 0.27$  M y  $[NH_3] = 2.9$  M, y la temperatura de depósito a 80 °C, variando la concentración de  $ZnSO_4$ . En la figura 3b se mantienen fijas las concentraciones de  $ZnSO_4$  y amoníaco en  $[ZnSO_4] = 0.025$  M y  $[NH_3] = 2.9$  M, y la temperatura de depósito igualmente a 80 °C, variando la concentración de tiurea. En ambos casos se observa un incremento en la razón de crecimiento, pero sólo para rangos de concentración muy bajos, apareciendo la limitación de la saturación a valores de alrededor de 0.04 M para el  $ZnSO_4$  y 0.25 M para la tiurea. A partir de estos valores se favorece la precipitación homogénea del ZnS.

La figura 3c esquematiza lo que sucede cuando se mantienen fijas las concentraciones de  $\text{ZnSO}_4$  y tiurea en  $[\text{ZnSO}_4] = 0.025 \text{ M}$  y  $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0.27 \text{ M}$ , y la temperatura de depósito a  $80^\circ\text{C}$ , variando la concentración de  $\text{NH}_3$ . Esta dependencia es típica para agentes acomplejantes cuando hay dos procesos que compiten entre sí, como sucede durante el depósito de la película de  $\text{ZnS}$  (proceso heterogéneo) y la precipitación de  $\text{ZnS}$  en el baño (proceso homogéneo). El proceso homogéneo es más fácil que el heterogéneo. Para bajas concentraciones de  $\text{NH}_3$ , la concentración de iones libres de  $\text{Zn}^{2+}$  es alta, lo cual impide la precipitación homogénea. A altas concentraciones de  $\text{NH}_3$  la concentración de iones libres de  $\text{Zn}^{2+}$  es baja, lo cual impide la relajación del enlace  $\text{Zn-L}$  y se producen ambos procesos, el homogéneo y el heterogéneo, a una razón reducida. Hay únicamente un estrecho rango de concentraciones de  $\text{NH}_3$  en el cual se produce una adecuada razón de crecimiento en fase heterogénea.

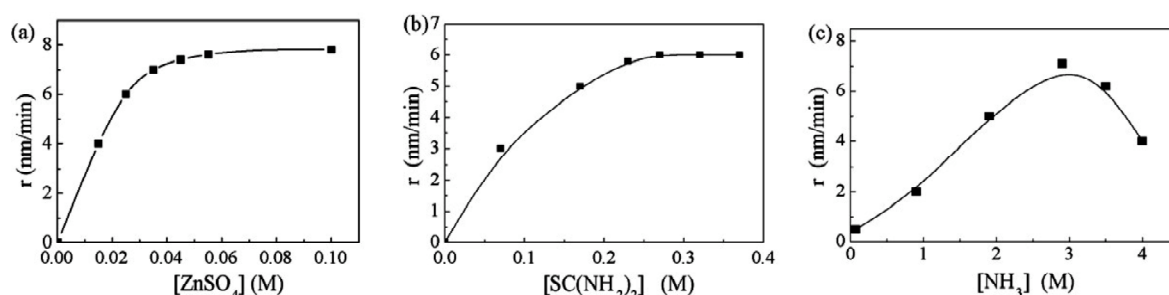


Fig. 3. Variación de la razón de crecimiento en función de la concentración de los componentes de la solución: (a)  $\text{ZnSO}_4$ ; (b)  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ; (c)  $\text{NH}_3$ .

### Características físicas de las películas.

Las películas obtenidas fueron incoloras, lisas, reflejantes y adherentes. Los análisis por XPS revelaron que había una gran cantidad de oxígeno incluída en forma de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  y  $\text{ZnO}$ . Se estimó que la composición de las películas fue  $\text{Zn:S:O} = 28.1:25.4:46.5$ . En la figura 4 se muestra el patrón de difracción de rayos X de una película de  $\text{ZnS}$  tal cual se obtiene tras el proceso de crecimiento, y de una película recocida en argón a  $200^\circ\text{C}$ . La curva A es el patrón de difracción del vidrio sin depósito. El difractograma de la película de  $\text{ZnS}$  tal cual se obtiene tras el proceso de crecimiento exhibe picos de difracción correspondientes a los planos (1 1 1), (2 2 0) y (3 1 1) de la fase cúbica del  $\text{ZnS}$ . La película recocida a  $200^\circ\text{C}$  presenta, adicionalmente, picos de difracción que se pueden etiquetar como (1 0 0), (1 0 1) y (2 0 2) correspondientes a la fase hexagonal del  $\text{ZnO}$ , indicando, en consecuencia, la probable presencia de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  en la película de  $\text{ZnS}$  tal cual se obtiene tras el proceso de crecimiento. Justamente por esta razón es que en la mayor parte de la literatura al  $\text{ZnS}$  depositado por CBD se le denota como  $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$ ; la presencia tanto del  $\text{ZnO}$ , como del  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , son inevitables, en mayor o menor proporción, según sea el grado de control sobre el proceso. Incidentalmente, podemos notar que los picos de  $\text{ZnS}$  se hacen pequeños.



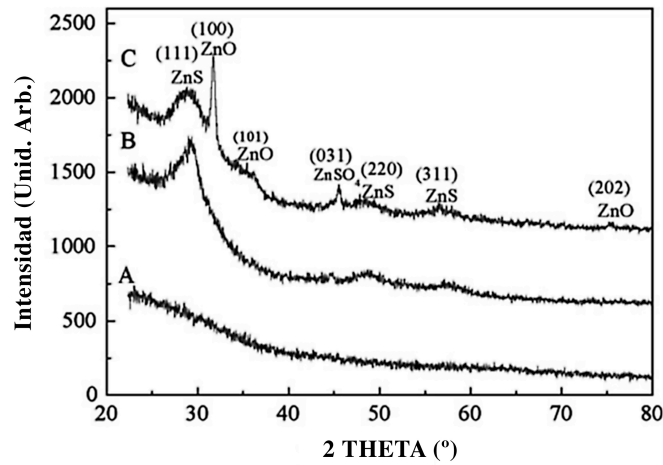


Fig. 4. Espectros de difracción de rayos X para películas de ZnS recién obtenidas (B) y recocidas en argón a 200 °C (C), depositadas sobre vidrio; (A) es el patrón para el vidrio.

También se puede observar la presencia de un pico de difracción alrededor de  $2\theta = 45^\circ$ . Esto se podría deber a la presencia de sulfato de zinc residual (ficha de difracción JCPDF 08-0491). En la Tabla 1 se muestra la comparación entre los valores observados para las películas de ZnS-CBD tal cual se obtienen tras el proceso de crecimiento, las películas recocidas, y los valores standard para el ZnS, el ZnO y el ZnSO<sub>4</sub>.

| ZnS recién depositado<br>(observado) |       |       | ZnS recocido a 200°C<br>(observado) |       |       | ZnS (ficha 77-2100) |       |       | ZnO (ficha 79-205) |       |       | ZnSO <sub>4</sub> (ficha 08-0491) |       |       |
|--------------------------------------|-------|-------|-------------------------------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|--------------------|-------|-------|-----------------------------------|-------|-------|
| h k l                                | d (Å) | 2θ    | h k l                               | d (Å) | 2θ    | h k l               | d (Å) | 2θ    | h k l              | d (Å) | 2θ    | h k l                             | d (Å) | 2θ    |
| 1 1 1                                | 3.074 | 29.27 | 1 1 1                               | 3.078 | 28.96 | 1 1 1               | 3.086 | 28.91 | -                  | -     | -     | 1 1 1                             | 3.543 | 25.11 |
| -                                    | -     | -     | 1 0 0                               | 2.792 | -     | -                   | -     | -     | 1 0 0              | 2.814 | 31.77 | -                                 | -     | -     |
| -                                    | -     | -     | 1 0 1                               | 2.504 | -     | -                   | -     | -     | 1 0 1              | 2.476 | 36.26 | -                                 | -     | -     |
| 0 3 1                                | 2.021 | 44.66 | 0 3 1                               | 2.036 | 45.28 | -                   | -     | -     | -                  | -     | -     | 0 3 1                             | 2.032 | 44.55 |
| 2 2 0                                | 1.865 | 48.70 | 2 2 0                               | 1.872 | 48.52 | 2 2 0               | 1.890 | 48.11 | -                  | -     | -     | -                                 | -     | -     |
| 3 1 1                                | 1.623 | 57.86 | 3 1 1                               | 1.619 | 57.56 | 3 1 1               | 1.612 | 57.11 | -                  | -     | -     | -                                 | -     | -     |
| -                                    | -     | -     | 2 0 2                               | 1.227 | 75.73 | -                   | -     | -     | 2 0 2              | 1.238 | 76.97 | -                                 | -     | -     |

Tabla 1. Comparación con respecto a los standards de ZnS, ZnO y ZnSO<sub>4</sub>, de los valores observados para el películas delgadas de ZnS-CBD, tanto recién elaboradas, como recocidas en argón a 200 °C.

La figura 5 muestra las imágenes SEM de las diversas fases de crecimiento observadas. En la figura 5A se observa claramente la fase de crecimiento discontinuo (primera fase); no hay una película continua, sino granos separados. La fase de crecimiento lineal (figura 5B) muestra una estructura densa, compacta y bastante regular. En la fase de saturación (figura 5C) se observan gruesos granos de polvo insertados en la estructura previa.

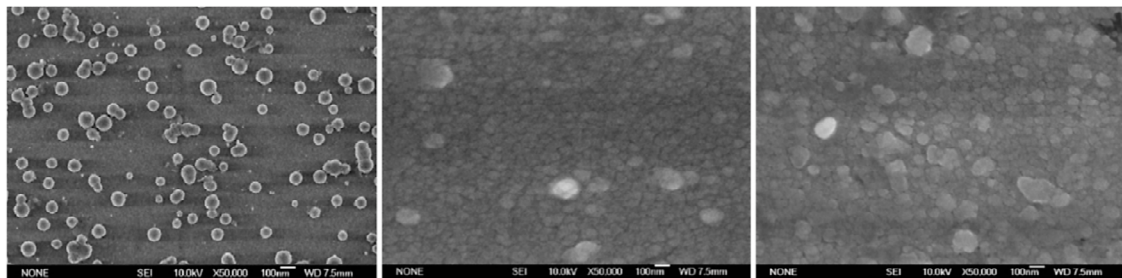


Fig. 5. Micrografías SEM de las diferentes fases de crecimiento de películas de ZnS: (A) crecimiento discontinuo; (B) fase cuasi-lineal; (C) fase de saturación.

La figura 6 es un espectro de transmitancia óptica típico de una película de ZnS cuyo espesor es de aproximadamente 80 nm. Se puede ver que la transmitancia óptica de la película es mayor al 90% en el rango visible. Luego entonces, desde este punto de vista, se puede emplear ventajosamente con respecto al CdS como capa ventana ("buffer") en las celdas solares con CIGSe como capa absorbadora.

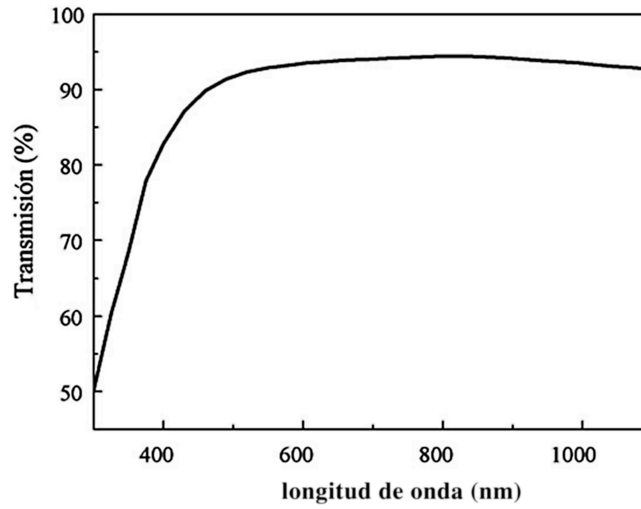


Fig. 6. Espectro de transmisión óptica de una película delgada de ZnS-CBD.

El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) se determinó empleando la expresión característica de absorción óptica para los semiconductores cerca del borde de absorción:

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_{go})^{n/2} \quad (2)$$

donde  $K$  es una constante,  $E_{go}$ , es el ancho de banda prohibida (óptico), y  $n$  es un valor que depende del mecanismo de absorción. Para transiciones permitidas directas  $n = 1$ . En este caso, el ancho de banda óptico se puede determinar a partir de la gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  contra  $(h\nu)$ . Se prolonga la parte lineal de dicha curva hasta interceptar el eje de las energías ( $h\nu$ ) y ese valor es justamente el del ancho de banda óptico del semiconductor. La figura 7 muestra la gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  contra la energía de la radiación incidente  $h\nu$  (eV). El ancho de banda óptico,  $E_{go}$ , determinado mediante el ajuste antes mencionado resalta de alrededor de 3.51 eV, valor consistente con el reportado en la literatura [5].

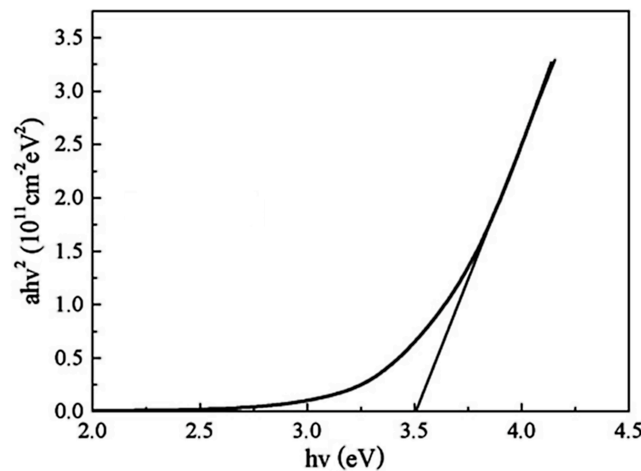


Fig. 7. Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  contra  $h\nu$  para la película de la Fig. 6.

### ***Depósito de ZnS sobre CIGSe empleando la técnica de baño químico en solución (CBD).***

Partiendo del estudio precedente, es claro que el proceso de depósito es lento al principio (ver figura 1), debido a la etapa de coalescencia inicial. La formación de los núcleos iniciales y su ulterior coalescencia dependen de las condiciones de la superficie sobre la cual se crece el material. Una superficie con una gran cantidad de sitios de crecimiento favorecerá la coalescencia y por ende, una más rápida superación de la etapa inicial, con razones de crecimiento más elevadas. El vidrio es un material con una gran cantidad de sitios de crecimiento inicial disponibles, ya que es amorfo. Por el contrario, el CIGSe es un material que se deposita en forma policristalina, con un mayor grado de cristalinidad que el vidrio. Se debe esperar, entonces, que las razones de crecimiento sobre él sean más lentas que sobre el vidrio, con cinéticas de crecimiento diferentes. Lo anterior sugiere, por lo tanto, un incremento en las concentraciones de las soluciones a utilizar. Como se vió en el estudio del depósito sobre vidrio, es el agente acomplejante quien determina el camino a seguir. Un aumento en el acomplejante parecería entonces lo más adecuado. Sin embargo, ese mismo agente acomplejante, el  $\text{NH}_3$ , modifica sustancialmente el  $\text{pH}$  de la solución en su conjunto, incrementado su valor (haciendola más básica). El equilibrio sólo se podrá restablecer mediante un aumento del reactivo acidificante, a saber, la tiurea. Todo ello sin dejar de tener presente que un aumento excesivo podría desencadenar la indeseable reacción en fase homogénea.

Mediante un estudio de crecimiento *in situ* empleando una microbalanza de cuarzo, realizado separadamente en el IRDEP por uno de los estudiantes de doctorado, quien se interesa en la cinética de reacción para la formación del ZnS por CBD empleando los mismos tres reactivos, se ha llegado a que la razón de crecimiento en función de la concentración de los reactivos está regida por la siguiente relación:

$$r = \frac{[\text{Zn}]^{0.7} [\text{TU}]^{1.2}}{[\text{NH}_3]^{0.4} [\text{H}^+]^{1.0}} \quad (3)$$

donde  $[\text{Zn}]$ ,  $[\text{TU}]$ ,  $[\text{NH}_3]$  y  $[\text{H}^+]$  son las respectivas concentraciones de zinc, tiurea, amoniaco e hidrógeno en la solución. De la anterior relación se sigue que, un ligero incremento en la concentración de zinc requerirá un incremento sustancial en la cantidad de amoniaco. Ello derivará en un aumento en la cantidad de tiurea, para restablecer el  $\text{pH}$  adecuado. Con lo cual se podrá tener razones de crecimiento razonables sobre una superficie menos favorable para la nucleación inicial.

De lo anterior, se utilizó una concentración de 0.16 M para el  $\text{ZnSO}_4$ , con lo cual las concentraciones de tiurea y  $\text{NH}_3$  necesarias fueron 0.6 M y 7.5 M, respectivamente. Si fijó la temperatura del baño en 80 °C. De esta manera, se pudieron obtener películas de aproximadamente 30 nm de espesor de ZnS sobre sustratos de CIGSe/Mo/vidrio, empleando un tiempo de 15 minutos.

Los análisis mediante XPS revelaron que, como en el caso del depósito sobre vidrio, hay una gran cantidad de oxígeno incluída en forma de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  y  $\text{ZnO}$ . Análisis de espectroscopía de desorción térmica mostraron que también había presencia de C y S, cuyo origen probable es la tiurea,  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ , que los libera durante el proceso de CBD.

### ***Elaboración de celdas CIGSe completas.***

Habiendo realizado los estudios anteriores, se procedió a elaborar celdas solares CIGSe “clásicas” (o sea con los espesores usuales) completas, empleando una capa ventana de ZnS.

El procedimiento consiste en depositar 2-2.5  $\mu\text{m}$  de espesor de CIGSe sobre sustratos de vidrio previamente recubiertos con una capa de unos 0.8  $\mu\text{m}$  de Mo, empleando el método de tres etapas, con un sistema de epitaxia por haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés). Se comienza, pues, depositando a temperatura ambiente los 0.8  $\mu\text{m}$  de Mo sobre sustratos de vidrio sodocálcico, mediante la técnica de pulverización catódica auxiliada por campo magnético ("magnetron sputtering"). Es muy importante que los sustratos sean de vidrio sodocálcico, ya que se ha demostrado que el sodio presente en ellos permite mejorar las características de desempeño de las celdas, ya que durante el proceso de depósito de la capa de CIGSe el sodio migra hacia él, coadyuvando a la formación de una delgada capa de MoSe en la interfaz Mo/CIGSe. Este MoSe permite mejorar sustancialmente el contacto en la unión  $n\text{-Mo}/p\text{-CIGSe}$ . La siguiente etapa es el depósito de la capa absorbidora de CIGSe por el método de tres etapas. Este proceso permite crear un perfil de concentración variable de los componentes que favorece mejores condiciones de transporte al interior de la misma, y mejora la interfaz. Seguido se deposita la capa ventana de ZnS por CBD de aproximadamente 30 nm, tal y como se describió anteriormente. El conjunto de la estructura ZnS/CIGS/Mo/vidrio se trata a 200 °C en aire por 10 min inmediatamente después del depósito del ZnS por CBD, para mejorar así el desempeño de la celda. Lo que sigue es el depósito mediante la técnica de "magnetron sputtering" con campo de radio-frecuencia (rf-magnetron sputtering), sin ningún calentamiento intencional del sustrato y en una atmósfera de Ar, de una capa de aproximadamente 0.6  $\mu\text{m}$  de ZnO:Al (un excelente conductor transparente que bajo condiciones optimizadas presenta una resistencia de hoja de 10 $\Omega$ /cuadro y una transmitancia óptica en el visible mayor al 85%). Finalmente, la fabricación de la celda se completa con el depósito de contactos frontales de Al, en forma de delgados hilos sobre el ZnO:Al, para finalizar el proceso aplicando una delgada capa (0.1  $\mu\text{m}$ ) de MgF<sub>2</sub> como recubrimiento antirreflector. La Figura 8 muestra el esquema completo de la celda con la estructura MgF<sub>2</sub>/ZnO:Al/ZnS/CIGS/Mo/vidrio (a la izquierda), junto con una toma de corte seccional obtenida por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés).

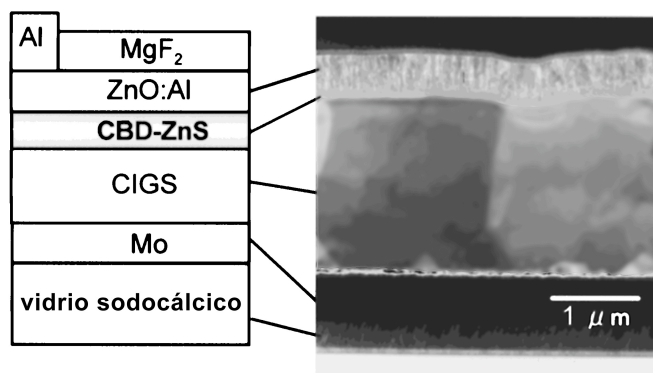


Fig. 8. Estructura completa de una celda solar de película delgada de CIGSe, con configuración MgF<sub>2</sub>/ZnO:Al/ZnS-CBD/CIGSe/Mo/vidrio. Al lado izquierdo el esquema y al lado derecho una vista seccional en corte obtenida mediante TEM.

Como se puede en dicha figura, la capa de CIGSe está formada por granos grandes, lo cual evidentemente es un factor que favorece excelentes propiedades de transporte.

#### *Caracterización de las celdas CIGSe con capa ventana de ZnS-CBD.* Técnicas analíticas de estudio.

Para la caracterización eléctrica de las celdas (mediciones  $J$ - $V$ ) se utilizó un simulador solar calibrado mediante una celda solar standard de Si garantizada por la Japan Quality Association (JQA). La temperatura exterior (ambiente) fue de 24 °C, con una irradiación equivalente a las condiciones AM1.5 (insolación promedio al nivel del mar). Las áreas activas de las pequeñas celdas solares se

midieron empleando un microscopio digital KEYENCE VH6300. También se realizaron pruebas de eficiencia cuántica mediante un equipo construido en el propio laboratorio.

### Resultados.

La figura 9 muestra cómo depende el desempeño de las celdas que tienen capa ventana de ZnS-CBD con respecto al espesor de las mismas. Las características  $J$ - $V$  se midieron tras una exposición continua a la luz por 5 min. Como se puede ver en esta figura, el desempeño fotovoltaico de las celdas solares CIGSe mejoró notoriamente conforme el espesor de la capa de ZnS-CBD se incrementó hasta los 130 nm. Este mejora en el desempeño se puede atribuir a la posible reducción de trayectorias causantes de fugas en la celda por la inclusión de una capa ventana de alta resistividad, el ZnS-CBD, entre el conductor transparente, el ZnO:Al, y el CIGSe. Debe notarse, sin embargo, que el desempeño de las celdas se deteriora cuando la capa de ZnS-CBD es superior a los 130 nm mencionados. Ello podría deberse a que, precisamente como la capa de ZnS-CBD es altamente resistiva, su contribución a la resistencia serie del dispositivo es más significativa.

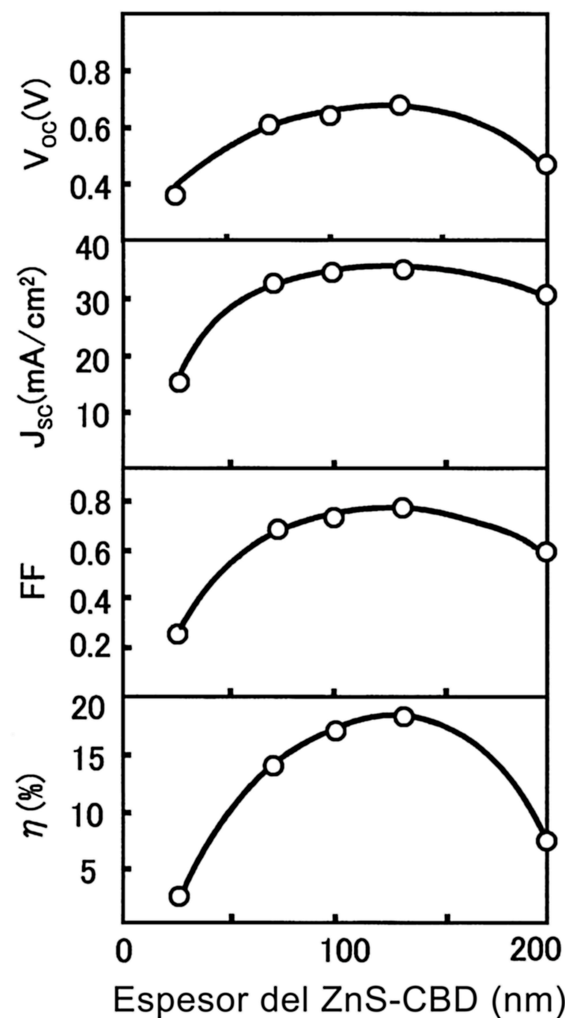


Fig. 9. Dependencia del desempeño de las celdas con el espesor de la capa ventana ZnS-CBD.

En la figura 10 se pueden ver las características  $J$ - $V$  de la mejor celda CIGSe con capa ZnS-CBD de 130 nm. La eficiencia  $\eta = 18.1\%$ , el voltaje en circuito abierto  $V_{oc} = 0.671$  V, la corriente de corto circuito  $J_{sc} = 34.9$  mA/cm² y el factor de llenado  $FF = 0.776$ , para una celda con un área activa de  $0.155$  cm² (alrededor de 5 mm por lado). Para estas mediciones las celdas se expusieron durante 5 min a la iluminación. El  $V_{oc}$  y el FF se incrementaron ligeramente y saturaron a los 2 min. de iniciada la exposición a la luz, mientras que la  $J_{sc}$  no mostró cambio alguno durante este tiempo.

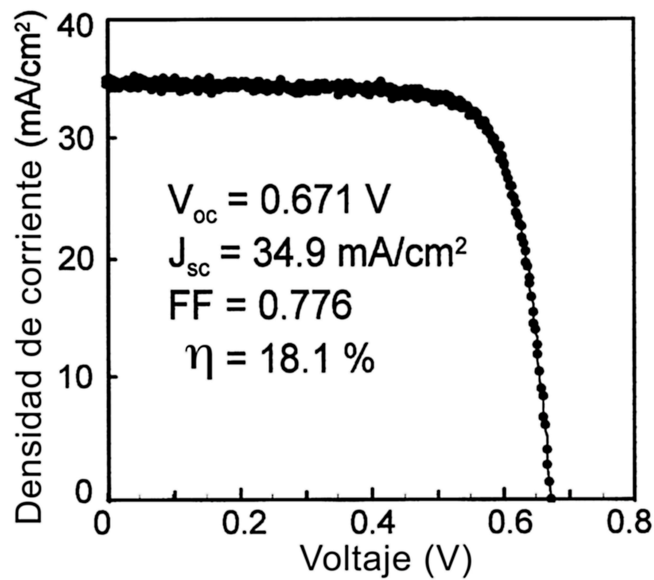


Fig. 10. Curva  $J$ - $V$  de la mejor celda solar CIGSe fabricada usando capa ventana de ZnS-CBD.

La figura 11 muestra la curva de respuesta espectral de la misma celda anterior. Como se puede ver claramente, en las longitudes de onda cortas la eficiencia cuántica de la celda solar tipo ZnS-CBD/CIGSe es mayor que la de una celda solar tipo CdS-CBD/CIGSe optimizada. Ello se puede deber a que el ZnS-CBD ( $E_{go} = 3.5$  a  $3.8$  eV) es un material con un ancho de banda prohibida mayor que el del CdS-CBD ( $E_{go} = 2.4$  a  $2.6$  eV). La mejora en la eficiencia cuántica refleja un incremento en la  $J_{sc}$  del dispositivo. Por otro lado, se debe indicar que el  $V_{oc}$  fue menor que en la celda CdS-CBD/CIGSe optimizada. Como resultado, las celdas solares CIGSe fabricadas usando ZnS-CBD como capa ventana mostraron las mismas eficiencias que las que utilizan CdS-CBD para los mismos fines. Luego entonces es perfectamente factible sustituir la capa ventana elaborada a partir de un compuesto tóxico (el CdS), por una de un compuesto más ecológico (el ZnS).

La composición promedio de las capas de de CIGSe, medidas por espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICPS, por sus siglas en inglés), fue: Cu : In : Ga : Se = 23.2 : 14.0 : 9.5 : 53.3, Cu/III = 0.99, Ga/III = 0.40, Se/metal = 1.14. Esta relación atómica para el Ga/III corresponde a un ancho de banda prohibida de 1.3 eV. Sin embargo, el ancho de banda prohibida determinada a partir del flanco de bajada de la curva de respuesta espectral en la región de las longitudes de onda largas, indica un valor de 1.19 eV. Ello se debe a que en realidad la capa de CIGSe se elabora con un perfil de contenido gradual de Ga, lo cual da por resultado un ancho de banda prohibida gradual. No obstante la gran diferencia de anchos de banda prohibida entre el CIGSe y el ZnS-CBD, se obtuvieron dispositivos de alta eficiencia. Una posible razón es que se entremezclen ambos compuestos en la interfaz CIGSe/ZnS-CBD. Se requerirían estudios adicionales para intentar explicar este fenómeno.

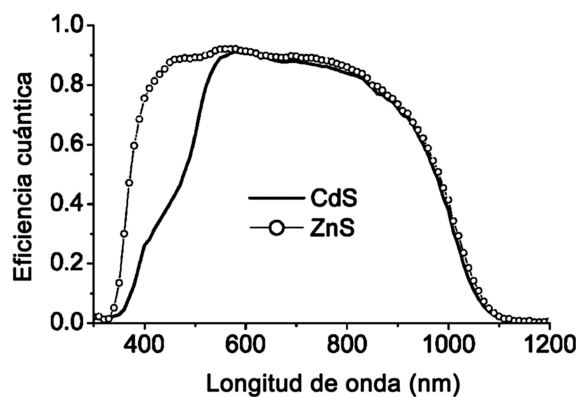


Fig. 11. Curva de respuesta espectral de la celda solar de la figura 10 (CdS para comparación).

### ***Adelgazamiento del absorbedor CIGSe mediante ataque químico en soluciones ácidas de bromo.***

Existen procedimientos tanto físicos, como químicos, para llevar a cabo el adelgazamiento de un sólido depositado en forma de película. Los procedimientos físicos se caracterizan por ser altamente eficientes y rápidos. Sin embargo, también originan una gran cantidad de defectos superficiales (o crean más de los ya existentes). Los procedimientos químicos permiten realizar un proceso más selectivo, suave y hasta amigable con la superficie.

El disponer de una formulación decapante eficiente y reproducible tanto para los compuestos ternarios I-III-VI, como para los binarios III-V o II-VI es algo complejo y de gran importancia tecnológica. Más allá de los enfoques empíricos clásicos del ataque químico, la comprensión del proceso de disolución requiere de un estudio específico que proporcione información cuantitativa sobre el mecanismo mismo del ataque y sobre el estado final de la superficie. En el medio químico es ampliamente conocido que las soluciones acuosas de bromo son un eficiente agente oxidante sobre los compuestos III-V y II-VI. Estudios previos han demostrado que también puede ser un decapante adecuado para el CIGSe [6,7]. En particular, se ha establecido que el ataque con bromo permite una reducción significativa de la rugosidad superficial inicial permitiendo tener una superficie excelentemente plana. Si bien la eficiencia como decapante de las formulaciones acuosas de las soluciones de bromo está bien establecida, poco se sabe acerca del proceso que sirve de soporte a la disolución. Luego entonces, lo primero es investigar la cinética del proceso.

Usualmente se utiliza el KBr como agente decapante. En este caso se exploró la sustitución del de la sal básica por un ácido: el HBr. Ello conduce a una formulación tal como  $\text{HBr}:\text{Br}_2:\text{H}_2\text{O}$ . Esto necesariamente deberá cambiar las condiciones en la interfaz, particularmente en lo que se refiere a la eventual presencia de óxidos residuales de In ó Cu. Se estudió el proceso de decapado mediante espectrometría de absorción atómica en una mufla de grafito (GF-AAS, por sus siglas en inglés), para cuantificar la cantidad de Ga, In y Cu disueltos durante el decapado. La caracterización de la superficie se realizó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). Lo anterior permite obtener información cruzada acerca de la cinética, y la morfología y química superficiales. Con ello se obtuvo información cuantitativa acerca del decapado y de los fundamentos del proceso asociados a la solución acuosa ácida de bromo, sobre el CIGSe.

#### *Detalles experimentales.*

##### Materiales a analizar.

Las capas de CIGSe se prepararon coevaporación en Wurth-Solar [8]. Los decapados se realizaron sobre muestras de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  tomadas de la misma matriz para cada “corrida”; su espesor inicial era muy cercano a los  $2.7 \text{ }\mu\text{m}$ .

##### Condiciones de decapado.

Para la preparación de la formulación acuosa ácida de bromo  $\text{HBr}:\text{Br}_2:\text{H}_2\text{O}$ , las concentraciones molares de HBr y  $\text{Br}_2$  fueron  $0.25 \text{ mol/L}$ : y  $0.02 \text{ mol/L}$ , respectivamente, mientras que el  $\text{H}_2\text{O}$  era agua deionizada calidad Ultrapure™. El proceso de disolución se realiza a  $20 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$  utilizando un sistema de disco vertical giratorio trabajando a  $40 \text{ rpm}$ . Después del decapado, las muestras se enjuagan en agua deionizada, se secan con flujo de nitrógeno y se mantienen en atmósfera controlada hasta que se realizan los experimentos de XPS.



### Técnicas analíticas de estudio.

Los productos de disolución en cada etapa del proceso se obtuvieron extrayendo pequeñas muestras durante el ataque (las cuales eran remplazadas inmediatamente por soluciones “frescas”) y analizando dichas muestras con un espectrómetro para GF-AAS marca Thermofisher SOLAAR M6QZ. En este trabajo el Ga y el Cu se dosificaban para cada muestra [9]. Las imágenes de AFM se obtuvieron en zonas de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  con un microscopio D3100, equipado con un controlador Nanoscope IIIa, trabajando en modo de contacto con puntas DNP-20 (radio nominal = 20 nm). La caracterización de la rugosidad se realizó sobre una zona de  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ , empleando un perfilómetro Dektak cuya punta es de  $5 \mu\text{m}$ . Previamente al análisis superficial, las muestras se enjuagaron cuidadosamente en agua deionizada de alta pureza ( $18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ) y se secaron con flujo de nitrógeno. Los análisis químicos superficiales por XPS se llevaron a cabo con un espectrómetro Thermo Electron K-Alpha con fuente monocromática de rayos X de Al (emisión  $\text{K}\alpha = 1486.6 \text{ eV}$ ). Se usa compensación de carga para cancelar los efectos de carga inducidos por el sustrato de vidrio. Los parámetros de adquisición fueron los siguientes: haz de  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , energía primaria de 12 kV, intensidad de emisión = 6.0 mA, modo de analizador de energía constante (CAE, por sus siglas en inglés) de 10 eV, con pasos de 0.05 eV.

### *Resultados.*

Se decapó el absorbedor de CIGSe por la cara frontal. Para empezar, se investigó la cinética de decapado, a fin de determinar la razón de disolución. Las capas de CIGSe se decaparon hasta su completa disolución en la solución ácida de bromo. Cada 2 min. se extrajo una muestra de la solución. Se realizó una titulación de Ga y Cu por GF-AAS para cada muestra de solución, y luego se estableció la evolución del proceso de disolución, verificando la reproducibilidad para cada condición experimental dada. Habiendo logrado reproducir consistentemente los resultados, se procedió a preparar luego muestras de CIGSe con los espesores deseados (entre el original, de aproximadamente  $2.4 \mu\text{m}$ , hasta unos  $0.5 \pm 0.03 \mu\text{m}$ ).

En la figura 12 se demuestra que, para cada elemento, los productos de la concentración de la disolución se incrementan linealmente con el tiempo de inmersión, hasta que se alcanza un valor de estado estacionario, cuando se ha disuelto completamente la capa de CIGSe. El tiempo de saturación, el cual es el mismo para cada elemento, depende de la velocidad de rotación, el espesor inicial del CIGSe, la concentración de  $\text{Br}_2$  y la temperatura del baño. En nuestras condiciones este tiempo fue de 15.7 min. Las pendientes casi constantes de la figura 1 evidencian que la cinética es lineal para la disolución del CIGSe. Se perciben persistentemente ligeras variaciones alrededor de los 7 min; sin embargo, podemos suponer, en primera aproximación una razón de decapado constante para el proceso de disolución. Basados en la suposición de una disolución completa a los 15.7 min, podemos determinar una razón de decapado constante de  $0.17 \mu\text{m}/\text{min}$  para las condiciones experimentales empleadas en este trabajo. Así entonces, podemos afirmar razonablemente que los espesores del CIGSe decapado son proporcionales a la duración del proceso.

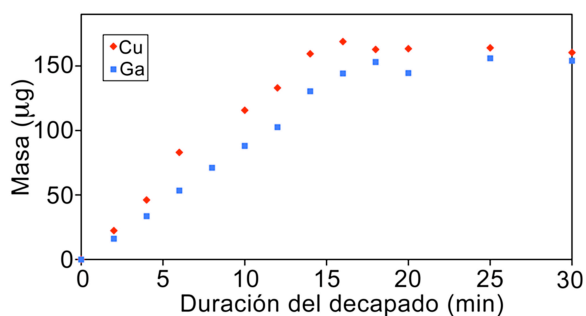


Fig. 12. Masas de Cu y Ga, determinadas por titulación AAS de la solución decapante, como función de la duración del decapado en  $\text{HBr}$  (0.25 M)/ $\text{Br}_2$  (0.02 M).



Basados en esta investigación sobre la cinética y usando otras muestras del mismo grupo, se disolvieron cantidades específicas de CIGSe para obtener espesores que se asumía deberían ser de entre 0.5 y 2.4  $\mu\text{m}$ . En la Tabla 2 se muestran la cantidad de material que se estimó se había decapado y el espesor que debería quedar de la capa de CIGSe. Las muestras adelgazadas son las que se utilizarán como absorbedores para las celdas solares. Se debe notar que se supuso que el espesor inicial de la capa de CIGSe era de 2.6  $\mu\text{m}$ , y para el decapado se usó la razón de dilución previamente obtenida de 0.17  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Es claro que el espesor inicial de la capa de CIGSe por lo general no será exactamente el mismo, lo cual es inherente al proceso de crecimiento mismo de las capas. El espesor decapado se puede determinar con mucha precisión. No obstante, el espesor que resta es un valor bastante aproximado que depende del espesor inicial de la capa de CIGSe.

| Número de muestra | Duración del decapado (min) | Espesor del decapado –calculado- ( $\mu\text{m}$ ) | Espesor estimado del CIGSe ( $\mu\text{m}$ ) |
|-------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1                 | 1                           | 0.17                                               | 2.43                                         |
| 2                 | 3.5                         | 0.60                                               | 2.00                                         |
| 3                 | 6.7                         | 1.14                                               | 1.46                                         |
| 4                 | 10                          | 1.70                                               | 0.90                                         |
| 5                 | 13.3                        | 2.26                                               | 0.34                                         |
| 6                 | 15.4                        | 2.60                                               | 0                                            |

Tabla 2.- Espesores del decapado de diferentes muestras CIGSe tratadas durante varias duraciones en una solución de HBr (0.25 M)/Br<sub>2</sub> (0.02 M), y el espesor remanente de CIGSe. El espesor decapado se calcula a partir de las razones de disolución determinadas por GF-AAS y el espesor remanente se estima suponiendo que la capa CIGSe tiene un espesor inicial de 2.7  $\mu\text{m}$ .

Por otra parte, para cada tiempo de disolución se determinó la rugosidad tanto por AFM, como también examinando la superficie por perfilometría, analizando la composición química de la superficie por XPS. La figura 13 muestra la raíz cuadrática media, rms, de la rugosidad como función del tiempo de decapado, determinada tanto por AFM, como por perfilometría. En el caso de AFM, las rugosidades son los promedios de tres barridos, tras una corrección de primer orden. La magnitud del barrido se elige tan grande como se puede para esta técnica, a fin de obtener una rugosidad de la muestra tan representativa como sea posible. La desviación standard relativa,  $R_{sd}$  (razón de la desviación standard con respecto al valor promedio) de los valores rms de las rugosidades obtenidas por AFM van del 2 al 45% conforme se incrementa el tiempo de decapado, con un valor promedio del 13%.

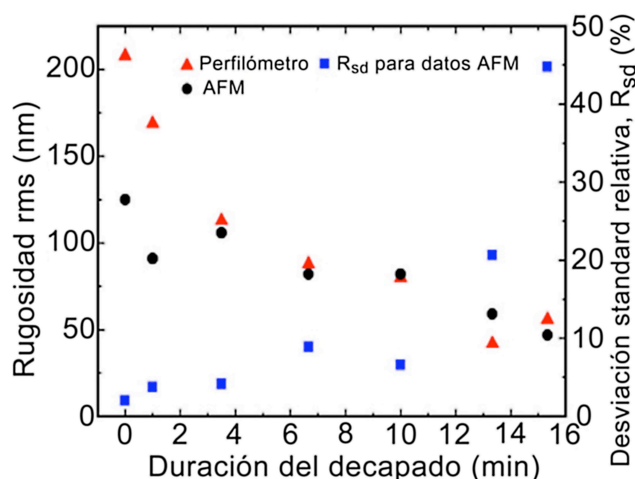


Fig. 13. Rugosidad rms como función del tiempo de decapado, determinada por AFM (triángulos) o perfilometría (círculos); desviación standard relativa ( $R_{sd}$ ) para medidas AFM (cuadros).

Se observa una reducción en la rugosidad de la capa de CIGSe, desde aproximadamente 210 nm, hasta cerca de los 50 nm (valor de la rugosidad de la capa de CIGSe aplanada), siendo éste último el valor de estado estacionario tras 15 min de tiempo de decapado en el caso de las capas más delgadas. Una característica importante es que sistemáticamente se observa una reducción abrupta durante la primera etapa del decapado (típicamente 3 min para nuestras condiciones experimentales). La cantidad de pérdida de rugosidad rms es de alrededor del 50%. Después de este aplanamiento inicial, la caída se puede considerar menos abrupta, por lo que parece claro que este valor depende de la rugosidad nativa del sustrato. La diferencia de alturas entre picos y valles,  $R_{\max}$  (promedio de tres barridos de una superficie de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ) es de alrededor de 1800 nm para una muestra que no ha sido tratada y se reduce a 600 nm tras 13 min de decapado.

A fin de determinar la representatividad de los valores obtenidos por AFM, se hizo una prueba sobre un área de  $16 \text{ mm}^2$ . Se observa la misma tendencia general, con una muy buena correlación tras 3 min de decapado. Las diferencias en la rugosidad rms a los 0 y 1 min, se pueden explicar considerando, tanto las diferencias en dimensiones de las puntas del AFM y del perfilómetro (20 nm y  $5 \mu\text{m}$  de radio, respectivamente), como las diferencias en el muestreo (pasos de 195 nm para AFM y 667 nm para el perfilómetro). Por ejemplo, el perfil obtenido por AFM de la figura 14 muestra que la punta del perfilómetro puede ser incapaz de alcanzar los lugares más estrechos que la punta del AFM sí puede, en el caso de esta muestra sin tratamiento alguno. Sin embargo, tras 3 min de decapado probablemente se ha aplanado la superficie lo suficiente para minimizar este efecto.

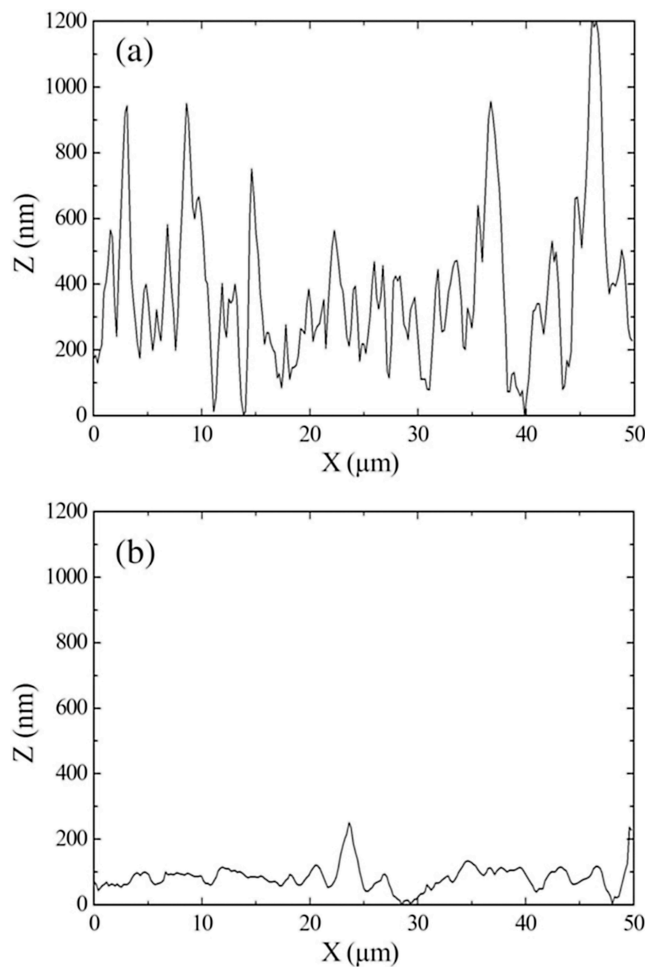


Fig. 14. Perfiles AFM de dos diferentes muestras de CIGSe: (a) no decapada y (b) decapada durante 13 min, 20 s.

Los análisis XPS de las muestras que se trataron con diferentes tiempos de decapado muestran tendencias reproducibles. La figura 15 presenta la evolución de las señales del Cu 2p<sub>3/2</sub>, del In 3d<sub>5/2</sub> y del Se 3d para diferentes tiempos de decapado. Después de la etapa inicial, la cual se debe correlacionar con el CIGSe nativo, la superficie tratada tiende hacia una respuesta XPS bien específica que se detecta siempre, a condición de que la capa de CIGSe esté soportada sobre Mo. Para los picos de Cu 2p<sub>3/2</sub> e In 3d<sub>5/2</sub>, es claro que tan pronto como inicia el decapado sus valores se mantienen esencialmente constantes durante el proceso con valores casi idénticos de energía ( $932.25 \pm 0.02$  eV y  $444.75 \pm 0.05$  eV, respectivamente) y de anchura del pico a la mitad de la altura (FWHM, por sus siglas en inglés) ( $1.01 \pm 0.03$  eV y  $0.89 \pm 0.05$  eV). Para el Se 3d la situación difiere, ya que la forma del pico cambia para tiempos de decapado cortos, alcanzando finalmente una situación más bien contante, como sucede con los niveles del Cu y el In. Luego entonces, a partir de los espectros XPS, parece que se alcanza un estado químico estable tras un tiempo de decapado de entre 1 y 2 min. La interpretación cualitativa de estas tendencias apoya una configuración química cuasi-constante que se observa a cada momento durante el proceso de decapado.

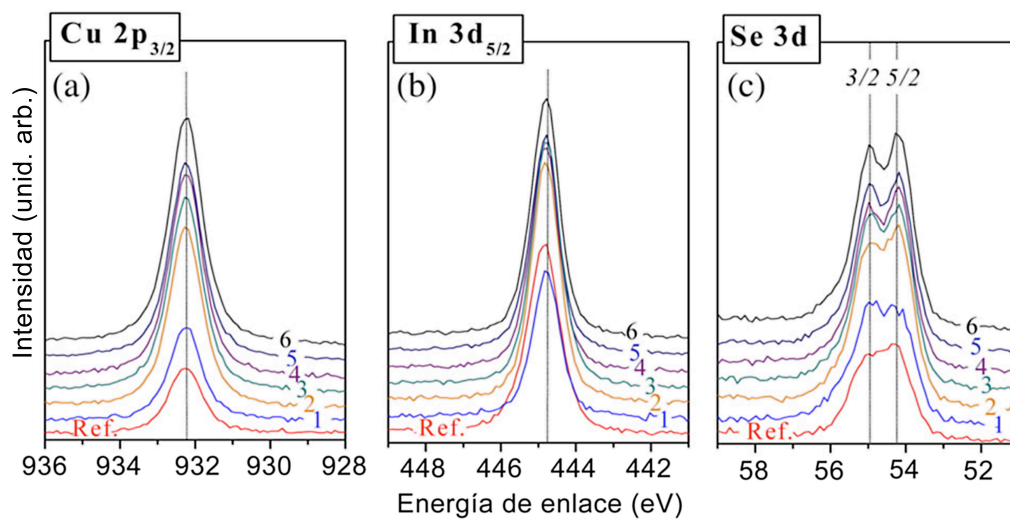


Fig. 15. Espectros XPS con resolución de alta energía para (a) Cu 2p<sub>3/2</sub>, (b) In 3d<sub>5/2</sub> y (c) Se 3d obtenidos para las 6 muestras de la Tabla 2. Ref.: superficie del CIGSe antes del decapado. Para mayor claridad, se han desplazado verticalmente los espectros XPS.

### ***Celdas solares con CIGSe adelgazado.***

Se ha identificado que la reducción en el espesor de la capa absorbadora es un factor clave en la mejora de la competitividad de la tecnología CIGSe, lo cual la impactará en dos aspectos: primero, la reducción en el consumo de indio por Wp y, por lo tanto, de los costos y disponibilidad de grandes volúmenes de producción; segundo, el incremento en la rapidez de producción para el depósito del CIGSe y, por lo tanto, reducción en los costos del equipamiento.

La idea de base es empezar a partir de una estructura standard vidrio/Mo/CIGSe y adelgazar el absorbador mediante el decapado de su cara superior empleando la solución de bromo. A partir de eso podremos realizar labor de ingeniería con la capa adelgazada del CIGSe, manteniendo exactamente la misma configuración para el contacto trasero. Se abordará el efecto que sobre las propiedades de la celda solar tiene el adelgazar las capas hasta el espesor de  $0.5 \mu\text{m}$  obtenido empleando la metodología recién expuesta, permitiendo obtener información importante sobre la manera en que los parámetros del dispositivo (parámetros fotovoltaicos, procesos de recombinación y pérdidas ópticas) se ven afectados por el adelgazamiento del absorbador, mientras que los procesos de elaboración, tanto al frente de la celda, como en su parte trasera siguen siendo standard. La ventaja del enfoque de adelgazar el absorbador, en lugar de depositarlo de ese espesor final, es que permite superar las

dificultades debidas a la variación de la rugosidad en lo que se refiere al depósito del absorbedor con diferentes espesores. También nos garantiza que la interfaz del contacto trasero es la misma en todos los casos, lo cual podría no ser el caso cuando se varía el tiempo de depósito (intermezclado en la interfaz y espesor de la capa de carga espacial). Este método permite que se tengan absorbedores con superficies planas especulares en las cuales se puede controlar fácilmente el espesor de la película. También puede permitir una buena cuantificación de las pérdidas ópticas en las celdas solares de CIGSe delgado. Se abordará el efecto que sobre las propiedades eléctricas y ópticas de las celdas solares tiene el adelgazar el absorbedor hasta 0.5  $\mu\text{m}$ . Es esencial una buena comprensión del adelgazamiento del CIGSe, para así facilitar el diseño de los contactos tanto frontal, como trasero, a fin de lograr incorporar mejoras adicionales a las de la formación del absorbedor.

### *Técnicas analíticas de estudio.*

Las capas de absorbedor CIGSe se depositaron por coevaporación sobre sustratos de vidrio recubiertos de Mo en Wurth Solar [8]. Las capas de absorbedor, con un espesor standard de 2.5  $\mu\text{m}$  se decaparon químicamente usando la solución acuosa de HBr/Br<sub>2</sub> antes descrita. Incrementando el tiempo de decapado desde 4 min, hasta 15 min, se obtuvieron capas con espesores nominales de 2  $\mu\text{m}$ , 1.5  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 700 nm, y 500 nm, de acuerdo a las estimaciones realizadas por AAS durante el proceso de decapado (ver Tabla 2 y su discusión). La caracterización de las propiedades eléctricas de las celdas se llevó a cabo realizando mediciones de corriente-voltaje a 25 °C bajo iluminación (espectro global AM1.5). Las celdas se delimitaron individualmente por grabado mecánico para que tuviesen dimensiones de 0.1 cm<sup>2</sup>. Las mediciones de respuesta espectral absoluta se hicieron con un monocromador Spectral Products CM110 utilizando iluminación intermitente y una técnica de lock-in. La morfología superficial de las muestras se investigó por SEM, usando un cañón de emisión por campo (FEG, por sus siglas en inglés) Leo Supra 35. Las imágenes AFM se obtuvieron con un microscopio D3100, equipado con un controlador Nanoscope IIIa, trabajando en modo de contacto con puntas DNP-20 (radio nominal = 20 nm). Se midió la reflectividad óptica en el rango de 250 a 2500 nm utilizando un espectrofotómetro UV/VIS/NIR PerkinElmer Lambda 900. Se hicieron medidas de fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) con una energía de excitación cuya longitud de onda era de 514 nm, empleando un arreglo propio.

### *Resultados.*

Las micrografías SEM de la figura 16 son las imágenes del absorbedor mostrando tanto su superficie, como el corte seccional, antes de cualquier tratamiento, y después de haberlo decapado hasta dar 2000 y 500 nm, respectivamente. También se presentan las imágenes de las mismas muestras (igualmente en corte seccional y exhibiendo su superficie) tras haberles depositado la estructura superior típica CdS/i-ZnO/ZnO:Al (en estas pruebas iniciales se eligió utilizar la estructura con CdS, ya que ha sido mucho más estudiada que la recién desarrollada con ZnS). En contraste con la superficie rugosa del absorbedor recién depositado, la superficie de las muestras decapadas es mucho más aplanada. Desde los primeros minutos del decapado se presenta ya una fuerte modificación de la superficie, como se puede ver en el caso de la muestra de 2000 nm de espesor. Se observa que el aplanamiento se incrementa con el tiempo de decapado. Se observa una capa extremadamente delgada en la parte superior de las superficies de todas las muestras decapadas. Su origen por ahora es desconocido. Parece estar originado por el proceso de decapado y quizá esté relacionado con la formación de un enriquecimiento de SeO en la superficie; se necesitan experimentos adicionales para verificar la naturaleza de esta delgada capa.

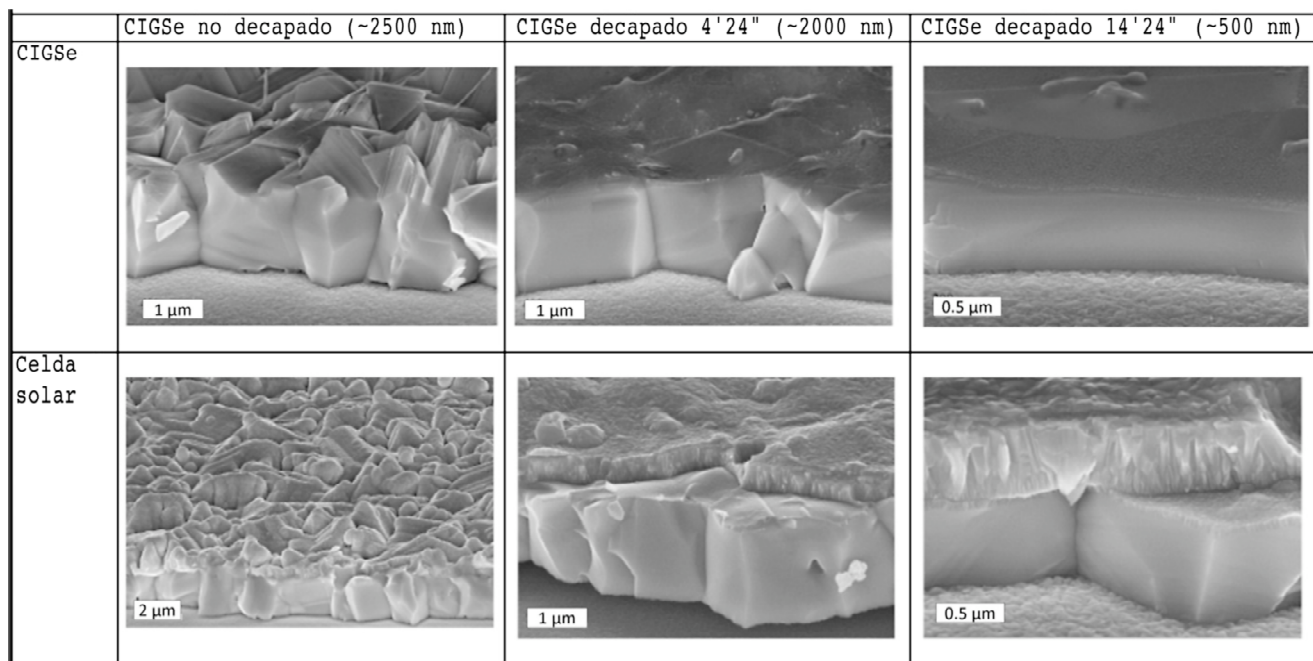


Fig. 16. Imágenes SEM (cortes seccionales, inclinación 65°) de muestras CIGSe standard no decapadas (2500 nm) y decapadas (2000 nm y 500 nm) sin y con estructura CdS/ZnO/ZnO:Al depositada.

El efecto de aplanado sobre los absorbedores de CIGSe debido al decapado con HBr/Br<sub>2</sub> se confirmó mediante mediciones por AFM. La figura 17 muestra el valor rms de la rugosidad superficial como función del espesor del absorbedor, en un área de 50x50 μm<sup>2</sup>, realizada sobre una serie adicional de muestras. Este valor rms se reduce, yendo de alrededor de 220 nm para una muestra de 2500 nm de CIGSe no decapada, hasta 75 nm para un absorbedor CIGSe de 500 nm de espesor. Esto confirma que la rugosidad de la superficie del absorbedor se reduce, especialmente dentro de los primeros minutos del decapado (visible ya desde que el espesor es de 2 μm), como se observó en la micrografías SEM (figura 16). Con el pasar del tiempo (aumento en la duración del decapado) se reduce la inicialmente fuerte razón de reducción en la disminución de la rugosidad; dicho de otra manera, la rugosidad ya no disminuye tan rápido al ir aumentando el tiempo de decapado (la cantidad de material que se retira por unidad de tiempo es cada vez menor al pasar el tiempo).

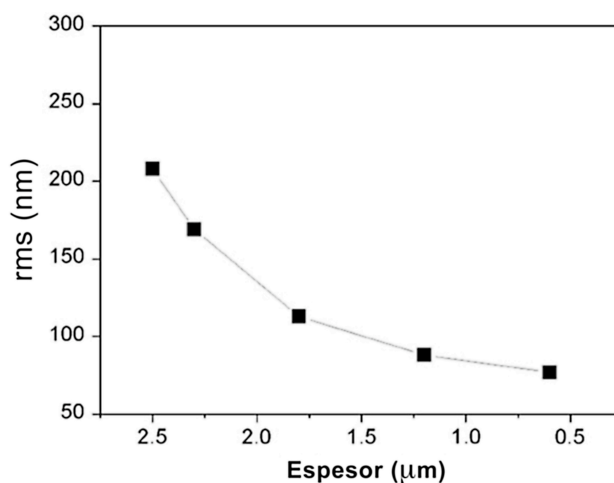


Fig. 17. Rms medida vs. espesor después del decapado en muestras CIGSe. Las muestras de absorbedor más delgadas son más planas debido a que se les decapó por más tiempo. Nótese que se ha graficado en sentido decreciente de espesores.

En la figura 18 se ilustra el impacto que sobre la reflectividad de las muestras del absorbedor tiene el aplanamiento de la superficie. Se muestra la reflectividad total de tres películas absorbedoras cuyos espesores son 2500 nm (no decapada), 1500 nm y 500 nm, respectivamente. Conforme se reduce el espesor se observa la aparición de franjas de interferencia en el rango del IR. En este rango de longitudes de onda la luz no es absorbida por el CIGSe. La aparición de estas franjas se debe al aplanamiento de la superficie del absorbedor, lo cual da lugar a un espesor más homogéneo de la película absorbidora. Ésta actúa entonces como lo prevee la teoría para una superficie de espesor homogéneo, generando patrones de interferencia. La muestra de CIGSe de referencia (tal cual se le deposita, sin decapado) no exhibe franjas de interferencia en absoluto debido a su alta texturización. En el rango de absorción del CIGSe (es decir, longitudes de onda entre 400 nm y 1100 nm), la reflectividad total se incrementa al aumentar el tiempo de decapado. El aumento en la reflectividad para la muestra de 500 nm representa una pérdida relativa de alrededor del 25% en la intensidad de la luz que penetra dentro del absorbedor, si la comparamos con la de la muestra de CIGSe no decapado. Cuando se completan las celdas depositándoles la estructura standard CdS/i-ZnO/ZnO:Al, se reduce la diferencia en reflectividad entre el CIGSe standard y el decapado (figura 18b). Este efecto pseudo anti-reflejante ocurre debido a que se adaptan mejor los índices ópticos de refracción en la interfaz aire/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSe que en la interfaz aire/CIGSe (el índice de refracción del ZnO es de alrededor de 2, mientras que el del CIGSe es de alrededor de 2.9 [10]). La capa de ZnO da lugar a la presencia de franjas de interferencia, incluso en el rango de absorción del CIGSe, lo cual afecta la intensidad efectiva de la luz que penetra en el absorbedor. En el rango donde no hay absorción estas franjas se superponen con las franjas de interferencia originadas por la capa absorbidora, dando lugar a una estructura de franjas no periódica.

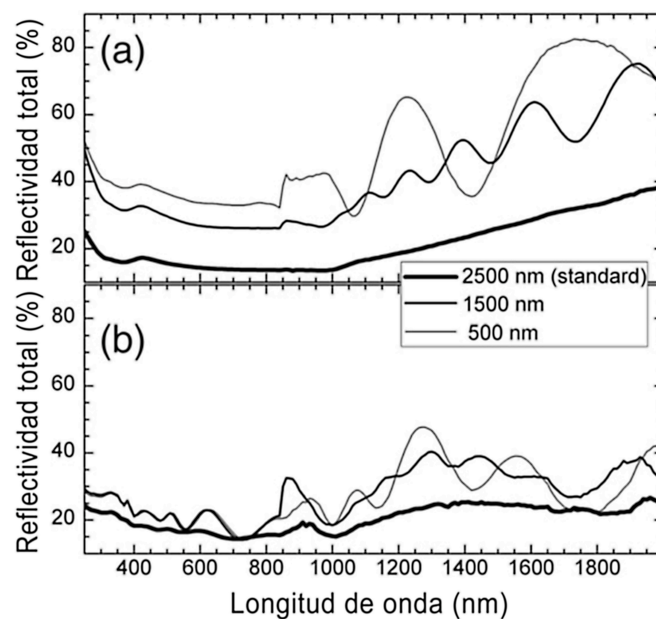


Fig. 18. a) Reflectividad total para tres diferentes espesores (2500 nm, 1500 nm y 500 nm) de absorbedor CIGSe. El absorbedor CIGSe de 2500 nm no está decapado y presenta la texturización natural de su superficie. Las muestras decapadas de 1500 nm y 500 nm de espesor son más planas. b) Reflectividad total de la celda solar completa para las mismas muestras. (el codo que se observa alrededor de los 900 nm es un efecto originado por el espectrofotómetro mismo –cambio de lámpara entre dos rangos de medición-).

Para investigar el impacto del decapado sobre los parámetros de la celda solar, se realizaron mediciones  $J$ - $V$  bajo iluminación usando condiciones standard (AM1.5, 25 °C). En la figura 19 se muestran los parámetros fotovoltaicos obtenidos. El factor de llenado permanece más o menos constante para todas las muestras, lo cual indica la buena calidad y homogeneidad del material en todo su espesor. El  $V_{oc}$ , aumenta ligeramente con el tiempo de decapado, lo cual se puede atribuir a la variación gradual del ancho de banda prohibida dentro del material: el ancho de banda prohibida en la



superficie del absorbedor es menor de lo que es en el volumen (usualmente el absorbedor se deposita de tal manera que el ancho de banda prohibida va disminuyendo gradualmente conforme se deposita; esto se hace así para adaptar lo mejor posible los anchos de banda prohibida en cada interfaz –Mo/CIGSe y CIGSe/CdS–). Cuando se remueve la superficie del absorbedor “original”, el ancho de banda prohibida de la “nueva” superficie aumenta, aproximándose de esta manera al valor en el volumen conforme aumenta el tiempo de decapado. Esta interpretación se confirma por los resultados de fotoluminiscencia, los cuales se muestran en la figura 20. La posición del pico corresponde al de la energía del ancho de banda prohibida dentro de la película en el rango de profundidad de penetración del haz. Para el CIGSe este valor es de alrededor de 100 nm. De aquí que, el corrimiento que se observa en el pico hacia energías altas al aumentar el tiempo de decapado indica, principalmente, un incremento en el ancho de banda prohibida en esta estrecha región superficial. El corrimiento de la posición del máximo del pico de unas pocas decenas de meV entre la muestra de absorbedor no decapada y el de la muestra de 500 nm se ajusta bien con el incremento en el  $V_{oc}$  entre ambas muestras.

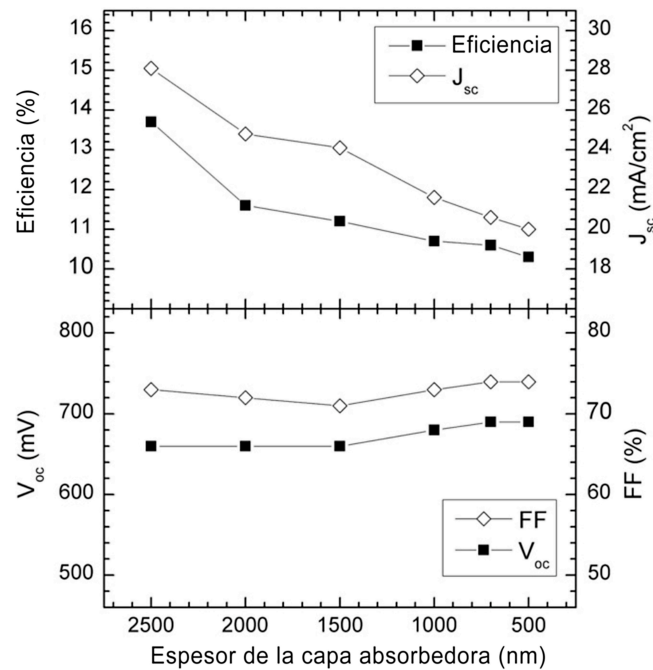


Fig. 19. Parámetros fotovoltaicos para celdas preparadas con diferentes espesores de CIGSe. Nótese que se ha graficado en sentido decreciente de espesores.

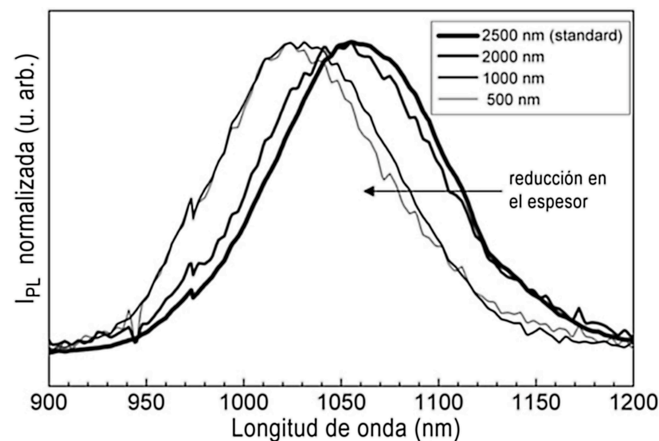


Fig. 20. Comparación de la fotoluminiscencia normalizada de capas de CIGSe con espesores que varían de 2500 nm hasta 500 nm.



El hecho de que el  $V_{oc}$  no disminuya cuando se reduce el espesor es una fuerte ventaja de esta técnica de decapado. En comparación, Ramanathan y asociados mostraron que el espesor de la capa del absorbedor tiene un fuerte impacto sobre el  $V_{oc}$  para películas delgadas de CIGSe que se crecen con ese espesor. Ellos reportan una fuerte degradación en la eficiencia de las celdas de alrededor del 50% para absorbedores CIGSe de espesores submicrométricos [11]. En nuestro caso, con celdas cuyo espesor es de apenas 500 nm se llegan a obtener eficiencias de 10.3 % (ver figura 19). La caída que se observa en la eficiencia al reducirse el espesor de la película del CIGSe se debe, principalmente, a la reducción casi lineal en la  $J_{sc}$ , desde 28.1 mA/cm<sup>2</sup> para el absorbedor de referencia (2500 nm), hasta 20 mA/cm<sup>2</sup> para la muestra de 500 nm de espesor. Esta reducción se puede atribuir a ambos efectos, la disminución en el espesor del absorbedor de CIGSe y el aplanado de su superficie. Este último factor influye aumentando la reflectividad de las celdas conforme el absorbedor se decapa, disminuyendo, en consecuencia, la cantidad de luz absorbida.

Esta correlación se demuestra muy bien en la figura 21, la cual recoge las mediciones de eficiencia cuántica externa (EQE, por sus siglas en inglés). La reducción progresiva en la eficiencia cuántica se debe justamente a la caída en la  $J_{sc}$  conforme se reduce el espesor de la película. Las primeras estimaciones indican que esta reducción, que se produce incluso en el rango de las longitudes de onda cortas de alrededor de los 550 nm, se debe, principalmente, a la reducida absorción que se tiene en razón del adelgazamiento de la capa absorbidora. En contraste con los resultados de Lundberg y asociados [12], aquí no hemos considerado la influencia de la posible recombinación en el contacto trasero, sobre la respuesta espectral de nuestras celdas solares. Adicionalmente, sobre la capa de ZnO se pueden observar franjas de interferencia en las muestras con absorbedor CIGSe decapado. Las posiciones de los máximos corresponden a las posiciones de los mínimos de las curvas de reflectividad (compárese con la figura 18b), y viceversa. La figura 21 también muestra el espectro de la EQE corregido por pérdidas debidas a la reflexión (líneas a trazos), para poder comparar con lo que serían las muestras no decapadas (ver figura 18b). Para esto, los valores de la EQE se multiplicaron por las razones ajustadas de los valores de las pérdidas debidas a la reflectividad del absorbedor standard,  $R_{standard}$ , y los de la muestra decapada,  $R_{etched}(1-R_{standard})/(1-R_{etched})$ . Estos valores muestran el impacto directo del adelgazamiento de la capa absorbidora sobre la EQE: las franjas de interferencia del ZnO desaparecen. Comparando dos absorbedores de 1500 nm y 500 nm de espesor, la reducción en la  $J_{sc}$  debida únicamente a la reducción en la cantidad de luz absorbida, originada por el adelgazamiento del absorbedor, se estimó que era menor al 10%, tomando en cuenta la absorción (constante) de la capa de ZnO y un espectro global AM1.5. La disminución en la  $J_{sc}$  que se observa en la figura 18 es mucho mayor, lo cual no se puede explicar sólo por pérdidas ópticas, ya que los valores de reflectividad de ambas muestras son casi idénticos (ver figura 18b). De aquí que, la fuerte reducción en la  $J_{sc}$  es indicativo de pérdidas electrónicas adicionales, cuya causa podría ser un aumento de la recombinación en el contacto trasero. La pronunciada reducción de la EQE en el rango de longitudes de onda largas apoya esta interpretación. Las longitudes de onda largas crean más pares electrón-hueco cerca del contacto trasero del absorbedor, los cuales, por lo tanto, se recombinan ahí, no contribuyendo, en consecuencia, a la corriente fotogenerada.

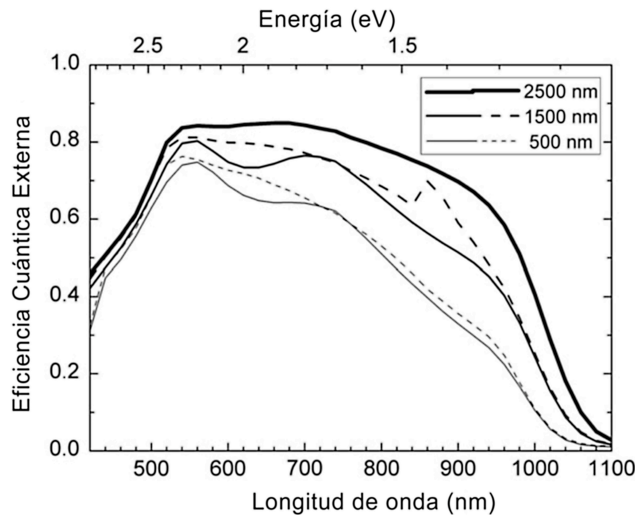


Fig. 21. Comparación de la eficiencia cuántica externa entre celdas solares CIGSe con absorbedor no decapado (espesor de 2500 nm) y absorbedor decapado (espesores de 1500 nm y 500 nm). Las líneas a trazos muestran la EQE tras haber sido corregida por pérdidas debidas a la reflectividad a causa del aplanado de la superficie. (el codo que se observa alrededor de los 900 nm para la muestra con absorbedor de 1500 nm es un efecto originado por el espectrofotómetro mismo –cambio de lámpara entre dos rangos de medición-).

### ***Prueba de concepto para mejorar el confinamiento de la luz en celdas solares ultradelgadas de CIGSe.***

En los estudios realizados hasta ahora se propusieron enfoques originales para reducir el espesor del absorbedor, basados en el decapado químico utilizando una solución acidificada de  $\text{HBr}/\text{Br}_2$ . Los resultados mostraron que el principal problema cuando se reduce el espesor del CIGSe es la reducción en la fotocorriente ( $J_{sc}$ ), y que el parámetro que debe mejorarse es la absorción, de la misma manera que se ha hecho en la tecnología de silicio amorfo [13]. Se ha intentado lograr esta mejora de la fotocorriente en nuestro caso, mediante simulaciones de ingeniería en los contactos frontal y trasero de una celda con absorbedor CIGSe de 400 nm de espesor. El reto principal consistía en la ingeniería del contacto trasero. Uno de los enfoques que se podían considerar, era poder separar físicamente el contacto trasero de Mo. Para lograr lo anterior, uno de los estudiantes de doctorado desarrolló una técnica de separación del contacto trasero de Mo mediante una técnica mecánica sencilla, conocida en inglés como "lift-off". En este caso se realizó la prueba de concepto empleando Au como contacto trasero alternativo.

#### ***Procedimiento experimental.***

Las capas de CIGSe se crecieron por co-evaporación en Wurth Solar empleando un procedimiento standard de tres etapas [8]. Los crecimientos se realizaron sobre sustratos de vidrio recubiertos con Mo depositado por sputtering. El absorbedor se decapó en solución ácida de  $\text{HBr}/\text{Br}_2$ , como ya se ha descrito. Luego se depositó la capa de ZnS por CDB, para terminar la estructura con el depósito de  $\text{ZnO:Al}/\text{MgF}_2$  por sputtering. El contacto trasero de Au se depositó por evaporación en la cara trasera del CIGSe, tras haberle removido por separación mecánica el sustrato original de Mo/vidrio. Se realizaron mediciones de respuesta espectral absoluta empleando un arreglo montado en el laboratorio a partir de un monocromador Spectral Products CM110, utilizando iluminación intermitente y una técnica de lock-in.

#### ***Resultados.***

La figura 22 presenta la absorción simulada en cada una de las diferentes capas de una celda solar con absorbedor de 500 nm. La estructura es la siguiente: Mo-500 nm/CIGSe-500 nm/CdS-50

nm/i-ZnO-70 nm/ZnO:Al-400 nm y las interfaces se consideran planas en nuestro modelo. Se parte de una celda solar con capa ventana de CdS por dos razones: 1) la estructura es mucho más conocida (es posible tener todos los parámetros requeridos para la simulación) y 2) para evidenciar el efecto de la sustitución ulterior por la capa ventana de ZnS-CBD que se ha desarrollado. El modelo que se utilizó considera que se emplea luz coherente no polarizada que llega en cualquier dirección, y calcula el campo electromagnético para cada posición de la celda. Como se puede ver en el área amarilla de la figura 22, una parte significativa de los fotones incidentes se absorben en la capa ventana de CdS en el rango de longitudes de onda de 400-500 nm, debido a su ancho de banda relativamente bajo (2.4 eV); dichos fotones no contribuyen a la  $J_{sc}$ .

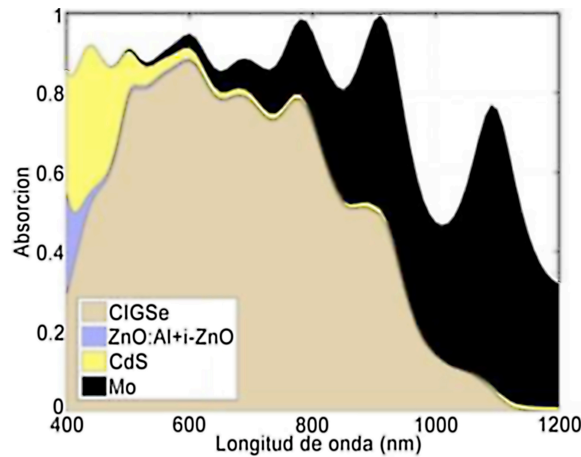


Fig. 22. Absorción simulada en cada capa de la celda solar completa.

El segundo factor de pérdidas importantes en la absorción ocurre en el rango de longitudes de onda del infrarrojo; como ya lo hemos visto, en una capa CIGSe ultradelgada los fotones de baja energía no se absorben eficientemente, debido a la delgadez extrema de la capa absorbidora; desafortunadamente el contacto trasero standard de Mo es un reflector muy malo y, como se puede ver en el área negra de la figura 22, una parte importante de los fotones que alcanzan el contacto trasero son absorbidos ahí, con lo cual no generan portadores que puedan contribuir a la  $J_{sc}$ .

A fin de superar el problema de la absorción en el lado frontal, se necesita una capa ventana de mayor ancho de banda. Aquí es donde entra el ZnS desarrollado, puesto que su ancho de banda (3.6 eV) es superior al del CdS. Se elaboraron, entonces, celdas solares con capa ventana de ZnS-CBD sobre celdas con absorbedor CIGSe de 500 nm de espesor y se realizaron mediciones de EQE. En la figura 23 se compara la EQE de las celdas que tienen capa ventana de ZnS-CBD con las celdas que tiene capa ventana de CdS-CBD e, igualmente, absorbedor CIGSe de 500 nm de espesor. Como era de esperarse, conforme lo mostraron las simulaciones numéricas, la celda con capa ventana de ZnS-CBD (curva rosa) no muestran absorción en el rango de longitudes de onda del UV, con lo cual estas longitudes de onda contribuyen a la fotogeneración de portadores al poder alcanzar la capa del absorbedor CIGSe. Esto conduce a una EQE promedio de 70% en el rango de longitudes de onda de 350-500 nm, en lugar de las pérdidas que para las mismas longitudes de onda ocasiona la absorción en el CdS (curva morada). Lo anterior reproduce bien el efecto de las pérdidas esperadas determinadas a partir de las simulaciones numéricas. El área entre las dos curvas representa un incremento absoluto en la  $J_{sc}$  de +2.4 mA/cm<sup>2</sup> (aumento de 23.6 mA/cm<sup>2</sup> a 26 mA/cm<sup>2</sup>).

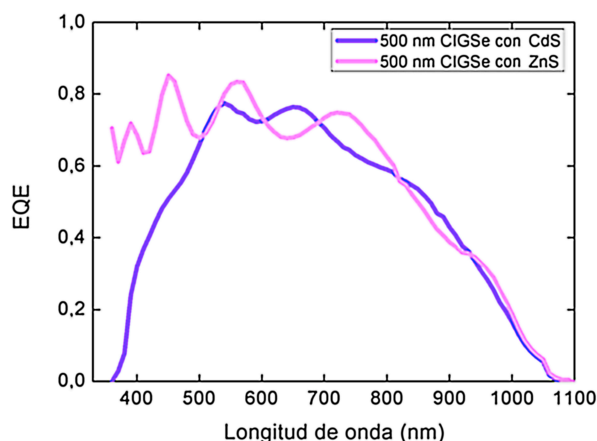


Fig. 23. EQE comparadas entre una celda solar CIGSe de 500 nm de espesor y capa ventana de CdS (curva morada) y una que utiliza ZnS como capa ventana (curva rosa).

El otro problema de absorción importante, específico de los absorbedores ultradelgados, es la falta de absorción de los fotones de baja energía, los cuales se absorben en el contacto metálico trasero, en lugar de hacerlo en el CIGSe. De acuerdo con la información disponible [14], la interfaz Mo/CIGSe tiene una reflectividad menor al 10%, mientras que la interfaz Au/CIGSe tiene una reflectividad mayor al 70% en el rango completo de absorción del CIGSe. En la figura 24 se recogen los resultados obtenidos con celdas solares que usan CIGSe ultradelgado, cuyo espesor es de 400 nm, usando como contacto trasero tanto Mo, como Au aplicado tras eliminar el Mo por la técnica de "lift-off" ya mencionada. En ella se comparan las EQE de ambas celdas. Mientras que el contacto trasero no modifica gran cosa la respuesta en las partes UV y visible del espectro hasta llegar a los 600 nm, la EQE mejora sensiblemente entre los 600 y los 1100 nm en el caso de la celda con contacto trasero de Au, si lo comparamos con la muestra que utiliza el Mo para la misma función. Esto es consistente con las simulaciones numéricas de la figura 22, y confirma que el contacto trasero altamente reflectivo de Au permite lograr que los fotones de baja energía se absorban más eficientemente en el absorbedor CIGSe cuando su espesor es demasiado pequeño, en lugar de que sean absorbidos principalmente en el contacto trasero. Al reemplazar el Mo por Au se obtiene un ganancia en  $J_{sc}$  de +3.2 mA/cm<sup>2</sup> (de 23.2 mA/cm<sup>2</sup> a 26.4 mA/cm<sup>2</sup>). Como se muestra en la figura 24, la EQE de la muestra con Au no logra alcanzar la del absorbedor standard de 2500 nm, como se hubiera deseado. Esto se puede explicar por dos factores. El primero de ellos es el incremento de la recombinación en el contacto trasero, la cual se hace importante en el caso de una celda solar con un absorbedor ultradelgado de 400 nm, en la cual los fotones de baja energía generan electrones cerca del contacto trasero, los cuales tienen, en consecuencia, la posibilidad de difundirse hacia la cara trasera de la celda y recombinarse en el metal.

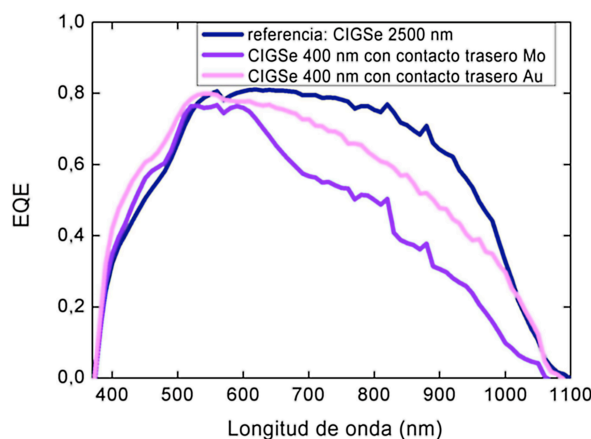


Fig. 24. EQE comparadas entre una celda solar CIGSe de 500 nm de espesor con contacto trasero de Mo (curva morada) y una que utiliza contacto trasero de Au reflejante (curva rosa). Como referencia se presenta también la EQE de una celda solar de 2500 nm de espesor (curva azul).

El segundo factor que explica la absorción aún incompleta de los fotones de baja energía en la muestra con contacto trasero de Au es el hecho de que el espejo de Au es unidimensional, es decir, sólo refleja como una superficie esencialmente igual a un plano perfecto. Por ello, en el mejor de los casos, sólo puede duplicar el camino óptico de los fotones en el absorbedor. Por lo tanto, una celda solar CIGSe de 400 nm con contacto trasero de Au sólo podrá igualar la EQE de una celda solar CIGSe de 800 nm con contacto trasero de Mo.

### **Ingeniería de materiales en el contacto trasero de la celda CIGSe.**

#### ***La opción acoplador óptico a base de un conductor transparente.***

Es ésta una parte importante de estudio de interés actual, a fin de optimizar el desempeño de las celdas solares ultradelgadas, como ya se mencionó en el primer párrafo. La idea fundamental es hacer que la luz no absorbida por el CIGSe en razón de su reducido espesor regrese a él para que pueda aprovecharse más eficientemente. Es evidente, entonces, que el material de la parte trasera (el Mo) ya no formará parte de la estructura, toda vez que este material es altamente absorbente de la luz. La primera idea que viene a la mente es el depósito directo de un metal, tal como se hizo con el Au, en sustitución del Mo. Sin embargo, ya se vio que esta simple sustitución no resuelve el problema. Una solución perfectamente adaptada consiste en depositar una capa de un semiconductor tipo  $p^+$  y transparente sobre la cara trasera del CIGSe, aunada a una capa de un semiconductor tipo  $n^+$  y transparente igualmente, sobre el cual se haga un depósito metálico para finalizar la parte trasera de la celda. Para mejorar aún más la absorción, sería deseable que este material metálico trasero permitiera una reflexión difusa de la luz hacia el absorbedor de CIGSe. Con ello la trayectoria óptica de los fotones al interior del absorbedor podría aumentar según fuera su ángulo de incidencia sobre el plano nanocrystalino de llegada a la interfaz (difusión Lambertiana).

Con dicha solución se asegura una buena transferencia de carga entre la capa CIGSe y el contacto trasero, y se permite el manejo de la luz que ha atravesado el absorbedor, para reinsertarla en las condiciones que favorezcan su mejor aprovechamiento.

Justamente en esta dirección, en épocas recientes ha renacido el interés en un material semiconductor tipo  $p$  que es perfectamente transparente en el visible, simple de elaboración y no tóxico: el CuI. Es un material que, como semiconductor tiene una estructura cúbica, con un ancho de banda de 3.1 eV y cuya conductividad depende de la presencia del yodo en exceso a la estequiometría. Creemos que si impurificamos el material con yodo adicional podemos lograr que alcance niveles de impurificación altos. ¿Qué tan altos? Lo suficiente para poder lograr un contacto ómico por tuneo con la capa transparente  $n^+$ . Lo anterior implica que el espesor de la capa de CuI deberá ser muy reducido, es decir, de tan sólo algunos centenares de nanómetros. Por razones de índole tecnológico y económico, fines últimos de la filial de celdas ultradelgadas, el mejor candidato para el material semiconductor transparente tipo  $n^+$  es el ZnO:Al el cual, por añadidura, se puede obtener ya de línea de producción con excelentes prestaciones, quedando entonces sólo por investigar el espesor óptimo del mismo. Por último se ha pensado inicialmente, por razones económicas y de afinidad superficial en utilizar como contacto metálico el aluminio aleado con níquel (el presencia del níquel permite evitar que se forme una delgada capa de óxido de aluminio en la interfaz de contacto, con lo cual se arruinaría, ya que el óxido de aluminio es un aislante). Una mejor opción aún sería utilizar TiN, un compuesto con cualidades de transporte cuasi-metálicas y de color blanco, tras un ataque selectivo al ZnO:Al para texturizarlo en su cara trasera. Esto conllevaría las ventajas de que se lograría al mismo tiempo tener un excelente conductor como contacto trasero, favoreciendo una muy buena reflexión difusa.

De entre las muchas opciones para el depósito del CuI, se ha retenido una que resulta por demás simple, directa, fácil de llevar a la práctica, económica y utilizada ya en la industria para el depósito de materiales en capa superficial: la inmersión ("dipping" en inglés). Consiste en revestir un sólido mediante su inmersión en una solución que contiene el material a depositar. El cuerpo a revestir se introduce en la solución (mantenida a cierta temperatura, usualmente baja), se le deja un breve tiempo en ella (tiempo de permanencia) y se le retira de la misma a una velocidad lenta y constante. Finalmente, si es necesario, se seca con un flujo bajo y caliente de un gas inerte para evaporar el exceso posible de solvente. El espesor de la película que se deposita de esta manera es función directa de la velocidad de extracción: a mayor velocidad de extracción, mayor espesor de la película.

En nuestro caso, se ha utilizado CuI en polvo disuelto en acetonitrilo (400 mg en 80 ml) y agitando durante unos 10 min. Luego, se calienta la solución a 75°C y estando a esta temperatura se sumerge un sustrato de vidrio (portaobjetos para microscopio tipo Pyrex). Se le extrae lentamente y sin necesidad de secado alguno se evapora el solvente, dejando sobre el vidrio un depósito que a simple vista es transparente, pero que analizado mediante difracción de rayos X muestra sin lugar a dudas que se ha depositado el CuI (Fig 25).

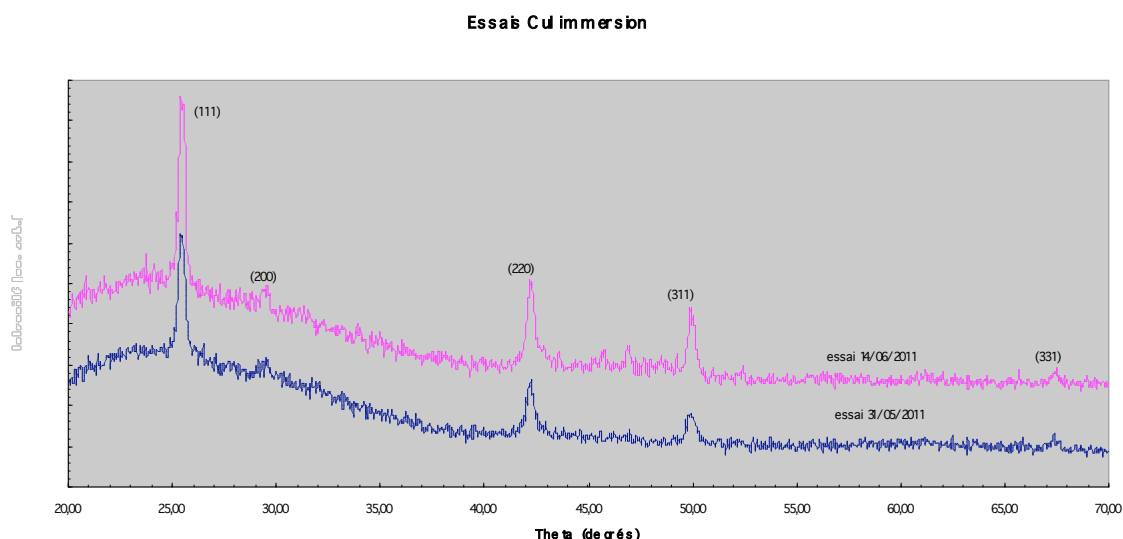


Fig. 25. Difractogramas de dos depósitos de CuI/vidrio realizados por inmersión manual.

Ya que por el momento se trata de pruebas de concepto, la inmersión se ha realizado de manera manual, por lo que no se espera que el espesor de las capas sea uniforme. Sin embargo, si se cree que sean algo gruesas (aunque de espesor bastante irregular). A pesar de ello, y para saber si el concepto de principio era en alguna manera una vía aceptable, se depositaron las sucesivas capas de ZnO:Al y Al:Ni sobre estructuras vidrio/ZnO:Al/ZnO(i)/CdS/CIGSe para completar la estructura. Debido a un error involuntario al solicitar el depósito del conductor transparente tipo  $n^+$ , en algunos casos sobre la capa de CuI se depositó la bi-capa ZnO(i)/ZnO:Al (se solicitó simplemente depositar la capa "standard" de conductor transparente usual en las celdas CIGSe, la cual es precisamente ésta). Sorprendentemente, de la caracterización eléctrica de tales estructuras burdas, el resultado fue que sólo aquellas con la bi-capa ZnO(i)/ZnO:Al presentaron un perfil de estructura tipo diodo (no lineal), aun cuando no fuese muy bueno (de hecho sólo se manifiesta cuando la estructura está bajo iluminación, y no representa un generador de energía).

Y ello es doblemente sorprendente, ya que se esperaba que fuesen aquéllas con sólo el ZnO:Al las que dieran los mejores resultados de principio, mientras que para las realizadas con la bi-capa se esperaba que fuesen un fracaso, en razón de la presencia del ZnO intrínseco entre el CuI y el ZnO:Al.

En fin, que sería necesario poder realizar necesariamente capas delgadas de CuI, para saber si el concepto se ha abordado correctamente.

Para tal fin, se requeriría de un equipamiento que permita realizar la capas de CuI por el método de inmersión. Sobre todo, porque se requiere que tales películas sean muy delgadas, lo cual impone requisitos de control más estrictos de lo que se puede lograr mediante extracción puramente manual. Más aún, ya que se requiere poder caracterizar adecuadamente tales películas. Mediante esta exploración podemos saber sin la menor duda, que es perfectamente factible obtener capas de CuI bien cristalizado, depositadas sobre vidrio para fines de caracterización independiente, y sobre la cara trasera del CIGSe previamente decapado. Estamos también perfectamente seguros, gracias a las mediciones de transmitancia óptica, que las capas así depositadas poseen una alta transmitancia en el rango visible e infrarrojo cercano, como de observa en la figura 26.

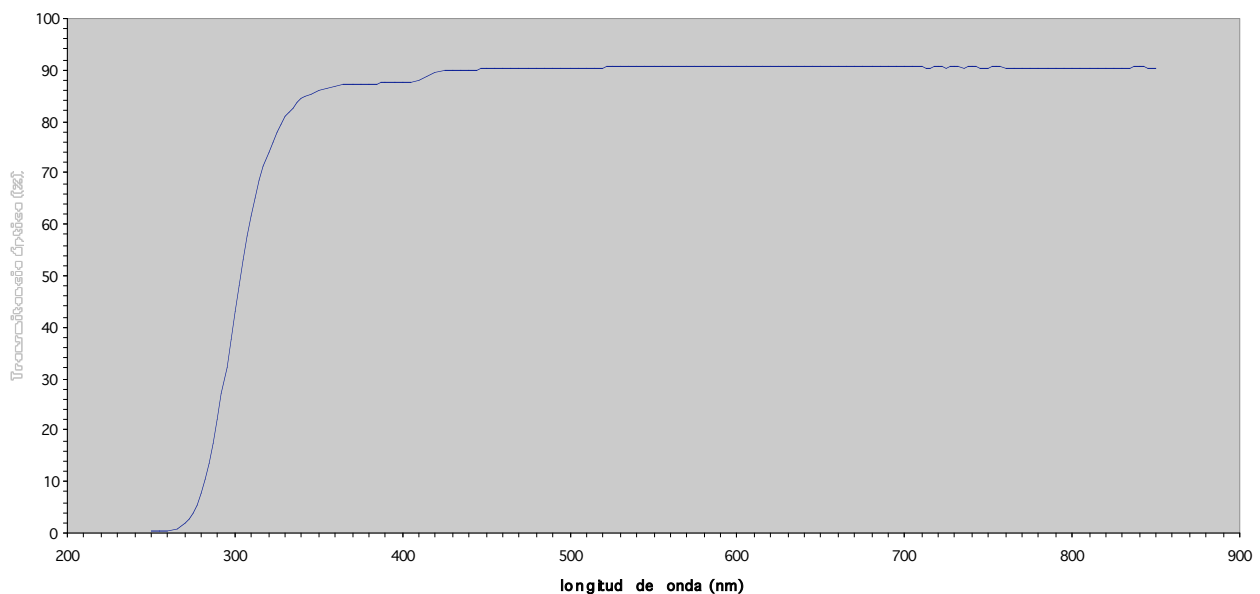


Fig. 26. Transmitancia óptica de una película de CuI/vidrio.

De igual manera, las pruebas rápidas de medición eléctricas, permiten saber que el material depositado de esta manera es un buen conductor de la corriente eléctrica y que se trata de un semiconductor de tipo *p*.

La vía, pues, parece prometedora y ameritaría un estudio detallado, en condiciones adecuadas.

Puesto que una de las funciones de la capa de CuI es evitar la recombinación de portadores en la unión trasera, y a raíz de los resultados con las capas de ZnO sobre CuI, se pensó en la utilización de ya sea esa capa de ZnO(i) ó de una capa de ZnMgO en lugar de la capa de CuI. En ambos casos la capa debería ser muy delgada, de no más de 10 nm.

A fin de explorar algunas otras vías alternativas al CuI, tras una búsqueda bibliográfica debidamente orientada, se encontró un material que podría, de igual manera, realizar perfectamente las mismas funciones, a saber: ser un semiconductor altamente visible en el espectro visible e infrarrojo cercano, al mismo tiempo que su conductividad sea de tipo *p*. Se trata del compuesto CuAlS<sub>2</sub>. A diferencia del CuI, cuya estructura cristalina es cúbica, el CuAlS<sub>2</sub> es de estructura calcopirita. Ello le confiere una importancia aún mayor, toda vez que el CIGSe mismo, sobre el cual se piensa depositar, es también de estructura calcopirita. Según los reportes existentes a la fecha, el CuAlS<sub>2</sub> es un semiconductor cuyo ancho de banda es de 3.4-3.6 eV. Adicionalmente, se le puede impurificar



fácilmente para aumentar su conductividad, esencialmente por sustitución catiónica. A la fecha sólo existe un par de reportes, relativamente recientes, sobre la elaboración del  $\text{CuAlS}_2$  por vía húmeda (es decir, técnicas tales como CBD, depósito electroquímico, inmersión ó centrifugado). Existe un reporte de su elaboración por rocío químico pirolítico (conocido como "spray pyrolysis" en inglés), técnica siempre interesante. Todas las otras publicaciones dan cuenta de su elaboración por técnicas más sofisticadas, tales como la pulverización catódica, el depósito químico en fase de vapor, la epitaxia por haces moleculares, etc.

En virtud de la técnicas disponibles en el IRDEP para este caso, se decidió intentar realizar lo que según los reportes correspondientes referían respecto a la elaboración del  $\text{CuAlS}_2$  por CBD. Según tales reportes, debería ser posible obtener películas de  $\text{CuAlS}_2$  sobre vidrio sodocálcico, de acuerdo al procedimiento siguiente [15]: poner 5 ml de una solución acuosa 0.12 M de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en un vaso de precipitados de 50 ml y agitar magnéticamente, agregar 5 ml de TriEtanolAmina sin dejar de agitar, hasta que la solución adquiriera un color azul rey límpido y homogéneo; logrado lo anterior, se agregan 5 ml de una solución acuosa 0.08 M de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sin dejar de agitar, para posteriormente, aún bajo agitación, agregar 5 ml de una solución acuosa 1.0 M de tiurea  $[(\text{NH}_2)_2\text{SC}]$  y finalmente 5 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente para el ajuste del pH final. A fin de que la cantidad de solución sea la suficiente para poder cubrir por completo un sustrato de tamaño regular (al menos 2 cm de largo) cuando se le sumerge, se agrega agua deionizada para completar los 50 ml. De acuerdo a esos reportes, el pH final debería ser no mayor a 9. Los autores indican haber dejado sumergidos los sustratos de vidrio sodocálcico durante 24 horas a temperatura ambiente, para luego extraerlos, enjuagarlos con agua destilada y secarlos con aire a la temperatura del laboratorio (ambiente se supone). Igualmente reportan que tras la adición de todos los reactivos la solución adquiere primero un color marrón claro, que poco después cambia a un color verde olivo, para pasar con el tiempo a ser verde muy oscuro y finalmente prácticamente negro.

Los ensayos realizados en laboratorio mostraron que con la adición de 5 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  el pH de la solución no era menor a 9, sino ligeramente superior a 10. A fin de no demorar por 24 horas los depósitos, se empleó una temperatura de la solución de  $50^\circ\text{C}$  en lugar de la ambiente. De esa manera, los tiempos de depósito intentados fueron de no más de 15 min.

Lo primero que se puede hacer notar es que la elaboración de dicho compuesto siguiendo el procedimiento antes descrito es un verdadero crucigrama. Sin cambiar absolutamente nada, ni al orden de preparación de la solución, ni a la temperatura, ni al tiempo de depósito, los resultados no son siquiera similares entre ellos. El único factor que se encontró que afecta sistemáticamente al "depósito" en el mismo sentido es la agitación de la solución durante el proceso (algo que los autores no indican en absoluto). Se debe evitar por completo la agitación para lograr tener "algo" sobre el sustrato de vidrio sodocálcico. Los tratamientos previos y/o activación de la superficie del vidrio por algunos de los métodos conocidos (ácido nítrico, solución crómica, etc.) no afectan en absoluto en ningún sentido el resultado. En la casi totalidad de los casos sólo se obtuvo un depósito negruzco semitransparente que se podía retirar por simple frotamiento con un papel de fieltro.

Unicamente en un par de casos, de manera puramente aleatoria, se llegó a obtener una película de color gris oscuro semitransparente a la vista, bastante homogénea y bien adherida al sustrato. Contrariamente a lo que su aspecto gris oscuro supone, esas películas eran bastante transparentes en el rango visible, como se puede ver en la figura 27.

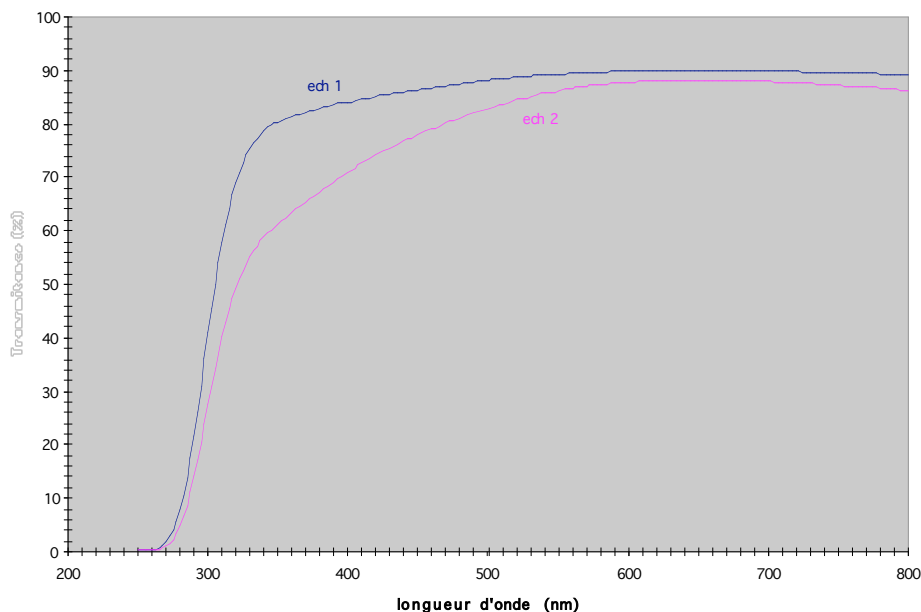


Fig. 27. Transmitancia óptica de películas supuestamente de  $\text{CuAlS}_2$ .

De una rápida medición por la técnica de las 4 puntas alineadas se observó que, así mismo, también eran buenas conductoras de la electricidad, con valores de resistencia de hoja de algunos pocos  $\text{k}\Omega$ . Finalmente, de la prueba mediante la técnica de la punta caliente se encontró que su conductividad era de tipo *p*. El único inconveniente, mismo que reportan los autores multirreferidos anteriormente, es que dichas películas muestran un carácter amorfo, de acuerdo a los análisis de difracción de RX. Se practicaron análisis Raman y tampoco se pudo obtener información alguna. Mismo resultado de los análisis de fluorescencia X y de microsonda MEB. Luego entonces, se ignora en realidad cual es la naturaleza real del compuesto obtenido, pese a sus características relativamente atractivas.

A fin de tratar de cristalizar el compuesto depositado, a la primera de las películas obtenidas se le recoció a  $300^\circ\text{C}$  en flujo de Argón durante 2 horas. Se realizó en Argón para tratar de evitar que la presencia de oxígeno pudiera oxidar el producto (Cobre y Aluminio tienen una alta tendencia a oxidarse con facilidad). Para nuestra más grande sorpresa, tras el recocido el sustrato de vidrio terminó siendo completamente transparente. Se pensó que el proceso había sido, en consecuencia, exitoso. Nada más alejado. Los análisis de difracción de RX y eléctricos mostraron que... no había absolutamente nada sobre el vidrio! Tras el proceso de recocido en Argón, la película había desaparecido! Difícil de explicar. Con la segunda de las películas, obtenida varios días después de la primera, en ese incierto proceso que ya hemos mencionado, se realizó un recocido en una mufla (aire) igualmente a  $300^\circ\text{C}$  durante 2 horas. El resultado fue exactamente el mismo que antes: la desaparición completa de la película! Ni siquiera la presencia de oxígeno había contribuido a oxidar los posibles Cobre y Aluminio que deberían estar presentes de alguna manera. Definitivamente se revela como todo un crucigrama y enigma la elaboración del  $\text{CuAlS}_2$  mediante el proceso seguido por los autores que se han mencionado.

Tan sólo a manera de prueba, para saber si el sustrato afectaba a la adherencia de la película, se realizó un depósito sobre Molibdeno. Como se evidencia en la figura 28, tras el recocido en aire durante 2 horas a  $300^\circ\text{C}$  parece ser que aparecen trazas del  $\text{CuAlS}_2$ .

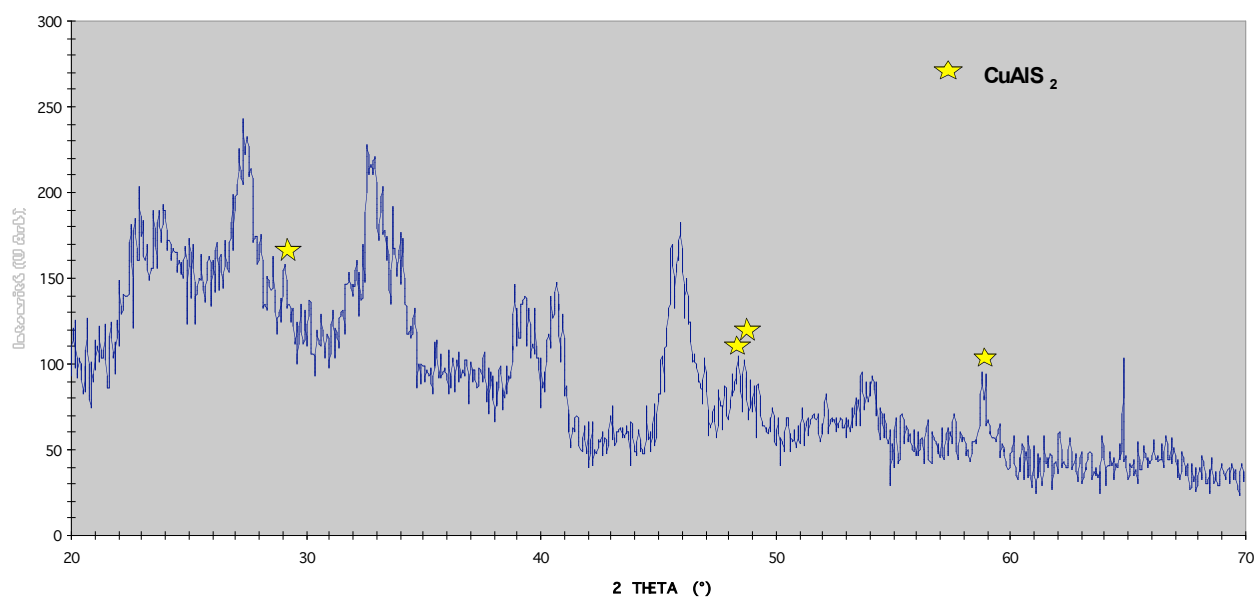


Fig. 28. Difractograma del depósito de  $\text{CuAlS}_2/\text{Mo}$  realizado por CBD.

Lamentablemente eso no nos permitiría realizar la necesaria caracterización, sobre todo la eléctrica, del compuesto aislado. Se revela pues bastante complejo seguir esta vía para un periodo de estancia ya reducido. Ello no quiere decir que se deberá abandonar esta alternativa, sino dedicar el necesario tiempo a explorar el procedimiento que permita lograr depósitos de  $\text{CuAlS}_2$  sobre vidrio.

#### ***Depósito secuencial Vidrio/Metal/ $\text{ZnO:Al}$ /Mo/ $\text{NaF}$ /CIGSe***

Dados los incontables problemas que planteaban las soluciones que pasan por depósito de una capa conductora transparente tipo *p* bajo la mecánica seguida hasta ahora, se decidió replantear la solución al problema. Para empezar, se abandonó el procedimiento de estar elaborando celdas CIGSe completas para saber si los materiales y soluciones planteadas eran los más adecuados. Había que iniciar desde la base, es decir, primero la obtención de cualquier material propuesto de manera individual, seguido de su caracterización correspondiente para los fines perseguidos, y luego ir conformando poco a poco la estructura que se propondría. Se requería, pues, repensar desde la base la solución para lograr concentrar la mayor cantidad posible de energía en el absorbedor de espesor reducido.

La solución vino de los trabajos realizados en los últimos años sobre las celdas bifaciales a base de CIGSe [16-20]. En efecto, estas celdas requieren que en su cara posterior exista un contacto que sea conductor, transparente y que asegure la omhicidad. De acuerdo a los resultados presentados por varios grupos, se pueden lograr contactos óhmicos entre el  $\text{ZnO:Al}$  y el CIGSe si entre los dos existe una MUY DELGADA CAPA de...  $\text{MoSe}_2$ . Sí, justamente esa delgada capa que siempre se forma entre el contacto de Molibdeno tradicionalmente usado y el CIGSe durante el proceso de coevaporación del CIGSe sobre el Mo. Sólo que en este caso es necesario garantizar que el espesor de esa capa sea de unos 10-15 nm. Todo porque... el  $\text{MoSe}_2$ ... es un semiconductor tipo *p*! Claro, no es transparente, pero al procesarse de esa manera, se puede considerar como una interfaz semitransparente cuyo efecto sobre la absorción es mínimo.

En virtud de que el equipamiento disponible en el IRDEP para la evaporación del Mo es poco adaptado para trabajos de investigación, la parte delicada consistía a saber si era posible realizar

depósitos de Mo de espesores tan reducidos como los requeridos para estos fines. Se hicieron por ello algunos ensayos, inicialmente sobre vidrio, y se verificó que efectivamente es posible, con cierta precisión, lograr tener espesores de 10-15 nm de Mo. La siguiente etapa consistió en probar que se podía tener un buen depósito de esa misma capa ultrafina de Mo depositada sobre ZnO:Al. Ello se hizo depositando previamente el ZnO:Al por "sputtering", bajo las condiciones standard utilizadas en el laboratorio. Finalmente, para culminar la etapa de demostración de la factibilidad de tener el Mo ultrafino unido hacia el contacto trasero, se hicieron pruebas de depósito de la misma capa ultrafina de Mo, ahora sobre el ZnO:Al depositado previamente encima de una capa de Ni/Al, la cual sería el contacto trasero. Se pudo entonces mostrar que, efectivamente, se pueden fabricar estructuras Vidrio/Ni:Al/ZnO:Al/Mo (ultrafino) de manera secuencial.

Puesto que la presencia de la capa metálica bloquearía la difusión del Na proveniente del sustrato de vidrio hacia el CIGS, requisito para lograr la formación de la delgada capa de MoSe<sub>2</sub>, resultaba necesario poder depositar una muy delgada capa de NaF sobre el Mo, previo a la evaporación del CIGSe. El sistema actual de coevaporación del IRDEP no está aún adaptado para ello. Tampoco se puede realizar lo anterior ni por evaporación en vacío, ni por "sputtering" (riesgos de contaminación de la cámaras existentes). Una posible solución era el diluir NaF en agua y luego sumergir la capa de Mo en ella, procediendo luego a la evaporación del agua en una mufla. Puesto que la capa de NaF debe ser de 5-15 nm, era necesario determinar la cantidad exacta de NaF a diluir en un volumen dado de agua, capaz de estar contenido todo en un recipiente que permitiera tal operación con un mínimo de agua. Cálculos simples nos permitieron lograr lo anterior, aún cuando el recipiente fuese de proporciones algo grandes. Ya que se debe evitar que el agua alcance su temperatura de ebullición, a fin de evitar la generación de burbujas que provoquen la aparición de irregularidades en el depósito, la evaporación se debe realizar a la temperatura más alta posible antes de la ebullición del agua. Se hizo a 90°C. La eliminación completa del agua tomó así casi tres horas.

Como se puede ver en la figura 29, los análisis de difracción de RX realizados a esas muestras permiten demostrar que efectivamente se logró obtener un depósito de NaF sobre el Mo. Aparecen sólo como trazas, en virtud de que la señal del Mo es mucho más intensa.

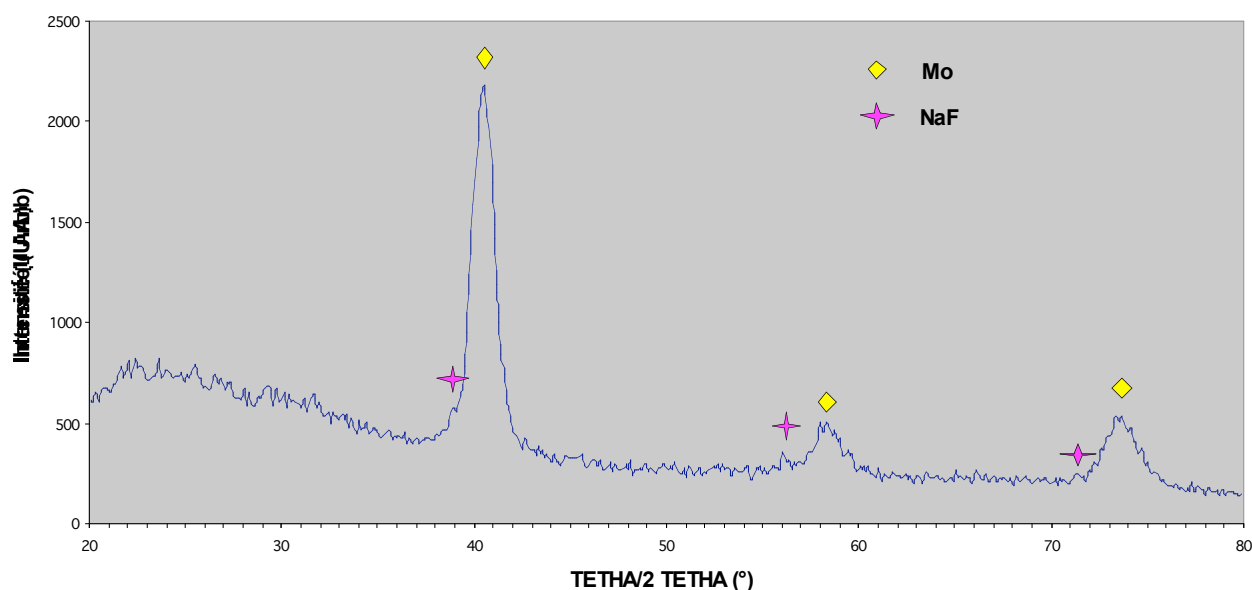


Fig. 29. Difractograma del depósito de NaF/Mo realizado por evaporación de una solución acuosa de NaF.

La siguiente etapa era, entonces, depositar por coevaporación una capa de CIGSe, a fin de verificar si efectivamente se obtenía la transformación del Mo en MoSe<sub>2</sub> en la interfaz. Lamentablemente, quien debería realizar este depósito simplemente tomó la muestra y evaporó sin preguntarnos siquiera qué espesor deseábamos. Claramente se requería que fuese muy delgado, a fin de poder evidenciar la presencia de la muy delgada capa de MoSe<sub>2</sub> por difracción de RX. Al haber realizado el depósito corrientemente empleado (alrededor de 2 micrones), fue imposible detectar si se había formado MoSe<sub>2</sub>. Se intentó volver a realizar la misma secuencia de depósitos, pero incomprensiblemente, por más que se recordó en varias ocasiones a la persona encargada de las evaporaciones de Mo y CIGSe, los sustratos seguían en espera, tras MAS DE SEIS SEMANAS! (fecha de finalización de mi estancia). De esa manera, lamentablemente no hubo oportunidad de continuar con tales pruebas.

## Referencias

- [1] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1980.
- [2] J.M. Dona, J. Herrero, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 4081.
- [3] R. Ortega-Borges, D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 3464.
- [4] J.M. Dona, J. Herrero, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 2810.
- [5] I.O.O. Iadeji, L. Chow, *Thin Solid Films*, 339 (1999) 148.
- [6] R.W. Birkmire, B.E. McCandless, *Appl. Phys. Lett.*, 53 (1988) 140.
- [7] B. Canava, J.F. Guillemoles, J. Vigneron, D. Lincot, A. Etcheberry, *J. Phys. Chem. Solids*, 64 (2003) 1791.
- [8] M. Powalla, M. Cernjak, J. Eberhardt, F. Kessler, R. Kniese, H.D. Mohring, B. Dimmler, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 90 (2006) 3158.
- [9] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, "Fundamentals of Analytical Chemistry", Saunders College publishing, 1992.
- [10] A. Campa, J. Krc, J. Malmström, M. Edoff, F. Smole, M. Topic, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5968.
- [11] K. Ramanathan, R. Noufi, B. To, D.L. Young, R. Bhattacharya, M.A. Contreras, R.G. Dhere, G. Teeter, *Proc. 4th World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, 2006, p. 380, Hawaii.
- [12] O. Lundberg, M. Bodegard, J. Malmstrom, L. Stolt, *Prog. Photovoltaics*, 11 (2003) 77.
- [13] Ruud E. I. Schropp, Miro Zeman, *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells: Modelling, Materials and Device Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1998, p. 160.
- [14] F. Erfurth, Z. Jehl, M. Bouttemy, N. Dahan, P. Tran-Van, I. Gerard, A. Etcheberry, J.-J. Greffet, M. Powalla, G. Voorwinden, D. Lincot, J.F. Guillemoles, N. Naghavi, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 3058.
- [15] D. N. Okoli, A. J. Ekpunobi, C. E. Okeke, *The Pacific J. Sci. Technol.*, 7 (2006) 59.
- [16] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41 (2002) L1209.
- [17] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, T. Mise, *Solar Energy*, 77 (2004) 739.
- [18] P.J. Rostan, J. Mattheis, G. Bilger, U. Rau, J.H. Werner, *Thin Solid Films*, 480-81 (2005) 67.
- [19] J. Mattheis, P.J. Rostan, U. Rau, J.H. Werner, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 91 (2007) 689.
- [20] R. Kaigawa, A. Morimoto, K. Funahashi, R. Fujie, T. Wada, S. Merdes, R. Klenk, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2395.

Se rinde el presente informe final, correspondiente el periodo Enero/17/2011-Enero/16/2012 del disfrute de la prestación de año sabático otorgada según DICTAMEN Número AS-1-018/2011 de fecha 10 de Enero del 2011, a los 17 días del mes de Enero del año 2012.

Atentamente

Dr. Arturo TIBURCIO SILVER

Prof. de Carrera de Enseñanza Superior de Tiempo Completo, Titular C

Adscrito al Depto. De Ingeniería Eléctrica y Electrónica

del Instituto Tecnológico de Toluca

Vo. Bo.

Dr. Daniel LINCOT

Director

Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque

IRDEP-UMR 7174 CNRS-EDF-ENSCP/ParisTech

EDF R&D, 6 Quai Watier, 78401 Chatou, FRANCE