

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“PELÍCULAS DELGADAS DE Cu(In,Al)Se₂ (CIAS) POR MÉTODOS NO
TÓXICOS PARA APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES”**

MONTERREY, NUEVO LEÓN

Por

RAÚL ERNESTO ORNELAS ACOSTA

TESIS

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN
MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

JULIO, 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ (CIAS) POR MÉTODOS NO
TÓXICOS PARA APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES”**

MONTERREY, NUEVO LEÓN

RAÚL ERNESTO ORNELAS ACOSTA

TESIS

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN
MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

JULIO, 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Películas delgadas de Cu(In,Al)Se₂ (CIAS) por métodos no tóxicos para aplicación en celdas solares”** realizada por el Ing. Raúl Ernesto Ornelas Acosta, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis

Dra. Bindu Krishnan
Asesor

Dr. David Avellaneda Avellaneda
Revisor

Dr. Manuel García Méndez
Revisor

Dr. Moisés Hinojosa Rivera
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. a Julio de 2011

A mi papá Raúl y mi mamá Carmen

A mi mamá Carmelita y hermanas Faby y Juanita

A mi tío Raúl, tía Mary y primos Mayra, Ángel y Ximena

Al amor de mi vida, Gris

AGRADECIMIENTOS

A Dios, que solo Él puede lograr que todas las cosas se puedan realizar

Estoy verdaderamente agradecido con CONACYT por el apoyo otorgado durante estos dos años con la beca otorgada para los estudios de maestría.

A mi asesora la Dra. Bindu Krishnan y al Dr. Sadasivan Shaji por su gran apoyo, confianza y enseñanzas que me brindaron para realizar este trabajo de investigación, y por la orientación brindada para un futuro mejor.

Al Dr. David Avellaneda y al Dr. Manuel García por brindar parte de su tiempo para la revisión de esta tesis.

Al Dr. Moisés Hinojosa y a FIME por el apoyo otorgado para llevar a cabo el viaje a San Francisco, California, para la presentación de una parte de esta investigación.

A Marla y Josué, por el apoyo que han brindado al grupo y especialmente a mi colaborando con el análisis de las muestras por XRD.

A mi mamá Carmen, que a pesar de la distancia está siempre presente conmigo, apoyándome y cobijándome con su amor.

A mi papá Raúl, que partió hace poco más de 10 años y que aún sigue viva su imagen en mí, guiándome por el camino correcto.

A mi mamá Carmelita, que su apoyo incondicional y amor como madre es sumamente indispensable en mi formación.

A mi tío Raúl, con el cual en los últimos años he compartido muchas cosas y he vivido muchas experiencias y que siempre será una figura paterna a quien seguir.

A mi hermana Fabiola, que la quiero mucho, que ha comprendido muchas cosas de la vida, que ha madurado y que me apoya incondicionalmente.

A mi hermana Juanita, que la quiero mucho, que ha comenzado una nueva etapa en su vida y que ha pasado por situaciones difíciles, pero que estamos todos unidos para salir adelante ante cualquier adversidad.

A mi tía Mary y mis primos Mayra, Ángel y Ximena, que me cobijaron y protegieron cuando llegué a esta ciudad y que sé que su amor y apoyo es completamente incondicional.

A mis compañeros de la maestría que vivimos muchos momentos buenos y malos, alegres y tristes, fáciles y difíciles, en especial a Pedro, Gaby, Nubia, Rebeca, Ernesto, Osiel, Carlos, Azael, Edgar, Joel, Isabel.

En especial, agradezco a Dios por la oportunidad que me brindó por llegar a estudiar esta maestría en el momento adecuado y por guiarme para encontrar en el preciso momento a la mujer quien cambió completamente mi vida, la mujer con la cual los momentos más amargos se convierten en los más dulces, la mujer la cual supo comprenderme de pies a cabeza, la mujer con la cual estoy dispuesto a pasar el resto de mi vida, a mi gran amor, a mi titita petiota, gracias a ti mi vida, que te amo desde lo más profundo de mi ser, a ti, que me acompañas en todo momento, a ti que estas en mi mente y en mi corazón, gracias a ti, Grisel.

TABLA DE CONTENIDO

1. MOTIVACIÓN PARA EL DESARROLLO DE TECNOLOGÍA FOTOVOLTAICA.....	1
1.1 Potencial de la energía solar	1
1.2 Tecnología fotovoltaica	3
1.2.1 Funcionamiento de una celda solar	4
1.3 Las tres generaciones fotovoltaicas.....	6
1.3.1 Primera generación (Tecnología del silicio)	6
1.3.1.1 Celdas de silicio monocristalino	6
1.3.1.2 Celdas de silicio policristalino	7
1.3.2 Segunda generación (Tecnología de películas delgadas).....	7
1.3.2.1 Silicio amorfo (a-Si)	8
1.3.2.2 Telurio de Cadmio (CdTe)	8
1.3.2.3 Cobre Indio Diselenio (CIS) o Cobre Indio Galio Diselenio (CIGS)	8
1.3.3 Tercera generación (Semiconductores compuestos).....	9
1.3.3.1 Celdas Sensibilizadas Tintadas (Dye Sensitized)	9
1.3.3.2 Celdas Orgánicas	10
1.4 Tecnologías de depósito de películas delgadas	11
1.4.1 Depósito por Evaporación Térmica.....	14
1.4.2 Depósito por Baño Químico (CBD).....	16
1.5 Técnicas de caracterización para películas delgadas.....	18
1.6 Referencias.....	23
2. ESTUDIO E INVESTIGACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS CuInSe₂ Y SUS ALEACIONES	25
2.1 Películas delgadas de CuInSe ₂	25
2.1.1 Métodos Físicos	26
2.1.1.1 Evaporación térmica.....	26
2.1.1.2 Evaporación térmica seguida de una selenización	26

2.1.1.3	<i>Pulverización de Radio Frecuencia (RF Sputtering)</i>	27
2.1.1.4	<i>Pulverización por magnetrón de DC con selenización</i>	27
2.1.1.5	<i>Depósito por Láser Pulsado (PLD)</i>	27
2.1.2	Métodos Químicos.....	28
2.1.2.1	<i>Baño Químico (CBD)</i>	28
2.1.2.2	<i>Adsorción y Reacción de Capas Iónicas Sucesivas (SILAR)</i>	28
2.1.2.3	<i>Electrodepósito</i>	29
2.1.2.4	<i>Depósito Metal Orgánico de Vapor Químico (MOCVD)</i>	29
2.1.3	Métodos Híbridos.....	29
2.2	Películas delgadas de Cu(In,Al)Se_2	31
2.2.1	Métodos Físicos.....	32
2.2.1.1	<i>Evaporación térmica</i>	32
2.2.1.2	<i>Selenización y evaporación térmica de precursores metálicos</i>	33
2.2.1.3	<i>Selenización y co-pulverización (co-sputtering) de precursores metálicos</i> ...	35
2.2.1.4	<i>Pulverización por Magnetrón de Radio Frecuencia</i>	35
2.2.2	Métodos Químicos.....	35
2.2.2.1	<i>Baño Químico (CBD)</i>	35
2.2.2.2	<i>Adsorción y Reacción de Capas Iónicas Sucesivas (SILAR)</i>	36
2.3	Planteamiento del proyecto.....	37
2.3.1	Hipótesis.....	37
2.3.2	Objetivo General.....	38
2.3.2.1	<i>Objetivos Específicos</i>	38
2.4	Referencias.....	38

3. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE Cu(In,Al)Se_2 POR MÉTODOS NO TÓXICOS	43
3.1 Preparación de baño químico de selenio.....	43
3.2 Preparación de películas delgadas de seleniuro de indio.....	44
3.2.1 Métodos Físicos.....	45
3.2.1.1 <i>Evaporación térmica</i>	45

3.2.1.2	<i>Depósito por Láser Pulsado (PLD)</i>	46
3.2.2	Métodos Químicos.....	46
3.2.2.1	<i>Baño Químico (CBD)</i>	46
3.2.2.2	<i>Electrodepósito</i>	47
3.2.2.3	<i>Depósito Metal-Orgánico de Vapor Químico (MOCVD)</i>	47
3.2.2.4	<i>Rocío Pirolítico (Spray Pyrolysis)</i>	47
3.2.2.5	<i>Sol-Gel</i>	48
3.2.3	Métodos Híbridos (Evaporación térmica y baño químico)	48
3.2.4	Diseño de experimentos para películas de seleniuro de indio	49
3.2.5	Preparación de capas precursoras Vidrio/In/Se	50
3.2.6	Tratamiento térmico de multicapas precursoras de In/Se.....	52
3.3	Preparación de baño químico de seleniuro de cobre.....	52
3.4	Preparación de películas delgadas de CuInSe_2	53
3.4.1	Diseño de experimentos para películas de CuInSe_2	54
3.4.2	Preparación de capas precursoras Vidrio/In/Se/ Cu_2Se	54
3.4.3	Preparación de capas precursoras Vidrio/In/Se/ $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Se}$	55
3.4.4	Tratamiento térmico de capas precursoras de CIS.....	55
3.5	Películas delgadas de Cu(In,Al)Se_2	56
3.5.1	Diseño de experimentos para películas de Cu(In,Al)Se_2	57
3.5.2	Preparación de capas precursoras Vidrio/In/Al/Se/ Cu_2Se	57
3.5.3	Preparación de capas precursoras Vidrio/(In,Al)/Se/ Cu_2Se	58
3.5.4	Tratamiento térmico de capas precursoras de CIAS.....	58
3.6	Referencias.....	59

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 62

4.1	Formación de películas delgadas de seleniuro de indio	62
4.1.1	Difracción de Rayos X (XRD).....	62
4.1.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y EDAX.....	69
4.1.2.1	<i>Morfología de muestras In-20nm</i>	69
4.1.2.2	<i>Morfología de muestras In-50 nm</i>	71

4.1.2.3	<i>Morfología de muestras In-100 nm</i>	75
4.1.3	Espectrofotometría UV-Vis-NIR (Propiedades Ópticas)	77
4.1.4	Fotoconductividad (Propiedades Eléctricas)	80
4.2	Caracterización de películas delgadas de Cu_{2-x}Se	81
4.3	Caracterización de películas delgadas de CuInSe_2	83
4.3.1	Difracción de Rayos X (XRD)	84
4.3.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	88
4.3.2.1	<i>Morfología de CISA</i>	88
4.3.2.2	<i>Morfología de CISB</i>	88
4.3.3	Espectrofotometría UV-Vis-NIR (Propiedades Ópticas)	91
4.3.4	Fotoconductividad (Propiedades Eléctricas)	93
4.3.5	Espectroscopía de Fotoelectrón por Rayos X (XPS)	94
4.4	Formación de películas delgadas de Cu(In,Al)Se_2	97
4.4.1	Difracción de Rayos X (XRD)	97
4.4.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	100
4.4.3	Análisis de la formación del compuesto Cu(In,Al)Se_2	103
4.4.4	Espectrofotometría UV-Vis-NIR (Propiedades Ópticas)	104
4.4.5	Fotoconductividad (Propiedades Eléctricas)	107
4.4.6	Espectroscopía de Fotoelectrón por Rayos X (XPS)	108
4.5	Referencias	110
5.	CONCLUSIONES	113

RESUMEN

Las películas delgadas de $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ (CIAS) pretenden ser las capas absorbedoras para celdas solares de alta eficiencia. Los métodos convencionales de depósito utilizan procesos en los cuales involucran tratamientos térmicos que usan vapores de selenio o gases de H_2Se , los cuales son muy tóxicos para el ambiente y el cuerpo humano, y además, utilizan técnicas de depósito costosas. En este trabajo se depositaron películas delgadas de CIAS evitando procesos tóxicos y técnicas costosas. La preparación de las películas involucró el tratamiento térmico de precursores multicapa con estructura vidrio/ $(\text{In},\text{Al})/\text{Se}/\text{Cu}_2\text{Se}$, depositados por evaporación térmica y baño químico. Se preparó y caracterizó cada precursor por separado. Se obtuvieron películas de In_6Se_7 mediante el tratamiento térmico a temperaturas de 200-300 °C de multicapas vidrio/ In/Se . También se obtuvieron películas de Cu_2Se (vidrio/ Cu_2Se) mediante el depósito por baño químico. Similarmente, se obtuvieron películas de CuInSe_2 (CIS) por el tratamiento térmico a temperaturas de 350 °C y 400 °C de precursores multicapa vidrio/ $\text{In}/\text{Se}/\text{Cu}_2\text{Se}$ y vidrio/ $\text{In}/\text{Se}/\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Se}$. Finalmente, juntando cada precursor obtenido, se formaron películas de CIAS mediante el tratamiento térmico a 350 °C y 400 °C de los precursores multicapa vidrio/ $\text{In}/\text{Al}/\text{Se}/\text{Cu}_2\text{Se}$ y vidrio/ $(\text{In},\text{Al})/\text{Se}/\text{Cu}_2\text{Se}$. Todas las películas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) empleado con un analizador de energía dispersiva por rayos X (EDAX), espectroscopía UV-Vis (propiedades ópticas). La respuesta de fotocorriente (propiedades eléctricas) fue medida usando una fuente picoámper/voltaje y una lámpara de tungsteno. Además, las películas de CIS y CIAS se analizaron mediante espectroscopía fotoelectrónica por rayos X (XPS). Los resultados obtenidos mostraron que con las técnicas de depósito empleadas se obtuvieron películas con buenas propiedades, además de usar métodos de bajo costo, sencillos y no tóxicos que pueden ser utilizados inclusive en área grande.

1

Motivación para el desarrollo de Tecnología Fotovoltaica

La energía solar fotovoltaica es el símbolo tecnológico para un futuro sostenible con sistemas de abastecimiento de energía en muchos países. Una considerable cantidad de dinero es invertido en investigación, desarrollo y demostración; algunos gobiernos han creado importantes programas de introducción en el mercado y la industria ha invertido en instalaciones de producción más grandes. Ninguna otra tecnología de energía renovable recibe una fuerte apreciación por el público y por parte de políticos y sectores financiero e industrial. Esta es una situación notable ya que la electricidad fotovoltaica es considerada muy cara comparada con la electricidad convencional de la red. El reconocimiento grande y justificado de la energía solar fotovoltaica puede comprenderse sobre la base de la descripción de las características positivas principales de este tipo de conversión solar eléctrica.

1.1 POTENCIAL DE LA ENERGÍA SOLAR

La energía de la luz solar que incide en la Tierra es de 125,000 TW (Kanevce 2007). Esto es aproximadamente 10,000 veces más que la energía usada actualmente, y el sol estará disponible para todo el mundo durante un largo tiempo.

En la Figura 1.1 se muestra la distribución promedio de la energía solar que incide en la Tierra. La mayor parte de la Tierra posee niveles altos de radiación solar, sobre todo en las regiones cercanas al ecuador. Por su parte, México se encuentra dentro de la región en la cual hay más radiación solar durante todo el año.

Los primeros esfuerzos para desarrollar dispositivos fotovoltaicos fueron orientados hacia aplicaciones espaciales, y hasta ahora las celdas solares siguen siendo la principal fuente de energía en el espacio. La aplicación terrestre de celdas solares es reciente (aproximadamente tres décadas), y se incrementa rápidamente. Este crecimiento es inspirado en las múltiples ventajas de las celdas solares, la principal, su bajo impacto al medio ambiente.

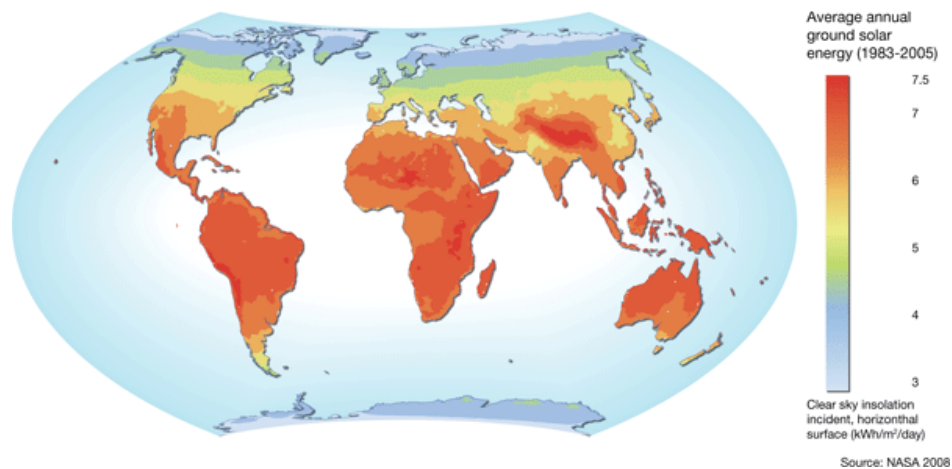


Figura 1.1. Potencial solar en el mundo (promedio anual de energía solar, kWh/m²/día)(NASA Surface Meteorology and Solar Energy (SSE) 2008)

La industria fotovoltaica mundial ha producido alrededor de 27,000 MWp de celdas solares fotovoltaicas (Figura 1.2), lo cual incrementa en un 118% respecto a su producción en 2009. Esto es un gran indicador de cómo el mercado fotovoltaico tiene la tendencia de seguir incrementando en el futuro.

Aunque el uso de tecnología fotovoltaica tiene ventajas claras respecto a las fuentes de energía convencionales, aún existen obstáculos que no permiten usarla ampliamente. La principal razón es que su costo es mayor que las energías convencionales. Una forma de disminuir el precio de la tecnología fotovoltaica y expandir su uso, se necesita reducir la cantidad de materiales y la energía usada en la manufactura y producción de las celdas solares.

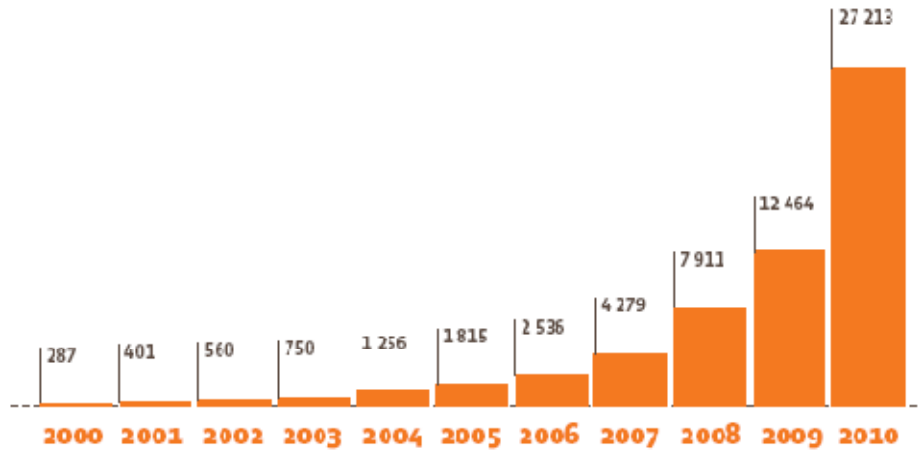


Figura 1.2. Producción de celdas solares del 2000-2010(Photon International 2011)

1.2 TECNOLOGÍA FOTOVOLTAICA

El Sol siempre ha sido la principal fuente de energía para la vida en la Tierra. Sin embargo, hace apenas tres décadas el hombre ha aprendido a convertir la radiación solar en energía eléctrica con un grado razonable de eficiencia.

Los recursos limitados de la tierra han forzado al hombre a buscar y desarrollar nuevas fuentes de energía. La generación de energía eléctrica utilizando tecnología fotovoltaica es una atractiva alternativa a los medios convencionales de producción (combustibles fósiles), ya que además de no contener partes móviles, es renovable. Ya que la cantidad de energía que alcanza la superficie de la tierra es aproximadamente 10,000 veces que la energía total que se consume, el potencial de la energía solar es enorme y crece rápidamente debido a nuestra habilidad para aprovecharla eficientemente (Ahmed 1995).

La Tabla 1.1 muestra algunas ventajas y desventajas de la energía solar fotovoltaica. Comúnmente, las ventajas y desventajas de la generación de energía eléctrica solar son completamente opuestas a las de la generación de energía por fuentes fósiles.

Tabla 1.1. Ventajas y desventajas de la energía solar fotovoltaica.

Ventajas	Desventajas
Fuente de energía vasta y esencialmente infinita.	Fuente de energía difusa (luz solar es una energía relativa de baja densidad).
Sin ninguna emisión, combustión o desechos radioactivos.	
Bajos costos de operación.	Altos costos de instalación.
Sin partes móviles.	
Temperatura de operación: ambiente.	
Alta confiabilidad en módulos (> 20 años).	Pobre confiabilidad de elementos auxiliares (balance del sistema), incluyendo almacenamiento.
Modular (incrementos pequeños o grandes).	
Fácil instalación.	
Puede ser integrado en edificaciones nuevas o existentes.	
Puede ser instalado cerca de cualquier punto de uso.	Falta de almacenamiento de energía eficiente.
Alta aceptación pública.	
Excelente registro de seguridad.	

Fuente: Handbook of Photovoltaic Science and Engineering (Luque y Hegedus 2003)

1.2.1 Funcionamiento de una celda solar

En la conversión de energía fotovoltaica, un fotón incidente imparte energía a un electrón en un material absorbedor, promoviendo al electrón a un estado excitado. Tradicionalmente, en un semiconductor a esto se le conoce como la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción con un ancho de banda prohibida en el rango del espectro visible, dejando una carga positiva en un estado vacante (hueco). Una celda solar usualmente se forma mediante la unión de dos materiales semiconductores con diferentes conductividades: uno con alta concentración de electrones (tipo-n) y otro con alta concentración de huecos (tipo-p), como se ilustra en la Figura 1.3. La unión de éstos semiconductores ocasiona que se forme un campo eléctrico, mediante el cual son separados los electrones y huecos excitados. Una vez separados, son colectados mediante electrodos (contactos) situados en ambos lados del dispositivo, produciendo así un voltaje que puede dar energía a un circuito externo. Si un fotón es absorbido en el material tipo-p, el portador de carga

mayoritario (hueco) es conducido a través de la capa tipo-p hacia el electrodo para colectarlo, mientras que un electrón es transportado a través de la capa tipo-p hasta la interface p-n como una carga minoritaria, y después a través de la capa tipo-n como carga mayoritaria. Si la absorción ocurre en el material tipo-n ocurre lo mismo pero de forma inversa.

Las propiedades de absorción y transporte de carga de los semiconductores están estrechamente vinculados con las celdas fotovoltaicas. Las capas semiconductoras deben ser preferentemente gruesas para absorber la mayoría de la radiación incidente y deben ser capaces de transportar los electrones y huecos a los electrodos antes de que éstos se recombinen.

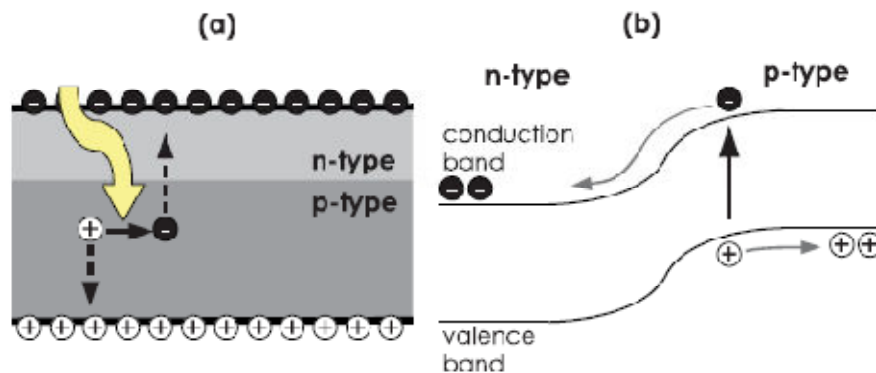


Figura 1.3. (a) Sección transversal esquemática de una celda solar. (b) Diagrama de bandas de una celda solar (K. P. Musselman and L. Schmidt-Mende 2011).

Los sistemas de conversión fotovoltaica requieren formas especiales de materiales semiconductores o compuestos los cuales pueden ser fabricados para que contengan la unión o interface con las características electrónicas necesarias. Un material se considera adecuado para usarse como capa absorbadora en dispositivos fotovoltaicos si cumple con las siguientes propiedades:

- Brecha de energía directa
- Alto coeficiente de absorción
- Pocos e inactivos límites de grano
- Buena movilidad

Desde hace más de 5 décadas se comenzó con la investigación y el desarrollo de las celdas solares para la generación de energía eléctrica mediante fuentes renovables. Durante todos estos años, se han tenido diversas etapas ó “generaciones” de tecnologías y materiales componentes de dichas celdas solares que han resultado prometedoras en base a los resultados preliminares de laboratorio, y en base a las perspectivas que se tienen de los materiales componentes. A continuación se presentan éstas generaciones de tecnología fotovoltaica con los diferentes tipos de materiales que las componen.

1.3 LAS TRES GENERACIONES FOTOVOLTAICAS

Todas las tecnologías relacionadas a capturar la energía solar para generar electricidad se describen como fotovoltaicas. Estas tecnologías se subdividen de acuerdo al desarrollo e investigación que se ha realizado a través del tiempo, y se conocen como tecnologías de primera, segunda y tercera generación.

1.3.1 Primera generación (Tecnología del silicio)

La primera generación de tecnología fotovoltaica está hecha por estructuras cristalinas usando silicio (Si) para producir celdas solares, entre las que se encuentran celdas de Si monocristalino y policristalino.

1.3.1.1 Celdas de silicio monocristalino

Este tipo de celda es la más común usada, constituye alrededor del 80% del mercado. Esencialmente usa uniones p-n de Si cristalino. Sin embargo, radiaciones de longitudes de onda cortas conducen a tener una disipación térmica en la celda y consecuentemente es la causa para su calentamiento y por ende se reduce la eficiencia. La eficiencia más alta alcanzada en módulos fue de 20.4% (SunPower 2011).

1.3.1.2 Celdas de silicio policristalino

Los esfuerzos para reducir los costos en la industria fotovoltaica llevo al desarrollo de la tecnología de silicio policristalino. Esta tecnología es muy atractiva porque sus costos de manufactura se reducen respecto a los de Si monocristalino, aunque su eficiencia es mas baja (15%) (L. El Chaar et al. 2011). La ventaja de convertir las celdas solares de silicio monocristalino a policristalino es la disminución de las imperfecciones en la contaminación del metal y estructura cristalina (Manna TK. and Mahajan SM. 2007).

1.3.2 Segunda generación (Tecnología de películas delgadas)

En comparación con las celdas de silicio cristalino, la tecnología de películas delgadas mantiene la promesa de la reducción de los costos de los sistemas fotovoltaicos, reduciendo la cantidad de material sin afectar el tiempo de vida de las celdas solares. Los paneles de película delgada son creados depositando capas delgadas de ciertos materiales en sustratos de vidrio o acero inoxidable. La ventaja de esta metodología es que los espesores de la capa depositada son alrededor de algunos micrómetros ($< 10 \mu\text{m}$), comparada con los espesores de silicio cristalino que son alrededor de $200 \mu\text{m}$. Existen tres clases de celdas solares de película delgada que han emergido con gran fuerza que utilizan como material absorbedor silicio amorfo (a-Si), Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) y CdTe (Figura 1.4).

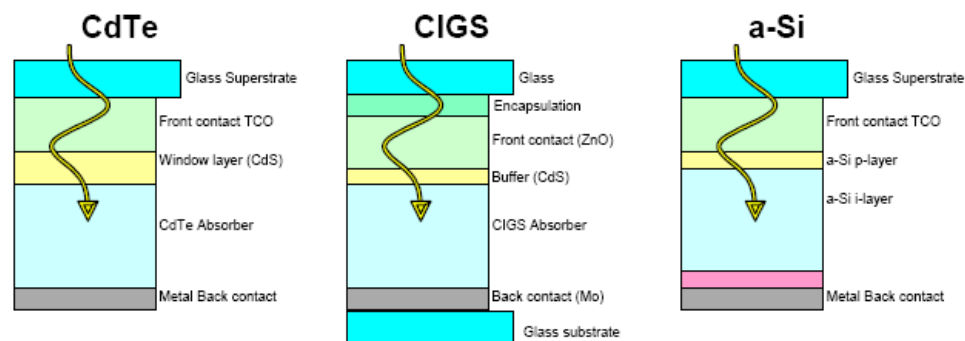


Figura 1.4. Diagramas esquemáticos de dispositivos fotovoltaicos de películas delgadas.

1.3.2.1 Silicio amorfo (a-Si)

La tecnología del silicio amorfo (a-Si) fue una de las primeras desarrolladas en película delgada. Esta tecnología diverge de la del silicio cristalino en el hecho en que los átomos de silicio están localizados en forma aleatoria en la estructura atómica. Esta aleatoriedad tiene un efecto en las propiedades electrónicas del material incrementando el valor de la brecha de energía (1.7 eV) con respecto a la del silicio cristalino (1.1 eV). La máxima eficiencia alcanzada a escala laboratorio actualmente ha sido de 12% usando una simple unión de a-Si, pero en módulos después de ser expuesto a la luz solar su eficiencia se degrada y se estabiliza en un rango de 4-8% (L. El Chaar et al. 2011).

1.3.2.2 Telurio de Cadmio (CdTe)

El telurio de cadmio se ha conocido por tener el valor de brecha de energía ideal (1.45 eV) con un alto coeficiente directo de absorción para un material absorbedor. Las eficiencias de las celdas de CdTe en área pequeña están alrededor del 15% y en módulos en 9% (L. El Chaar et al. 2011). La toxicidad del cadmio es el problema principal de este tipo de tecnología.

1.3.2.3 Cobre Indio Diselenio (CIS) o Cobre Indio Galio Diselenio (CIGS)

El cobre indio diselenio (CIS) es un material que contiene elementos semiconductores de los grupos I, III y VI de la tabla periódica, los cuales son perfectos por sus características eléctricas y altos coeficientes de absorción óptica. CIGS (compuesto CIS aleado con galio) es un material multicapa. A diferencia de la simple unión p-n en las celdas de silicio cristalino, las celdas CIGS se componen por una estructura hetero-unión. La mejor eficiencia de una celda de película delgada CIGS a escala laboratorio fue de 19.9% (Ingrid

usado es el dióxido de titanio (TiO_2). La eficiencia más alta de este tipo de tecnología se encuentra en un valor de 11% (L. El Chaar et al. 2011). Este tipo de celdas contiene solventes volátiles en sus electrolitos que pueden filtrarse a través de compuestos orgánicos, por lo tanto, presentan problemas en el sellado de las celdas. Celdas con este tipo de solventes no son atractivas para su uso en exteriores debido a su alto riesgo ambiental.

1.3.3.2 Celdas Orgánicas

Celdas solares orgánicas y poliméricas son elaboradas a partir de películas delgadas (100 nm) de semiconductores orgánicos. Las eficiencias más altas reportadas son de 4-5 % (L. El Chaar et al. 2011), usando polímeros conductivos, sin embargo el interés por utilizar este material es por su flexibilidad mecánica y desechabilidad.

Como se observó, existen varias tecnologías para desarrollar celdas solares. A través del tiempo han ido evolucionando y mejorando sus propiedades para alcanzar mejores eficiencias, en la Figura 1.6 se muestra esta evolución de la tecnología fotovoltaica desde 1975 hasta el 2010.

Todas las tecnologías muestran un relativo y continuo mejoramiento en su desempeño a través del tiempo. Las celdas de mayor eficiencia son los dispositivos concentradores multiunión los cuales se utilizan para aplicaciones espaciales. En cambio para aplicaciones terrestres se encuentra la tecnología de celdas solares basadas en silicio cristalino. Pero, la tecnología de películas delgadas basadas en compuestos de calcopirita (CuInSe_2 y sus aleaciones), en especial el Cu(In,Ga)Se_2 se encuentra posicionado como las celdas de película delgada con mayor eficiencia para aplicaciones terrestres, lo cual es un campo de investigación para desarrollar nuevos dispositivos con eficiencias que igualen o superen la del Cu(In,Ga)Se_2 .

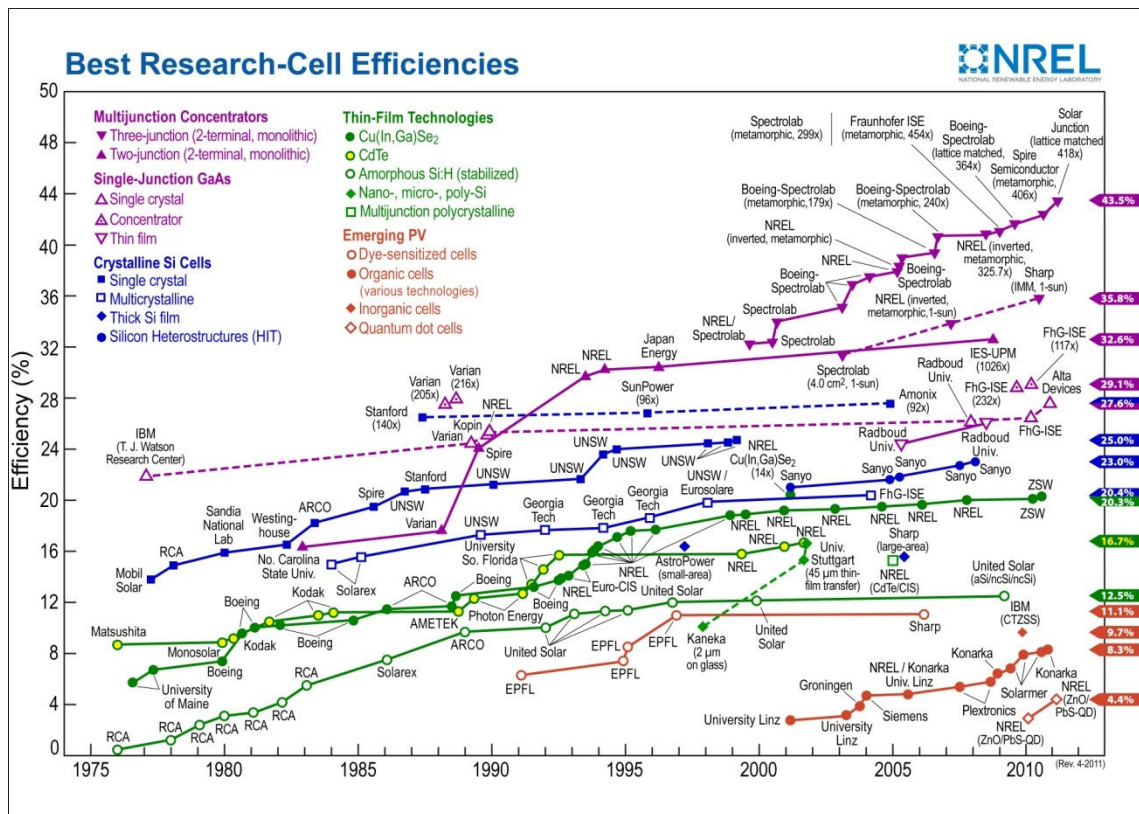


Figura 1.6. Eficiencias de las diferentes tecnologías de celdas solares a través del tiempo (NREL: National Renewable Energy Laboratory 2011)

Este trabajo de investigación está enfocado al estudio y análisis de películas delgadas de segunda generación de CuInSe_2 y sus aleaciones (con aluminio). En las siguientes secciones se explicarán los métodos de depósito de las películas delgadas y técnicas de caracterización comunes.

1.4 TECNOLOGÍAS DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS

Una película delgada es un material creado *ab initio* por la nucleación aleatoria y procesos de crecimiento de especies individualmente condensantes / reactantes atómicos / iónicos / moleculares en un sustrato. Las propiedades estructurales, químicas, metalúrgicas y físicas del material dependen fuertemente de un gran número de parámetros en el depósito de la película así como también del espesor. Las películas delgadas pueden ser depositadas en

un rango amplio de espesores, variando desde algunos nanómetros hasta unas décimas de micrómetro.

A continuación se presentan algunas características de los procesos de películas delgadas para ser aplicadas en celdas solares.

1. Gran variedad de técnicas físicas, químicas, electroquímicas, basadas en plasma e híbridas están disponibles para el depósito de películas delgadas que sean del mismo material.
2. La microestructura de las películas de la mayoría de los materiales puede ser variada desde amorfa/nanocrystalina hasta altamente orientada y/o crecimiento epitaxial, dependiendo de la técnica y parámetros de depósito y el sustrato.
3. Pueden ser elegidos una amplia gama de formas, tamaños, áreas y sustratos.
4. Debido a condiciones de solubilidad relajada y diagramas de fase relajados, las películas pueden ser dopadas y aleadas con materiales compatibles, hasta en algunos casos con materiales incompatibles.
5. La superficie y los límites de grano pueden ser pasivados con materiales adecuados.
6. Son posibles diferentes tipos de uniones electrónicas.
7. Brechas de energía específicas, composición específica, constantes de red específicas, etc., pueden obtenerse, cumpliendo los requerimientos del diseñador de la celda solar.
8. En el caso de materiales multicomponentes, composición, brecha de energía y otras propiedades optoelectrónicas, pueden alcanzarse de la manera deseada.
9. Superficies e interfaces pueden modificarse para proporcionar una barrera de difusión intercapas y un campo eléctrico en la superficie.
10. Las superficies pueden modificarse para alcanzar las características ópticas de reflectancia/transmitancia deseadas.

11. Puede lograrse fácilmente la integración de procesos unitarios para la manufactura de celdas solares y la integración individual de las celdas.
12. En general, los procesos de las películas delgadas, los materiales y conservación de la energía, son procesos “verdes” amigables con el medio ambiente.

Básicamente, las tecnologías de depósito de películas delgadas son puramente físicas, tales como los métodos evaporativos, o puramente químicas, tales como los procesos químicos de fase gas y líquido. Un considerable número de procesos combinan tecnologías físicas y químicas, este tipo de categoría se conoce como métodos físico-químicos.

En la Tabla 1.2 se presenta un esquema de clasificación de los diferentes métodos de depósito para películas delgadas.

Tabla 1.2. Estudio y clasificación de las tecnologías de depósito de películas delgadas.

MÉTODOS EVAPORATIVOS

- **Evaporación al vacío**

Evaporación térmica al vacío convencional	Haz molecular epitaxial (MBE)
Evaporación por haz de electrones	Evaporación reactiva

PROCESOS INCANDESCENTES-DESCARGA

<ul style="list-style-type: none"> • Pulverizado (Sputtering) <ul style="list-style-type: none"> Pulverizado de diodo Pulverizado reactivo Pulverización por voltaje (iónica) Pulverización por magnetrón Depósito por haz de iones Pulverizado por haz de iones Pulverización iónica reactiva Depósito por haz de clúster 	<ul style="list-style-type: none"> • Procesos de plasma <ul style="list-style-type: none"> Plasma aumentado CVD Oxidación por plasma Anodización por plasma Polimerización por plasma Nitridación por plasma Reducción por plasma Plasma ECR de microondas CVD Depósito por arco catódico
--	---

PROCESOS QUÍMICOS EN FASE GAS

<ul style="list-style-type: none"> • Depósito por Vapor Químico (CVD) <ul style="list-style-type: none"> CVD epitaxial 	<ul style="list-style-type: none"> • Procesos de Formado Térmico <ul style="list-style-type: none"> Oxidación térmica
---	--

CVD a presión atmosférica (APCVD)	Nitridación térmica
CVD a baja presión (LPCVD)	Polimerización térmica
CVD metalorgánico (MOCVD)	
CVD foto-aumentado (PHCVD)	
CVD de laser inducido (PCVD)	
CVD por electrones aumentados	Implantación de iones

TÉCNICAS QUÍMICAS EN FASE LÍQUIDA

<ul style="list-style-type: none"> • Electroprocesos 	<ul style="list-style-type: none"> • Técnicas Mecánicas
Galvanoplastia	Spray pirolisis
Recubrimiento electrolítico	Técnicas de Spray-on
Anodización electrolítica	Técnicas de Spin-on
Reducción de placas químicas	
Desplazamiento de placas químicas	
Depósito electroforético	Epitaxial de fase líquida
<ul style="list-style-type: none"> • Procesos de solución química 	
Depósito por baño químico (CBD)	

Fuente: Handbook of Thin Film Deposition (Seshan 2002)

Entre las técnicas de depósito que existen, hay dos en las cuales el proceso se vuelve sencillo y además es de bajo costo, son la evaporación térmica de precursores metálicos y el baño químico de elementos o compuestos.

1.4.1 Depósito por Evaporación Térmica

Es una de las técnicas más ampliamente usada para el depósito de películas delgadas. Básicamente se compone de tres etapas: sublimación de la fuente para convertirla en vapor, transportar el vapor desde la fuente hasta el sustrato y la condensación del vapor en el sustrato. La teoría básica del proceso contiene elementos de termodinámica, teoría cinética de los gases y fenómenos de condensación (Seshan 2002).

Los materiales sólidos se subliman bajo un alto vacío para evitar la reacción del vapor del material con la atmósfera ambiente. La condensación del vapor sobre

el sustrato frío produce una película delgada sólida. Este método tiene las siguientes ventajas:

1. La concentración de impurezas en la película son mínimas.
2. Los materiales tienen su punto de ebullición a más baja temperatura en condiciones de vacío.
3. El crecimiento puede ser controlado eficazmente.
4. Es muy amplio la selección del sustrato.

La velocidad de evaporación y por lo tanto la condensación tienen algunos límites, dependiendo del tipo de fuente y material usado. Las características de la película preparada pueden variar por algunos parámetros, tal como temperatura, tipo de sustrato, velocidad de depósito y atmósfera residual. Todos estos parámetros pueden controlarse en el método de evaporación térmica. Además se puede obtener películas de diferentes espesores. Para colocar el material a evaporar se utilizan canastas de molibdeno o tungsteno. También, se pueden producir películas de alta pureza con un mínimo de condiciones que interfieran en su depósito. Los diferentes factores, de los cuales se espera tener alguna influencia en la naturaleza y propiedades de las películas evaporadas son:

1. Naturaleza y presión de los gases residuales.
2. Intensidad del haz de vapor.
3. Naturaleza y condiciones del sustrato.
4. Temperatura de la fuente de vapor y velocidad de la molécula incidente.
5. Contaminación del material de la fuente de vapor.

La evaporación de las películas delgadas con propiedades controladas requiere de un entorno que interfiera lo menos posible con los procesos de formación de la película. Es posible obtener un alto vacío en una cámara cerrada para

minimizar la interacción entre los gases residuales y la superficie de crecimiento de las películas.

Las ventajas de usar un sistema de vacío para la evaporación térmica son:

1. El material tendrá su punto de ebullición a más baja temperatura en vacío.
2. Se reduce la formación de óxido en la superficie de ebullición.
3. Son muy pequeñas las impurezas en la película depositada.

Las unidades de evaporación térmica contienen varios componentes, tales como una bomba mecánica, bomba turbo molecular, monitor Pirani, monitor de cristal cuarzo (medidor de espesor), porta-sustrato, válvulas (Figura 1.7).



Figura 1.7. Unidad de evaporación térmica.

1.4.2 Depósito por Baño Químico (CBD)

La técnica de depósito por baño químico es el depósito de películas en un sustrato sólido a partir de una reacción que ocurre en una solución (Figura 1.8).



Figura 1.8. Depósito por baño químico.

El baño químico puede llevarse a cabo en soluciones ácidas o alcalinas, aunque la mayoría de las reacciones son en soluciones alcalinas.

Los mecanismos de los procesos de baño químico se pueden dividir en dos diferentes procesos: formación del compuesto requerido por reacciones iónicas involucrando aniones libres y descomposición de metales complejos (Hodes 2002).

El baño químico puede usarse para depositar cualquier compuesto que satisfaga cuatro requerimientos básicos:

1. El compuesto puede ser creado por precipitación. Esto es generalmente, aunque no exclusivamente, ya que se refiere a la formación del compuesto estequiométrico formado por la reacción iónica.
2. El compuesto deberá ser relativamente insoluble en la solución usada.
3. El compuesto deberá ser químicamente estable en la solución.
4. Si la reacción se lleva a cabo de la forma de anión libre, el anión deberá ser relativamente generado lentamente (para prevenir precipitación repentina). Si la reacción es del tipo descomposición compleja, la descomposición del metal complejo deberá ocurrir lentamente.

1.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA PELÍCULAS DELGADAS

Las técnicas de caracterización que se utilizaran para estudiar las propiedades de las películas sintetizadas en este trabajo son las siguientes:

a) Difracción de rayos X (XRD)

Es una técnica usada para identificar las fases cristalinas presentes en materiales y para medir las propiedades estructural tales como el tamaño de grano, orientación preferencial y la estructura de los defectos de las fases (L. C. Feldman and J. W. Mayer 1986). XRD es una técnica de no contacto y no destructiva la cual puede ser usada para el análisis de materiales compuestos de casi cualquier elemento. Sin embargo, es muy sensible para elementos con número atómico alto.

La Figura 1.9 muestra el principio básico de operación de un difractómetro de rayos X donde el ángulo de difracción 2θ es el ángulo entre los rayos X incidentes y difractados. En un experimento típico, los rayos X del blanco inciden en la muestra la cual gira alrededor del eje goniométrico. La radiación difractada a un ángulo 2θ es medida por el goniómetro y el detector. El detector gira alrededor del mismo eje que la muestra pero con el doble de velocidad angular. El espectro de difracción de la muestra es graficado como función de 2θ . El espacio interplanar $d_{(hkl)}$ correspondiente a cada línea de difracción es calculada por la ecuación:

$$d_{(hkl)} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta_{(hkl)}} \quad (1)$$

Donde θ es el ángulo de difracción de Bragg y λ es la longitud de onda de la radiación monocromática.

macroscópico de la composición de la muestra simultáneamente con la representación visual del área analizada. La operación de EDAX involucra el uso de rayos X primarios o un haz de electrones los cuales cuando golpean la muestra, remueven un electrón de un orbital interno de un átomo y crean una vacancia la cual puede ser llenada por un electrón de orbitales de mayor energía. Esto produce un espectro de rayos X de la muestra para cada elemento. Un rayo X el cual es creado por el llenado de una vacancia en el orbital K es nombrado rayo X K. Similarmente, el llenado de un orbital L origina rayos X L. El rayo X se distingue por el tamaño del electrón que salta para llenar la vacancia la cual es creada por un particular tipo de rayo X. Finalmente la señal es procesada con electrónica digital y análoga antes de grabarlo. La cuantificación de la composición elemental es una tarea complicada. Sin embargo, el desarrollo en programas de computadora ha permitido obtener resultados buenos y flexibles del análisis composicional.

Para este trabajo se utilizó un microscopio modelo *JSM-6510LV JEOL* y las muestras se analizaron utilizando un voltaje de 20 KV con electrones secundarios (SEI) y a una magnificación de 10000X. El análisis composicional se realizó con un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDAX) asistido por el SEM utilizando el software *EDAX V5.21*.

c) Espectroscopia Fotoelectrónica por Rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica por rayos X (XPS) es una técnica que usa rayos X de una cierta energía para excitar electrones de los orbitales de los átomos. Los fotoelectrones emitidos del material son recolectados como función de su energía cinética, y el número de fotoelectrones recolectados en un tiempo definido son graficados contra su energía cinética. Esto da como resultado el espectro del número de electrones por segundo versus la energía cinética de los electrones. Los picos

aparecen en el espectro como energías discretas debidas a la emisión de los electrones de estados con energías de unión específicas (orbitales) en el material. La posición de los picos identifican los elementos químicos en el material. Las áreas de los picos son proporcionales al número de orbitales en el análisis volumétrico y son usados para cuantificar la composición elemental. La posición y las formas de los picos en un espectro de XPS pueden determinar con detalle los estados químicos de los elementos constituyentes en el material, incluyendo los estados de oxidación, carga parcial e hibridación (Elton N. Kaufmann 2003).

Para este trabajo de investigación se utilizó esta técnica para el análisis composicional de las películas. Se realizó esta caracterización únicamente a las películas delgadas de CuInSe_2 y $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$. Se utilizó un sistema *Perkin-Elmer PHI 560/ESCA-SAM*.

d) Propiedades Ópticas

La espectroscopía de absorción ultravioleta y visible (UV-Vis) es la técnica que mide la atenuación de un rayo de luz después de pasar a través de una muestra o después de ser reflejada por la superficie de la misma muestra. La atenuación puede resultar de la absorción, difracción, reflexión o interferencia. Normalmente la causa de la atenuación no es muy importante para muchos materiales, pero es suficiente determinar la transmitancia o reflectancia total resultante del material.

El uso de la espectroscopía UV-Vis en investigación de materiales se puede dividir en dos categorías: (1) mediciones cuantitativas de fases gas, líquido o sólido y (2) caracterización de las propiedades ópticas y electrónicas de un material. La primera categoría es la más usada como herramienta de diagnóstico para la preparación de materiales. En

aplicaciones cuantitativas únicamente es necesario medir la absorbancia o reflectividad a una cierta longitud de onda. La segunda categoría usualmente requiere grabar una porción del espectro UV-Vis para la caracterización de las propiedades ópticas o electrónicas de los materiales (Elton N. Kaufmann 2003).

En este proyecto, las propiedades ópticas fueron analizadas usando la transmitancia y absorción óptica de las películas delgadas, recolectada por un espectrómetro UV-Vis-NIR modelo *EPP2000 StellarNet* con una interfaz conectada a una computadora.

e) Propiedades Eléctricas

El fenómeno en el cual la conductividad de un material semiconductor incrementa debido a la absorción de luz se le conoce como fotoconductividad (R. H. Bube 1960). Los semiconductores en general exhiben un cierto grado de fotoconductividad a temperatura ambiente, debido a que su banda de conducción está parcialmente llena. Su fotoconductividad puede incrementarse cuando se expone a fotones que tienen la suficiente energía. En un semiconductor intrínseco, un fotón puede producir un par electrón-hueco y ambos contribuyen en la conductividad del material, mientras que en un semiconductor extrínseco la conductividad está dominada por un tipo de portador de carga: electrones en el material tipo-n y huecos en el material tipo-p.

En este trabajo de investigación se midieron las propiedades eléctricas tales como la corriente en oscuridad y fotoconductividad mediante una fuente picoámper/voltaje modelo *Keithley 6487* con una interfaz conectada a una computadora y como fuente de luz una lámpara de tungsteno.

1.6 REFERENCIAS

Ahmed, Ejaz. *Growth and characterization of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for solar cell applications*. University of Salford, 1995.

C. W. Oatley. *Scanning Electron Microscope*. Cambridge University Press, 1972.

Elton N. Kaufmann. *Characterization of Materials: Volume 1 and 2*. Wiley-Interscience, 2003.

Hodes, Gary. *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*. Marcel-Dekker, 2002.

Ingrid Repins et al. «19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor.» *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 16 (2008): 235-239.

K. P. Musselman and L. Schmidt-Mende. «Nanostructured Inorganic Solar Cells.» *Green* 1 (2011): 7-27.

Kanevce, Ana. *Anticipated performance of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells in the thin film limit*. Colorado Sate University, 2007.

L. C. Feldman and J. W. Mayer. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. North Holland Publisher, 1986.

L. El Chaar et al. «Review of photovoltaic technologies.» *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011): 2165-2175.

Luque, Antonio, y Steven Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Wiley, 2003.

M. Powalla. «The R&D potential of CIS thin film solar modules.» *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2006: 1789-1795.

Manna TK. and Mahajan SM. «Nanotechnology in the development of photovoltaic cells.» *Proceedings of the International Conference on Clean Electrical Power*, 2007: 379-386.

«NASA Surface Meteorology and Solar Energy (SSE).» *United Nations Environment Programme (UNEP)*. 2008.

NREL: National Renewable Energy Laboratory. 2011. www.nrel.gov.

«Photon International.» Marzo de 2011.

R. H. Bube. *Photoconductivity of Solids*. John Wiley & Sons, 1960.

Seshan, Krishna. *Handbook of Thin Films Deposition. Processes and Technologies*. Nueva York: Noyes Publications, 2002.

SunPower. 2011. www.sunpower.com.

2

Estudio e Investigación de películas delgadas CuInSe₂ y sus aleaciones

El potencial de la familia ternaria (CuInSe₂) y su aleación (Cu(In,Al)Se₂) de materiales compuestos semiconductores para su uso en dispositivos electrónicos o dispositivos solares es de gran atracción y continúa incrementando su interés. Esto ha llevado a un estudio extensivo de la preparación y caracterización de estos materiales, ambos en película delgada. El compuesto CuInSe₂ ha sido considerado como uno de los más importantes absorbedores de luz, debido a que posee ciertas ventajas que hacen posible esto (P. Luo et al. 2010), por ejemplo:

- Tiene una brecha de energía directa de 1.04 eV.
- Tiene un alto coeficiente de absorción, alrededor de 10^5 cm^{-1} .
- Mantiene una buena estabilidad.
- [Conductividad inherente tipo-p.](#)
- Buen acoplamiento de la red cristalina con CdS (material capa ventana).

El propósito de este capítulo es revisar los estudios relevantes más recientes sobre el compuesto CuInSe₂ y su aleación Cu(In,Al)Se₂.

2.1 PELÍCULAS DELGADAS DE CuInSe₂

El CuInSe₂ (CIS) pertenece al grupo I-II-VI₂ de materiales semiconductores y cristaliza con estructura calcopirita tetragonal (Figura 2.1) (V. G. Lambrecht 1973), además de que es un material absorbedor que se ha considerado como el más promisorio para su aplicación en celdas solares fotovoltaicas, esto debido a su alto coeficiente de absorción óptico y su brecha de energía directa

(Luque y Hegedus 2003). Estudios previos han mostrado que las películas delgadas de CuInSe₂ pueden ser preparadas por varios métodos, tanto físicos como químicos, los cuales se explican a continuación.

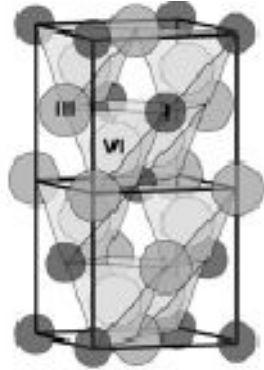


Figura 2.1. Estructura cristalina tetragonal calcopirita.

2.1.1 Métodos Físicos

2.1.1.1 Evaporación térmica

- Películas delgadas de CuInSe₂ han sido preparadas por evaporación térmica en vacío de In a 100 °C, Se a 50 °C y Cu a temperatura ambiente, con un subsecuente tratamiento térmico en vacío a 400 °C durante 1 hora (K. G. Deepa et al. 2009). Se logró formar el compuesto CIS con un valor de brecha de energía de 0.98 eV.

2.1.1.2 Evaporación térmica seguida de una selenización

El proceso de selenización es el proceso en el cual se somete a un tratamiento térmico una película delgada bajo una atmósfera de vapores de selenio o de gases de H₂Se. Varios métodos de preparación se han realizado usando este tipo de proceso, estos se presentan a continuación.

- Por evaporación térmica se ha depositado películas de CIS a partir de compuestos binarios, tales como In₂Se₃ y Cu₂Se con un posterior tratamiento de selenización en una atmósfera de Se a 550 °C durante 10 minutos (S. C.

Park et al. 2001). Se logró formar la fase CIS, pero con espesores de Cu₂Se < 0.35 μm se forma únicamente la fase γ-In₂Se₃, esto debido a que las películas tienen una deficiencia de Cu.

2.1.1.3 Pulverización de Radio Frecuencia (RF Sputtering)

- Utilizando como fuente un cilindro cerámico de CuInSe₂ bajo una atmósfera de argón a diferentes temperaturas del sustrato se depositaron películas de CIS (J. Müller et al. 2006). Si la temperatura del sustrato aumentaba, disminuía la cantidad de selenio en la película dando lugar a la formación de la fase secundaria Cu_{2-x}Se. El valor de brecha de energía fue de 1 eV.

2.1.1.4 Pulverización por magnetrón de DC con selenización

- Se estudió también el efecto de la temperatura de selenización en el depósito de películas de CIS por la técnica de pulverización por magnetrón de corriente directa (DC magnetron sputtering) de los precursores metálicos Cu-In, donde la selenización se llevo a cabo en un rango de temperaturas de 230-460 °C en los tiempos de 15-120 minutos (F. D. Jiang and J. Y. Feng 2006). En las muestras horneadas por debajo de los 460 °C se formó la fase CIS junto con las fases CuSe y InSe, mientras que a 460 °C se formó únicamente el compuesto CIS. En estas muestras se estudió el efecto del tiempo de depósito y se observó como cambiaba la morfología en la cual los granos uniformes crecían conforme el tiempo aumentaba.

2.1.1.5 Depósito por Láser Pulsado (PLD)

- Otro método utilizado ha sido el depósito por laser pulsado (PLD) de precursores metálicos (Cu-In), seguido de un tratamiento térmico de estos precursores en vacío a 120 °C durante 1 hora y por última una selenización a 450 °C durante 1 hora (P. Luo et al. 2008). Se logró formar la fase CIS,

obteniendo películas estequiométricamente exactas. La brecha de energía fue de 0.95 eV.

2.1.2 Métodos Químicos

2.1.2.1 Baño Químico (CBD)

- Se han depositado películas de CIS por baño químico a partir de soluciones acuosas que contenían Na₂SeSO₃, CuSO₄, InCl₃, ácido tartárico e hidrato de hidracina a temperatura ambiente durante dos horas (P. P. Hankare et al. 2010). La fase CIS se formó con una distribución uniforme en la superficie. El valor de brecha de energía fue de 1.1 eV.
- Un método modificado de baño químico se utilizó para depositar películas de CIS, usando dos soluciones, una aniónica que contenía Na₂SeSO₃ y una catiónica que contenía CuSO₄, In₂(SO₄)₃ y ácido tartárico (H. M. Pathan and C. D. Lokhande 2005). El sustrato se sumerge en la solución catiónica durante 30 seg y luego se sumerge en agua destilada durante 70 seg; después se sumerge en la solución aniónica durante 10 seg y finalmente se sumerge nuevamente en agua destilada durante 70 seg. Este proceso se repitió 80 veces. Se formó la fase CIS junto con la fase Cu₂Se, debido a la segregación de la fase Cu₂Se.

2.1.2.2 Adsorción y Reacción de Capas Iónicas Sucesivas (SILAR)

- Otro método químico usado ha sido el de adsorción y reacción de capas iónicas sucesivas (SILAR) (J. Yang et al. 2009). En este método se utilizaron dos soluciones diferentes, una aniónica que contenía Na₂SeSO₃ y una catiónica que contenía CuCl₂·2H₂O, InCl₃·4H₂O, TEAH₃ y citrato de sodio, para luego darle un tratamiento térmico bajo una atmósfera de argón a 400

°C durante 1 hora. El tamaño de los granos crecía conforme aumentaba la temperatura de depósito, además de que se formó completamente el compuesto CIS. La brecha de energía fue de 0.96-0.98 eV.

2.1.2.3 Electrodepósito

- Se depositaron películas de CIS utilizando una solución que contenía CuCl₂, InCl₃, SeO₂, citrato de sodio y HCl a diferentes potenciales (T. J. Whang et al. 2010). Con potenciales de -0.5 V y -0.6 V se formó únicamente la fase Cu_{2-x}Se con una morfología uniforme y esférica, mientras que a potenciales de -0.7 V y -0.8 V se logró formar únicamente la fase CIS con una morfología uniforme en forma de esponjas.

2.1.2.4 Depósito Metal Orgánico de Vapor Químico (MOCVD)

- Se depositaron películas de CIS a 330 °C utilizando dos precursores [(CH₃)₂In(μ-SeCH₃)₂]₂ y Cu(eiac)₂ a diferentes tiempos de depósito (60, 80, 100, 120 y 180 minutos) (S. H. Yoon et al. 2006). Se logró formar completamente la fase CIS sin la presencia de alguna fase secundaria con una morfología altamente uniforme y policristalina.

2.1.3 Métodos Híbridos

- También existen estudios donde se han utilizado la combinación de dos técnicas para depositar películas de CIS. Se han preparado usando la combinación de baño químico de Se y evaporación térmica de los precursores metálicos Cu e In, formando la estructura vidrio/Se/In/Cu (K. Bindu et al. 2003). El baño químico se realizó usando una solución que contenía Na₂SeSO₃ y ácido acético a temperatura ambiente durante 3 horas, realizando tres inmersiones diferentes con las mismas condiciones de baño.

La evaporación térmica fue depositando en primera instancia el In y por último el Cu. Por último se hizo un tratamiento térmico en alto vacío durante 1 hora a diferentes temperaturas (150, 200, 250, 300 y 400 °C). En la muestra horneada a 150 °C se formaron las fases γ -In₂Se₃ y Cu₉In₄, a 200 °C se formó el compuesto CIS junto con la fase Cu₉In₄, mientras que en las muestras horneadas por encima de los 250 °C se formó únicamente la fase CuInSe₂. Los valores de brecha de energía fueron de 0.94-1.0 eV.

- Otro estudio que se realizó combinando dos técnicas fue la del método solvotérmico y spin-coating (P. Luo et al. 2010). Primero se sintetizaron nanopartículas de CIS a partir de reaccionar CuCl₂·2H₂O, InCl₃·4H₂O, polvos de Se y etilendiamina en un autoclave a 180 °C durante 18 horas. Las partículas se filtraron y secaron a 60 °C durante 6 horas para después molerlas a temperatura ambiente durante 3 horas. Por último se mezclan con etilcelulosa y polietilenglicol. Después utilizando el método de spin-coating se depositó en el sustrato de la película de CIS, para darle al final un tratamiento térmico de selenización a 500 °C durante 1 hora. Las películas antes de la selenización formaron la fase CIS junto con la fase secundaria Cu_{2-x}Se, mientras que después de la selenización únicamente está presente la fase CIS. La morfología mostró diferentes formas, tales como esféricas, triangulares, planas. La brecha de energía calculada fue de 1.02 eV.

La mayoría de las técnicas descritas involucran métodos tóxicos ya que utilizan vapores de selenio o gases de H₂Se los cuales son muy tóxicos, o métodos muy costosos, por eso parte de este trabajo se enfoca en depositar películas de CuInSe₂ por métodos no tóxicos y de bajo costo, evitando los vapores o gases mencionados.

2.2 PELÍCULAS DELGADAS DE Cu(In,Al)Se₂

Las celdas solares basadas en películas delgadas de CuInSe₂ (CIS) han emergido como un candidato fuerte para la generación de energía eléctrica de bajo costo. La brecha de energía de estas películas delgadas tiene un valor de 1.04 eV y puede incrementarse para ajustarse al espectro solar para obtener una mayor eficiencia aleándolo con elementos del grupo III o VI, esto debido a que el valor ideal de brecha de energía (E_g) para uso en celdas solares se estima en un valor de 1.45 eV (N. M. Shah et al. 2009).

Un significativo trabajo de investigación se ha hecho y se ha reportado que una forma de incrementar la E_g de las películas de CuInSe₂ es aleándolo con galio, esto para formar películas de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGS). La E_g de estas películas puede ser variado de 1.04 eV (para $x=0$) a 1.68 eV (para $x=1$). Se han alcanzado eficiencias de celdas a escala de laboratorio de 19.5% (M. A. Contreras et al. 2005). Estas eficiencias han sido en un rango de E_g de 1.1-1.2 eV. Sin embargo, la eficiencia de los dispositivos con E_g mayor a 1.3 eV es limitada por la degradación de las propiedades electrónicas de la capa CIGS (W. N. Shafarman et al. 1996), y esta degradación viene a raíz de un incremento en la cantidad de galio en el material. Por lo tanto, el galio que es un material escaso y caro, puede ser reemplazado por uno económico y abundante como el Al. Por esta razón, CuIn_{1-x}Al_xSe₂ (CIAS) ha sido considerado como una alternativa prometedora, ya que requiere menor concentración de aluminio que galio para alcanzar un E_g similar (M. W. Haimbodi et al. 2000). El rango de E_g de este material varía de 1.04 eV (para $x=0$) a 2.67 eV (para $x=1$) (Y. Bharath et al. 2006). La Figura 2.2 muestra la variación de la E_g con respecto a la cantidad de elementos aleantes en el compuesto CuInSe₂ cuando es aleado con aluminio, galio, plata y azufre (A. A. Rockett 2010). Se necesita mayor cantidad de galio que de aluminio para llegar a obtener un valor similar de E_g (por ejemplo, se necesita $x=0.7$ de Ga y $x=0.3$ de Al para tener un $E_g=1.4$ eV).

Estudios recientes han mostrado que las películas delgadas de $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$ pueden ser preparadas por varios métodos, tanto físicos como químicos, los cuales se explican a continuación.

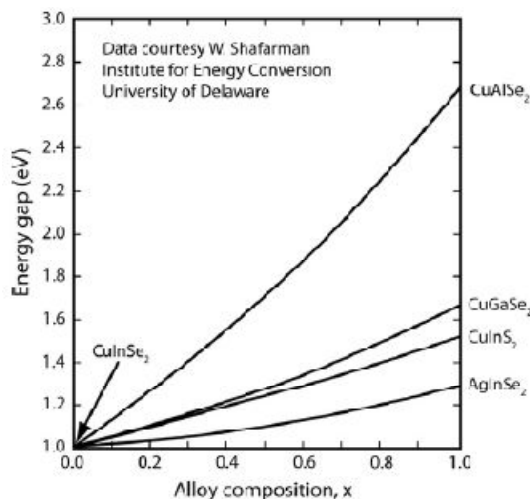


Figura 2.2. Brecha de energía de varias aleaciones semiconductoras con estructura calcopirita $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$, $(\text{Cu,Ag})\text{InSe}_2$ y $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$ (A. A. Rockett 2010).

2.2.1 Métodos Físicos

2.2.1.1 Evaporación térmica

- Se utilizó el método de evaporación elemental de cuatro fuentes, que fueron Cu, In, Al y Se puros (P. D. Paulson et al. 2002). Variaron el contenido de Al en la película en el rango de $0 \leq x \leq 0.6$, obteniendo un rango de E_g de $1.02 \text{ eV} \leq E_g \leq 1.57 \text{ eV}$. Además desarrollaron la celda solar con este material y obtuvieron una eficiencia máxima de 11%. Se tuvo una pobre adhesión que fue limitada por la temperatura del sustrato usado para el crecimiento de la película de CIAS, lo cual restringió la eficiencia del dispositivo. Para corregir este problema, otro grupo de investigación utilizó el mismo método de depósito y mejoró la adhesión de la película agregando una película de Ga de 5 nm de espesor en el sustrato vidrio/Mo (S. Marsillac et al. 2002). Con esto se tuvo una temperatura de sustrato más alta y se incrementó la

eficiencia del dispositivo solar en 16.9%. La cantidad de aluminio se fijó en $x = 0.16$ obteniendo un E_g de 1.16 eV.

- Otra alternativa ha sido el uso del método de co-evaporación de Cu, In, Al y Se puros a una temperatura de 400 °C seguido de un tratamiento térmico en una atmósfera de Se a una temperatura de 450 °C para obtener películas delgadas de CIAS (Y. Bharath et al. 2006). Se fijó la cantidad de Al en $x = 0.25$ y se obtuvo tres diferentes valores de E_g directos, 1.20 eV, 1.24 eV y 1.46 eV.
- También se ha utilizado el método de co-evaporación a partir de un proceso de evaporación de tres etapas (S. Yamada et al. 2009). En la primera etapa se evaporaron In, Al y Se a una temperatura de 350 °C; en la segunda etapa se evaporaron Cu y Se a 580 °C; en la tercera etapa se evaporaron In, Al y Se a 580 °C. Los valores de Al que se fijaron fueron de $x = 0.07, 0.21, 0.27, 0.34$, obteniéndose valores de $E_g = 1.10$ eV, 1.16 eV, 1.23 eV, 1.38 eV. Se desarrolló la celda solar con estos materiales, y se obtuvieron eficiencias de 10.5%, 11.1%, 10.0%, 3.9%. Para cantidades $Al \leq 0.21$ se tiene un tamaño de grano aproximadamente de 2 μm , lo cual es adecuado para obtener altas eficiencias.

2.2.1.2 Selenización y evaporación térmica de precursores metálicos

El proceso de selenización se explicó en la sección 2.1.1.2, a continuación se explican los métodos desarrollados para las películas delgadas de CIAS.

- Un método utilizado ha sido selenización de multicapas de precursores metálicos (E. Halgand et al. 2005). En este trabajo depositaron por evaporación térmica los precursores metálicos Cu, In y Al y subsecuentemente se llevo a cabo la selenización con Se elemental y por último se dio un tratamiento térmico bajo la atmósfera de Se durante 5

minutos a una temperatura de 530 °C. Se desarrollaron dos muestras y resultó que en la primera muestra se formó CIAS con $x = 0.17$ y $E_g = 1.2$ eV, bajo las mismas condiciones se llevo a cabo la segunda muestra, pero resultó en la formación de CIS, los autores concluyeron que se debió a la segregación de CuInSe₂ y CuAlSe₂ o a la migración de Al a los límites de grano. Para corregir esto se propuso cambios en el depósito de los precursores metálicos o en las condiciones del tratamiento térmico.

- Otros investigadores han utilizado el método de selenización (J. Lopez Garcia and C. Guillen 2009). Su proceso de depósito consistió en un proceso de dos etapas. En la primera etapa se depositó Cu e In por la técnica de evaporación por haz de electrones (electron beam evaporation) y luego se depositó Al por evaporación térmica. En la segunda etapa se efectuó la selenización de Se elemental. La temperatura a la cual se forma el compuesto cuaternario CIAS es a 487 °C. Las cantidades de aluminio fueron $x = 0, 0.15, 0.33, 0.46$ y su $E_g = 0.93$ eV, 0.95 eV, 1.07 eV, 1.29 eV respectivamente. Se observó que conforme se incrementa la cantidad de Al, el pico de difracción correspondiente a la dirección (112) se mueve a lo largo de 2θ , incrementando su valor.
- También se ha utilizado un método de selenización menos peligroso, usando dietilseleniuro (C₂H₅)₂Se (DESe) para el depósito de películas de CIAS (M. Sugiyama et al. 2009). Se evaporó térmicamente los precursores metálicos Cu, In y Al, controlando la cantidad de Al, para luego utilizar el método de selenización usando el precursor metal-orgánico, a una temperatura de 515 °C durante 90 minutos. En este trabajo se propuso este método para obtener una alternativa diferente a los métodos de selenización convencionales que ocupan gas de H₂Se o vapores de Se, que son muy tóxicos.

2.2.1.3 Selenización y co-pulverización (co-sputtering) de precursores metálicos

- Se depositó películas de CIAS por el método de selenización de precursores metálicos (Daniel Dwyer et al. 2010). El depósito de los precursores metálicos fue desarrollado por la técnica de co-pulverización catódica (co-sputtering). Los blancos utilizados fueron Cu, In y Al. La selenización se llevo a cabo con vapores de Se elemental a dos diferentes temperaturas (500 °C y 525 °C).

2.2.1.4 Pulverización por Magnetron de Radio Frecuencia

- Se ha depositado películas de CIAS utilizando el método de RF magnetron sputtering (pulverización catódica) a una temperatura de 125 °C (B. Munir et al. 2007). Los blancos de la pulverización catódica utilizados fueron CuSe y InSe, además de polvos de Al. Se obtuvieron películas de CIAS sin la presencia de fases secundarias. La morfología fue uniforme y el tamaño de grano incrementó con el aumento de la cantidad de Al en las películas. Las cantidades de Al se fijaron en $x = 0, 0.17, 0.25$, obteniéndose valores de $E_g = 1.05 \text{ eV}, 1.35 \text{ eV}, 1.7 \text{ eV}$ respectivamente.

2.2.2 Métodos Químicos

2.2.2.1 Baño Químico (CBD)

- Recientemente ha habido trabajos de investigación elaborados para depositar películas delgadas de CIAS utilizando métodos más sencillos y menos costosos que los métodos convencionales. Uno de estos métodos es el de depósito por baño químico (CBD) a partir de soluciones que contenían sulfato de cobre (CuSO₄), citrato trisódico, tricloruro de indio (InCl₃), sulfato de aluminio (Al₂SO₄), solución de selenio y ácido cítrico (B. Kavitha and M.

Dhanam 2009). Los baños químicos se llevaron a cabo en un rango de temperatura de 40-60 °C utilizando tiempos de depósito de 30-180 minutos. El tiempo de depósito óptimo fue dentro del rango de 30-90 minutos. Las películas fueron completamente policristalinas formándose el compuesto CIAS. La morfología fue uniforme y densa, mostrándose en unas muestras algunas grietas provocadas por la contaminación de ellas debido a la variación del pH después del tratamiento térmico. Se elaboraron tres muestras a tres diferentes espesores $t = 60$ nm, 140 nm, 250 nm, obteniéndose valores de E_g de 1.35 eV, 1.30 eV, 1.24 eV respectivamente.

2.2.2.2 Adsorción y Reacción de Capas Iónicas Sucesivas (SILAR)

- Otro método químico usado ha sido el de adsorción y reacción de capas iónicas sucesivas (SILAR) para depositar películas de CIAS (M. Dhanam et al. 2010). Este método consiste en depositar los iones de dos tipos de precursores, uno catiónico y otro aniónico. Las soluciones que contenían los dos precursores catiónicos para este trabajo fueron: i) sulfato de cobre (CuSO₄) y trietanolamina (TEA); ii) tricloruro de indio (InCl₃), ácido cítrico y sulfato de aluminio (Al₂SO₄). La solución del precursor aniónico fue selenosulfato de sodio (Na₂SeSO₃). Se desarrollaron dos películas, a la primera se le dio 25 inmersiones, obteniendo un espesor de película de 410 nm y un E_g de 1.38 eV; a la segunda película se le dieron 50 inmersiones, obteniendo un espesor de 520 nm y un E_g de 1.33 eV. A diferencia de los anteriores trabajos de investigación en los cuales se le aplica un tratamiento térmico a las películas a temperaturas elevadas, en este caso se le dio un tratamiento a una temperatura baja de 100 °C durante 1 hora. Las dos películas mostraron la formación del compuesto CIAS policristalino, incrementando el tamaño del cristal con el aumento del número de inmersiones. La morfología fue densa y homogénea presentando nano granos columnares.

La mayoría de las técnicas descritas involucran métodos tóxicos ya que utilizan vapores de selenio o gases de H₂Se los cuales son muy tóxicos, o métodos muy costosos, por eso parte de este trabajo se enfoca en depositar películas de Cu(In,Al)Se₂ por métodos no tóxicos y de bajo costo, evitando los vapores o gases mencionados.

2.3 PLANTEAMIENTO DEL PROYECTO

De acuerdo a los métodos que se describieron en las secciones anteriores, la combinación de los métodos de evaporación térmica y baño químico son óptimos para depositar películas delgadas de Cu(In,Al)Se₂ debido a que la evaporación de precursores metálicos tales como In y Al es un proceso sencillo y que puede ser escalable a área grande, mientras que el baño químico de precursores tales como Se y Cu₂Se es un método sencillo y de bajo costo, además de que es un método de selenización en el cual se evita completamente el uso de vapores de selenio o gases de H₂Se los cuales son extremadamente peligrosos para el cuerpo humano y el medio ambiente. Por eso, en este trabajo se utilizará este método híbrido para mejorar las propiedades del material Cu(In,Al)Se₂ y en un futuro poder desarrollar dispositivos fotovoltaicos para aplicarlos en celdas solares utilizando este material como capa absorbadora.

2.3.1 Hipótesis

Es posible la formación de películas delgadas de Cu(In,Al)Se₂ a partir de un proceso híbrido (Evaporación térmica + Baño químico) sin la utilización de vapores de selenio durante el proceso, los cuales son muy tóxicos para la salud y medio ambiente.

2.3.2 Objetivo General

Preparar y caracterizar películas delgadas de Cu(In,Al)Se₂ mediante un proceso de tratamiento térmico de multicapas que consisten en la evaporación térmica de precursores metálicos (In,Al) y depósito por baño químico de selenio y Cu₂Se, para su aplicación como capa absorbidora en celdas solares.

2.3.2.1 Objetivos Específicos

- Preparación de multicapas de In/Se sobre sustratos de vidrio con un subsecuente tratamiento térmico bajo una atmósfera de N₂, y su caracterización.
- Preparación de películas de Cu₂Se y su caracterización.
- Preparación de multicapas de In/Se/Cu₂Se sobre sustratos de vidrio con un subsecuente tratamiento térmico bajo una atmósfera de N₂, y su caracterización.
- Preparación de multicapas de (In,Al)/Se/Cu₂Se y In/Al/Se/Cu₂Se sobre sustratos de vidrio con un subsecuente tratamiento térmico bajo una atmósfera de N₂.
- Caracterización de las películas delgadas de Cu(In,Al)Se₂: morfología, estructura, propiedades eléctricas y propiedades ópticas.

2.4 REFERENCIAS

A. A. Rockett. «Current status and opportunities in chalcopyrite solar cells.» *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 14 (2010): 143-148.

B. Kavitha and M. Dhanam. «Study of chemical bath deposited Cu(In,Al)Se₂ thin films as an alternate candidate for solar cells.» *Journal of Ceramic Processing Research* 10 (2009): 652-656.

B. Munir et al. «One step deposition of Cu(In_{1-x}Al_x)Se₂ thin films by RF magnetron sputtering.» *Journal of Ceramic Processing Research* 8 (2007): 252-255.

Daniel Dwyer et al. «Selenization of co-sputtered CuInAl precursor films.» *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010): 598-605.

E. Halgand et al. «Physico-chemical characterization of Cu(In,Al)Se₂ thin film for solar cell by a selenization process.» *Thin Solid Films* 480-481 (2005): 443-446.

F. D. Jiang and J. Y. Feng. «Effect of temperature on selenization process of metallic Cu-In alloy precursors.» *Thin Solid Films* 515 (2006): 1950-1955.

H. M. Pathan and C. D. Lokhande. «Chemical deposition and characterization of copper indium diselenide (CISE) thin films.» *Applied Surface Science* 245 (2005): 328-334.

J. Lopez Garcia and C. Guillen. «CuIn_{1-x}Al_xSe₂ thin films obtained by selenization of evaporated metallic precursor layers.» *Thin Solid Films* 517 (2009): 2240-2243.

J. Müller et al. «Composition, structure and optical properties of sputtered thin films of CuInSe₂.» *Thin Solid Films* 496 (2006): 364-370.

J. Yang et al. «Growth and characterization of CuInSe₂ thin films prepared by successive ionic layer adsorption and reaction method with different deposition temperatures.» *Thin Solid Films* 517 (2009): 6617-6622.

K. Bindu et al. «CuInSe₂ thin film preparation through a new selenisation process using chemical bath deposited selenium.» *Solar Energy Materials & Solar Cells* 79 (2003): 67-79.

K. G. Deepa et al. «Sub-micrometer thick CuInSe₂ films for solar cells using sequential elemental evaporation.» *Solar Energy* 83 (2009): 964-968.

Luque, Antonio, y Steven Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Wiley, 2003.

M. A. Contreras et al. «Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cells.» *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.* 13/3 (2005): 209.

M. Dhanam et al. «An investigation on silar Cu(In_{1-x}Al_x)Se₂ thin films.» *Materials Science and Engineering B* 174 (2010): 209-215.

M. Sugiyama et al. «Growth of single-phase Cu(In,Al)Se₂ photoabsorbing films by selenization using diethylselenide.» *Thin Solid Films* 517 (2009): 2175-2177.

M. W. Haimbodi et al. «Cu(In,Al)Se₂ thin films and devices deposited by multisource evaporation.» *Proceedings 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2000: 454.

N. M. Shah et al. «Growth, structural and optical properties of copper indium diselenide thin films deposited by thermal evaporation.» *Solar Energy* 83 (2009): 753-760.

P. D. Paulson et al. «CuIn_{1-x}Al_xSe₂ thin films and solar cells.» *Journal of Applied Physics* 91 (2002): 10153-10156.

P. Luo et al. «Preparation of CuInSe₂ thin films by pulsed laser deposition the Cu-In alloy precursor and vacuum selenization.» *Solid State Communications* 146 (2008): 57-60.

P. Luo et al. «The preparation of CuInSe₂ films by solvothermal route and non-vacuum spin-coating process.» *Physica B* 405 (2010): 3294-3298.

P. P. Hankare et al. «Preparation and characterization of CuInSe₂ films by chemical bath deposition technique.» *Journal of Alloys and Compounds* 500 (2010): 78-81.

S. C. Park et al. «Fabrication of CuInSe₂ films and solar cells by the sequential evaporation of In₂Se₃ and Cu₂Se binary compounds.» *Solar Energy Materials & Solar Cells* 69 (2001): 99-105.

S. H. Yoon et al. «Preparation of CuInSe₂ thin films through metal organic chemical vapor deposition method by using di-methylselenobis(dimethylindium) and bis(ethylisobutyrylacetato) copper (II) precursors.» *Thin Solid Films* 515 (2006): 1544-1547.

S. Marsillac et al. «High-efficiency solarcells based on Cu(In,Al)Se₂ thin films.» *Applied Physics Letter* 81 (2002): 1350-1352.

S. Yamada et al. «Effect of Al addition on the characteristics of Cu(In,Al)Se₂ solar cells.» *Journal of Crystal Growth* 311 (2009): 731-734.

T. J. Whang et al. «Studies of single-step electrodeposition of CuInSe₂ thin films with sodium citrate as a complexing agent.» *Applied Surface Science* 257 (2010): 1457-1462.

V. G. Lambrecht. «Preparation and crystal growth of materials in the pseudo-binary CuInSe₂-ZnSe and CuGaSe₂-ZnSe systems.» *Materials Research Bulletin* 8 (1973): 1383-1387.

W. N. Shafarman et al. «Device and material characterization of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with increasing band gap.» *Journal of Applied Physics* 79 (1996): 7324-7328.

Y. Bharath et al. «Preparation and characterization of CuIn_{0.75}Al_{0.25}Se₂ thin films by co-evaporation.» *Physica B* 381 (2006): 76-81.

3 Preparación de películas delgadas de Cu(In,Al)Se_2 por métodos no tóxicos

Como se mostró en el capítulo anterior, el estudio y la investigación de películas delgadas para aplicación en tecnología fotovoltaica son muy extensos. Este trabajo se enfoca en investigar la preparación de películas delgadas de Cu(In,Al)Se_2 por métodos de bajo costo y no tóxicos para aplicación en celdas solares, a partir de precursores metálicos (In, Al) depositados en sustratos de vidrio y en los cuales Se y Cu_2Se se depositan secuencialmente a partir de baños químicos. El proceso involucra el tratamiento térmico de multicapas vidrio/(In,Al)/Se/ Cu_2Se (Figura 3.1).

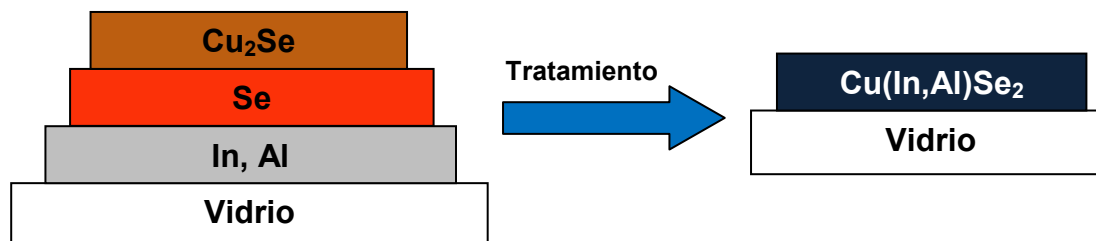


Figura 3.1. Proceso de obtención de películas delgadas de Cu(In,Al)Se_2 por coevaporación de precursores metálicos.

El estudio del proceso nos llevó a preparar cada capa por separado y estudiarla para determinar sus propiedades y entender el proceso que involucró su preparación.

3.1 PREPARACIÓN DE BAÑO QUIMICO DE SELENIO

El proceso de preparación del baño químico de selenio involucra dos etapas. La primera etapa es la preparación del precursor selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3) el cual se obtiene a partir de los reactivos sulfito de sodio (Na_2SO_3)

y polvos de selenio (99.99% puro). Se pone a calentar con agitación en un matraz de bola 100 ml de agua destilada y 4.5 gramos de Na₂SO₃ a 90 °C. Después de un corto tiempo (aproximadamente 10 minutos) se vierten 0.78 gramos de polvos de selenio y se deja calentando y agitando toda la solución durante 3 horas. Al llegar a este tiempo, se apaga el calentamiento y se deja enfriando con agitación durante un lapso de 3 horas. Al enfriarse la solución se filtra y se guarda en un frasco. La solución que se obtiene son 100 ml de Na₂SeSO₃ (0.1 M) (K. Bindu et al. 2002).

Cuando se tiene esta solución, ahora se prosigue con la segunda etapa que es la preparación del baño químico de selenio, el cual se le va a llamar CBD1. Primeramente se vierten en un vaso de precipitado 2 ml de ácido acético (CH₃COOH) al 25% y 40 ml de agua destilada, se agita la solución e inmediatamente se vierten otros 30 ml de agua destilada y 10 ml de Na₂SeSO₃ (0.1 M). Se vuelve a agitar la solución y una vez que se haya terminado de agitar está lista para colocar los sustratos en los cuales se desea depositar selenio. Todo el baño se realiza a una temperatura de 25 °C en tiempos de 5, 7 y 10 minutos.

3.2 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE SELENIURO DE INDIO

Los materiales semiconductores de la familia III-VI poseen propiedades atractivas para aplicaciones en optoelectrónica y dispositivos fotovoltaicos (M. Afzaal et al. 2005). El seleniuro de indio es un semiconductor perteneciente a esta familia y ha sido estudiado recientemente debido a su potencial aplicación como capa absorbadora en dispositivos fotovoltaicos (A. Ates et al. 2008) y como material tipo ventana (G. Gordillo and C. Calderon 2003).

Se han desarrollado diferentes métodos de depósito de películas delgadas de seleniuro de indio, a continuación se enlistan los estudios más recientes de este compuesto.

3.2.1 Métodos Físicos

3.2.1.1 Evaporación térmica

- Se obtuvieron películas delgadas de InSe a partir de pellets de InSe dándole un subsecuente tratamiento térmico a 200 °C durante 6 horas bajo una atmósfera de argón (B. Kobbi et al. 2001). Se formaron las fases InSe e In₄Se₃ y el valor de brecha de energía calculado fue de 1.28 eV para la fase InSe.
- También se ha estudiado el efecto de la temperatura de horneado a películas delgadas depositadas por evaporación térmica de cristales de InSe (A. Ates et al. 2008). Las temperaturas de horneado fueron de 200 °C, 300 °C y 400 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Las películas horneadas a 200 °C mostraron una naturaleza amorfa, mientras que a 300 °C y 400 °C se forman las fases InSe y γ -In₂Se₃. La brechas de energía de las muestras horneadas a 200 °C, 300 °C y 400 °C fueron de 1.51 eV, 1.63 eV y 2.08 eV respectivamente. Este aumento se le atribuyó a la formación de la fase γ -In₂Se₃, además se concluyó que películas con poca cristalización poseen valores altos de resistividad.
- Por la técnica de coevaporación de precursores elementales se depositaron películas de γ -In₂Se₃ a alto vacío con un subsecuente tratamiento térmico a 340 °C durante 1 hora bajo una atmósfera de argón (C. H. de Groot and J. S. Moodera 2001). La formación de la fase γ -In₂Se₃ se llevó a cabo a 180 °C, y conforme aumentó la temperatura de horneado el compuesto adquiriría una mejor cristalinidad. La brecha de energía calculada fue de 1.9 eV.
- El estudio del efecto de la temperatura del sustrato en las propiedades de las películas delgadas de γ -In₂Se₃ también ha sido estudiado (J. Clavijo et al. 2009). Las películas se depositaron por un método de dos etapas que

consistió en la coevaporación de In y Se elemental con un subsecuente tratamiento de selenización bajo una atmósfera de Se a 550 °C. La brecha de energía calculada fue de 2.2 eV y su función es óptima para aplicarla como capa ventana en celdas solares.

- El estudio del efecto de diferentes concentraciones ($0.05 \leq x \leq 0.30$) de In para películas delgadas de In_xSe_{1-x} fue desarrollado (N. El-Kabnay et al. 2008). La técnica de depósito utilizada fue la evaporación térmica de lingotes de InSe obtenidos mediante la fundición de In y Se elementales altamente puros. Se determinó la estructura de los lingotes y de las películas depositadas y se encontró que los lingotes fueron totalmente cristalinos mientras que las películas depositadas fueron totalmente amorfas. Para las concentraciones de $x = 0.05, 0.10, 0.20$ y 0.30 se calculó la brecha de energía en el rango de 1.6-1.85 eV, y conforme se incrementa la cantidad de In en el compuesto, la brecha de energía disminuía.

3.2.1.2 Depósito por Láser Pulsado (PLD)

- Se han depositado películas delgadas de In₂Se₃ y InSe a partir de pellets policristalinos de 25 mm de diámetro (M. Hrdlicka et al. 2007). La estructura de las películas fue completamente amorfa, obteniendo valores de brecha de energía de 1.58 eV para In₂Se₃ y 1.19 eV para InSe.

3.2.2 Métodos Químicos

3.2.2.1 Baño Químico (CBD)

- Se depositaron películas de In₂Se₃ utilizando una solución acuosa que contenía InCl₃, Na₂SeSO₃, ácido tartárico e hidrato de hidracina durante 2 horas a temperatura ambiente (M. R. Asabe et al. 2008). La estructura fue

completamente cristalina formando la fase In₂Se₃ con un tamaño de cristal de 21 nm, y con una brecha de energía de 2.35 eV.

3.2.2.2 Electrodeposición

- Un método electroquímico utilizado fue el de electrodeposición de películas de InSe en sustratos ITO (vidrio recubierto de óxido de indio estaño) a partir de una solución que contenía InCl₃ y SeO₂ con un potencial aplicado de -1.35 V durante 30 minutos a temperatura ambiente (S. Gopal et al. 2004).

3.2.2.3 Depósito Metal-Orgánico de Vapor Químico (MOCVD)

- Se depositaron películas delgadas de γ -In₂Se₃ en sustratos de vidrio, Si (100) y GaAs usando un simple precursor In[(SePⁱPr₂)₂N]₂Cl sintetizado a partir de la reacción de [NH(SePⁱPr₂)₂] y InCl₃ (M. Afzaal et al. 2005). La morfología de las películas fue uniforme y se formó el compuesto γ -In₂Se₃ al mantener la temperatura del sustrato en un rango de 400-525 °C. los valores de brecha de energía fueron de 1.78-1.88 eV.

3.2.2.4 Rocío Pirofítico (Spray Pyrolysis)

- Se depositaron películas delgadas de In₂Se₃ en sustratos de vidrio con temperaturas de 250-300 °C (H. Bouzouita et al. 2002). La solución del spray fue preparada usando dos soluciones separadas que contenían InCl₃ disuelto en agua desionizada y N-N dimetil selenourea disuelto en etanol, y al final fueron mezcladas. Las fases formadas a 250 °C fueron InSe, In₂Se₃, β -In₂Se₃ y In₆Se₇, mientras que a 300 °C se formó únicamente la fase β -In₂Se₃. Las brechas de energía fueron de 1.76 eV y 1.72 eV.

3.2.2.5 Sol-Gel

- También se han preparado películas delgadas de γ -In₂Se₃ por el método de Sol-Gel (Ibrahim H. Mutlu and Maharram Z. Zarbaliyev 2007), donde se disolvió SeO₂ y HCl para obtener los iones de Se a 125 °C durante 24 horas en un recipiente cerrado. Luego, la solución se dejó a temperatura ambiente durante 48 horas para separar las partículas sólidas de la solución. La otra solución contenía InCl₃ y nitrato de indio para obtener los iones de In a temperatura ambiente durante 1 hora. Los gradientes de temperatura del sustrato fueron desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de la formación cristalina del compuesto (400 °C), por debajo de esta temperatura las películas son completamente amorfas. La brecha de energía fue de 1.29 eV.

3.2.3 Métodos Híbridos (Evaporación térmica y baño químico)

- Se han depositado películas delgadas combinando varios métodos, uno de ellos es la combinación del baño químico y la evaporación térmica, con la cual se logró depositar películas de γ -In₂Se₃ con una estructura vidrio/Se/In (K. Bindu et al. 2002). Primero se depositó Se en un sustrato de vidrio por baño químico durante 3 horas a temperatura ambiente utilizando una solución acuosa que contenía Na₂SeSO₃ y ácido acético. Luego se depositó una película de 35 nm de In por evaporación térmica. Por último se le hizo un tratamiento térmico a la estructura formada a las temperaturas de 100 °C, 150 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C y 450 °C durante 1 hora en alto vacío (10⁻⁵ torr). Las muestras horneadas a 100 °C y 150 °C formaron la fase γ -In₂Se₃, pero en las muestras horneadas a 200 °C y 300 °C muestran una naturaleza completamente amorfa, en cambio, al hornearlas a 400 °C y 450 °C se formó la fase γ -In₂Se₃ con una mejor cristalinidad. Los valores de brecha de energía fueron de 1.84-2.47 eV.

- Una interesante investigación que se realizó fue el estudio del efecto de la irradiación con iones de Si de películas delgadas de γ -In₂Se₃ preparadas por baño químico de Se y evaporación térmica de In con un tratamiento térmico posterior a temperaturas de 100 °C a 400 °C durante 1 hora en vacío (Sreekumar et al. 2008). Las muestras sin irradiar formaron las fases γ -In₂Se₃, β -In₂Se₃, In₆Se₇ y InSe con brechas de energía de 1.81-2.04 eV. En cambio, las muestras irradiadas con los iones de Si formaron únicamente las fases γ -In₂Se₃ y InSe con brechas de energía de 2.02-2.8 eV. Con la irradiación se incrementó el valor de brecha de energía, además de incrementar el tamaño de grano y la fotosensibilidad.

La mayoría de las técnicas descritas involucran métodos de selenización los cuales son tóxicos, además de emplear métodos muy costosos, debido a eso, parte de este trabajo se enfoca en depositar películas de seleniuro de indio por métodos sencillos, no tóxicos y de bajo costo.

3.2.4 Diseño de experimentos para películas de seleniuro de indio

El proceso de preparación de películas delgadas de seleniuro indio involucra el tratamiento térmico de multicapas vidrio/In/Se (Figura 3.2) a diferentes temperaturas, depositando el precursor metálico por evaporación térmica variando su espesor, y el selenio es depositado por baño químico.



Figura 3.2. Proceso de obtención de películas delgadas de seleniuro de indio.

A continuación se explica a detalle todo el proceso.

En la Figura 3.3 se muestra un esquema del diseño de experimentos para la obtención de películas delgadas de seleniuro de indio.

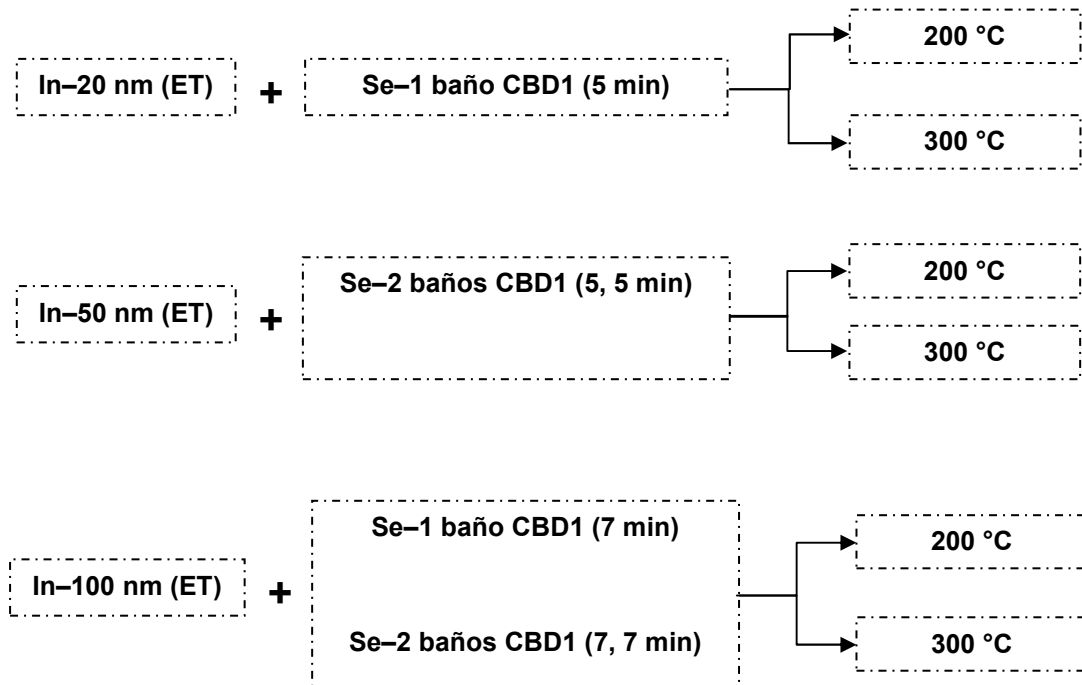


Figura 3.3. Diseño de experimentos para las películas delgadas de seleniuro de indio.

3.2.5 Preparación de capas precursoras Vidrio/In/Se

Se utilizaron sustratos de vidrio de 25 mm x 75 mm x 1 mm, los cuales se limpiaron usando un detergente neutro seguido de un lavado en agua destilada y un secado en aire.

Primeramente se depositó una capa de indio por la técnica de evaporación térmica (ET) (Figura 3.4) en alto vacío (10^{-5} torr) sobre el sustrato de vidrio, variando el espesor de In (20 nm, 50 nm y 100 nm). La forma de medir el espesor es utilizando un monitor de cristal de cuarzo integrado en la unidad de evaporación térmica.



Figura 3.4. Depósito de precursor metálico por evaporación térmica.

Subsecuentemente se depositó una película de selenio utilizando la técnica de baño químico (CBD1) (Figura 3.5). La película de indio de 20 nm fue inmersa en la solución durante 5 minutos a temperatura ambiente. Una película de indio de 50 nm fue inmersa en dos baños diferentes de 5 minutos cada uno y otra película fue inmersa en tres baños diferentes de 5 minutos cada uno. Una película de 100 nm de indio fue inmersa un baño durante 7 minutos, otra fue inmersa en dos baños durante 7 minutos cada uno y una última fue inmersa en tres baños durante 7 minutos cada uno. Todos los baños químicos se llevaron a cabo a una temperatura de 25 °C. El objetivo de sumergir la muestra en diferentes baños es para obtener un espesor mayor de selenio. Si se deja la muestra durante más de 10 minutos en el baño, la película de indio es removida completamente del sustrato.



Figura 3.5. Depósito de selenio por baño químico.

3.2.6 Tratamiento térmico de multicapas precursoras de In/Se

Se hornearon las muestras con estructura vidrio/In/Se (Figura 3.2) a 200 °C y 300 °C en una atmósfera de nitrógeno (N₂) a una presión de 10⁻¹ torr durante 30 minutos. Las muestras fueron nombradas como:

- Capa de In = 20 nm: IS20-1, IS20-12 e IS20-13.
- Capa de In = 50 nm: IS50-2, IS50-22, IS50-23, IS50-24, IS50-3, IS50-32 e IS50-33.
- Capa de In = 100 nm: IS100-1, IS100-12, IS100-13, IS100-2, IS100-22, IS100-23, IS100-3, IS100-32 e IS100-33

Todas las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectrometría UV-Vis-NIR y propiedades eléctricas.

3.3 PREPARACIÓN DE BAÑO QUÍMICO DE SELENIURO DE COBRE

El depósito de baño químico de seleniuro de cobre consiste en la preparación del precursor selenosulfato de sodio (Na₂SeSO₃) el cual se describió en la sección 3.1. Subsecuentemente se prepara el baño químico de seleniuro de cobre, el cual se va a llamar CBD2. En un vaso de precipitado se vierten 10 ml de sulfato de cobre (CuSO₄) (0.2 M) y 1.5 ml de hidróxido de amonio (NH₄OH), se agita la solución y se vierten 20 ml de Na₂SeSO₃ (0.1 M) y 68.5 ml de agua destilada previamente calentada a 35 °C (Figura 3.6). Se vuelve a agitar la solución y una vez que se haya terminado de agitar se coloca en el baño de recirculación con temperatura controlada de 35 °C, y por último se sumergen en el baño los sustratos en los cuales se desea depositar la película de seleniuro de cobre (M. Lakshmi et al. 2000).



Figura 3.6. Depósito de seleniuro de cobre por baño químico.

3.4 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CuInSe_2

El proceso de preparación de películas delgadas de CuInSe_2 (CIS) involucra el tratamiento térmico a diferentes temperaturas de las multicapas vidrio/ $\text{In}/\text{Se}/\text{Cu}_2\text{Se}$ las cuales se depositaron por evaporación térmica y baño químico (Figura 3.7). También se realizó un proceso alternativo para efecto de comparación agregando una capa extra de selenio antes del tratamiento térmico (Figura 3.8).

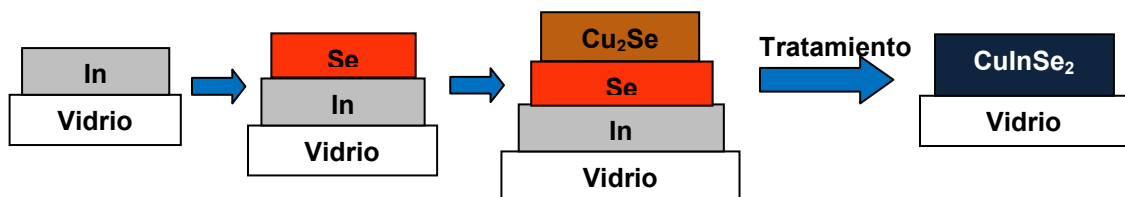


Figura 3.7. Proceso de obtención de películas delgadas de CuInSe_2 .

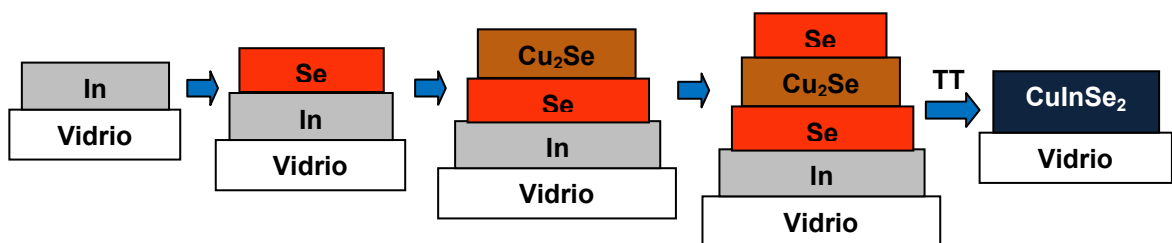


Figura 3.8. Proceso de obtención de películas delgadas de CuInSe_2 con capa extra de Se.

3.4.1 Diseño de experimentos para películas de CuInSe₂

Para el depósito de películas de CuInSe₂ se utilizaron dos diferentes tipos de precursores, (i) multicapa con estructura vidrio/In/Se/Cu₂Se (Figura 3.9) y (ii) multicapa con estructura vidrio/In/Se/Cu₂Se/Se (Figura 3.10). A continuación se muestra el diseño de experimentos de los dos tipos de precursores.

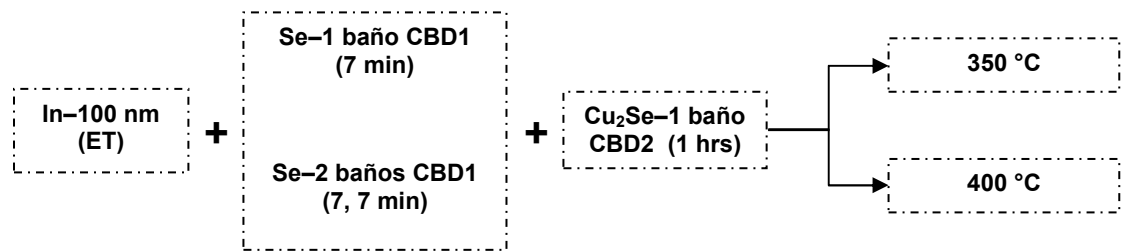


Figura 3.9. Diseño de experimentos para películas de CuInSe₂ con estructura multicapas vidrio/In/Se/Cu₂Se.

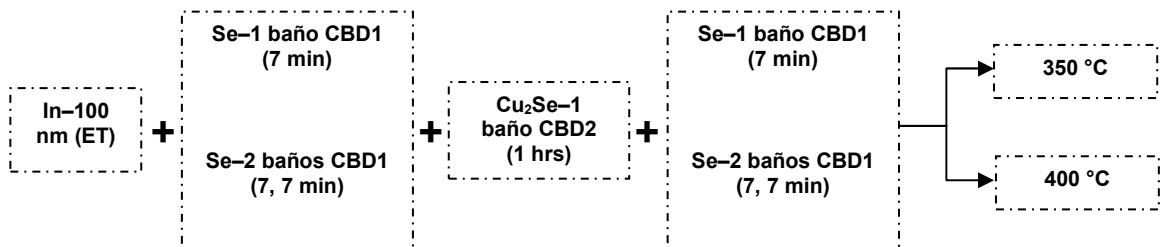


Figura 3.10. Diseño de experimentos para películas de CuInSe₂ con estructura multicapas vidrio/In/Se/Cu₂Se/Se.

3.4.2 Preparación de capas precursoras Vidrio/In/Se/Cu₂Se

Los sustratos utilizados y el proceso de limpieza fue el mismo que se describió en la sección 3.2.5.

(a) Primeramente se depositó una capa de indio por la técnica de evaporación térmica (ET) en alto vacío (10^{-5} torr) sobre el sustrato de vidrio con un espesor de 100 nm (Figura 3.4).

(b) Luego se depositó una película de selenio utilizando la técnica de baño químico (CBD1) (Figura 3.5). Se depositaron tres capas secuencialmente en tiempos de 7 minutos, 7 minutos y 10 minutos respectivamente a una temperatura de 25 °C.

(c) Por último se depositó una película de seleniuro de cobre (Cu₂Se) por la técnica de baño químico (CBD2) (Figura 3.6) como se mencionó en la sección 3.3. Las multicapas vidrio/In/Se/Cu₂Se se sumergieron en el baño químico CBD2 a 35 °C durante 1 hora.

3.4.3 Preparación de capas precursoras Vidrio/In/Se/Cu₂Se/Se

La preparación de este tipo de precursor es similar al de la sección 3.4.2, con la diferencia que se le agrega una capa extra de selenio a la multicapa vidrio/In/Se/Cu₂Se utilizando la técnica de baño químico (CBD1) depositando tres capas secuencialmente en tiempos de 7 minutos, 7 minutos y 10 minutos respectivamente a temperatura ambiente.

3.4.4 Tratamiento térmico de capas precursoras de CIS

Se hornearon los precursores multicapa vidrio/In/Se/Cu₂Se (Figura 3.7) y vidrio/In/Se/Cu₂Se/Se (Figura 3.8) a 350 °C y 400 °C en una atmósfera de nitrógeno (N₂) a una presión de 10⁻¹ torr durante 30 minutos. Las muestras fueron nombradas como:

(a) Multicapa vidrio/In/Se/Cu₂Se:

- Sin hornear: CISA
- Horneada a 350 °C: CISA350
- Horneada a 400 °C: CISA400

(b) Multicapa vidrio/In/Se/ Cu_2Se /Se:

- Sin hornear: CISB
- Horneada a 350 °C: CISB350
- Horneada a 400 °C: CISB400

Todas las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectrometría UV-Vis-NIR y propiedades eléctricas. Además se caracterizaron las películas CISA, CISA350 y CISA400 por espectroscopía de fotoelectrón por rayos X (XPS).

3.5 PELÍCULAS DELGADAS DE Cu(In,Al)Se_2

El proceso de preparación de películas de Cu(In,Al)Se_2 (CIAS) involucró el mismo procedimiento que el de las películas de CuInSe_2 , la diferencia fue el depósito de los precursores metálicos por evaporación térmica. En este caso se hicieron dos tipos de depósito, (i) coevaporación de (In,Al) (Figura 3.1) y (ii) evaporación secuencial de (In/Al) (Figura 3.11).

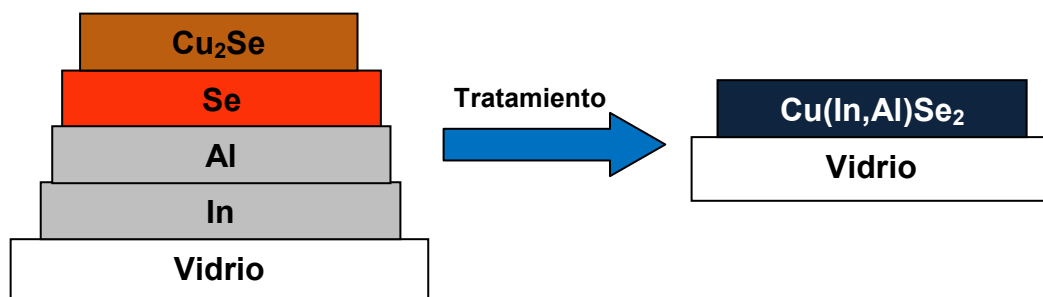


Figura 3.11. Proceso de obtención de películas delgadas de Cu(In,Al)Se_2 por evaporación secuencial de precursores metálicos.

3.5.1 Diseño de experimentos para películas de Cu(In,Al)Se_2

El procedimiento esquemático experimental para la preparación de películas delgadas de Cu(In,Al)Se_2 por coevaporación de precursores metálicos (Figura 3.12) y por evaporación secuencial (Figura 3.13) se muestra a continuación

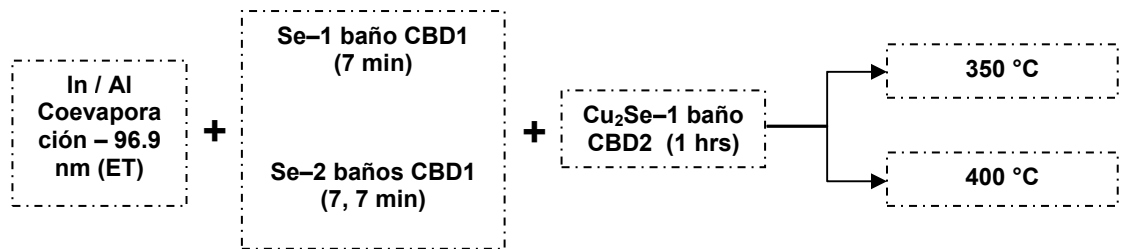


Figura 3.12. Diseño de experimentos para películas de Cu(In,Al)Se_2 por un proceso de cuatro etapas.

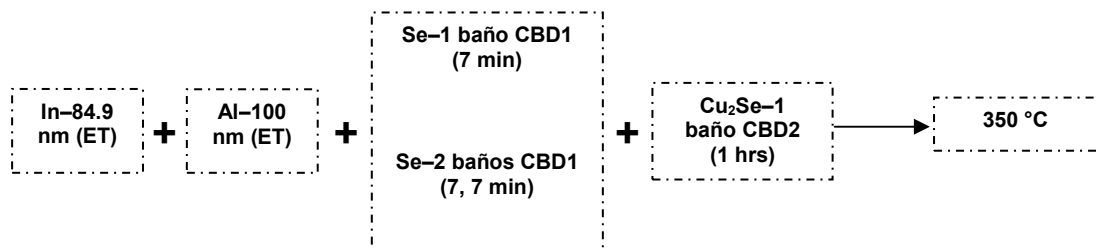


Figura 3.13. Diseño de experimentos para películas de Cu(In,Al)Se_2 por un proceso de cinco etapas.

3.5.2 Preparación de capas precursoras Vidrio/In/Al/Se/ Cu_2Se

La preparación de este tipo de precursor es similar al de la sección 3.5.2, con la diferencia que se depositan los precursores metálicos por evaporación secuencial. Primeramente se deposita una capa de indio con una masa de 0.312 g por la técnica de evaporación térmica (ET) en alto vacío (10^{-5} torr) sobre el sustrato de vidrio, obteniéndose un espesor de 85 nm.

Subsecuentemente se deposita una capa de aluminio con una masa de 0.0175 g por la técnica de evaporación térmica (ET) en alto vacío (10^{-5} torr) sobre la multicapa vidrio/In, obteniéndose un espesor de 10 nm.

Los baños químicos de selenio y seleniuro de cobre son idénticos a los de la sección 3.5.2.

3.5.3 Preparación de capas precursoras Vidrio/(In,Al)/Se/Cu₂Se

Los sustratos utilizados y el proceso de limpieza fue el mismo que se describió en la sección 3.2.5.

(a) Primeramente se depositaron por coevaporación los metales indio y aluminio, con una masa de 0.313 g y 0.0179 g respectivamente por la técnica de evaporación térmica (ET) en alto vacío (10^{-5} torr) sobre el sustrato de vidrio, obteniéndose un espesor total de 97 nm. Debido a que el equipo de evaporación contiene un monitor de cristal de cuarzo el cual mide el espesor de la película depositada, no iba a ser posible determinar el espesor de cada capa coevaporadas, así que se hicieron unas pruebas preliminares coevaporando los dos metales y calculando su espesor en base al peso de cada metal, su densidad y el volumen que cubre el material evaporado dentro de la cámara de la unidad evaporadora.

(b) Luego por baño químico se depositaron las capas de selenio y seleniuro de cobre con las mismas condiciones descritas en la sección 3.4.2.

3.5.4 Tratamiento térmico de capas precursoras de CIAS

Se hornearon los precursores multicapa vidrio/(In,Al)/Se/Cu₂Se (Figura 3.1) a 350 °C y 400 °C y vidrio/In/Al/Se/Cu₂Se (Figura 3.11) a 350 °C en una

atmósfera de nitrógeno (N₂) a una presión de 10⁻¹ torr durante 30 minutos. Las muestras fueron nombradas como:

(a) Multicapa vidrio/(In,Al)/Se/Cu₂Se:

- Sin hornear: CIASA
- Horneada a 350 °C: CIASA350
- Horneada a 400 °C: CIASA400

(b) Multicapa vidrio/In/Al/Se/Cu₂Se:

- Sin hornear: CIASB
- Horneada a 350 °C: CIASB350

Todas las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectrometría UV-Vis-NIR y propiedades eléctricas. Además se caracterizaron las películas CIASA350 y CIASA400 por espectroscopía de fotoelectrón por rayos X (XPS).

3.6 REFERENCIAS

A. Ates et al. «Annealing and light effect on optical and electrical properties of evaporated indium selenide thin films.» *Physica E* 40 (2008): 2709-2713.

B. Kobbi et al. «Growth and characterization of In-Se films.» *Vacuum* 62 (2001): 321-324.

C. H. de Groot and J. S. Moodera. «Growth and characterization of a novel In₂Se₃ structure.» *Journal of Applied Physics* 89 (2001): 4336-4340.

G. Gordillo and C. Calderon. «CIS thin film solar cells with evaporated InSe buffer layers.» *Solar Energy Materials & Solar Cells* 77 (2003): 163-173.

H. Bouzouita et al. «Preparation and characterization of In₂Se₃ thin films.» *Renewable Energy* 25 (2002): 131-138.

Ibrahim H. Mutlu and Maharram Z. Zarbaliyev. «Indium selenide thin film preparation by sol-gel technique.» *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 43 (2007): 223-226.

J. Clavijo et al. «Effect of substrate temperature on the optical, structural and morphological properties of In₂Se₃ thin films grown by a two step process.» *Journal of Physics: Conference Series* 167 (2009).

K. Bindu et al. «Amorphous selenium thin films prepared using chemical bath deposition: optimization of the deposition process and characterization.» *Semiconductor Science and Technology* 17 (2002): 270-274.

K. Bindu et al. «Structural, optical and electrical properties of In₂Se₃ thin films formed by annealing chemically deposited Se and vacuum evaporated In stack layer.» *Applied Surface Science* 191 (2002): 138-147.

M. Afzaal et al. «Metal-organic chemical vapor deposition of indium selenide films using a single-source precursor.» *Materials Science and Engineering B* 116 (2005): 391-394.

M. Hrdlicka et al. «Optical parameters of In-Se and In-Se-Te thin amorphous films prepared by pulsed laser deposition.» *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007): 846-849.

M. Lakshmi et al. «Chemical bath deposition of different phases of copper selenide thin films by controlling bath parameters.» *Thin Solid Films* 370 (2000): 89-95.

M. R. Asabe et al. «Synthesis, characterization of chemically deposited indium selenide thin films at room temperature.» *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008): 249-254.

N. El-Kabnay et al. «Optical and physical properties of different composition of In_xSe_{1-x} thin films.» *Physica B* 403 (2008): 31-36.

S. Gopal et al. «Conduction studies on electrodeposited indium selenide thin films.» *Ionics* 10 (2004): 300-303.

Sreekumar et al. «Enhancement of band gap and photoconductivity in gamma indium selenide due to swift heavy ion irradiation.» *Journal of Applied Physics* 103 (2008).

4

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones que se realizaron a cada tipo de película desarrollada en este trabajo de investigación, también se discuten los resultados obtenidos para cada caso.

4.1 FORMACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE SELENIURO DE INDIO

Las películas delgadas de seleniuro de indio se obtuvieron a partir del tratamiento térmico de los precursores multicapa In/Se depositados sobre un sustrato de vidrio. A continuación se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas a estas películas.

4.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)

En esta sección se muestra la caracterización estructural de las películas formadas a partir del calentamiento de multicapas In/Se a diferentes temperaturas variando el espesor de capa del indio y selenio.

La Figura 4.1 ilustra los patrones de difracción de rayos X de las multicapas de In-(20nm)/Se-(1 capa) depositadas en sustrato de vidrio sin hornear (a), y horneadas en atmósfera de nitrógeno a 200 °C (b) y a 300 °C (c). La película IS20-1 muestra solamente In elemental (JCPDS PDF#05-0642) en la orientación preferencial (101), y sin rastros de la formación de algún compuesto de seleniuro de indio, además de que no se observan picos de selenio, debido a que es amorfo (K. Bindu et al. 2002). En la película IS20-12 la intensidad del pico de In disminuyó, lo cual indica que comienza la formación de algún compuesto de seleniuro de indio. En IS20-13 el pico de In desaparece completamente y se observan nuevos picos que corresponden al compuesto

In_6Se_7 (JCPDS PDF#25-0385) con estructura monoclinica. En la Tabla 4.1 se muestran las posiciones, distancias interplanares y planos correspondientes de cada uno de los picos de difracción presentes en la muestra IS20-13.

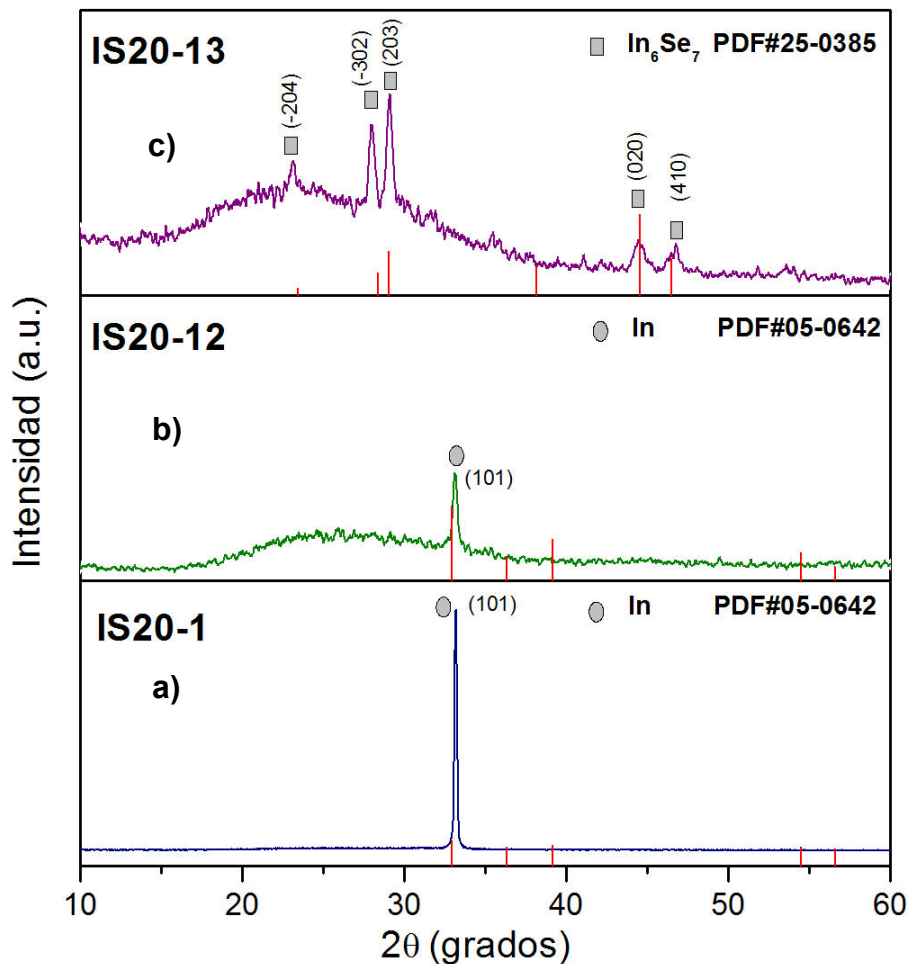


Figura 4.1. Patrón de difracción de muestras con capa de In-20 nm y una capa de selenio (a) sin hornear, (b) 200 °C, (c) 300 °C (incluye estándar de In e In_6Se_7).

Tabla 4.1. Picos de difracción de In_6Se_7 en la muestra In-20nm/Se(I) hornada a 300 °C (IS20-13).

2θ (grados)	$d_{\text{calculada}}$ (Å)	$d_{\text{estándar}}$ (Å)	(hkl)
23.13	3.842	3.790	(-204)
27.98	3.186	3.140	(-302)
29.13	3.063	3.070	(203)
44.48	2.035	2.032	(020)
46.73	1.942	1.951	(410)

La Figura 4.2 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras con capa de In-50 nm y dos capas de selenio sin hornear (a) y horneadas a 200 °C (b), 300 °C (c) y 400 °C (d) depositadas en sustratos de vidrio. La película sin hornear muestra solamente trazos de In elemental, sin la presencia de otras fases. En la película IS50-22 la intensidad del pico de In disminuye y se observa la formación del compuesto In_6Se_7 . En IS50-23 el pico de In disminuye y aumenta la intensidad de los picos de In_6Se_7 correspondientes a los planos (-302) y (203). En IS50-24 desaparece completamente el In y se observa solamente los picos que corresponden al compuesto In_6Se_7 .

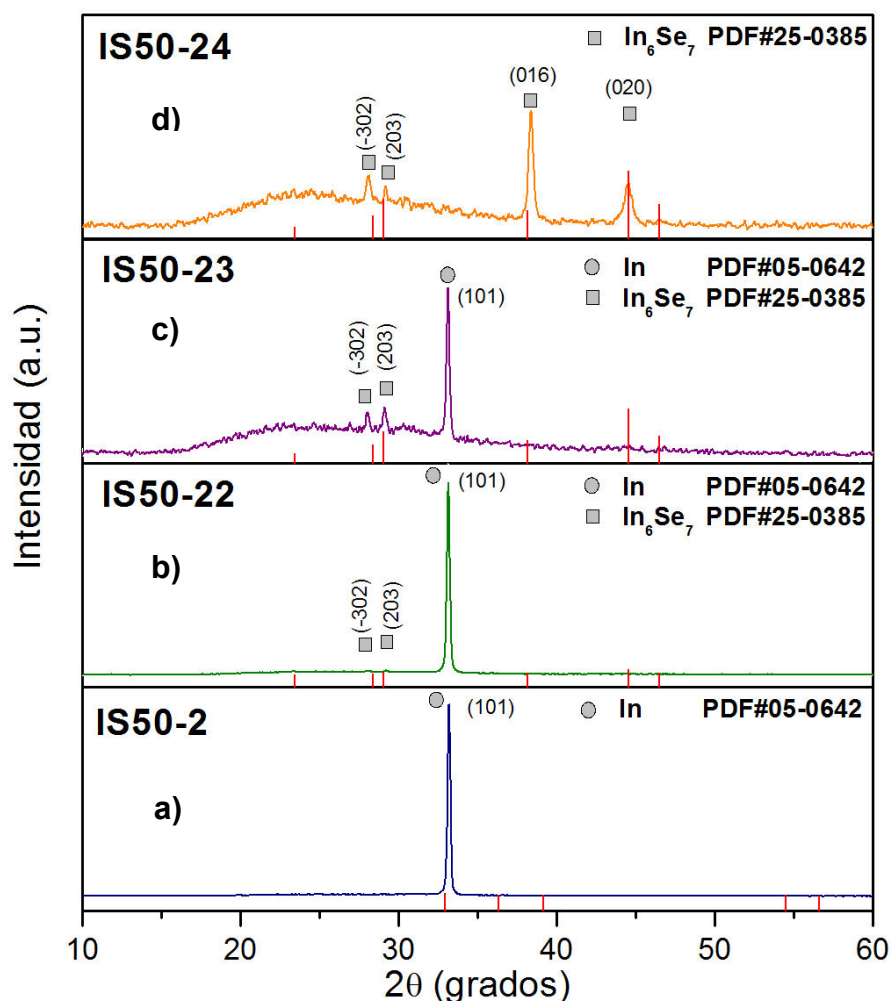


Figura 4.2. Patrón de difracción de muestras con capa de In-50 nm y dos capas de selenio (a) sin hornear, y horneadas en N_2 a temperaturas de: (b) 200 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C (incluye estándar de In e In_6Se_7).

En la Tabla 4.2 se muestran las posiciones, distancias interplanares y planos correspondientes de cada uno de los picos de difracción presentes en la muestra IS50-24.

Tabla 4.2. Picos de difracción de In_6Se_7 en la muestra In-50nm/Se(II) horneada a 400 °C (IS50-24).

2θ (grados)	$d_{\text{calculada}}$ (Å)	$d_{\text{estándar}}$ (Å)	(hkl)
28.04	3.179	3.140	(-302)
29.14	3.062	3.070	(203)
38.32	2.347	2.356	(016)
44.55	2.032	2.032	(020)

Para estudiar el efecto de la cantidad de selenio en la formación de In_6Se_7 se agregó una capa extra de selenio a la película IS50-2.

La Figura 4.3 muestra los patrones de difracción de las muestras IS50-3 sin hornear (a) y horneadas a 200 °C (b) y 300 °C (c). La película sin hornear muestra solamente un pico de In elemental en el plano (101). Para la muestra IS50-32 la intensidad del pico de In disminuye y se forma In_6Se_7 con dos picos dominantes en la dirección (-302) y (203). En la muestra IS50-33 se observa solamente el compuesto In_6Se_7 . El incremento del espesor de selenio y la temperatura de horneado son factores que contribuyen a la formación del compuesto de seleniuro de indio.

También se analizó el incrementar el espesor de la capa de In (100 nm) y observar el efecto en la formación del compuesto In_6Se_7 en conjunto con la temperatura de horneado.

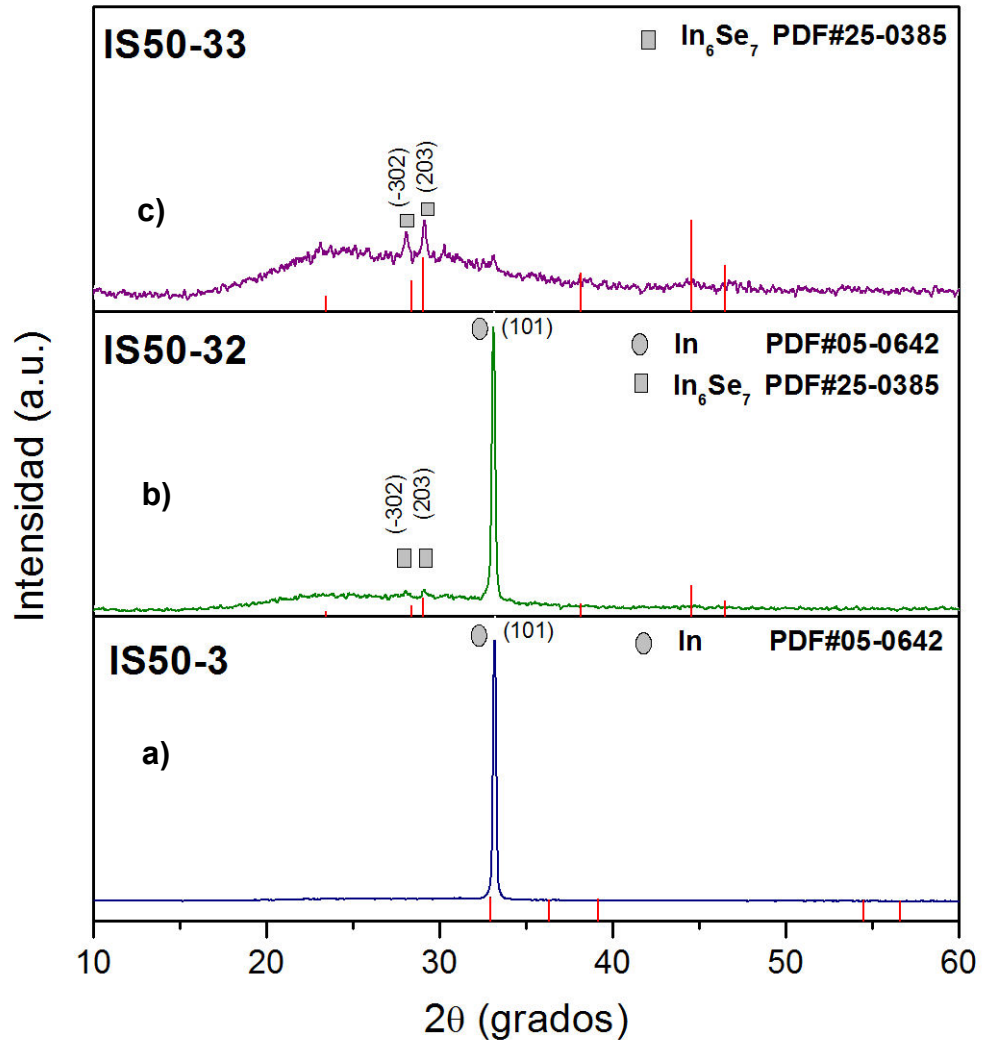


Figura 4.3. Patrón de difracción de muestras con capa de In-50 nm y tres capas de selenio (a) sin hornear, (b) 200 °C, (c) 300 °C (incluye estándar de In e In_6Se_7).

En la Figura 4.4 se presentan los patrones de difracción de las muestras IS100-3 sin hornear (a) y horneadas a 200 °C (b) y 300 °C (c). La película sin hornear muestra dos picos de In elemental con direcciones (101) y (002). En la muestra IS100-32 disminuye la intensidad del pico (101) y se observa la formación del compuesto In_6Se_7 con picos en las direcciones (-302) y (203). En la muestra IS100-33 disminuye la intensidad del pico (101) de In e incrementa la formación del compuesto In_6Se_7 .

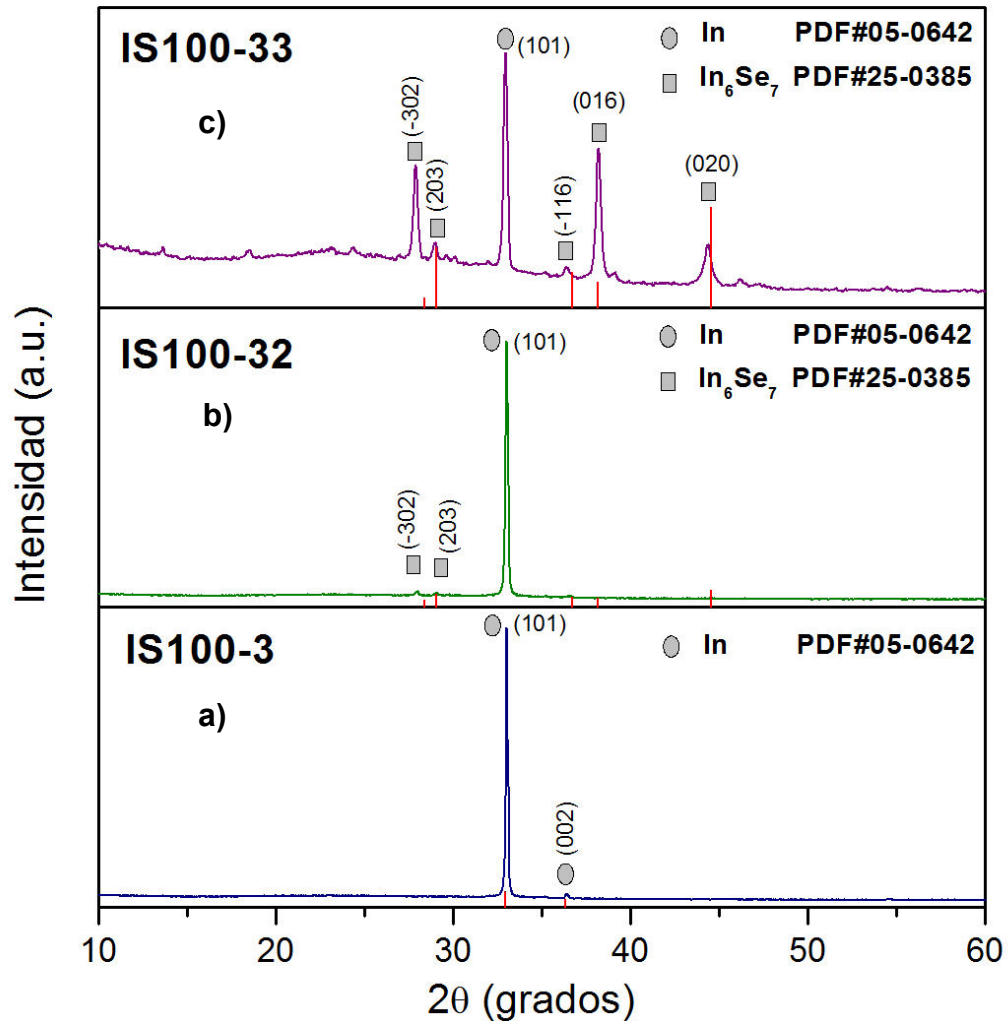


Figura 4.4. Patrón de difracción de muestras con capa de In-100 nm y tres capas de selenio (a) sin hornear, (b) 200 °C, (c) 300 °C (incluye estándar de In e In_6Se_7).

Con un espesor de capa de indio grande comparado con respecto al espesor de la capa de selenio no se alcanzó a formar únicamente la fase In_6Se_7 (estructura monoclinica) en el rango de temperaturas que se manejaron (200-300 °C). Se mostró en la película con capa de In de 20 nm que se necesitó menos de 300 °C para alcanzar a formar el compuesto In_6Se_7 , mientras que al aumentar el espesor a 50 nm se necesitó llegar a los 300 °C, e inclusive para la muestra IS50-24 se necesitó una temperatura de horneado por debajo de los 400 °C. Con este análisis se mostró el efecto de ciertas condiciones en el depósito de

películas delgadas de In_6Se_7 , además se observó el cambio en la orientación preferencial al variar los espesores y las temperaturas de horneado.

Los tamaños de partícula de las muestras IS20-13, IS50-24, IS50-33 e IS100-33 fueron calculados usando la fórmula de Scherrer (B. D. Cullity and R. S. Stock 2001):

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (2)$$

Donde D es el tamaño de partícula, λ es la longitud de onda que se usa en el difractómetro, B se puede calcular como el FWHM (full width half maximum) y θ es la mitad del ángulo que aparece en el patrón de difracción, y se evalúa para el pico de mayor intensidad. Para el cálculo se consideraron los picos más intensos, para las muestras IS20-13 e IS50-33 se usó el pico (203) y para las muestras IS50-24 e IS100-33 el pico (016). En la Tabla 4.3 se muestra el cálculo del tamaño de partícula para las muestras que tuvieron una formación parcial y completa del compuesto In_6Se_7 .

Tabla 4.3. Tamaño de partícula de muestras IS20-13, IS50-24, IS50-33 e IS100-33.

Muestra	In	Se	T _{horneado}	FWHM	D (nm)
IS20-13	20 nm	1 capa	300 °C	28.04	22
IS50-24	50 nm	2 capas	400 °C	29.14	26
IS50-33	50 nm	3 capas	300 °C	38.32	39
IS100-33	100 nm	3 capas	300 °C	44.55	27

El tamaño de partícula incrementa con el espesor de indio y también con el espesor de selenio.

Investigadores en estudios previos han formado el compuesto In_6Se_7 por diferentes técnicas obteniendo resultados similares a los presentados en este trabajo. Mediante la técnica de evaporación térmica obtuvieron este compuesto

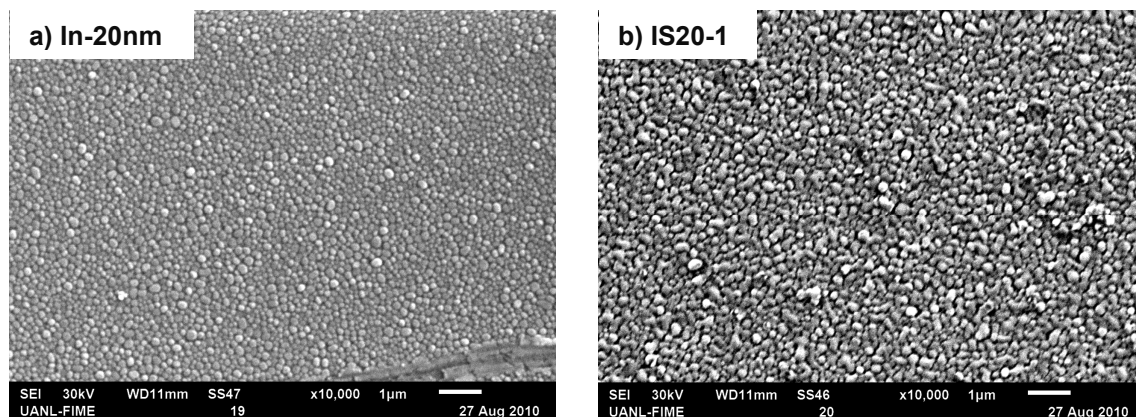
horneando la película a 200 °C (A. F. El-Deeb et al. 2008). Otros investigadores formaron este compuesto junto con InSe y γ -In₂Se₃ y β -In₂Se₃ horneando a temperaturas de 100-400 °C en vacío (Sreekumar et al. 2008).

4.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y EDAX

La morfología de todas las muestras con precursores multicapa In/Se fue analizada con la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) para obtener su morfología y con EDAX para su análisis composicional.

4.1.2.1 Morfología de muestras In-20nm

La Figura 4.5 (a) muestra la película de indio de 20 nm de espesor en la cual se observan granos esféricos uniformes. Cuando se deposita una capa de selenio (IS20-1), Figura 4.5 (b), formando la estructura multicapa Vidrio/In/Se, cambian los granos adquiriendo diferentes formas irregulares. Cuando la muestra se hornea a 200 °C (Figura 4.5 (c)) y 300 °C (Figura 4.5 (d)) los granos adquieren una forma de *discos bicóncavos*. Además se realizó un microanálisis elemental de energía dispersiva por rayos X (EDAX) y se determinaron semicuantitativamente las cantidades de In y Se en las muestras (Tabla 4.4).



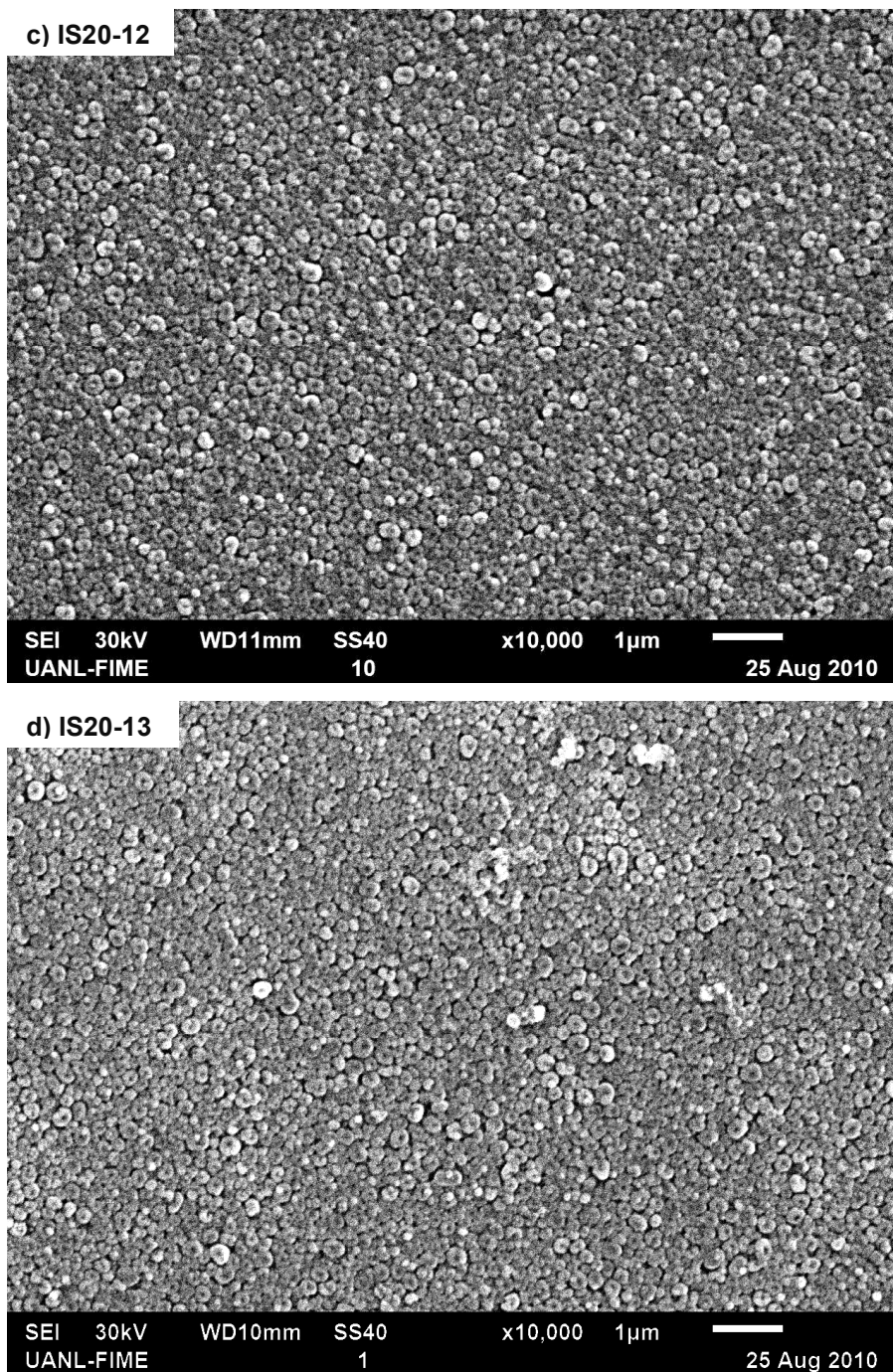


Figura 4.5. Imágenes de SEM de muestras a) Indio-20 nm, b) IS20-1, c) IS20-12, d) IS20-13.

Tabla 4.4. Microanálisis elemental por EDAX de películas IS20-1

Muestras	In (%at)	Se (%at)	Se/In
IS20-1	62.7	37.3	0.59
IS20-12	67.7	32.3	0.48
IS20-13	63.9	36.1	0.56

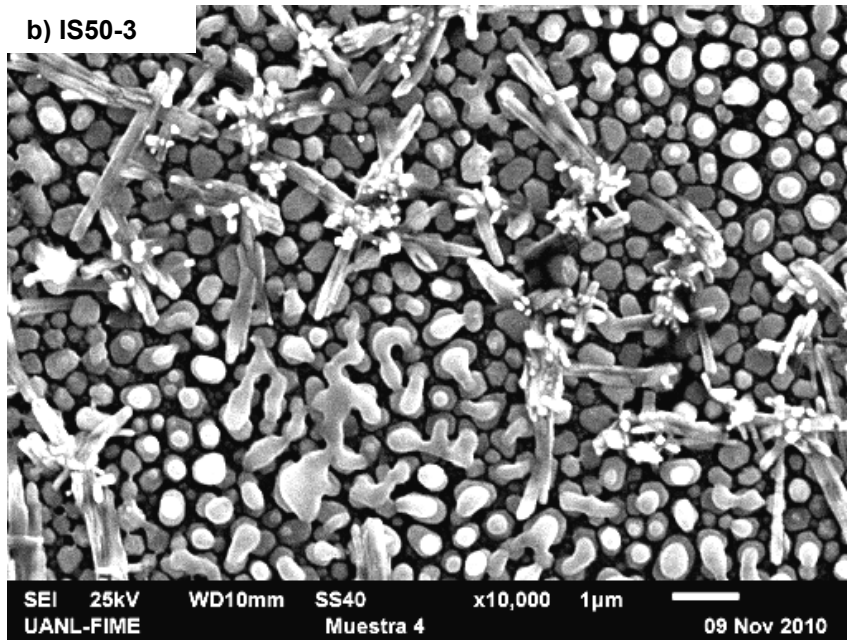
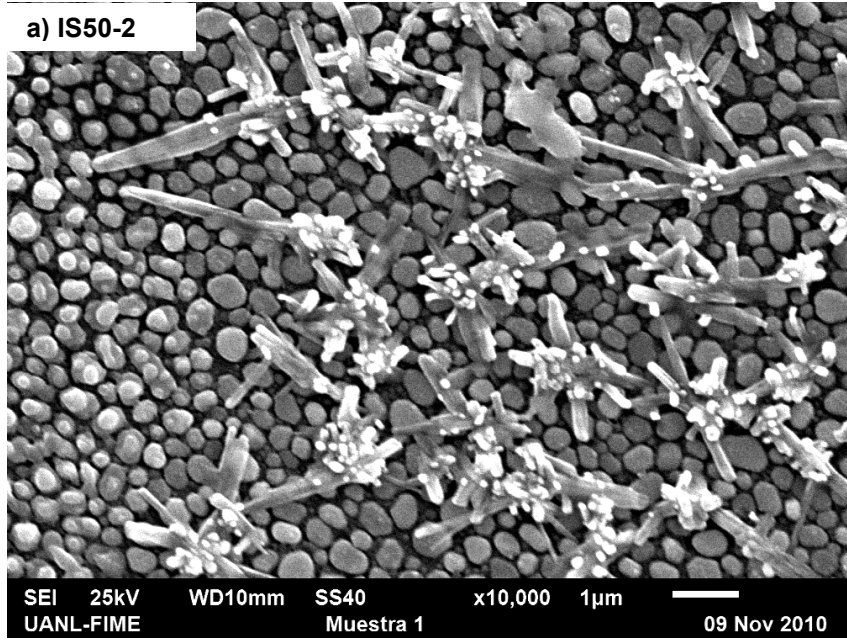
4.1.2.2 Morfología de muestras In-50 nm

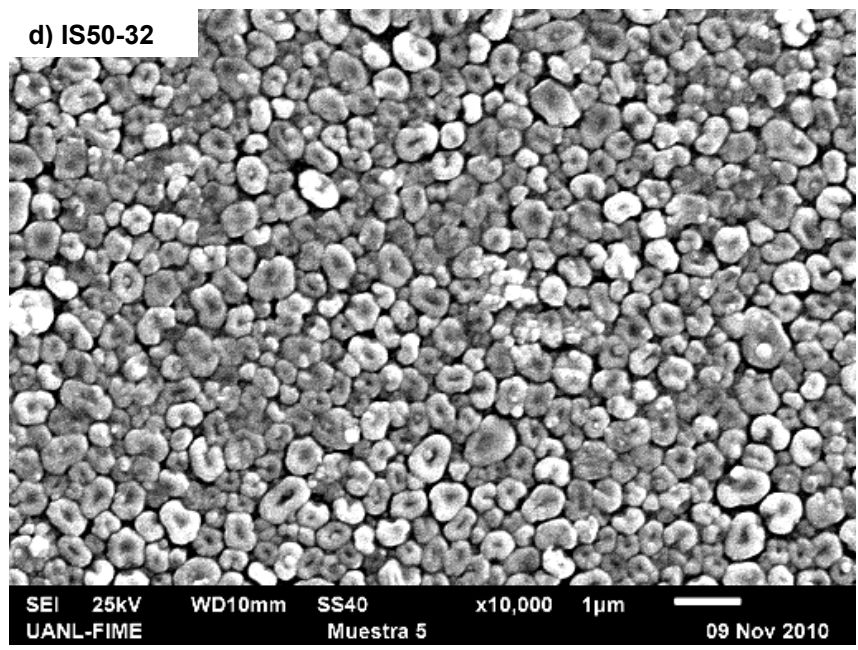
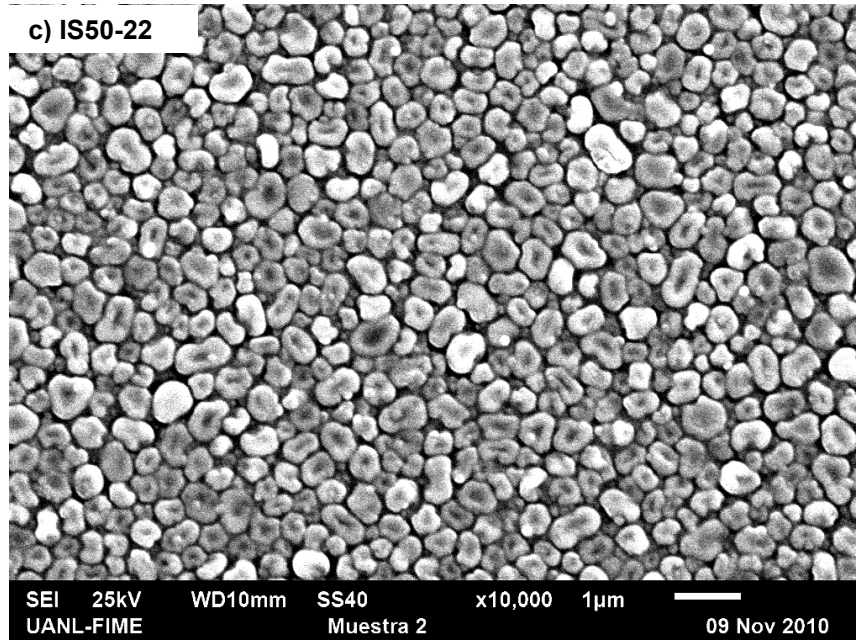
Las imágenes de SEM de las películas delgadas con capa de indio de 50 nm horneadas a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 4.6. Las películas con estructura Vidrio/In/Se sin hornear con dos (a) y tres (b) capas de selenio muestran granos esféricos uniformes correspondientes al In con algunas formas tipo flores sobre la superficie de indio que corresponden al Se amorfo, también sobre los granos de indio aparecen unos puntos blancos que también corresponden al Se amorfo. Las muestras horneadas a 200 °C con dos capas de Se (c) y tres capas de Se (d) respectivamente muestran una superficie homogénea y se observan los granos con forma de disco bicóncavo idéntico a la muestra IS20. Para las muestras horneadas a 300 °C (e) y (f), se observa una morfología similar. Esta morfología es típica de la formación del compuesto In_6Se_7 . No se encontró en la literatura un trabajo que reporte una morfología similar para este compuesto.

En la Tabla 4.5 se muestra el análisis composicional elaborado por EDAX para las muestras IS50-2 e IS50-3 horneadas a 200 °C y 300 °C. Conforme se aumenta el número de capas de Se aumenta la relación Se/In, además de que esta relación aumenta con la temperatura de horneado de cada muestra.

Tabla 4.5. Microanálisis elemental por EDAX de películas IS50-2 e IS50-3.

Muestras	In (%at)	Se (%at)	Se/In
IS50-2	62.86	37.14	0.59
IS50-22	67.99	32.01	0.47
IS50-23	65.86	34.14	0.51
IS50-3	61.22	38.78	0.63
IS50-32	63.21	36.79	0.58
IS50-33	60.31	39.69	0.65





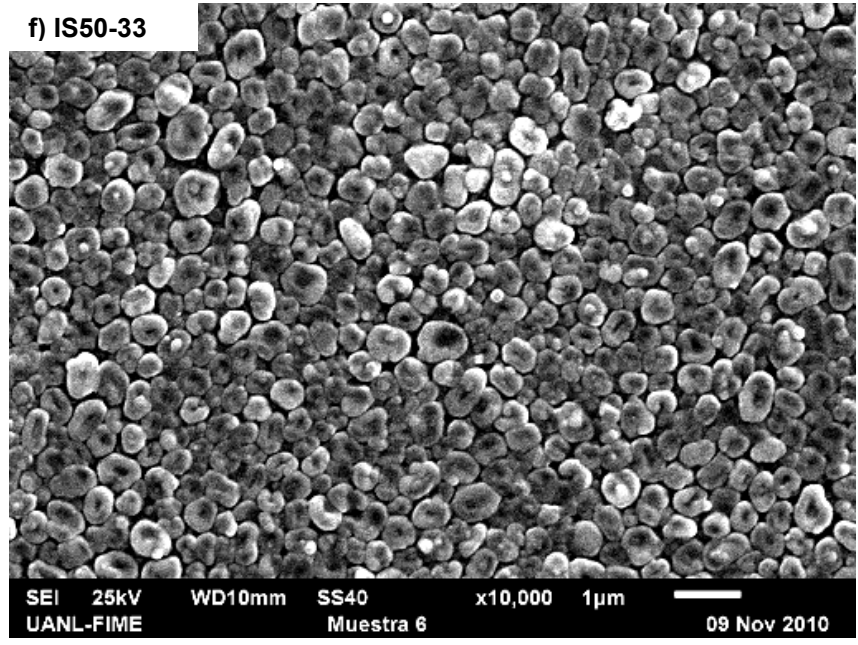
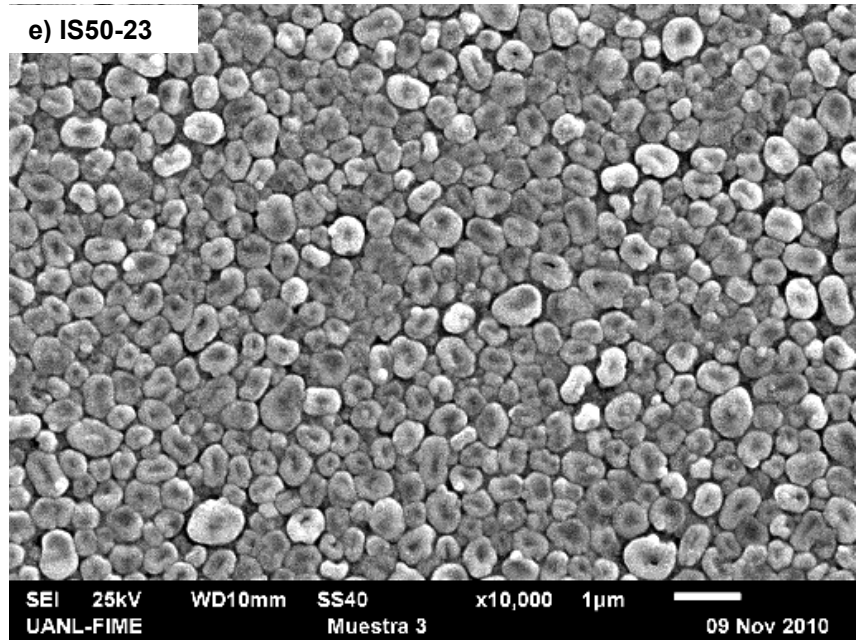
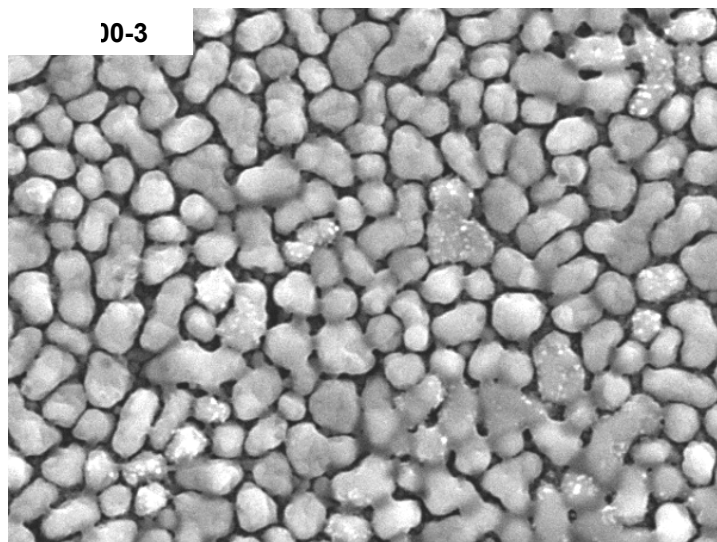


Figura 4.6. Imágenes de SEM de muestras a) IS50-2, b) IS50-3, c) IS50-22, d) IS50-32, e) IS50-23, f) IS50-33.

4.1.2.3 Morfología de muestras In-100 nm

La Figura 4.7 muestra la morfología de las películas con una capa de In de 100 nm y con tres capas de selenio tratadas a diferentes temperaturas. En la muestra sin tratamiento térmico (a), se observan algunos granos esféricos y otros con formas alargadas, los cuales corresponden al In, mientras que ciertas partículas pequeñas de color blanco por encima de los granos corresponden al Se amorfo. Al hornear la muestra a 200 °C (b) y 300 °C (c) se comienzan a formar discos bicóncavos, idénticos a los observados en las muestras IS20 e IS50, lo cual indica el comienzo de la formación del compuesto In_6Se_7 de acuerdo a lo reportado en este trabajo.

En la Tabla 4.6 se muestra el microanálisis elemental por EDAX de las muestras con capa de In de 100 nm y tres capas de selenio, y se observa que al aumentar la temperatura de horneado disminuye la relación Se/In.



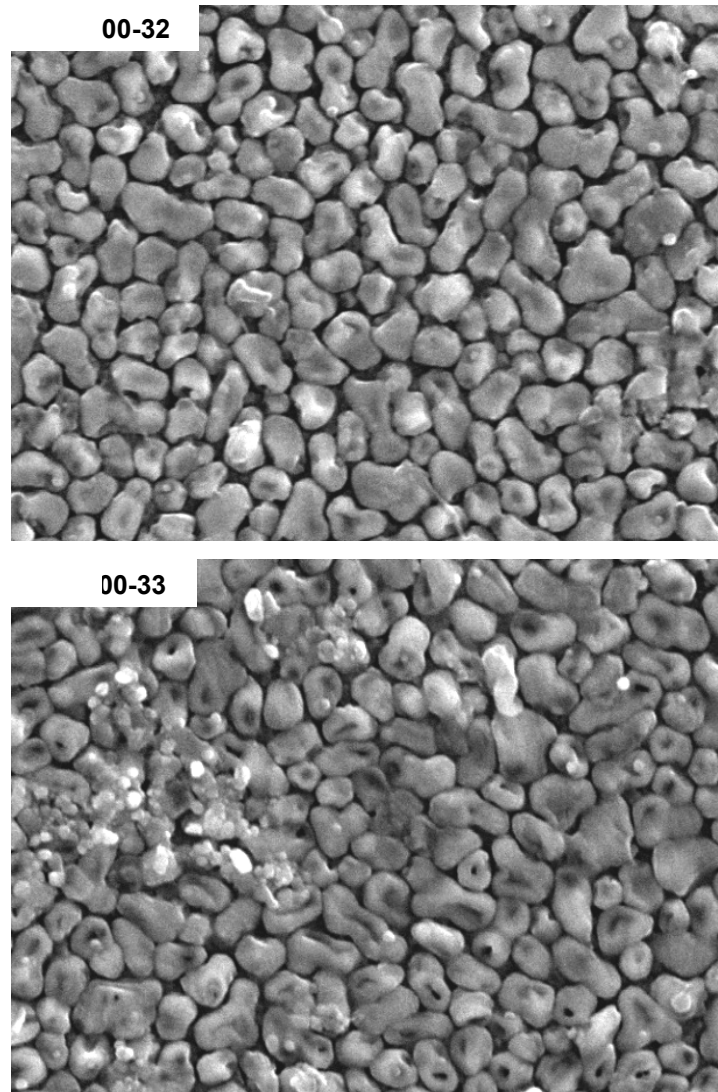


Figura 4.7. Imágenes de SEM de muestras a) IS100-3, b) IS100-32, c) IS100-33 (10,000X).

Tabla 4.6. Microanálisis elemental por EDAX de películas IS100-3, IS100-32 e IS100-33.

Muestras	In (%at)	Se (%at)	Se/In
IS100-3	66.09	33.91	0.51
IS100-32	65.22	34.78	0.53
IS100-33	66.31	33.69	0.50

La morfología de las películas con estructura Vidrio/In/se cambia con respecto a ciertas condiciones como son el número de capas de selenio y la temperatura de horneado, la morfología característica para identificar que el compuesto In_6Se_7 comienza a formarse son los discos bicóncavos, además con el

microanálisis elemental se comprobó que la relación Se/In aumenta conforme se incrementan las capas de Se. Estos análisis dan la pauta para poder controlar las cantidades de elementos presentes en el compuesto, variando los parámetros como son la temperatura y las capas de Se, para así poder obtener el compuesto deseado.

4.1.3 Espectrofotometría UV-Vis-NIR (Propiedades Ópticas)

El espectro de absorbancia óptica de las muestras IS20-13 se observa en la Figura 4.8 (a). El espectro fue tomado en el rango de longitud de onda de 400-1100 nm. La muestra tiene absorción óptica en el rango del visible (400-750 nm).

La brecha de energía (E_g) de un semiconductor está relacionada con el coeficiente de absorción α y la energía del fotón $h\nu$ por medio de la siguiente ecuación:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, α es el coeficiente de absorción óptico determinado a partir del espectro de absorbancia y n puede ser $\frac{1}{2}$ o 2 dependiendo si la transición óptica es directa o indirecta respectivamente. La brecha de energía (E_g) se determina extrapolando la porción de línea recta de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ a $\alpha = 0$, El seleniuro de indio tiene una transición directa.

En la Figura 4.8 (b) se muestra la gráfica para obtener la brecha de energía de la película IS20-13 en la cual se formó completamente el compuesto In_6Se_7 , y se obtuvo un valor de $E_g = 1.6$ eV.

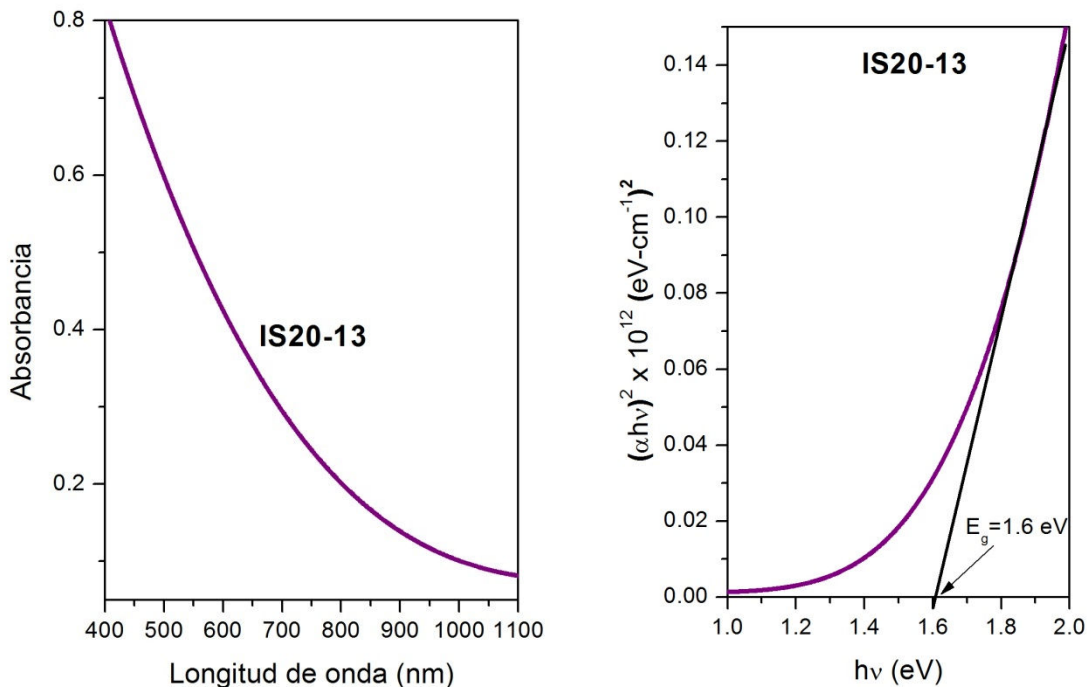


Figura 4.8. (a) Espectro de absorción óptica de IS20-13; (b) Evaluación de la brecha de energía de IS20-13.

En la Figura 4.9 se muestra el espectro de absorción óptica evaluado en un rango de 500-1000 nm para las películas IS50-23 e IS50-33. En el rango de 750-1000 nm la película con dos capas de selenio horneada a 300 °C (IS50-23) tiene una mayor absorción que la película IS50-33. En cambio, en el rango del visible (380-750 nm) las dos películas tienen la misma absorción con un comportamiento lineal.

Con el uso de la ecuación (3) se obtienen los valores de brecha de energía de las dos muestras IS50-23 ($\text{Se/In} = 0.51$) e IS50-33 ($\text{Se/In} = 0.65$), los cuales fueron 1.65 eV y 1.64 eV respectivamente. Al aumentar la relación Se/In disminuye ligeramente la brecha de energía.

Se observó que al aumentar el espesor de la película de indio se incrementaba la absorción óptica, aunque se necesitaba mayor temperatura de horneado para poder formar completamente la fase In_6Se_7 .

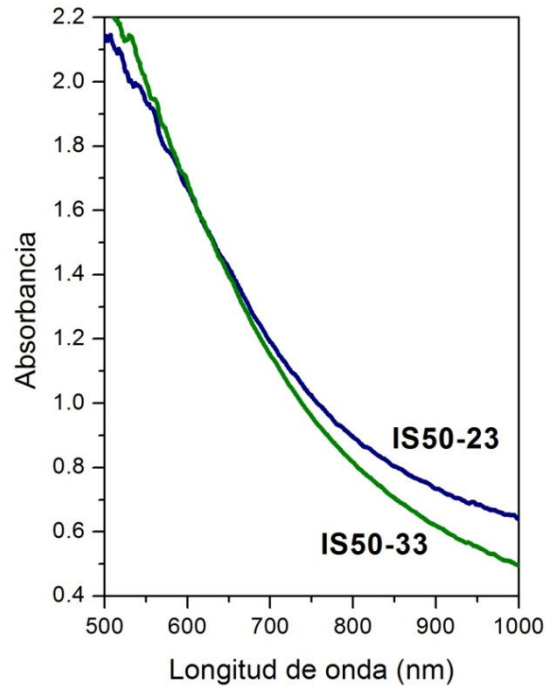


Figura 4.9. Espectro de absorbancia óptica de IS50-23 e IS50-33.

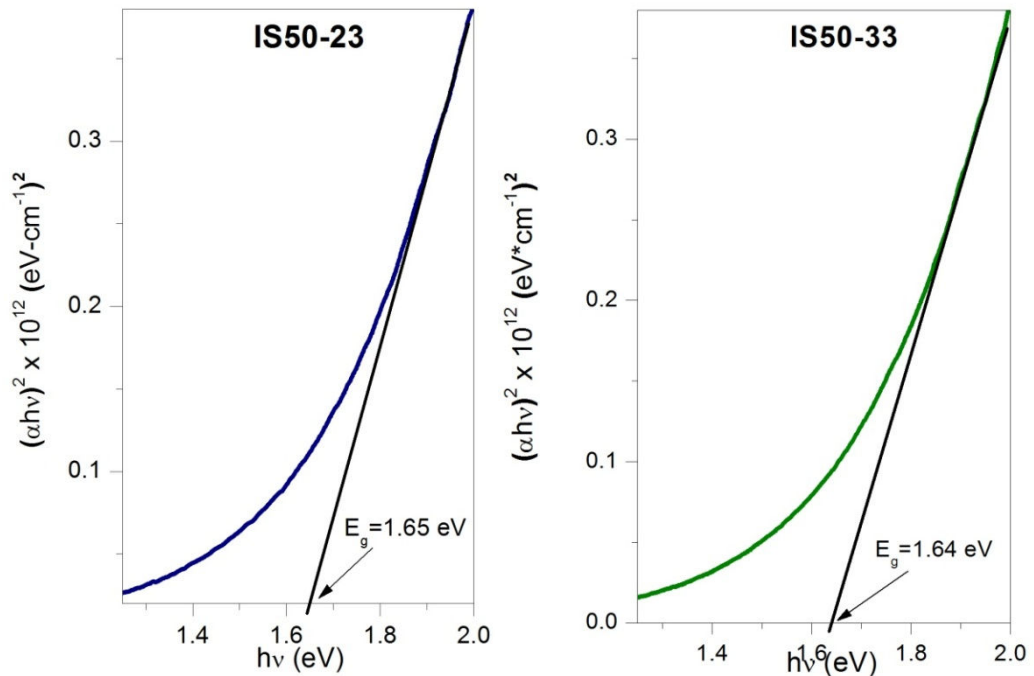


Figura 4.10. Evaluación de la brecha de energía de IS50-23 e IS50-33.

4.1.4 Fotoconductividad (Propiedades Eléctricas)

Para completar la caracterización de las películas de seleniuro de indio, se midieron las propiedades eléctricas de fotocorriente y se calcularon las conductividades eléctricas de las películas horneadas a 300 °C, las cuales presentaron fotosensibilidad, es decir, se tiene un incremento en la corriente cuando se incide luz sobre la muestra.

La Figura 4.11 muestra la fotorespuesta de las películas IS20-13, IS50-23 e IS50-33, las cuales se midieron bajo la oscuridad y luz a temperatura ambiente en un tiempo de 40 segundos para cada una. Para la película IS20-13 se utilizó un voltaje de 150 V y para las películas IS50-23 e IS50-33 un voltaje de 50 V. En cada muestra se pintaron contactos de plata. Las tres películas mostraron fotorespuesta al incidirles luz, la muestra IS20-13 tuvo menor corriente que las muestras IS50-23 e IS50-33, además de que al incidirle luz a la muestra IS20-13 la corriente aumenta en forma lineal, en mientras que en las otras dos muestras la corriente se mantiene constante. El efecto del incremento de las capas de selenio que tienen sobre las películas de In_6Se_7 es aumentar la corriente, como se observó en la Figura 4.11.

Los valores de conductividad eléctrica en oscuridad (σ) y el incremento en la conductividad ($\Delta\sigma$) debido a la iluminación (diferencia de conductividad en iluminación y oscuridad) se muestran en la Tabla 4.7. Los espesores estimados de las películas IS20-13, IS50-23 e IS50-33 fueron de 100 nm y 200 nm respectivamente. La conductividad incrementa al incrementar el espesor de la capa de In y al incrementar las capas de selenio; se observó que esta tendencia no sigue al agregar tres capas de selenio a la muestra con capa de In de 50nm.

Estudios previos (A. F. El-Deeb et al. 2008) obtuvieron valores de conductividad eléctrica del orden de $10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ para películas de In_6Se_7 depositadas por técnicas térmicas.

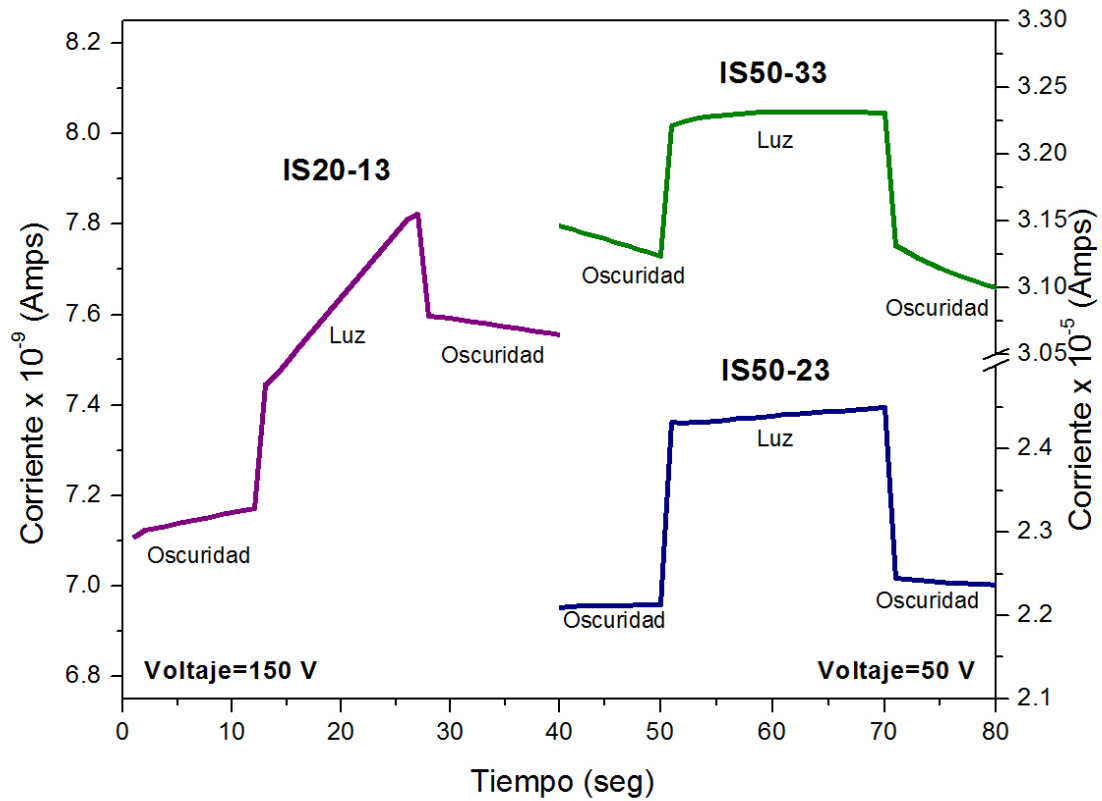


Figura 4.11. Fotorespuesta de las películas IS20-13, IS50-23 e IS50-33.

Tabla 4.7. Conductividad eléctrica de películas IS20-13, IS50-23 e IS50-33.

Muestras	Se / In	σ ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹	$\Delta\sigma$ ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹
IS20-13	0.6	9.8×10^{-6}	3.79×10^{-7}
IS50-23	0.5	1.3×10^{-1}	6.9×10^{-3}
IS50-33	0.6	6.2×10^{-2}	2.0×10^{-3}

4.2 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE Cu_{2-x}Se

Se estudiaron y caracterizaron películas delgadas de Cu_{2-x}Se para analizar su estructura y morfología, para posteriormente utilizarlas como capa precursora en la preparación de películas de CuInSe₂.

Se hicieron experimentos variando las condiciones de depósito del compuesto Cu_{2-x}Se (seleniuro de cobre) sobre un sustrato de vidrio. Las condiciones óptimas fueron utilizando el baño químico denominado CBD2 (sección 3.3). Para comprobar que se obtuvo el compuesto Cu_{2-x}Se se caracterizaron las películas por difracción de rayos X. La Figura 4.12 muestra el patrón de difracción de las películas de Cu_{2-x}Se y se observa que se forma completamente el compuesto con estructura cúbica y con una orientación preferencial sobre el plano (220).

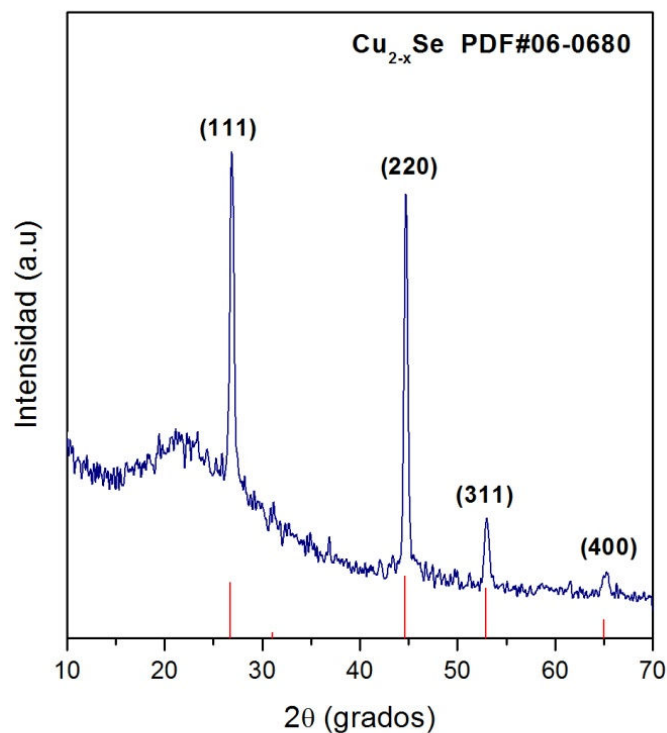


Figura 4.12. Patrón de difracción de películas de Cu_2Se sobre sustrato de vidrio.

También se analizó esta película por microscopía electrónica de barrido. La morfología de la película es completamente uniforme y homogénea con formas esféricas, con ciertas partículas de color blanco sobre la superficie que corresponden a partículas de selenio amorfo (Figura 4.13).

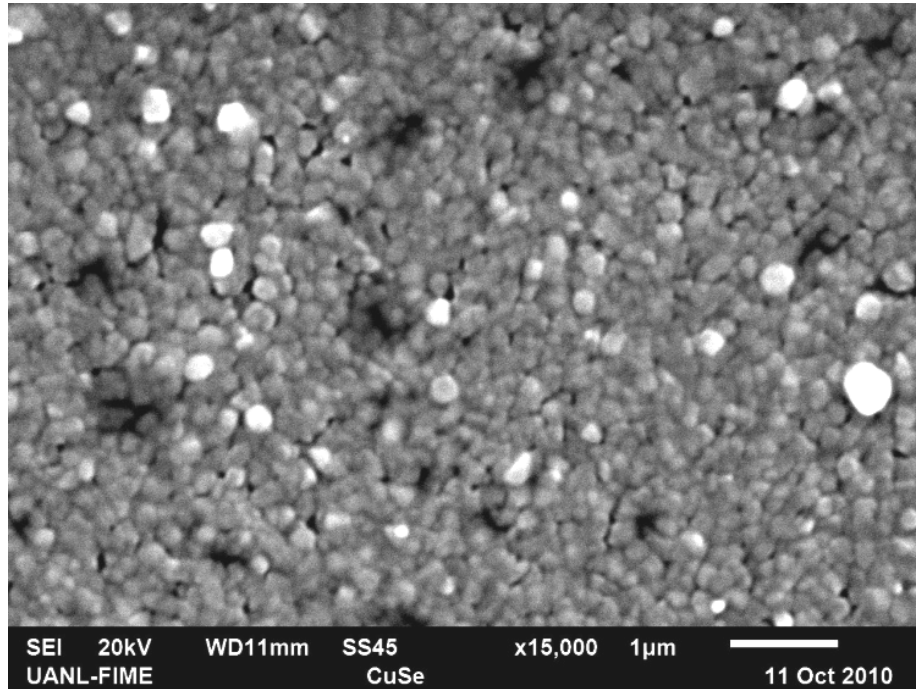


Figura 4.13. Imagen de SEM de película de Cu_{2-x}Se .

Una vez que se comprobó la formación del compuesto Cu_{2-x}Se con las condiciones de baño químico propuesta, se agregó esta capa a la estructura vidrio/In/Se y se continuó con la formación y caracterización del compuesto CuInSe_2 .

4.3 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CuInSe_2

La formación de películas delgadas de CuInSe_2 involucra un proceso de tratamiento térmico de multicapas Vidrio/In/Se/ Cu_2Se a diferentes temperaturas como se mencionó en el capítulo 3. La estructura, morfología, propiedades eléctricas y ópticas fueron analizadas usando diferentes técnicas de caracterización.

4.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La caracterización estructural de las películas delgadas de CIS formadas a diferentes condiciones fue realizada por XRD. La Figura 4.14 muestra el patrón de difracción de las muestras CISA, CISA350 y CISA400. En la película sin hornear (CISA) se observa el pico de In metálico (JCPDS PDF#05-0642) con orientación preferencial sobre el plano (101) y unas reflexiones débiles que corresponden a la fase Cu_{2-x}Se (JCPDS PDF#06-0680). En CISA350 se observa la desaparición del pico de indio y se presentan nuevos picos. El pico de mayor intensidad corresponde al compuesto de calcopirita CuInSe_2 (JCPDS PDF#40-1487) con orientación preferencial sobre el plano (112), además de que se observan otros picos de este compuesto que corresponden a los planos (105)/(213), (220) y (312). A esta temperatura de horneado se forman dos diferentes fases secundarias que corresponden al CuSe (JCPDS PDF#06-0427) e In_6Se_7 (JCPDS PDF#25-0385). En CISA400 la intensidad del pico (112) de CuInSe_2 incrementa junto con las otras reflexiones pertenecientes a este compuesto, además de que la intensidad de las fases secundarias disminuye respecto a la película anterior. En la Tabla 4.8 se muestran las posiciones, distancias interplanares y planos correspondientes de cada uno de los picos de difracción presentes en la muestra CISA400.

Tabla 4.8. Picos de difracción de muestra CISA400.

Compuesto	2θ (grados)	$d_{\text{calculada}}$ (Å)	$d_{\text{estándar}}$ (Å)	(hkl)
CuInSe_2	26.69	3.337	3.351	(112)
CuSe	27.94	3.191	3.180	(102)
In_6Se_7	28.98	3.078	3.070	(203)
In_6Se_7	29.61	3.014	3.000	(-210)
CuInSe_2	42.36	2.132	2.154	(105)/(213)
CuInSe_2	44.32	2.042	2.046	(220)
CuInSe_2	52.45	1.743	1.745	(312)

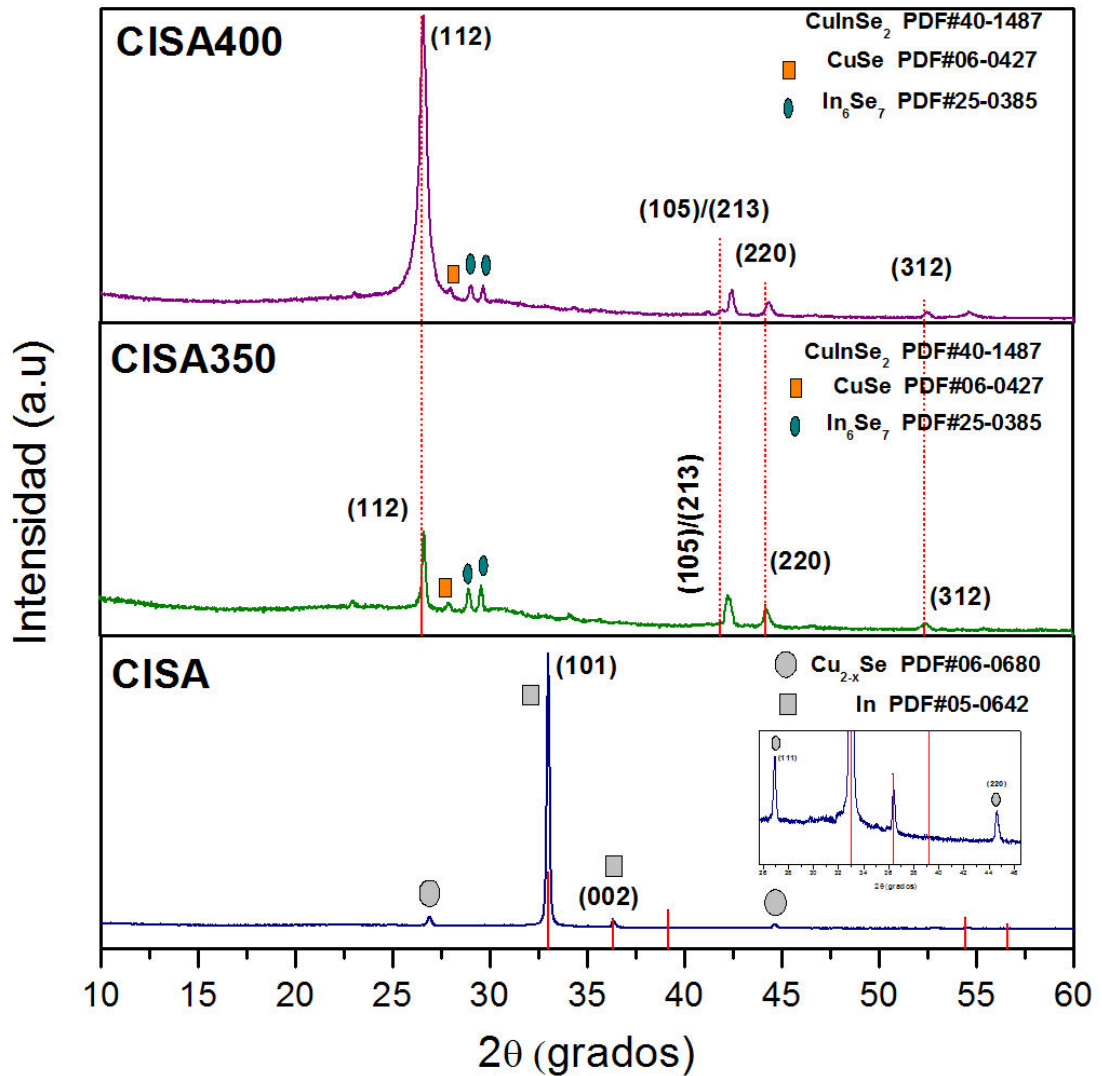


Figura 4.14. Patrón de difracción de muestras CISA, CISA350 y CISA400 (incluye estándar de In y CuInSe₂).

En la Figura 4.15 se muestra el patrón de difracción de las muestras CISB, CISB350 y CISB400. En la película CISB se observan picos de In metálico (JCPDS PDF#05-0642) con orientación preferencial sobre el plano (101) y (002), además se observan las fases Cu_{2-x}Se (JCPDS PDF#06-0680) y SeO₂ (JCPDS PDF#22-1314). En CISB350 el pico de indio desaparece y se presenta únicamente picos que corresponden a la fase calcopirita CuInSe₂ (JCPDS PDF#40-1487). El pico de mayor intensidad tienen una orientación preferencial sobre el plano (112), además de que se observan otros picos de este

compuesto que corresponden a los planos (200), (105)/(213), (220) y (312). En CISA400 la intensidad de los picos (112) y (220) de CuInSe_2 incrementan.

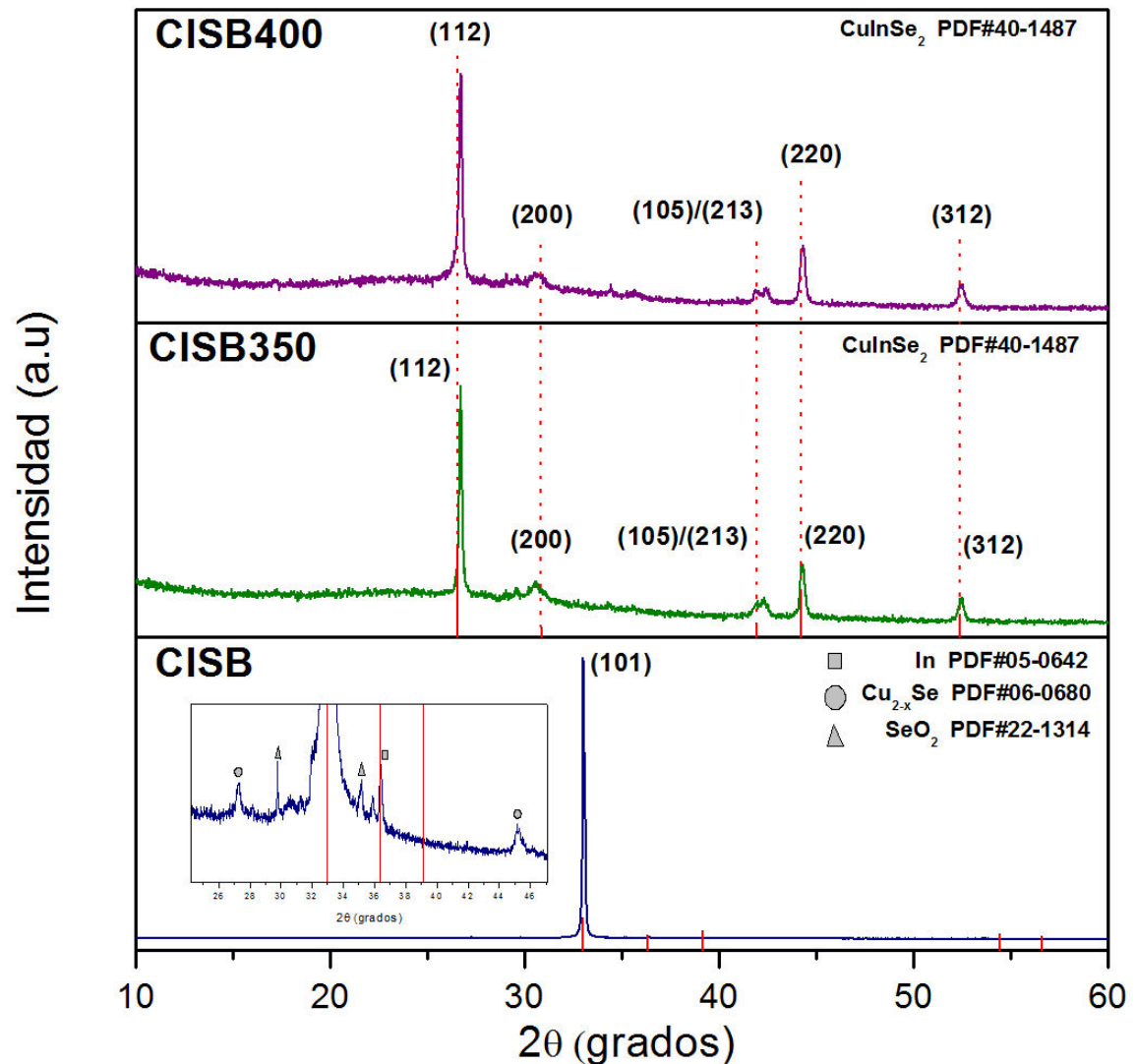


Figura 4.15. Patrón de difracción de muestras CISB, CISB350 y CISB400 (incluye estándar de In y CuInSe_2).

En la Tabla 4.9 se muestran las posiciones, distancias interplanares y planos correspondientes de cada uno de los picos de difracción presentes en la muestra CISB400.

Tabla 4.9. Picos de difracción de CuInSe_2 en la muestra CISB400.

2θ (grados)	$d_{\text{calculada}}$ (Å)	$d_{\text{estándar}}$ (Å)	(hkl)
26.67	3.34	3.351	(112)
30.60	2.919	2.894	(200)
41.92	2.153	2.154	(105)/(213)
44.23	2.046	2.046	(220)
52.42	1.744	1.745	(312)

Utilizando la ecuación 2 se calculó el tamaño de partícula para las muestras horneadas a 350 °C y 400 °C (Tabla 4.10) utilizando el pico correspondiente al plano (112).

Tabla 4.10. Tamaño de partícula de muestras CISA350, CISA400, CISB350 y CISB400.

Muestra	In	Se	Cu	T_{horneado}	FWHM	D (nm)
CISA350	100 nm	3 capas	1 capa	350 °C	0.223	37
CISA400	100 nm	3 capas	1 capa	400 °C	0.496	17
CISB350	100 nm	6 capas	1 capa	350 °C	0.174	47
CISB400	100 nm	6 capas	1 capa	400 °C	0.188	44

La adición de una capa extra de selenio (CISB) a la estructura vidrio/In/Se/ Cu_2Se (CISA) ayudó a mejorar la formación del compuesto CuInSe_2 , mejorando su cristalinidad, además de incrementar el tamaño de la partícula. A su vez, se logró formar el compuesto a temperaturas de horneado relativamente bajas (350 °C) comparada con las temperaturas de horneado que se utilizan en otros métodos de depósito de películas delgadas de CuInSe_2 , que van de 450 °C (S. H. Yoon et al. 2006), 460 °C (F. D. Jiang and J. Y. Feng 2006) a los 550 °C (S. C. Park et al. 2001).

4.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de todas las muestras fue analizada con la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).

4.3.2.1 Morfología de CISA

La morfología de las películas CISA antes y después del tratamiento térmico se muestra en la Figura 4.16. Antes de hornear (CISA) se observan granos esféricos de Cu_2Se (capa superior) que están distribuidos uniformemente y después del tratamiento térmico a $350\text{ }^\circ\text{C}$ (CISA350) se observan granos alargados de diferentes formas. Al hornear a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (CISA400) son más prominentes las formas alargadas que en CISA350.

4.3.2.2 Morfología de CISB

En la Figura 4.17 se muestran las películas CISB que contienen tres capas extras de selenio antes y después de hornear. En la muestra CISB se observan formas horizontales color blanco distribuidas a lo largo de la superficie, las cuales corresponden al selenio amorfo (capa superior). Al hornear a $350\text{ }^\circ\text{C}$ (CISB350) las agujas se vuelven un poco más planas y pequeñas, dejando ver los granos inferiores que tienen forma de hojuelas. Al hornear a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (CISB400), desaparece la mayoría de las agujas y los granos con forma de hojuelas se vuelven más compactos.

Las mediciones semicuantitativas de cada elemento mediante EDAX se muestran en la Tabla 4.11. En las muestras ricas en Se (CISB) la relación $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{In})$ incrementa en un 75%, además de que las muestras CISA400 y CISB400 tienen un valor más alto de la relación $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{In})$ comparada con las muestras sin horneado.

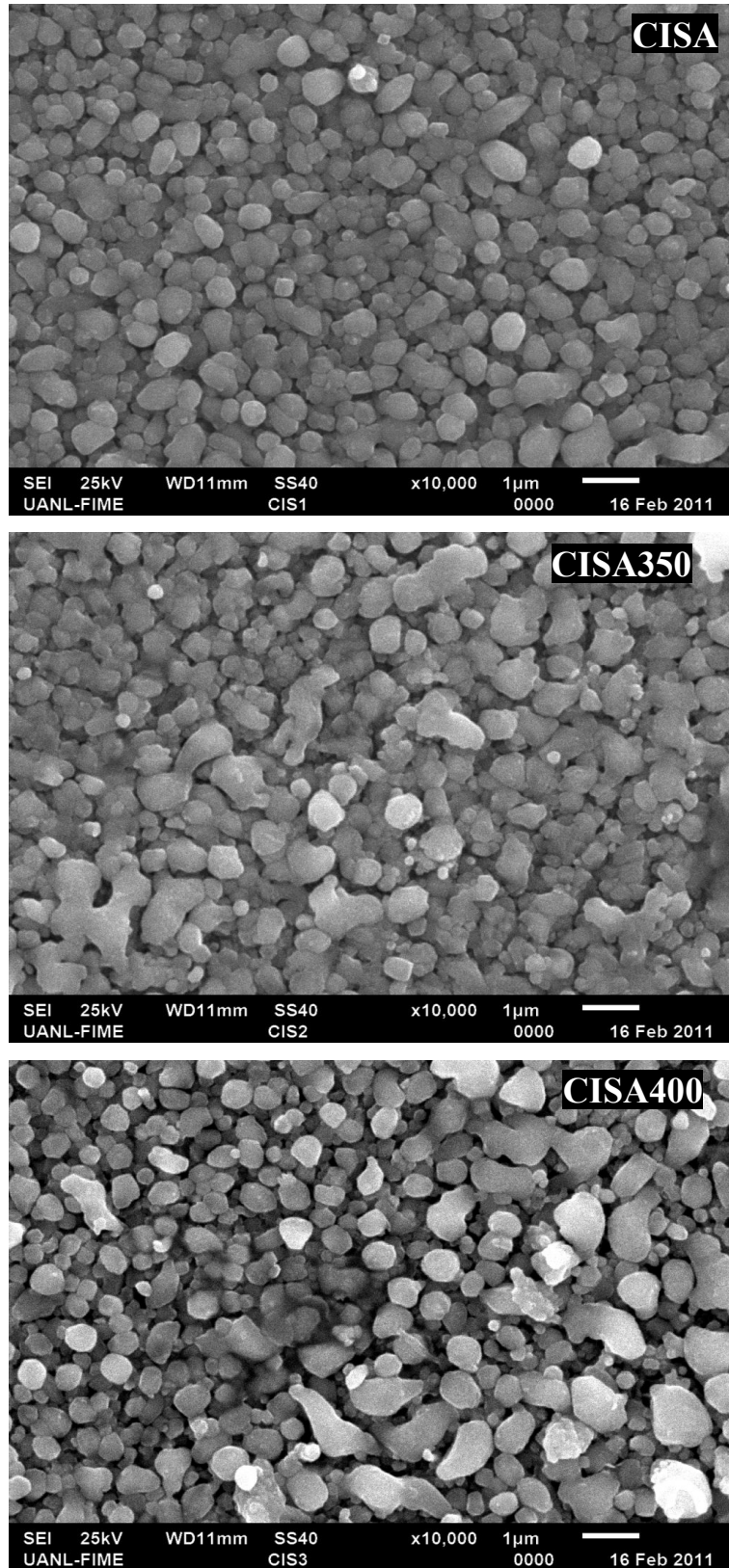


Figura 4.16. Imágenes de SEM de películas CISA antes y después de hornear.

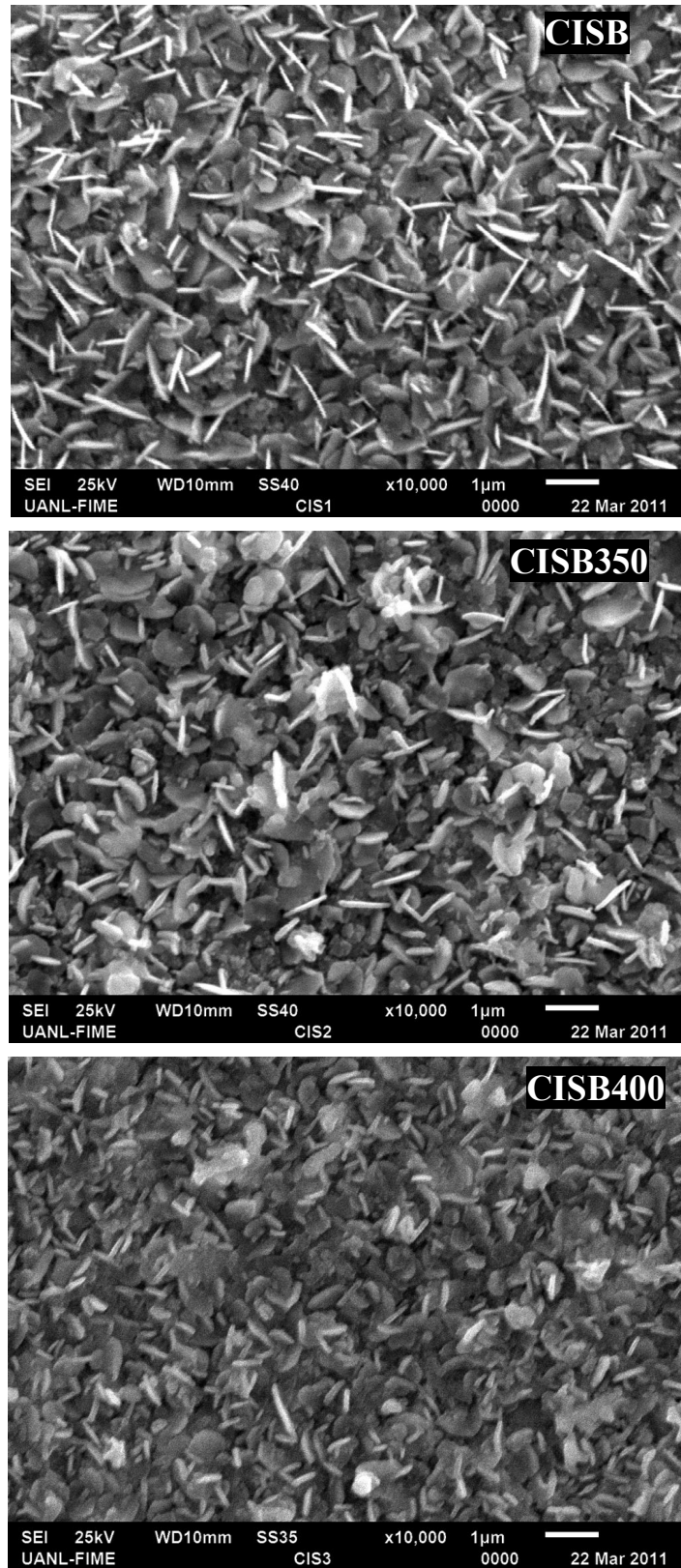


Figura 4.17. Imágenes de SEM de películas CISB antes y después de hornear.

Tabla 4.11. Microanálisis elemental por EDAX de películas CISA y CISB.

Muestras	Cu (%at)	In (%at)	Se (%at)	Se/(Cu+In)
CISA	41.98	34.03	23.98	0.32
CISA350	40.97	35.96	23.07	0.30
CISA400	40.82	32.48	26.70	0.36
CISB	37.35	29.90	32.75	0.49
CISB350	34.94	31.47	33.59	0.51
CISB400	35.67	28.98	35.34	0.55

4.3.3 Espectrofotometría UV-Vis-NIR (Propiedades Ópticas)

El espectro de absorbancia óptica de las películas CISA400, CISB350 y CISB400 se muestra en la Figura 4.18. El espectro fue tomado en el rango de longitud de onda de 600-1600 nm. Se observa una alta absorbancia en el rango del espectro visible, además de que la muestra CISA400 posee valores altos de absorbancia a lo largo del rango de longitud de onda, mientras que las muestras CISB350 y CISB400 tienen valores de absorbancia menores, la muestra CISB350 tiene una ligera mayor absorbancia que CISB400 hasta los 900 nm, en ese punto la muestra CISB400 incrementa su valor mientras que CISB350 lo mantiene casi constante.

Como las películas de CuInSe_2 son un semiconductor con brecha de energía directa, se puede utilizar la ecuación 3 para calcular su brecha de energía, extrapolando la porción lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ a $\alpha = 0$.

En la Figura 4.19 para las muestras CISB350 (a) y CISB400 (b) se observa el cálculo de la brecha de energía. Los valores de E_g para las muestras CISB350 y CISB400 son casi similares (1.02 eV y 1.00 eV respectivamente). Para la muestra CISB400 disminuye un poco el valor de E_g , esto debido a que la cristalinidad de la muestra mejora con el tratamiento térmico, formándose mejor el compuesto CuInSe_2 , para poder alcanzar el valor óptimo de E_g para este compuesto (A. A. Rockett 2010).

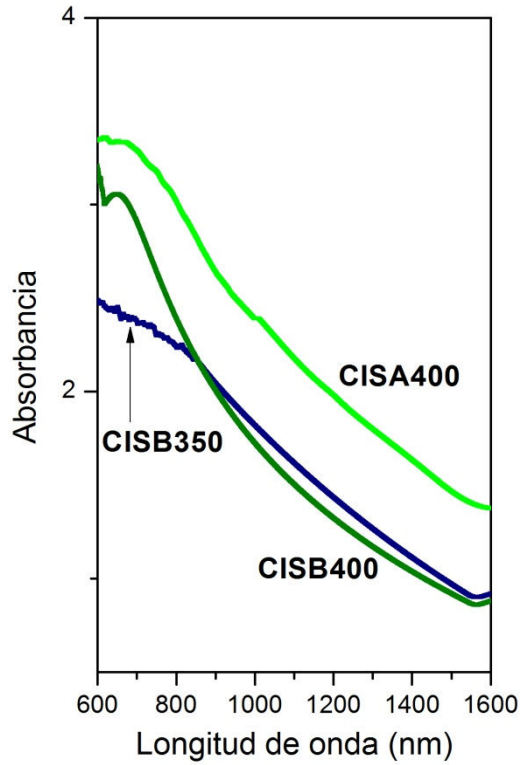


Figura 4.18. Espectro de absorción óptica de CISA400, CISB350 y CISB400.

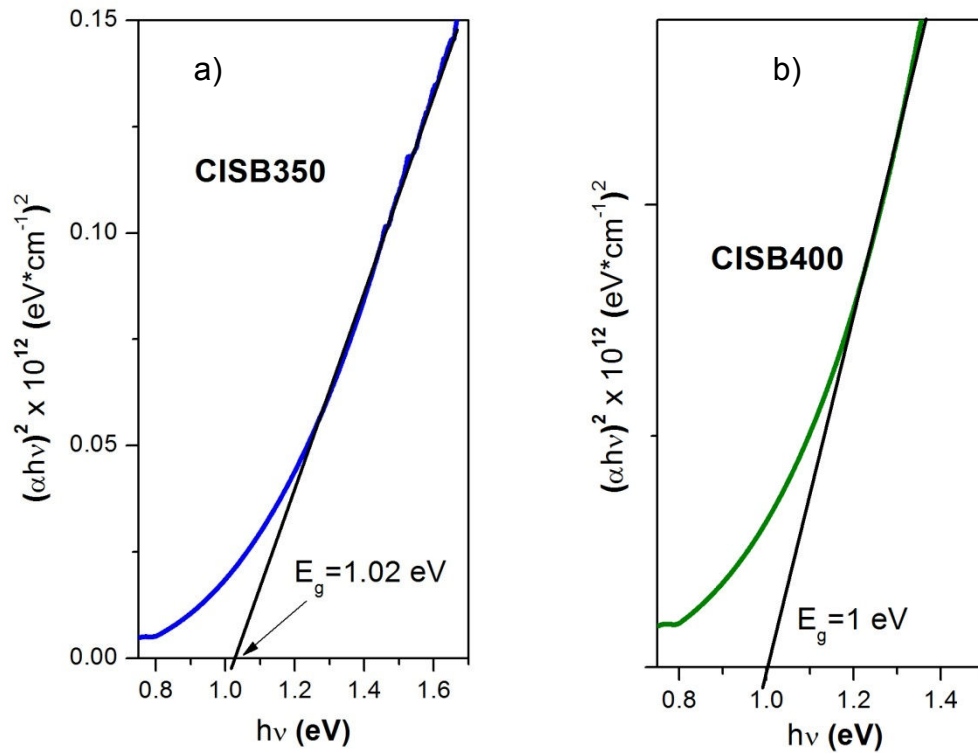


Figura 4.19. Evaluación de la brecha de energía de películas a) CISB350 y b) CISB400.

4.3.4 Fotoconductividad (Propiedades Eléctricas)

Se midieron las propiedades eléctricas de fotocorriente y se calcularon las conductividades eléctricas de las películas horneadas de CuInSe_2 , las cuales presentaron fotosensibilidad, es decir, se tiene un incremento en la corriente cuando se incide luz sobre la muestra.

La Figura 4.20 muestra la fotorespuesta de las películas CISA400, CISB350 y CISB400, las cuales se midieron bajo la oscuridad y luz a temperatura ambiente en un tiempo de 40 segundos para cada una. Para las tres películas se utilizó un voltaje de 10 V. Las películas mostraron fotorespuesta al incidirles luz. La muestra horneada a 350 °C tuvo mayor corriente que las horneadas a 400 °C, además de que las tres películas mostraron un incremento lineal en la fotocorriente al incidirles la luz.

Los valores de conductividad eléctrica en oscuridad (σ) y el incremento en la conductividad ($\Delta\sigma$) debido a la iluminación se muestran en la Tabla 4.12. Se observa una conductividad alta en la película CISB350 comparada con las muestras CISA400 y CISB400. Las muestras horneadas a 400 °C (CISA400 y CISB400) muestran un incremento alto en la conductividad al incidirles la luz respecto a la muestra horneada a 350 °C (CISB350).

Tabla 4.12. Conductividad eléctrica de películas CISA400, CISB350 y CISB400.

Muestras	Se / (Cu+In)	σ ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹	$\Delta\sigma$ ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹
CISA400	0.4	1.9	1.8×10^{-2}
CISB350	0.5	2.7	1.1×10^{-2}
CISB400	0.6	1.1	1.3×10^{-2}

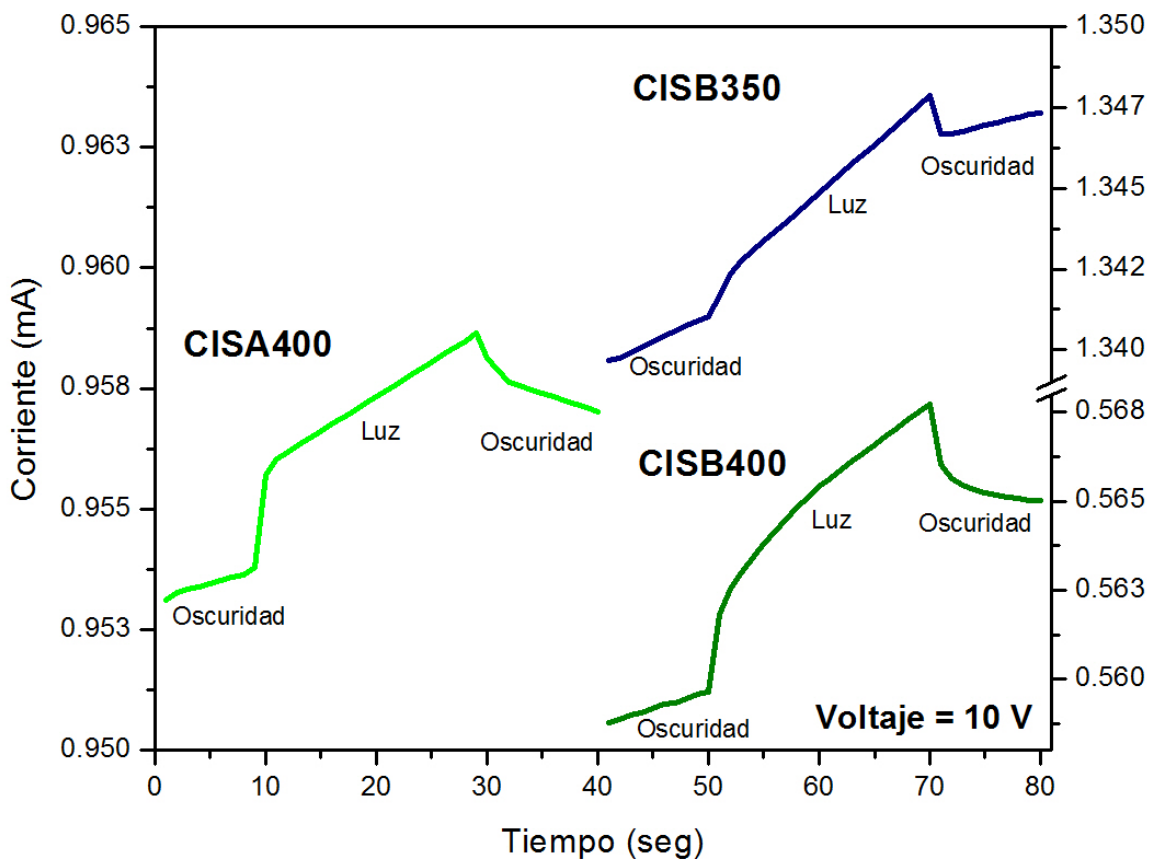


Figura 4.20. Fotorespuesta de las películas CISA400, CISB350 y CISB400.

4.3.5 Espectroscopía de Fotoelectrón por Rayos X (XPS)

Las muestras con estructura vidrio/In/Se/Cu₂Se sin hornear y horneadas a 350 °C y 400 °C (CISA, CISA350 y CISA400) fueron analizadas por espectroscopía de fotoelectrón por rayos X (XPS), esto para identificar los elementos presentes en cada muestra.

En la Figura 4.21 se muestran los espectros de XPS de las muestras CISA, CISA350 y CISA400 en las cuales se observan los picos que corresponde a los elementos Cu, In y Se. Las energías de unión, BE (binding energies) en eV de las regiones Cu2p_{3/2}, In3d_{5/2} y Se3d se muestran en la Tabla 4.13.

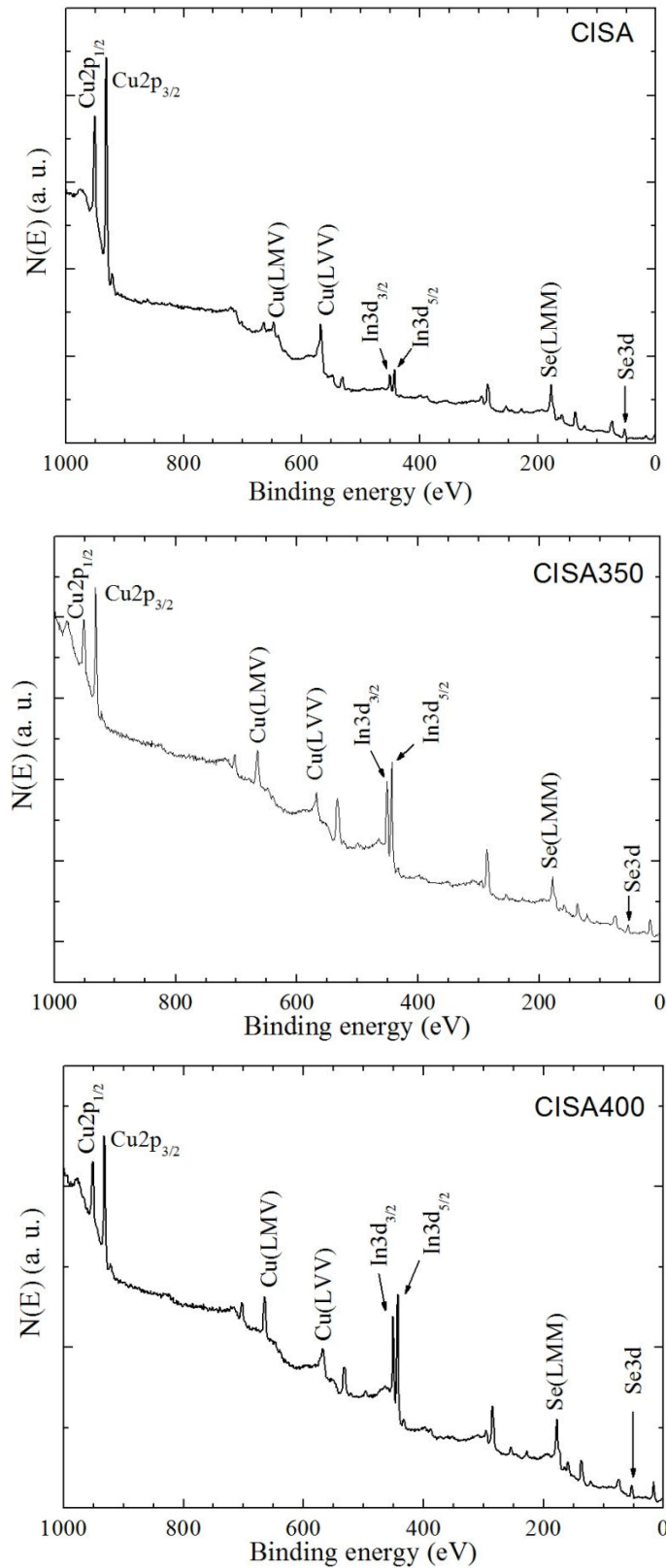


Figura 4.21. Espectro de XPS para muestras CISA, CISA350 y CISA400.

Tabla 4.13. Resultados de XPS de películas CISA, CISA350 y CISA400.

Picos	T _{horneado}	BE (eV) Presente trabajo	BE (eV) Estados elementales	BE (eV) CuInSe ₂ reportado
Cu 2p_{3/2}	Sin Hornear	931.3	932.7	932.6
	350 °C	931.2		
	400 °C	931.2		
In 3d_{5/2}	Sin Hornear	443.3	443.9	444.8
	350 °C	443.1		
	400 °C	443.1		
Se 3d	Sin Hornear	53.0	55.5	54.5
	350 °C	52.8		
	400 °C	52.8		

Los valores obtenidos en este trabajo están por debajo de los valores de estados elementales (XPS International 2011), y también por debajo de los valores que corresponden al compuesto CuInSe₂ (Y. Bharath K. R. and V. Sundara Raja 2006). Se han reportado películas de CIS mediante la técnica de rocío pirolítico obteniendo valores cercanos de energías de unión a los de este trabajo, con valores para las regiones Cu2p_{3/2}, In3d_{5/2} y Se3d de 931.8 eV, 444.5 eV y 53.8 eV respectivamente (K. S. Ramaiah and V. Sundara Raja 2000).

En la Figura 4.22 se muestra el espectro de XPS de las regiones de las muestras CISA, CISA350 y CISA400, y se observa el corrimiento de cada pico de cada región al hornear las muestras. Este corrimiento se debe a la formación de otras fases, como se comprobó con los valores de la Tabla 4.13.

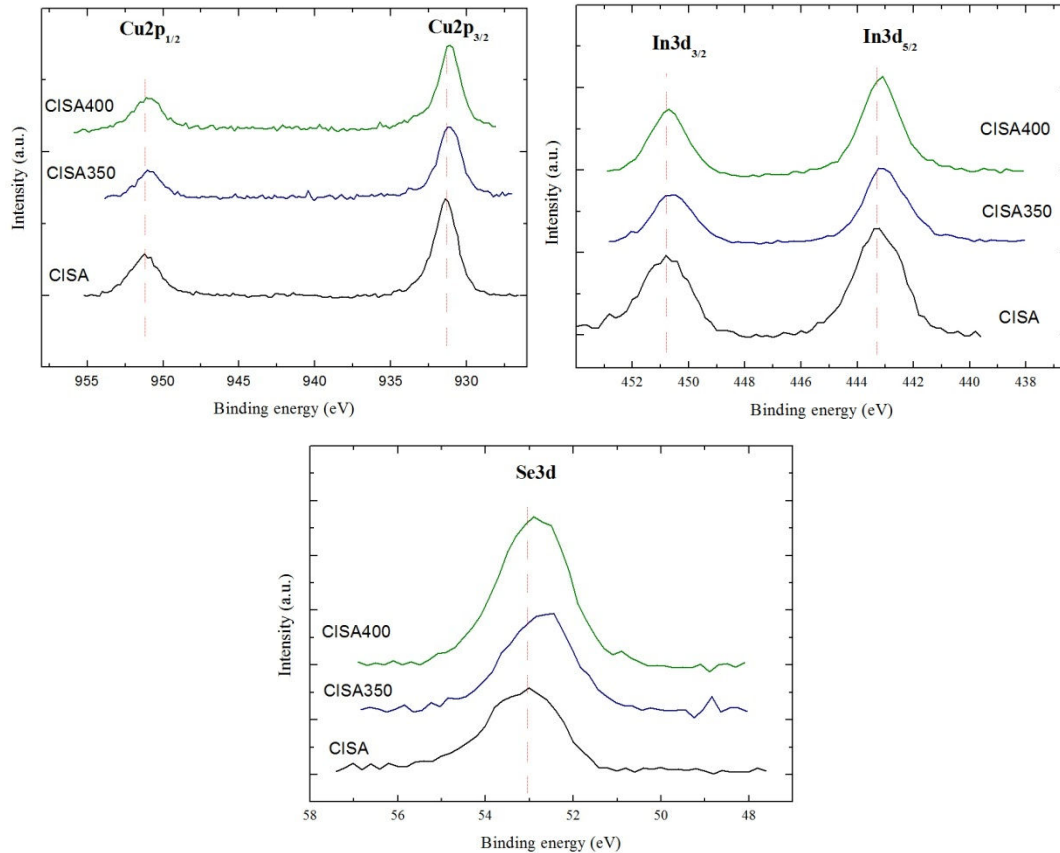


Figura 4.22. Espectro de XPS de las regiones $\text{Cu}2p_{1/2}$, $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{In}3d_{3/2}$, $\text{In}3d_{5/2}$ y $\text{Se}3d$ de las muestras CISA, CISA350 y CISA400.

4.4 FORMACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$

4.4.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La formación de películas de $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ involucra el tratamiento térmico a diferentes temperaturas de multicapas precursoras depositadas por evaporación térmica y baño químico.

Todas las muestras fueron analizadas con la técnica de difracción de rayos X utilizando un difractómetro con radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) en un rango de 2θ de $10\text{-}60^\circ$, y en los patrones de difracción obtenidos se observa que todas

las muestras tienen una estructura policristalina a diferentes temperaturas de horneado.

La Figura 4.23 muestra el patrón de difracción de la muestra CIASB350. Se observa la formación de la fase calcopirita $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ (JCPDS PDF#40-1487) teniendo su pico de mayor intensidad con una orientación preferencial sobre el plano (112), además de que se observan otros picos de este compuesto que corresponden a los planos (200), (105)/(213), (220) y (312). Además se formaron dos diferentes fases tales como In_6Se_7 (JCPDS PDF#25-0385) y CuSe (JCPDS PDF#06-0427).

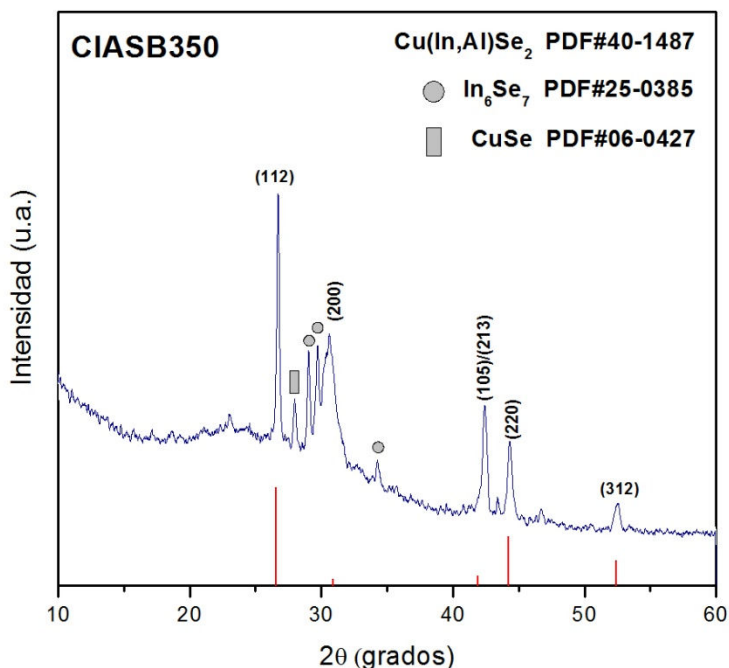


Figura 4.23. Patrón de difracción de muestra CIASB350.

La Figura 4.24 muestra el patrón de difracción de las muestras CIASA, CIASA350 y CIASA400. En la película CIASA se observa el pico de In metálico con orientación preferencial sobre el plano (101), además de las fases Cu_{2-x}Se (JCPDS PDF#06-0680) y SeO_2 (JCPDS PDF#22-1314). En CIASA350 el pico de indio desaparece completamente y se observan nuevos picos. El pico de mayor intensidad corresponde al compuesto de calcopirita $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ con

orientación preferencial sobre el plano (112), además de que se observan otros picos de este compuesto que corresponden a los planos (200), (105)/(213), (220) y (312). A esta temperatura de horneado se forma una fase secundaria que corresponde a In_6Se_7 . En CIASA400 la intensidad del pico (112) de $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ disminuye en comparación con la muestra CIASA350, además aparece la reflexión de un plano diferente de la fase secundaria In_6Se_7 .

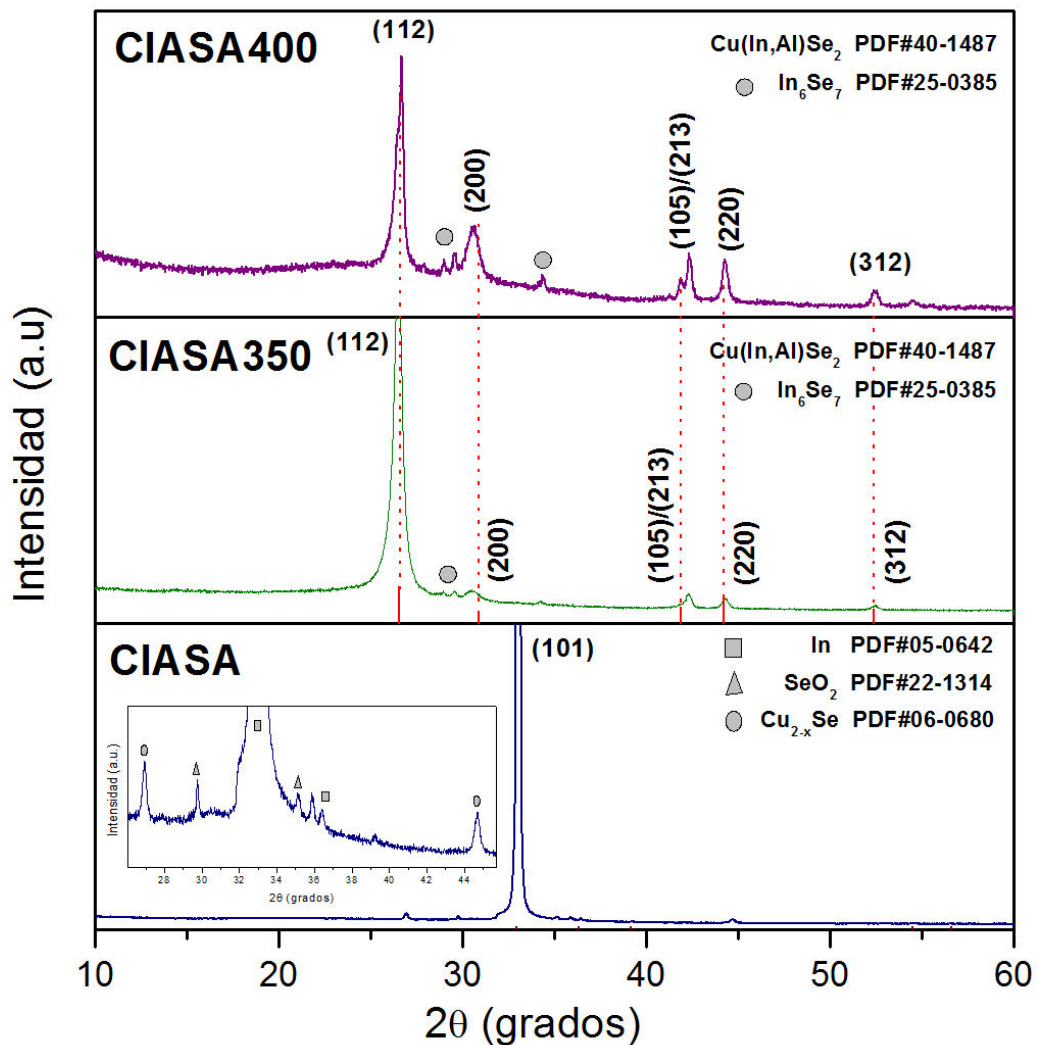


Figura 4.24. Patrón de difracción de muestras CIAS, CIASA350 y CIASA400.

En la Tabla 4.14 se muestran los valores del tamaño de partícula calculado a partir del uso de la ecuación 2 utilizando el pico de difracción (112) de las muestras CIASA350, CIASA400 y CIASB350.

Tabla 4.14. Tamaño de partícula de muestras CIASA350, CIASA400 y CIASB350.

Muestra	In	Al	Se	Cu	T _{horneado}	FWHM	D (nm)
CIASA350	85 nm	11.9 nm	3 capas	1 capa	350 °C	0.292	28
CIASA400	85 nm	11.9 nm	3 capas	1 capa	400 °C	0.473	17
CIASB350	84.9 nm	10 nm	3 capas	1 capa	350 °C	0.192	43

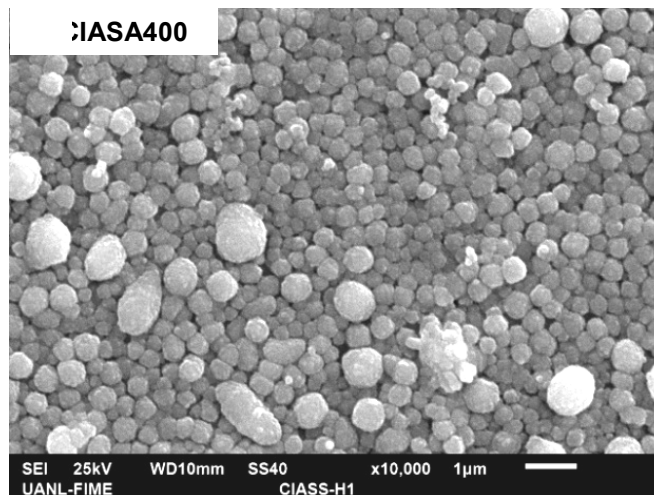
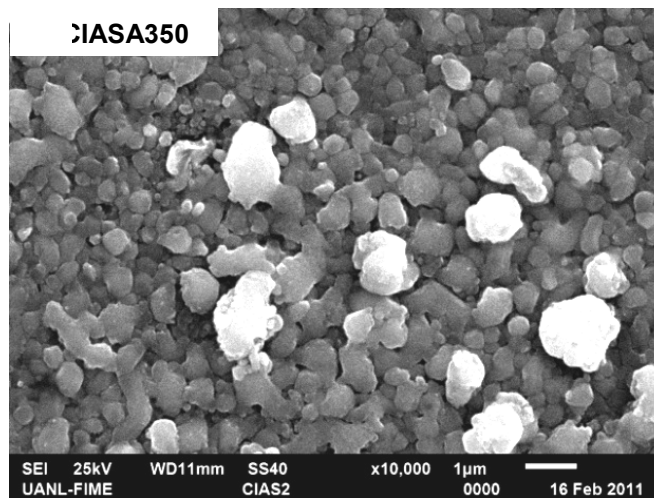
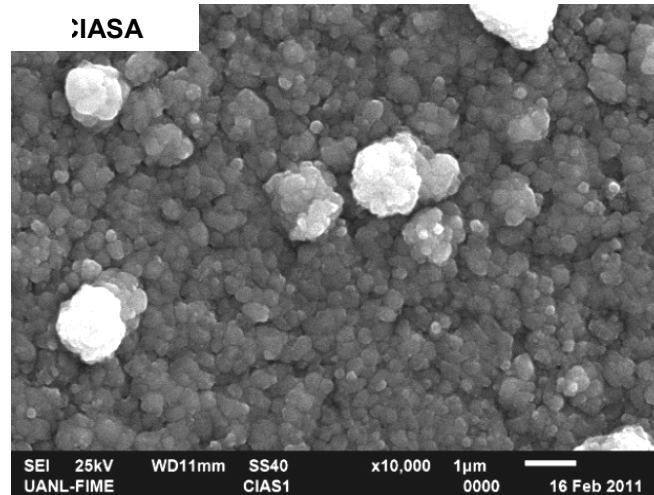
En estudios previos han obtenido tamaños de partícula del orden de 18-23 nm (M. Dhanam et al. 2010) utilizando la técnica de SILAR y 58 nm (S. Marsillac et al. 2002) utilizando la evaporación elemental de los cuatro precursores.

4.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de todas las muestras fue analizada con la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la Figura 4.25 se muestran las imágenes de SEM para las películas CIASA (a), CIASA350 (b), CIASA400 (c), CIASB (d) y CIASB350 (e). En CIASA se observa una morfología uniforme con granos esféricos muy pequeños y muy compactos, y parecen formar granos más grandes, con ciertos granos blancos que corresponden al Cu_2Se (capa superior). Al hornear a 350 °C (CIASA350) se forman granos más grandes con la unión de otros granos pequeños sin una distribución uniforme, lo cual indica la formación de la fase calcopirita, y en la parte inferior de la superficie se observan granos pequeños idénticos a los de la muestra CIASA. Siguen apareciendo partículas de color blanco pertenecientes al Cu_2Se . En CIASA400 los granos se distribuyen uniformemente manteniendo un tamaño similar la mayoría de los granos, mientras que las partículas de Cu_2Se crecieron. En CIASB se observan granos esféricos pequeños compactos distribuidos homogéneamente con la presencia de algunos granos más

grandes. Al hornear a 350 °C (CIASB350) los granos esféricos se separan un poco entre ellos y se adquiere una homogeneidad en el tamaño de los granos.



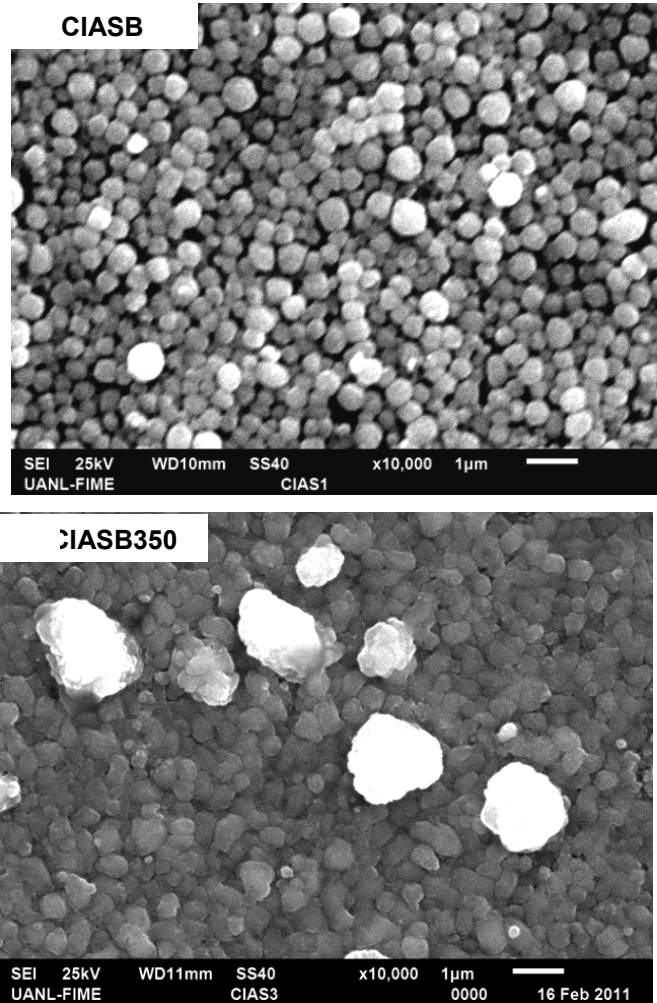


Figura 4.25. Imágenes de SEM de películas a) CIASA, b) CIASA350, c) CIASA400, d) CIASB y e) CIASB350.

Las mediciones semicuantitativas de cada elemento mediante EDAX se muestran en la Tabla 4.15. Las cantidades de aluminio en las muestras CIASA350, CIASA400 y CIASB350 fueron de 0.2, 0.17 y 0.2 respectivamente.

Tabla 4.15. Microanálisis elemental por EDAX de películas CIASA y CIASB.

Muestras	Cu (%at)	In (%at)	Al (%at)	Se (%at)	Al/(In+Al)
CIASA	37.59	31.72	8.59	22.18	0.21
CIASA350	36.94	29.39	7.61	26.07	0.20
CIASA400	37.81	31.95	6.50	23.74	0.17
CIASB	41.41	33.04	1.93	23.62	0.06
CIASB350	34.72	31.30	7.96	26.02	0.20

4.4.3 Análisis de la formación del compuesto $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$

Debido a que el compuesto $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)\text{Se}_2$ (CIAS) no tiene un patrón estándar de difracción se utiliza el patrón de CuInSe_2 (CIS) ya que CIAS es una aleación de CIS. Para comprobar que se tiene el compuesto CIAS se analiza el pico de mayor intensidad, el cual es el (112) y conforme la cantidad de aluminio (x) en la película aumenta, el pico tiene un corrimiento a lo largo del eje 2θ hacia la derecha (E. Halgand et al. 2005). En la Figura 4.26 se muestra el análisis del corrimiento del pico (112) de las muestras CIASA350, CIASA400 y CIASB350 comparadas con el estándar CIS. Se observa que conforme la temperatura de horneado es menor, el corrimiento es mayor, de la misma manera si la cantidad de aluminio aumenta, el corrimiento se presenta.

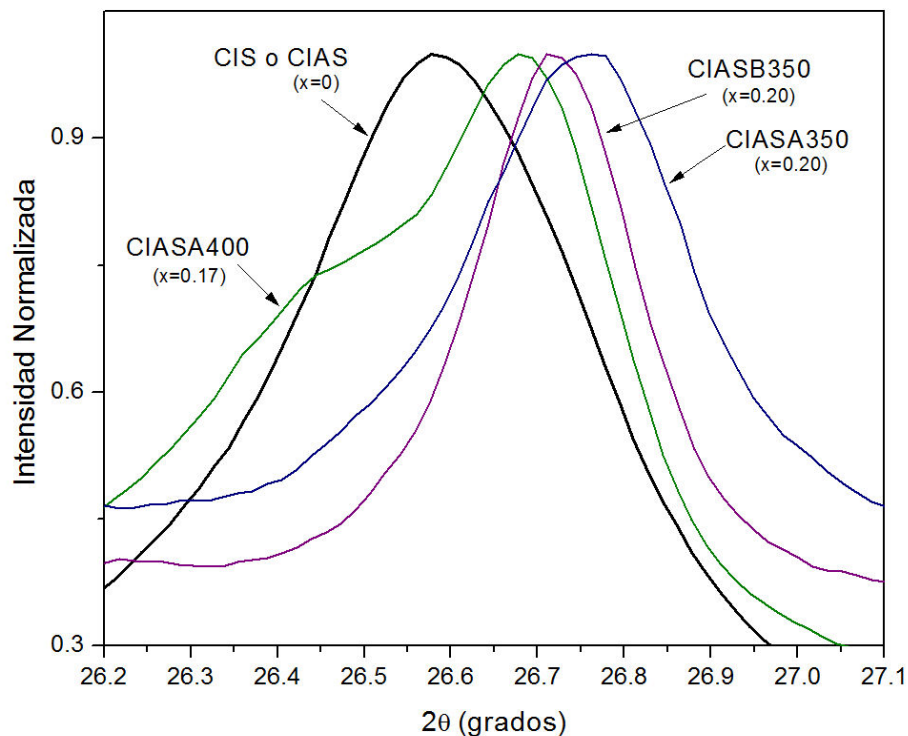


Figura 4.26. Corrimiento del pico (112) de las muestras CIASA350, CIASA400 y CIASB350.

Este tipo de corrimiento se presenta en estudios previos (S. Yamada et al. 2009) y se lo atribuyen a la disminución del espaciamento d .

4.4.4 Espectrofotometría UV-Vis-NIR (Propiedades Ópticas)

El espectro de absorción óptica de las películas CIASA350, CIASA400 y CIASB350 se muestra en la Figura 4.27. El espectro fue medido en el rango de longitud de onda de 400-1600 nm. Se observa una alta absorción en todo el rango del espectro visible. Las películas CIASA350 y CIASA400 mantienen casi los mismos valores de absorción a lo largo de todo el rango de longitud de onda, mientras que la película CIASB350 tiene valores de absorción mayores que las dos muestras anteriores, únicamente que al llegar a 800 nm la absorción se vuelve prácticamente constante.

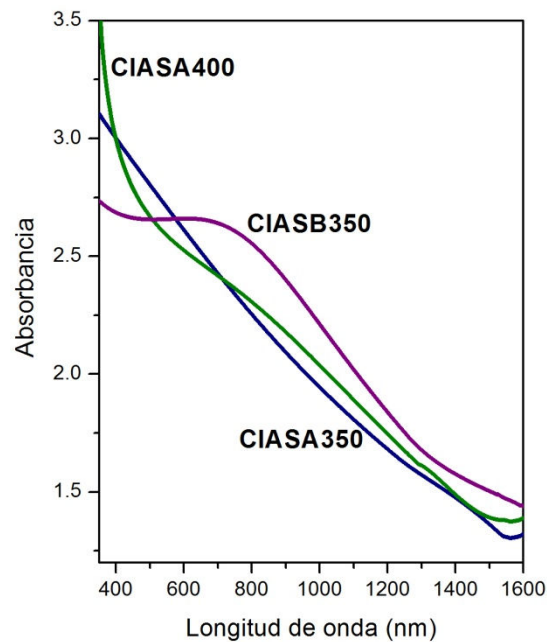


Figura 4.27. Espectro de absorción óptica de CIASA350, CIASA400 y CIASB350.

Como las películas de $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$ son un semiconductor con brecha de energía directa, se puede utilizar la ecuación 3 para calcular su brecha de energía, extrapolando la porción lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ a $\alpha = 0$. En la Figura 4.28 para las muestras CIASA350 (a) y CIASA400 (b) se observa el cálculo de la brecha de energía. Los valores de E_g para las muestras fueron de

1.32 eV y 1.28 eV respectivamente. En la Figura 4.29 se observa el cálculo de la E_g para la muestra CIASB350 que fue de 1.25 eV.

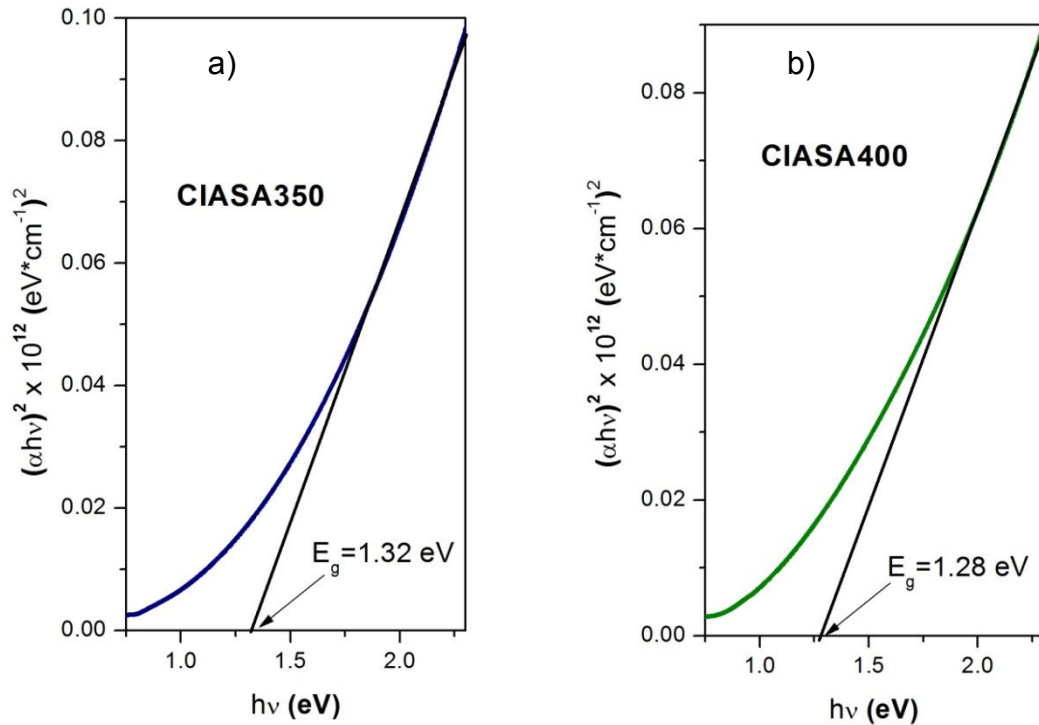


Figura 4.28. Evaluación de la brecha de energía de películas a) CIASA350 y b) CIASA400.

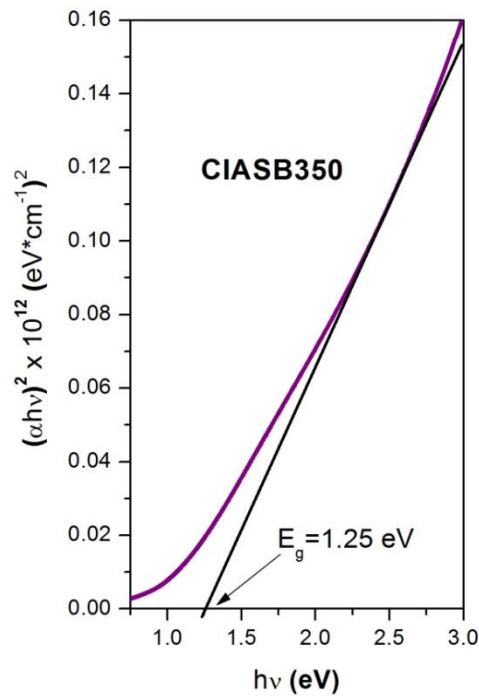


Figura 4.29. Evaluación de la brecha de energía de película CIASB350.

Existe una ecuación en la cual se puede calcular el valor de brecha de energía (E_g) con respecto a la cantidad de aluminio que se tiene en una película CIAS (P. D. Paulson et al. 2002):

$$E_g(x) = (1 - x)E_g(A) + xE_g(B) - bx(1 - x) \quad (4)$$

Donde $E_g(A) = 1.04$ eV que es la brecha de energía del CuInSe_2 , $E_g(B) = 2.67$ eV que es la brecha de energía del CuAlSe_2 , x es la cantidad de aluminio en la muestra y b es un coeficiente óptico, que para este caso su valor es de 0.59 eV (S-H. Wei and A. Zunger 1995). Conociendo los valores de aluminio que tenemos en las muestras, se calcularon las brechas de energía para las muestras CIASA350, CIASA400 y CIASB350 las cuales se muestran en la Tabla 4.16.

Tabla 4.16. Valores calculados de E_g para muestras CIASA350, CIASA400 y CIASB350.

Muestra	E_g (eV) Propiedades eléctricas	E_g (eV) Calculado Ecuación 4
CIASA350	1.32	1.27
CIASA400	1.28	1.23
CIASB350	1.25	1.27

También el efecto de alejar con Al las películas de CuInSe_2 afecta los valores de las constantes de la red (a_0 y c_0). En la Figura 4.30 se muestra la variación de las constantes de la red con la brecha de energía cuando el CuInSe_2 es aleado con Ga y Al (E. Halgand et al. 2005). A una brecha de energía dada, el cambio en las constantes es menor cuando es aleado con Al que con Ga. Esto ayuda a alcanzar una mayor brecha de energía aleando con Al con un menor cambio en las propiedades estructurales del CuInSe_2 .

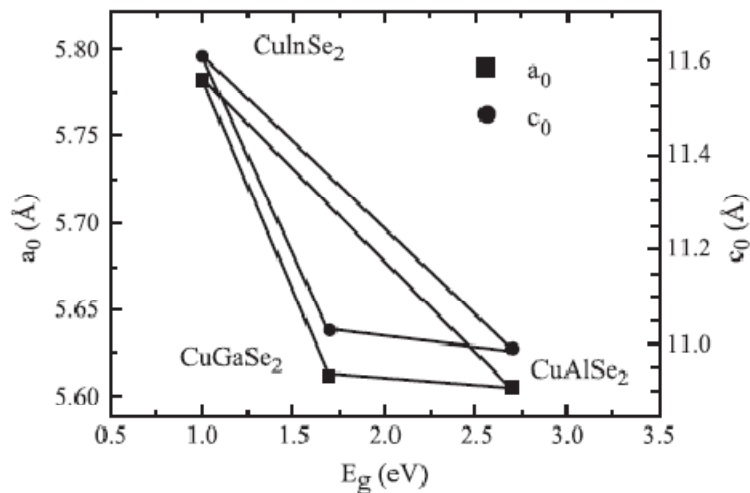


Figura 4.30. Variaciones de las constantes de la red a_0 y c_0 con la brecha de energía de CuInSe_2 aleándolo con Al.

4.4.5 Fotoconductividad (Propiedades Eléctricas)

Se midieron las propiedades eléctricas de fotocorriente y se calcularon las conductividades eléctricas de las películas horneadas $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$.

La Figura 4.31 muestra la fotorespuesta de la película CIASB350, la cual se midió bajo la oscuridad y luz a temperatura ambiente en un tiempo de 40 segundos. Se utilizó un voltaje de 5 V. La muestra CIASB350 mostró un incremento en su corriente al incidirle la luz y su corriente incrementaba en forma lineal, comportamiento típico de una película que contiene Cu_2Se el cual es altamente conductor. Las películas CIASA350 y CIASA400 no tuvieron valores de fotocorriente, ya que la corriente incrementaba de forma lineal conforme transcurría el tiempo tanto en oscuridad como en luz.

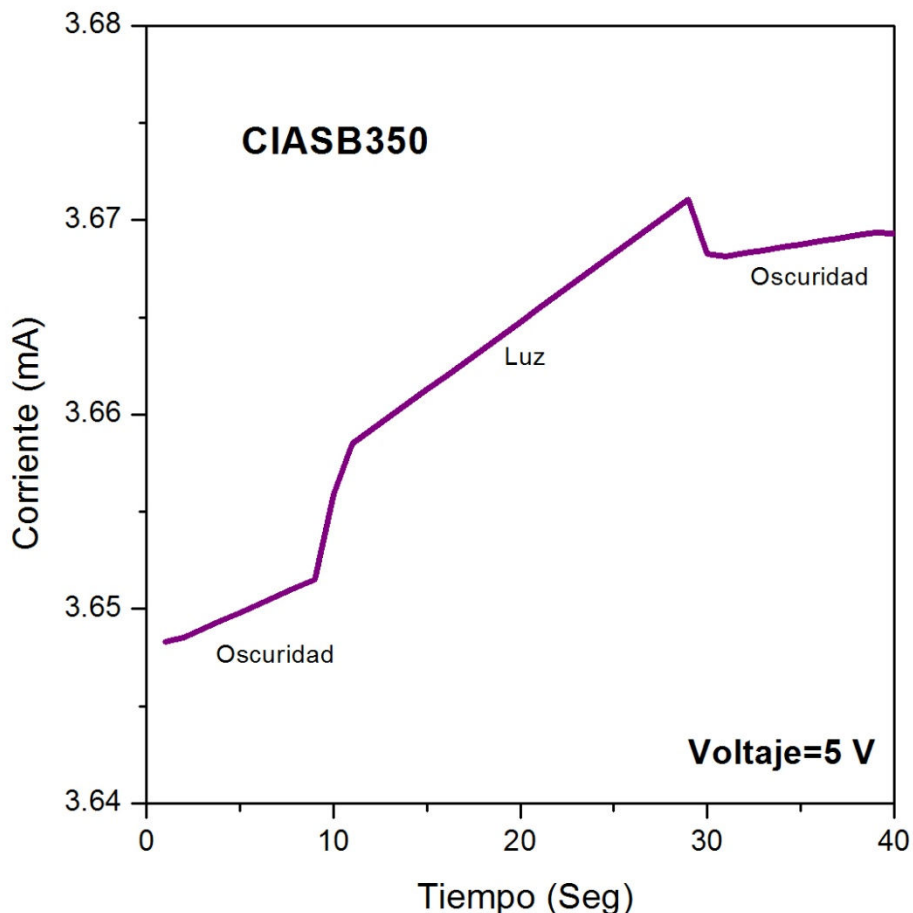


Figura 4.31. Fotorespuesta de película CIASB350.

4.4.6 Espectroscopía de Fotoelectrón por Rayos X (XPS)

Las muestras con precursores metálicos coevaporados (CIASA) y evaporados secuencialmente (CIASB) horneadas a 350 °C y 400 °C (CIASA350, CIASA400 y CIASB350) fueron analizadas por espectroscopía de fotoelectrón por rayos X (XPS), para identificar los elementos presentes en cada muestra.

En la Figura 4.32 se muestran los espectros de XPS para las muestras CIASA350 y CIASA400, en los cuales se observan los picos que corresponde a los elementos Cu, In, Al y Se. Las energías de unión (binding energies) en eV

de las regiones $\text{Cu}2p_{1/2}$, $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{In}3d_{3/2}$, $\text{In}3d_{5/2}$, $\text{Al}2s$, $\text{Al}2p$ y $\text{Se}3d$ se muestran en la Tabla 4.17.

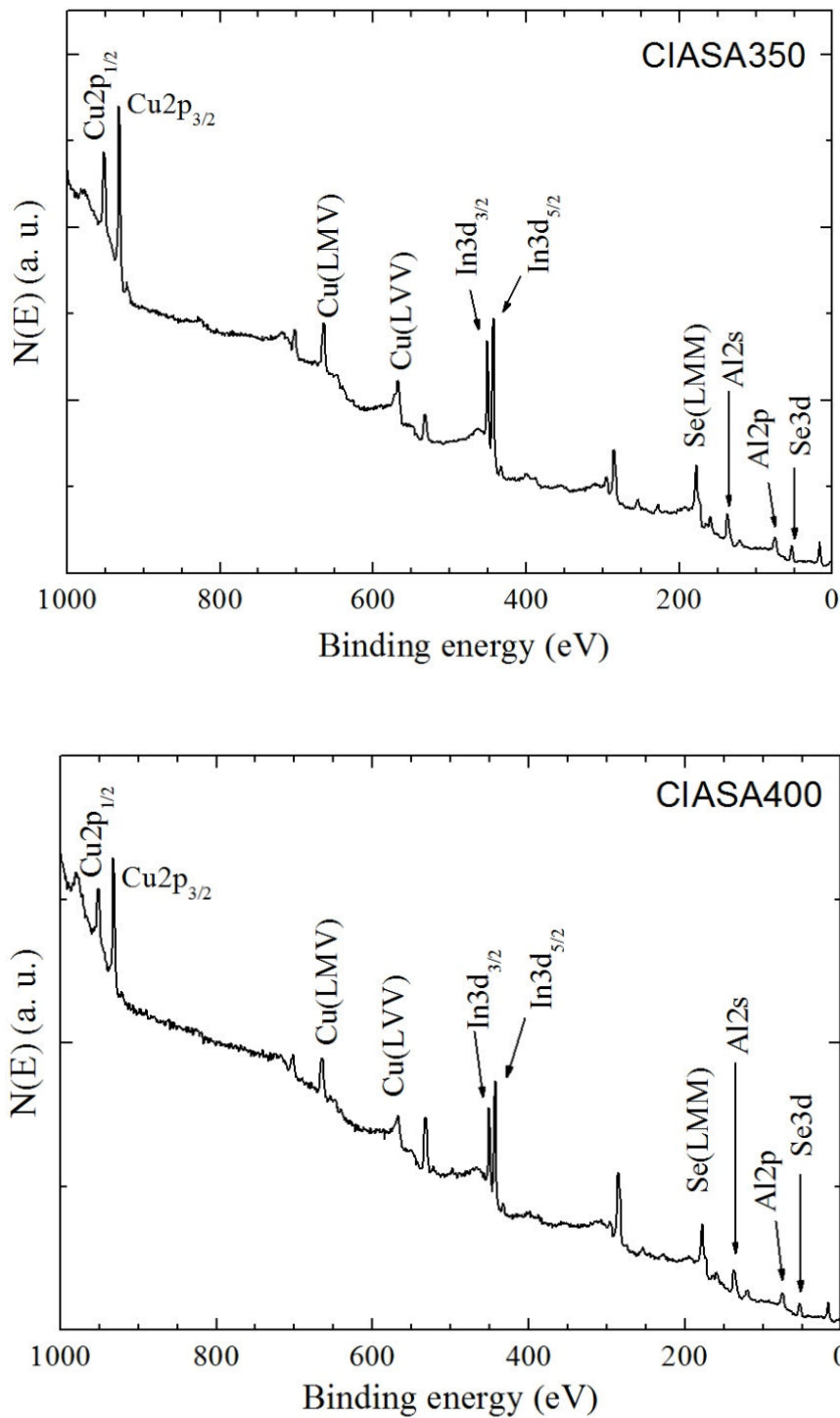


Figura 4.32. Espectro de XPS para muestras CIASA350 y CIASA400.

Tabla 4.17. Resultados de XPS de muestras CIASA350 y CIASA400.

Picos	Muestra	BE (eV) Presente trabajo	BE (eV) Estados elementales	BE (eV) CuInSe ₂ reportado	BE (eV) CuAlSe ₂ reportado
Cu 2p _{3/2}	CIASA350	931.11	932.7	932.6	932.4
	CIASA400				
In 3d _{5/2}	CIASA350	443.25	443.9	444.8	-
	CIASA400				
Al 2p _{3/2}	CIASA350	74.04	72.55	-	74.6
	CIASA400				
Se 3d	CIASA350	53.04	55.5	54.5	55.2
	CIASA400				

Los valores obtenidos en este trabajo están por debajo de los valores de estados elementales (XPS International 2011) excepto Al2p_{3/2} el cual está por encima del estado elemental, y también por debajo de los valores que corresponden al compuesto CuInSe₂ y CuAlSe₂ (Y. Bharath K. R. and V. Sundara Raja 2006). Estos investigadores obtuvieron películas de CIAS mediante la técnica de coevaporación con $x = 0.3$ y obtuvieron valores de energías de unión para las regiones Cu2p_{3/2}, In3d_{5/2}, Al2p_{3/2} y Se3d de 932.6 eV, 444.9 eV, 74.7 eV y 54.7 eV respectivamente.

4.5 REFERENCIAS

- A. A. Rockett. «Current status and opportunities in chalcopyrite solar cells.» *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 14 (2010): 143-148.
- A. F. El-Deeb et al. «Structural and electrical properties of In₆Se₇ thin films.» *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008): 125305 (7 pp).

B. D. Cullity and R. S. Stock. «Elements of X-Ray Diffraction.» 96-102. New York: Prentice Hall, 2001.

E. Halgand et al. «Physico-chemical characterization of Cu(In,Al)Se₂ thin film for solar cell by a selenization process.» *Thin Solid Films* 480-481 (2005): 443-446.

F. D. Jiang and J. Y. Feng. «Effect of temperature on selenization process of metallic Cu-In alloy precursors.» *Thin Solid Films* 515 (2006): 1950-1955.

K. Bindu et al. «Amorphous selenium thin films prepared using chemical bath deposition: optimization of the deposition process and characterization.» *Semiconductor Science and Technology* 17 (2002): 270-274.

K. S. Ramaiah and V. Sundara Raja. «AES and XPS analyses of CuIn(S_{1-x}Se_x)₂ thin films grown by spray pyrolysis technique.» *Scripta Materialia* 44 (2000): 771-777.

M. Dhanam et al. «An investigation on silar (Cu(In_{1-x}Al_x)Se₂ thin films.» *Materials Science and Engineering B* 174 (2010): 209-215.

P. D. Paulson et al. «CuIn_{1-x}Al_xSe₂ thin films and solar cells.» *Journal of Applied Physics* 91 (2002): 10153-10156.

S. C. Park et al. «Fabrication of CuInSe₂ films and solar cells by the sequential evaporation of In₂Se₃ and Cu₂Se binary compounds.» *Solar Energy Materials & Solar Cells* 69 (2001): 99-105.

S. H. Yoon et al. «Preparation of CuInSe₂ thin films through metal organic chemical vapor deposition method by using di-methylselenobis(dimethylindium) and bis(ethylisobutyrylacetato) copper (II) precursors.» *Thin Solid Films* 515 (2006): 1544-1547.

S. Marsillac et al. «High-efficiency solar cells based on Cu(In,Al)Se₂ thin films.» *Applied Physics Letter* 81 (2002): 1350-1352.

S. Yamada et al. «Effect of Al addition on the characteristics of Cu(In,Al)Se₂ solar cells.» *Journal of Crystal Growth* 311 (2009): 731-734.

S-H. Wei and A. Zunger. «Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys.» *Journal Applied of Physics* 78 (1995): 3846-3856.

Sreekumar et al. «Enhancement of band gap and photoconductivity in gamma indium selenide due to swift heavy ion irradiation.» *Journal of Applied Physics* 103 (2008).

XPS International. 2011. www.xpsdata.com.

Y. Bharath K. R. and V. Sundara Raja. «Preparation and characterization of CuIn_{0.3}Al_{0.7}Se₂ thin film for tandem solar cells.» *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006): 1656-1665.

5

Conclusiones

Este trabajo de investigación presentó los resultados de la preparación de películas delgadas de In_6Se_7 , Cu_{2-x}Se , CuInSe_2 y $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$ para su aplicación en celdas solares por métodos sencillos, de bajo costo y no tóxicos, utilizando las técnicas de depósito de evaporación térmica y baño químico.

- Películas de In_6Se_7 fueron preparadas depositando por baño químico selenio sobre una película de indio depositada previamente por evaporación térmica.
- Las temperaturas de horneado a las cuales se obtiene completamente la fase In_6Se_7 es de 300-400 °C, dependiendo del espesor de indio y de las capas de selenio que se tengan en la película. Al aumentar el espesor de indio, se necesita mayor temperatura para formar completamente la fase In_6Se_7 .
- El tamaño de partícula de las películas de In_6Se_7 incrementa conforme se incrementa el espesor de la capa de indio y el número de capas de selenio.
- Las películas de In_6Se_7 mostraron una morfología en forma de discos bicóncavos, característica de la formación de la fase In_6Se_7 . Actualmente no han reportado este tipo de morfología para este compuesto.
- Al aumentar el espesor de indio se incrementa la absorbancia óptica en el rango del espectro visible.
- Los valores de brecha de energía que se obtuvieron para las películas que formaron completamente la fase In_6Se_7 fue de 1.60-1.65 eV.
- Las películas de In_6Se_7 mostraron un comportamiento fotosensible, lo cual indica que hubo un incremento en su corriente al incidirles luz sobre ellas.
- Películas de Cu_{2-x}Se fueron depositadas por baño químico para su uso como capa precursora para la formación de películas de CuInSe_2 .

- Se obtuvieron películas de CuInSe_2 mediante el depósito de indio por evaporación térmica y selenio y Cu_2Se por baño químico (vidrio/In/Se/ Cu_2Se).
- La completa formación de la fase calcopirita CuInSe_2 requirió del tratamiento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ de la estructura multicapas vidrio/In/Se/ Cu_2Se /Se. El efecto de agregar tres capas extras de selenio después de la capa de Cu_2Se fue la completa formación de la fase calcopirita sin la presencia de fases secundarias, especialmente de la fase Cu_2Se , y de mejorar la cristalinidad del compuesto. Además las capas extras de selenio contribuyeron a incrementar la relación $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{In})$, la cual debe ser lo más cercana al valor de uno.
- Las películas de CuInSe_2 mostraron una morfología con granos alargados distribuidos uniformemente (estructura vidrio/In/Se/ Cu_2Se), mientras que las películas con capas extras de selenio (estructura vidrio/In/Se/ Cu_2Se /Se) mostraron una morfología con formas horizontales tipo agujas distribuidas uniformemente que desaparecían conforme aumentaba la temperatura de horneado.
- La brecha de energía de las películas de CuInSe_2 con capas extras de selenio disminuyó al aumentar la temperatura de horneado, obteniendo valores de 1.02 eV y 1 eV para las temperaturas de $350\text{ }^\circ\text{C}$ y $400\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente, esto debido a que a mayor temperatura mejora la cristalinidad del compuesto, y el valor estándar de las películas de CIS es de 1 eV .
- Las películas de CIS mostraron fotosensibilidad, obteniéndose valores de conductividad eléctrica en el rango de $1.1\text{-}2.7\text{ }(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$.
- Se utilizó la técnica de XPS para determinar los elementos presentes en la muestra, obteniendo que los valores de energías de unión para las muestras con estructura multicapa vidrio/In/Se/ Cu_2Se están por debajo de los valores de estados elementales de los elementos presentes, así como de los valores reportados para el compuesto CuInSe_2 . Esto se percibe con el corrimiento

de los picos de cada elemento en los espectros de XPS reportados en este trabajo.

- Se obtuvieron películas de $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ mediante la evaporación secuencial de indio y aluminio y mediante la coevaporación de estos dos metales, depositando sobre ellos por baño químico selenio y Cu_2Se .
- La mejor formación de la fase $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ se llevo a cabo mediante la coevaporación de los precursores metálicos indio y aluminio, teniendo una menor cantidad de fases secundarias presentes que en la película formada con la evaporación secuencial.
- El tamaño de partícula de la película $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ fue más grande en la muestra evaporada secuencialmente, esto debido a que la alta presencia de la fase secundaria CuSe promueve el incremento en el tamaño.
- Se observaron granos esféricos y distribuidos uniformemente en las películas de CIAS, con pequeñas partículas de color blanco, pertenecientes al Cu_2Se .
- Se analizó el pico de difracción (112) de las muestras horneadas para determinar la formación del compuesto CIAS, ya que reportes previos han demostrado que el pico (112) tiene un corrimiento sobre el eje de 2θ conforme incrementa la cantidad de aluminio en la muestra. Este análisis se llevó a cabo comparando el pico (112) de CuInSe_2 con los picos (112) de $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ de las muestras obtenidas en este trabajo. Se mostró que el corrimiento está función de la cantidad de aluminio que se le agregó a la muestra, además de la forma de depósito de los precursores y de la temperatura de horneado.
- Se tuvo una alta absorbancia óptica en el rango del espectro visible para las muestras coevaporadas.
- Se obtuvieron brechas de energía para las muestras coevaporadas a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y $400\text{ }^\circ\text{C}$ de 1.32 eV y 1.28 eV respectivamente, valores muy cercanos a los valores calculados mediante una relación matemática que está en función de la cantidad de aluminio de la muestra.

- La película evaporada secuencialmente tuvo fotosensibilidad, mientras que las películas coevaporadas no lo tuvieron, ya que su corriente incrementaba en forma lineal con respecto al tiempo, sin tener ninguna respuesta visible ante el efecto de la luz.
- Se analizaron las películas de CIAS mediante la técnica de XPS para determinar los elementos presentes en la muestra, obteniendo que los valores de energías de unión para las muestras con precursores metálicos coevaporados están por debajo de los valores de estados elementales de los elementos presentes, a excepción del Al $2p_{3/2}$ que está por encima del valor de estado elemental, así como de los valores reportados para los compuestos $CuInSe_2$ y $CuAlSe_2$.

El autor de este trabajo de investigación espera que este proyecto tenga una pequeña contribución en el desarrollo de tecnología fotovoltaica que ayude a desarrollar dispositivos fotovoltaicos de mayor eficiencia y de bajo costo para construir un mundo sostenible.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Potencial solar en el mundo (promedio anual de energía solar, kWh/m ² /día).....	2
Figura 1.2. Producción de celdas solares del 2000-2010	3
Figura 1.3. (a) Sección transversal esquemática de una celda solar. (b) Diagrama de bandas de una celda solar.....	5
Figura 1.4. Diagramas esquemáticos de dispositivos fotovoltaicos de películas delgadas.....	7
Figura 1.5. Diagrama esquemático de celda solar de alta eficiencia de triple unión.	9
Figura 1.6. Eficiencias de las diferentes tecnologías de celdas solares a través del tiempo.....	11
Figura 1.7. Unidad de evaporación térmica.	16
Figura 1.8. Depósito por baño químico.	17
Figura 1.9. Diagrama esquemático de un difractor de rayos X.	19
Figura 2.1. Estructura cristalina tetragonal calcopirita.	26
Figura 2.2. Brecha de energía de varias aleaciones semiconductoras con estructura calcopirita Cu(In,Ga)Se ₂ , CuIn(S,Se) ₂ , (Cu,Ag)InSe ₂ y Cu(In,Al)Se ₂	32
Figura 3.1. Proceso de obtención de películas delgadas de Cu(In,Al)Se ₂ por coevaporación de precursores metálicos.	43
Figura 3.2. Proceso de obtención de películas delgadas de seleniuro de indio.	49
Figura 3.3. Diseño de experimentos para las películas delgadas de seleniuro de indio.....	50
Figura 3.4. Depósito de precursor metálico por evaporación térmica.	51
Figura 3.5. Depósito de selenio por baño químico.....	51
Figura 3.6. Depósito de seleniuro de cobre por baño químico.....	53
Figura 3.7. Proceso de obtención de películas delgadas de CuInSe ₂	53
Figura 3.8. Proceso de obtención de películas delgadas de CuInSe ₂ con capa extra de Se.....	53
Figura 3.9. Diseño de experimentos para películas de CuInSe ₂ con estructura multicapas vidrio/In/Se/Cu ₂ Se.	54

Figura 3.10. Diseño de experimentos para películas de CuInSe_2 con estructura multicapas vidrio/ $\text{In}/\text{Se}/\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Se}$	54
Figura 3.11. Proceso de obtención de películas delgadas de $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ por evaporación secuencial de precursores metálicos.	56
Figura 3.12. Diseño de experimentos para películas de $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ por un proceso de cuatro etapas.....	57
Figura 3.13. Diseño de experimentos para películas de $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ por un proceso de cinco etapas.....	57
Figura 4.1. Patrón de difracción de muestras con capa de In -20 nm y una capa de selenio (a) sin hornear, (b) 200 °C, (c) 300 °C (incluye estándar de In e In_6Se_7).	63
Figura 4.2. Patrón de difracción de muestras con capa de In -50 nm y dos capas de selenio (a) sin hornear, y horneadas en N_2 a temperaturas de: (b) 200 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C (incluye estándar de In e In_6Se_7)....	64
Figura 4.3. Patrón de difracción de muestras con capa de In -50 nm y tres capas de selenio (a) sin hornear, (b) 200 °C, (c) 300 °C (incluye estándar de In e In_6Se_7).	66
Figura 4.4. Patrón de difracción de muestras con capa de In -100 nm y tres capas de selenio (a) sin hornear, (b) 200 °C, (c) 300 °C (incluye estándar de In e In_6Se_7).	67
Figura 4.5. Imágenes de SEM de muestras a) In -20 nm, b) IS20-1, c) IS20-12, d) IS20-13.....	70
Figura 4.6. Imágenes de SEM de muestras a) IS50-2, b) IS50-3, c) IS50-22, d) IS50-32, e) IS50-23, f) IS50-33.	74
Figura 4.7. Imágenes de SEM de muestras a) IS100-3, b) IS100-32, c) IS100-33 (10,000X).....	76
Figura 4.8. (a) Espectro de absorbancia óptica de IS20-13; (b) Evaluación de la brecha de energía de IS20-13.....	78
Figura 4.9. Espectro de absorbancia óptica de IS50-23 e IS50-33.....	79
Figura 4.10. Evaluación de la brecha de energía de IS50-23 e IS50-33.....	79
Figura 4.11. Fotorrespuesta de las películas IS20-13, IS50-23 e IS50-33.....	81
Figura 4.12. Patrón de difracción de películas de Cu_2Se sobre sustrato de vidrio.	82

Figura 4.13. Imagen de SEM de película de Cu_{2-x}Se	83
Figura 4.14. Patrón de difracción de muestras CISA, CISA350 y CISA400 (incluye estándar de In y CuInSe_2).....	85
Figura 4.15. Patrón de difracción de muestras CISB, CISB350 y CISB400 (incluye estándar de In y CuInSe_2).....	86
Figura 4.16. Imágenes de SEM de películas CISA antes y después de hornear.	89
Figura 4.17. Imágenes de SEM de películas CISB antes y después de hornear.	90
Figura 4.18. Espectro de absorbancia óptica de CISA400, CISB350 y CISB400.	92
Figura 4.19. Evaluación de la brecha de energía de películas a) CISB350 y b) CISB400.....	92
Figura 4.20. Fotorrespuesta de las películas CISA400, CISB350 y CISB400....	94
Figura 4.21. Espectro de XPS para muestras CISA, CISA350 y CISA400.....	95
Figura 4.22. Espectro de XPS de las regiones $\text{Cu}2p_{1/2}$, $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{In}3d_{3/2}$, $\text{In}3d_{5/2}$ y $\text{Se}3d$ de las muestras CISA, CISA350 y CISA400.....	97
Figura 4.23. Patrón de difracción de muestra CIASB350.....	98
Figura 4.24. Patrón de difracción de muestras CIAS, CIASA350 y CIASA400.....	99
Figura 4.25. Imágenes de SEM de películas a) CIASA, b) CIASA350, c) CIASA400, d) CIASB y e) CIASB350.....	102
Figura 4.26. Corrimiento del pico (112) de las muestras CIASA350, CIASA400 y CIASB350.....	103
Figura 4.27. Espectro de absorbancia óptica de CIASA350, CIASA400 y CIASB350.....	104
Figura 4.28. Evaluación de la brecha de energía de películas a) CIASA350 y b) CIASA400.....	105
Figura 4.29. Evaluación de la brecha de energía de película CIASB350.....	105
Figura 4.30. Variaciones de las constantes de la red a_0 y c_0 con la brecha de energía de CuInSe_2 aleándolo con Al.....	107
Figura 4.31. Fotorrespuesta de película CIASB350.....	108
Figura 4.32. Espectro de XPS para muestras CIASA350 y CIASA400.....	109

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Ventajas y desventajas de la energía solar fotovoltaica.....	4
Tabla 1.2. Estudio y clasificación de las tecnologías de depósito de películas delgadas.	13
Tabla 4.1. Picos de difracción de In_6Se_7 en la muestra In-20nm/Se(I) horneada a 300 °C (IS20-13).	63
Tabla 4.2. Picos de difracción de In_6Se_7 en la muestra In-50nm/Se(II) horneada a 400 °C (IS50-24).	65
Tabla 4.3. Tamaño de partícula de muestras IS20-13, IS50-24, IS50-33 e IS100-33.	68
Tabla 4.4. Microanálisis elemental por EDAX de películas IS20-1	70
Tabla 4.5. Microanálisis elemental por EDAX de películas IS50-2 e IS50-3.	71
Tabla 4.6. Microanálisis elemental por EDAX de películas IS100-3, IS100-32 e IS100-33.	76
Tabla 4.7. Conductividad eléctrica de películas IS20-13, IS50-23 e IS50-33. ...	81
Tabla 4.8. Picos de difracción de muestra CISA400.	84
Tabla 4.9. Picos de difracción de CuInSe_2 en la muestra CISB400.	87
Tabla 4.10. Tamaño de partícula de muestras CISA350, CISA400, CISB350 y CISB400.	87
Tabla 4.11. Microanálisis elemental por EDAX de películas CISA y CISB.	91
Tabla 4.12. Conductividad eléctrica de películas CISA400, CISB350 y CISB400.	93
Tabla 4.13. Resultados de XPS de películas CISA, CISA350 y CISA400.	96
Tabla 4.14. Tamaño de partícula de muestras CIASA350, CIASA400 y CIASB350.	100
Tabla 4.15. Microanálisis elemental por EDAX de películas CIASA y CIASB.	102
Tabla 4.16. Valores calculados de E_g para muestras CIASA350, CIASA400 y CIASB350.	106
Tabla 4.17. Resultados de XPS de muestras CIASA350 y CIASA400.	110