



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Síntesis y caracterización de las películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ e In_2Se_3 para ser usadas en la fabricación de celdas solares tipo tándem

Josué Itsman Clavijo Penagos

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química - Laboratorio de Investigaciones Básicas
Bogotá D.C., Colombia
2011

Síntesis y caracterización de las películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ e In_2Se_3 para ser usadas en la fabricación de celdas solares tipo tándem

Josué Itsman Clavijo Penagos

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctor en Ciencias - Química

Director:
Profesor **Gerardo Gordillo Guzmán**
Dr. Rer. Nat. en Física

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Grupo de Materiales Semiconductores & Energía Solar
Bogotá D.C., Colombia
2011

Dedicatorias

*...Porque en Él, por Él y para Él fueron hechas todas las cosas.
Colosenses 1:16 (PAR)
(Refiriéndose a Jesús,
el Hijo de Dios)*

Agradecimientos

Deseo agradecer muy sinceramente a todas aquellas personas que aportaran algo a mi proceso de formación doctoral. A mi tutor, el profesor Gerardo Gordillo, por su apoyo e instrucción permanentes. A mis compañeros del Grupo de Materiales Semiconductores & Energía Solar, por sus sugerencias y discusiones tan enriquecedoras. A mi familia, por su constante ánimo, soporte y sustento en los momentos determinantes de este camino. A mis hermanos y amigos de Icin y R. y V. E., los cuales siempre me animaron a ser más de lo que pudiera yo mismo pensar. A mi tío Elías, por su ayuda cuando nadie quiso ayudar; Dios le prospere mucho más. A mi tío Alfonso, quien alguna vez me permitió trabajar para poder estudiar. A mi padre, el Pastor Jaime Clavijo; después de Cristo, mi mejor modelo de un hombre nacido de nuevo. A mi madre, la Pastora María Penagos; lo más cercano a la imagen del Padre Eterno que conozco. A mis hermanos Julio y Yesid: su amor entrañable me ha sostenido como Fuerza del Cielo. A Eduard: por su amistad, consejos y enseñanzas; Dios le guarde siempre. A César, William, Candres, Mikel y William Chamorro: Gracias por su cercanía y apoyo. A Loren, porque no pensó que yo fuera una persona de segunda clase, cuando muchos sí lo hicieron. Gracias. Y bueno, mi último agradecimiento **ya lo hice en la dedicatoria**, pues sólo hay uno que la merece: Gracias, Padre Eterno; gracias, Amado Salvador; gracias, Espíritu de Poder... *pongo mis pequeños méritos a tus pies, Dios en tres personas, Bendita Trinidad.*

Nota de aceptación:

Firma Jurado

Firma Jurado

Firma Jurado

Bogotá D.C., Enero de 2011.

Resumen

En el presente trabajo de tesis doctoral se sintetizaron, caracterizaron y estudiaron los compuestos de CuGaSe_2 , $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ y $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$, optimizando sus propiedades para ser usados como capas absorbentes y buffer para ser usadas en celdas solares tipo tándem. Se estableció el dispositivo experimental adecuado para la preparación de las películas delgadas de los materiales mencionados, y a través de medidas de UV-VIS-NIR, difracción de rayos X y microscopía de fuerza atómica y perfilometría en 2D, se encontraron los parámetros de síntesis que aseguran para los materiales propiedades óptimas en términos de bandgap, espesor de película y coeficiente de absorción fotónica. A partir de las medidas de transmitancia, AFM y XRD se encontró evidencia para postular que el crecimiento de películas delgadas de $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ sobre CuGaSe_2 da lugar a la formación del compuesto CuIn_3Se_5 (denominado compuesto ODC) en la interfaz del sistema $\text{CuGaSe}_2/\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$. En la parte final del trabajo, Se fabricaron celdas solares basadas en CuGaSe_2 con eficiencias mayores del 6% usando el compuesto In_2Se_3 crecido por co-evaporación como capa buffer.

Palabras clave: Celdas solares, dispositivos fotovoltaicos, películas delgadas, Diseleniuro de Cobre e Indio, XRD, AFM, semiconductores.

Abstract

Within this doctoral thesis CuGaSe_2 , $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$ and $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ thin film semiconductor compounds were synthesized, characterized and studied, optimizing their properties for use as absorbent layers and buffer to be used in tandem solar cells. Experimental device was set suitable for the preparation of thin films of these materials, and through UV-VIS-NIR, X-ray Diffraction, Atomic Force Microscopy and 2D profilometry measurements optimal synthesis parameters were determined, thus ensuring the best properties for materials in terms of bandgap, film thickness and photon absorption coefficient. All properties was thoroughly analyzed and discussed. Transmittance, AFM and XRD measurements gave sufficient evidence to postulate that the growth of thin films on $\text{CuGaSe}_2/\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ results in the formation of the intermediate compound CuIn_3Se_5 (called composite ODC) in the system interface $\text{CuGaSe}_2/\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$. The nature and relevance of such intermediate compound was discussed. At the end of work, solar cells were fabricated based on CuGaSe_2 absorber film with efficiencies greater than 6% using the compound In_2Se_3 as buffer layer, grown by co-evaporation.

Keywords: Solar cells, tandem, photovoltaics, thin film, CGS, Copper Indium Diselenide, XRD, AFM, semiconductors.

CONTENIDO

1	<u>INTRODUCCIÓN</u>	2
2	<u>ESTADO ACTUAL DE LA TECNOLOGÍA DE MATERIALES Y DISPOSITIVOS FOTVOLTAICOS</u>	5
3	<u>FUNCIONAMIENTO BÁSICO DE CELDAS SOLARES CON ESTRUCTURA TÁNDEM</u>	9
3.1	Límite teórico de la eficiencia de conversión para celdas solares de juntura simple y tipo tándem	13
4	<u>SÍNTESIS DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS</u>	17
4.1	Molibdeno (Mo), usado como contacto eléctrico inferior de las celdas	17
4.2	CuGaSe₂ (CGS) y CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGS), usadas como capa absorbente	18
4.3	γ - In₂Se₃, usado como capa buffer	24
4.4	Óxido de Zinc (ZnO), usado como capa TCO	27
5	<u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	29
5.1	Descripción de las técnicas experimentales usadas para el estudio de propiedades de los materiales investigados	29
5.1.1	Propiedades ópticas	29
5.1.2	Estudio de las propiedades estructurales	36
5.1.3	Estudio de las propiedades morfológicas	39
5.2	Caracterización de los materiales estudiados	42
5.2.1	Contacto Inferior: Molibdeno (Mo)	42
5.2.2	Capas absorbentes: CGS (CuGaSe₂) y CIGS (CuIn_{1-x}Ga_xSe₂)	46
5.2.3	Capa buffer: γ - In₂Se₃	59
5.3	Estudio de la interfase CGS / γ-In₂Se₃	67
5.4	Fabricación de celdas solares basadas en CuGaSe₂	70
6	<u>CONCLUSIONES</u>	73
7	<u>REFERENCIAS</u>	75

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. a) Resultados “Top 10” confirmados para celdas y módulos, medidos con el espectro global AM 1,5.	7
Tabla 2. Materiales usados como capa buffer en celdas solares basadas en $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ y CuInS_2	8
Tabla 3. Parámetros típicos de fabricación de películas delgadas de Mo.	18
Tabla 4. Parámetros de síntesis y rangos de variación para la fabricación de CuGaSe_2 y $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$	21
Tabla 5. Parámetros de síntesis y rangos de variación estudiados para la fabricación de películas delgadas de In_2Se_3 crecidas en la fase γ .	25
Tabla 6. Lista de parámetros de fabricación del ZnO que dan lugar a capas altamente conductoras y transparentes.	28
Tabla 7. Parámetros óptimos para la fabricación de películas delgadas de CuGaSe_2 y $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ por el método de co-evaporación de precursores en tres etapas.	58
Tabla 8. Parámetros óptimos para la fabricación de películas delgadas de $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ por co-evaporación.	61
Tabla 9. Comparación de los parámetros eléctricos de salida de una celda solar basada en CuGaSe_2	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Producción mundial de energía primaria para el 2008.	2
Figura 2. Evolución de las eficiencias para diferentes tecnologías en celdas solares, actualizado a 2010 con Datos de NREL Y ZSW.	6
Figura 3. Sección transversal de una celda tándem de dos junturas interconectadas en serie.....	9
Figura 4. Diagrama de bandas de energía de una celda solar tándem de dos junturas interconectadas en serie a través de una juntura túnel.	10
Figura 5. Sección transversal de una celda tándem de dos junturas interconectadas en paralelo.	11
Figura 6. Diagrama de bandas de energía de una celda solar tándem de dos junturas interconectadas externamente a través de contactos TCO.....	11
Figura 7. a) Estructura típica de una celda solar tipo homojuntura p/n y b) Diagrama de bandas del dispositivo fotovoltaico mostrando los procesos de transporte eléctrico más importantes.	12
Figura 8. Procesos que afectan el transporte eléctrico en celdas solares tipo heterojuntura p/n.	13
Figura 9. Límite teórico de la J_{SC} y del V_{OC} en función del gap de energía del material absorbente de la celda, bajo condiciones de iluminación AM 1.5.	14
Figura 10. Límite teórico de la eficiencia de conversión η en función de E_g para una celda solar de una sola juntura.....	15
Figura 11. Curvas de eficiencia teórica total en función de los valores de E_g para las capas absorbentes de las celdas superior e inferior para una celda tándem de dos junturas.	16
Figura 12. Diagrama de bloques del sistema de “sputtering” con configuración de electrodos tipo s-gun, usado para la fabricación de películas delgadas de Mo.	17
Figura 13. Diagrama de equilibrio de fases para el sistema a) Ternario de Cu-Ga-Se y b) Pseudo-binario del sistema Ga_2Se_3 - Cu_2Se	19
Figura 14. Diagrama de fases para a) Sistema Ga-Se y b) Sistema Cu-Se.....	20
Figura 15. Diagrama del equipo utilizado para la fabricación de películas delgadas de CIGS y otros materiales fotovoltaicos por el método de co-evaporación en dos y tres etapas.....	22
Figura 16. Rutina usada para la fabricación de películas delgadas de CIGS a través de procesos en dos o tres etapas.....	24
Figura 17. a) Diagrama binario de fases In–Se, y b) Rutina usada para la fabricación de películas delgadas de γ - In_2Se_3 a través de procesos en dos etapas.	26
Figura 18. Sistema usado para fabricar películas delgadas de ZnO mediante el método de evaporación reactiva.....	27
Figura 19. Diagrama de flujo que resume el procedimiento desarrollado para el cálculo de las constantes ópticas.....	31
Figura 20. Espectro de transmitancia espectral típico de una película delgada semiconductor, mostrando las curvas envolventes de los máximos y los mínimos.	32

Figura 21. Curva de n vs $(1/\lambda)^2$ usada para determinar los parámetros a y b de la ecuación de Cauchy.	33
Figura 22. Determinación del espesor de película y del primer orden de interferencia a través de un método gráfico.	34
Figura 23. Rutina del método numérico de Newton-Raphson para el cálculo del coeficiente de absorción.	35
Figura 24. Curva de $(\alpha hv)^2$ vs. hv usada para determinar el gap óptico E_g a partir del intercepto de la parte lineal con el eje hv	36
Figura 25. Esquema de operación de un equipo de AFM.	39
Figura 26. Curva de Fuerza vs. Distancia para la interacción tip-muestra en la técnica de AFM.	40
Figura 27. Configuraciones tip-muestra en los tres modos de modulación de AFM: a) Modo de no-contacto, b) Modo de <i>Tapping</i> , c) Modo de modulación de fuerza.	41
Figura 28. Variación del espesor de película y del consecuente valor de R_S en función del tiempo de Sputtering t_{SP} para películas delgadas de Mo.	43
Figura 29. Variación de R_S en función de la potencia de Sputtering P para películas delgadas de Mo.	43
Figura 30. Imágenes AFM típicas de Películas delgadas de Mo con espesores diferentes.	44
Figura 31. Imágenes AFM de Películas delgadas de Mo preparadas a diferentes potencias de descarga eléctrica.	44
Figura 32. Comparación del difractograma de una película delgada de Molibdeno fabricada con parámetros óptimos con el difractograma construido mediante simulación teórica usando el programa PowderCell.	45
Figura 33. Espectros de transmitancia de películas delgadas de $CuGaSe_2$, mostrando el efecto de la temperatura de sustrato.	47
Figura 34. a) Espectros de transmitancia de películas delgadas de $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ depositadas variando el contenido de Ga entre $x = 0$ y $x = 0,4$. Se muestran también las correspondientes curvas de n vs. λ (b), α vs. λ (c) y $(\alpha hv)^2$ vs. hv (d).	48
Figura 35. Comparación de difractogramas experimentales típicos correspondientes a películas delgadas de $CuGaSe_2$ preparadas en dos y tres etapas con un difractograma obtenido mediante simulación teórica.	50
Figura 36. Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de $CuGaSe_2$ preparadas variando T_{SUS} entre $450^\circ C$ y $650^\circ C$	51
Figura 37. Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ con concentraciones de Ga variando entre $x = 0$ ($CuInSe_2$) y $x = 0,4$ ($CuIn_{0,6}Ga_{0,4}Se_2$), depositadas a $T_{SUS} = 550^\circ C$	52
Figura 38. Estructura cristalina tipo calcopirita del CGS y del CIGS.	53
Figura 39. Variación de la constante de red a del $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ en función del contenido x de Ga.	54
Figura 40. Imágenes de AFM para películas de CGS fabricadas variando T_{SUS} entre 450 y $650^\circ C$	56

Figura 41. Imágenes de AFM para películas de CIGS fabricadas variando el contenido de Galio X.	57
Figura 42. Comparación del espectro de transmitancia de una película delgada crecida en la fase α - In_2Se_3 con el de una película crecida en la fase γ - In_2Se_3	60
Figura 43. Curvas de n vs λ , α vs. λ y $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ obtenidas a partir de la simulación del espectro de transmitancia, de películas delgadas de In_2Se_3 crecidas en las fases α y γ respectivamente.	60
Figura 44. Espectros de transmitancia de películas delgadas de γ - In_2Se_3 fabricadas variando su espesor	60
Figura 45. a) Difractogramas experimentales típicos de películas delgadas de seleniuro de indio crecidas en las fases α - In_2Se_3 y γ - In_2Se_3 y sus respectivos difractogramas simulados, b) estructura cristalina de la fase γ - In_2Se_3	62
Figura 46. Patrones de difracción de rayos X para películas delgadas de γ - In_2Se_3 fabricadas con parámetros óptimos variando el espesor entre 95 y 450 nm.	63
Figura 47. Dislocación generada por la diferencia de constantes de red.	64
Figura 48. a) Planos cristalográficos y acople mecánico para CGS/CIGS y para γ - In_2Se_3	64
Figura 49. a) Imágenes de AFM de películas de γ - In_2Se_3 fabricadas variando el espesor entre 90 y 490 nm. b) Variación del tamaño de grano y de la rugosidad en función del espesor.	65
Figura 50. Comparación del espectro de transmitancia de una película delgada de CGS con la transmitancia obtenida para el sistema CGS/ γ - In_2Se_3	68
Figura 51. Imágenes AFM de: a) Película delgada de CGS y b) Sistema CGS/ γ - In_2Se_3	68
Figura 52. Patrones de difracción de rayos X para películas de CGS con y sin γ - In_2Se_3 evaporado como capa buffer superior.	69
Figura 53. Ilustración de la formación de la capa ODC en sandwich entre la capa absorbente (CGS) y la capa buffer (γ - In_2Se_3).	69
Figura 54. Sección transversal esquematizada de las celdas solares fabricadas con estructuras: a) $\text{Mo}/\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{Se}_3$ (evaporado)/ ZnO y b) $\text{Mo}/\text{CuGaSe}_2/\text{CdS}$ (CBD)/ ZnO	70
Figura 55. Comparación de la curva J-V de la mejor celda solar fabricada con estructura $\text{Mo}/\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{Se}_3$ (co-evap.)/ ZnO , con la de una celda de referencia fabricada con estructura $\text{Mo}/\text{CuGaSe}_2/\text{CBD-CdS}/\text{ZnO}$	71

RESUMEN

En este trabajo se hicieron aportes en el área de materiales fotovoltaicos, con énfasis en síntesis y caracterización de compuestos con propiedades adecuadas para ser usados como capa absorbente y como capa buffer de celdas solares tipo tándem basadas en películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) y CuGaSe_2 (CGS). Los aportes más significativos se resumen a continuación:

i) Adecuación de infraestructura de laboratorio para la síntesis de películas delgadas de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ por el método de co-evaporación de precursores en dos y tres etapas y de $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ por co-evaporación.

ii) Obtención de condiciones para la síntesis de películas delgadas de CIGS y CGS con composición química y propiedades ópticas, morfológicas y estructurales adecuadas para ser usadas como capa absorbente en celdas tándem de dos junturas. También se encontraron parámetros de síntesis adecuados para el crecimiento de películas delgadas de $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ con espesor y propiedades ópticas, morfológicas y estructurales adecuadas para ser usadas como capa buffer.

iii) Implementación de metodología para mejorar la confiabilidad de los resultados obtenidos mediante caracterización óptica y estructural de los materiales sintetizados, a través de la simulación teórica de los espectros de transmitancia y de los difractogramas de rayos X.

iv) Identificación de mecanismos de formación de los compuestos CuGaSe_2 y $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ y estudio de sus propiedades ópticas, estructurales y morfológicas a partir de medidas experimentales de transmitancia espectral, microscopía de fuerza atómica y difracción de rayos-X y simulación teórica de los espectros de transmitancia y difracción de rayos-X.

v) Formulación de modelo para explicar el cambio en las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas observados en películas delgadas de CGS inducido por la fabricación de la capa buffer de $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$. Los resultados muestran que el cambio de las propiedades del CGS podrían estar asociadas a la formación de una capa del compuesto CuIn_3Se_5 , denominado compuesto ODC (ordered defect compound), en sandwich entre la capa absorbente CGS y la capa buffer $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$.

vi) Fabricación de celdas solares con estructura $\text{Mo}/\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ y presentación de resultados preliminares de su desempeño determinados a través de medidas de su característica I-V. Esta celda es apropiada para ser usada como celda superior en celdas tipo tándem de dos junturas.

1 INTRODUCCIÓN

Las reservas limitadas de hidrocarburos y el impacto de la emisión de CO₂ sobre el cambio climático mundial, convierten a la generación de electricidad limpia en un campo de investigación de alta pertinencia y prioridad a nivel mundial. Este hecho ha motivado a muchos centros de investigación y desarrollo a realizar esfuerzos tendientes a desarrollar nuevas tecnologías que permitan generar electricidad limpia a partir de fuentes renovables.

La figura 1 muestra la contribución de las fuentes renovables y no renovables a la producción mundial de energía primaria [1, 2], donde se observa que la contribución de las energías renovables es apenas del 19%. Dentro de las energías renovables, la fuente que más contribuye a la generación de electricidad es la energía hidráulica a través de grandes hidroeléctricas, seguida de la energía eólica, la generación a través de biomasa y las pequeñas centrales (PCHs); en quinto lugar se encuentra el sector emergente del etanol combustible y en lugares posteriores la energía geotérmica y la solar fotovoltaica [2,3]. Dadas las necesidades crecientes de demanda de energía limpia, y según los esfuerzos continuados de las naciones para producir energía no contaminante, las proyecciones para la capacidad de generación de energía eléctrica a partir de fuentes renovables, excluyendo la generación por hidroeléctricas, plantean que su incremento sea del 100% para 2030 [3].

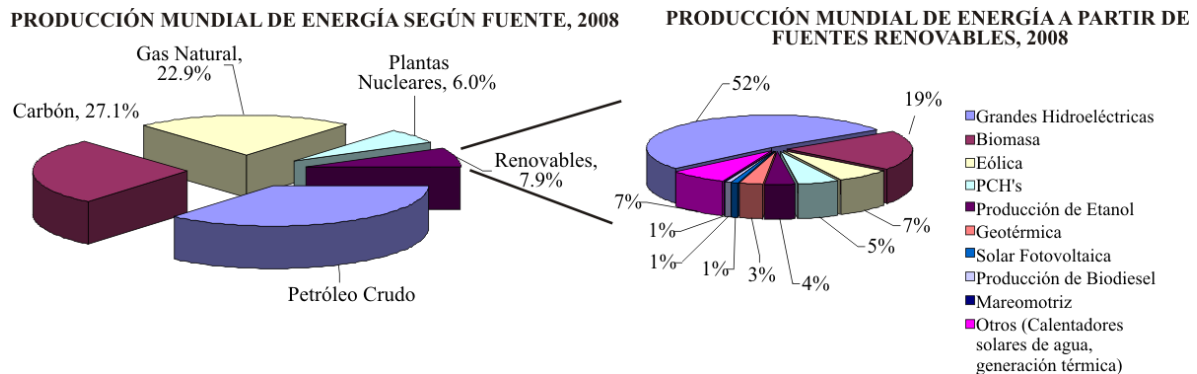


Figura 1. Producción mundial de energía primaria para el 2008 [1, 2].

Entre las tecnologías de generación a partir de fuentes renovables, la tecnología solar fotovoltaica es la que técnicamente es más apropiada para generar electricidad limpia. Los avances logrados tanto en investigación básica de materiales fotovoltaicos como en tecnología de dispositivos fotovoltaicos han dado lugar a una poderosa industria de manufactura de módulos solares que conjuntamente con la implementación de políticas gubernamentales y normas regulatorias encaminadas a dar incentivos económicos a la inversión en generación limpia de electricidad son el soporte del enorme crecimiento de la

generación fotovoltaica a nivel mundial, la cuál ha tenido un crecimiento promedio anual del 60% en los últimos 5 años [2].

A pesar de que las energía renovables están aportando un 19% de la generación mundial de electricidad y que durante los dos últimos años en Europa y Estados Unidos la generación a partir de energías renovables ha crecido más que la generación convencional a partir de recursos no renovables (carbón, gas, nuclear, etc.) [2], en Colombia, con excepción de los biocombustibles no se han hecho avances significativos en el tema de la generación a partir de nuevas fuentes renovables.

Desde el punto de vista económico, la generación fotovoltaica tiene en la actualidad limitaciones debido a que el kWh generado fotovoltaicamente es significativamente más costoso que el generado convencionalmente. Sin embargo, actualmente se encuentran en ejecución estrategias que garantizan que en el mediano plazo el costo de la energía generada fotovoltaicamente podrá ser igual o inferior al de la generada convencionalmente. Éstas incluyen, entre otras, la reducción de costos mediante aumento de la capacidad de producción de módulos soportada por un aumento de la demanda mundial impulsada por la adopción de subsidios gubernamentales, además de la implementación de políticas de incentivo a la demanda a través del apoyo a instituciones gubernamentales para la compra de sistemas “ecológicos” de generación de energía (*Green purchasing*) [4] y por la incorporación de nuevas normas regulatorias que dan tratamiento económico privilegiado a la generación no convencional, aún con programas de retroventa de energía a la red convencional. Otra de las estrategias de reducción de costos es la incorporación de nuevas tecnologías para la fabricación de módulos, que permiten mejorar significativamente la relación eficiencia/costo en comparación con la obtenida usando la tecnología dominante que es la de silicio [5, 6].

En el contexto nacional, y según la última versión del Plan Energético Nacional 2006-2025, como consecuencia del modelo implementado y sin desequilibrio entre la oferta y la demanda de energía, se ha prestado poca atención al desarrollo de políticas exitosas dirigidas a incluir en la canasta energética el uso de fuentes no convencionales de energía (FNCE) y de programas de eficiencia energética, orientados al mejor aprovechamiento de los recursos energéticos disponibles. El país cuenta con normatividad sobre el tema, particularmente a partir de la ley 697 de 2001, pero los resultados concretos en términos del progreso de las políticas implementadas para estimular el uso de FNCE y de políticas URE (Uso Responsable de la Energía) son insatisfactorios. En el país hay muchas barreras que impiden el crecimiento de uso de FNCE. Estas barreras se pueden clasificar en técnicas, económicas, financieras, legales e institucionales, donde las económicas, financieras e institucionales parecen las de mayor incidencia en los resultados hasta ahora alcanzados.

Sin embargo, las potencialidades del país en el uso de energías alternativas se presentan claramente como prometedoras en dicho Plan si se pasara de una política de infraestructura de generación y suministro de energía de bajo costo de inversión inicial y altos costos de combustibles (actualidad) a una de alto costo en la inversión inicial seguida de unos costos mínimos, sino nulos, de combustibles (como el caso de la energía solar fotovoltaica – el “combustible”, la luz solar, es gratis -) [7].

En el marco de este trabajo, se hicieron aportes significativos en el área de los materiales fotovoltaicos, con énfasis en aquellos que tienen propiedades adecuadas para ser usados como capa absorbente y como capa buffer de celdas solares fabricadas con tecnología de película delgada para celdas solares tipo tándem. Se investigaron materiales fotovoltaicos basados en $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) que son usados convencionalmente en la industria de módulos y además nuevos materiales que además de tener propiedades adecuadas para ser usados como capa buffer y capa absorbente para la fabricación de celdas solares tipo tándem, son menos tóxicos y más abundantes en la naturaleza que los usados actualmente en la industria fotovoltaica (CdS). En especial se hicieron aportes tanto en la síntesis de películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, CuGaSe_2 y $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$, depositadas por co-evaporación y por selenización en procesos de dos y tres etapas, como en la caracterización estructural, óptica y morfológica de estos materiales usando técnicas tales como: difracción de rayos-x (XRD), espectrofotometría VIS-IR y Microscopía de Fuerza Atómica AFM, así como aportes al estudio de la formación de una capa ODC de la interfase $\text{CuGaSe}_2/\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$.

2 ESTADO ACTUAL DE LA TECNOLOGÍA DE MATERIALES Y DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

La generación fotovoltaica de electricidad se realiza a través de módulos solares fabricados usando dos tecnologías diferentes. La primera de estas es la denominada tecnología de silicio mono - y poli-cristalino (también conocida como de primera generación). La segunda es la denominada tecnología de películas delgadas (también conocida como de segunda generación) que ha sido muy exitosa mediante la fabricación de módulos basados en tres tipos diferentes de materiales: Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS), CdTe y silicio con estructura amorfa (a-Si). El mercado mundial de módulos es dominado por la tecnología de primera generación de Silicio cristalino y policristalino [8], sin embargo la tecnología de capa delgada está creciendo actualmente a mayor velocidad que la de silicio debido a su bajo costo en comparación con la tecnología de primera generación.

En el área de la tecnología de celdas de película delgada, el CIGS es el material más ampliamente investigado debido a que sus constantes de red y brecha de energía prohibida E_g se pueden modificar, variando el contenido de Ga en la capa de CIGS, lo cual se realiza fácilmente variando la relación entre la masa de Ga y la masa de (In + Ga) que se usa para la preparación de las películas. La importancia de modificar estas propiedades físicas, en especial la brecha de energía prohibida E_g , radica en el hecho que la eficiencia máxima que se puede obtener con una celda solar depende del valor de E_g [9]. Los mejores resultados logrados hasta el momento con celdas de película delgada se obtuvieron con celdas solares que usan CIGS como capa absorbente y CdS depositado por la técnica CBD (chemical bath deposition) [10] como capa buffer. El record mundial en eficiencia es del 20,4%, el cual se obtuvo con celdas basadas en CIGS, según el centro ZSW con sede en Stuttgart y reportado por NREL [11]. De otro lado, por razones medioambientales recientemente se iniciaron actividades investigativas tendientes a sustituir la capa buffer de CdS por otros materiales menos tóxicos tales como el ZnS,Se [12, 13], In_2Se_3 [14] y ZnSe [15] sin deteriorar significativamente la eficiencia de los dispositivos.

En la figura 2 se muestra la evolución en el tiempo (durante los últimos 30 años) de la eficiencia de conversión de los diferentes tipos de celdas solares que se han desarrollado con tecnologías de primera y segunda generación. La figura 2 muestra también los centros de investigación que mayor aporte han hecho para la consecución de estos resultados.

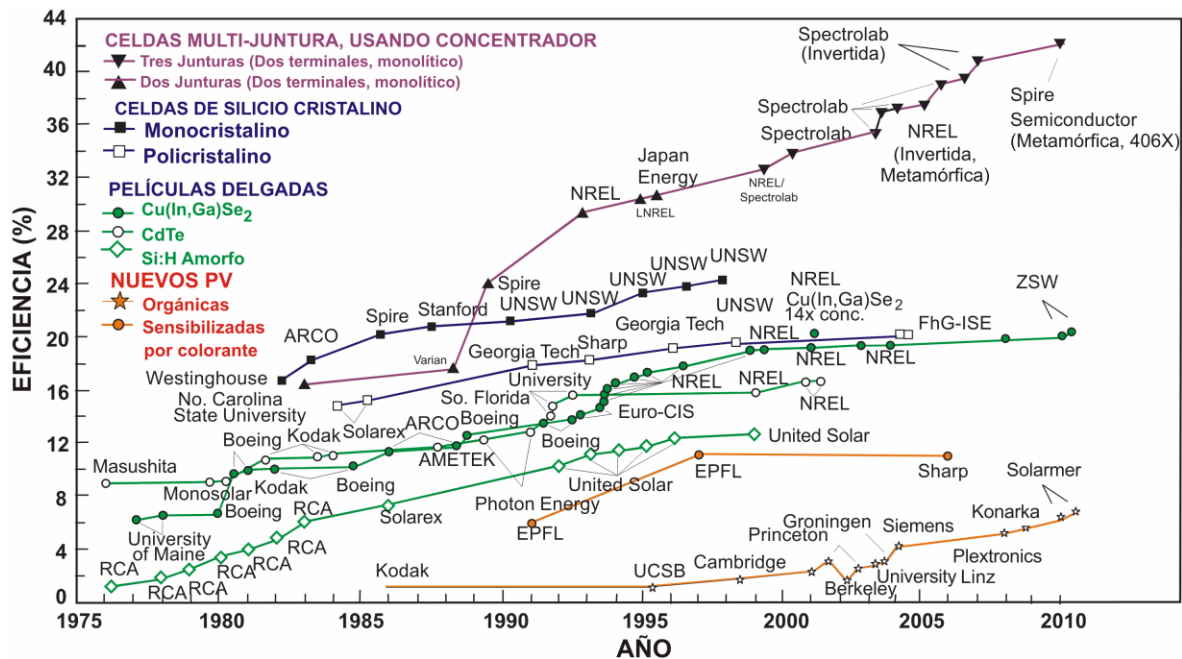


Figura 2. Evolución de las eficiencias para diferentes tecnologías en celdas solares, actualizado a 2010 con Datos de NREL Y ZSW [16].

Entre los desarrollos tecnológicos más importantes que en materia de fabricación de celdas y módulos solares se han logrado hasta el momento se destacan los siguientes:

- Celdas basadas en Silicio monocristalino fabricadas con estructura PERL (Passivated Emitter Rear Localy Cells) con las cuales se han logrado eficiencias cercanas al 25 % [17], valor que está muy cercano al límite teórico.
- Celdas fabricadas con tecnología de capa delgada, entre las que se destacan las celdas basadas en CIGS, con las cuales se han logrado eficiencias de conversión cercanas al 20% y que constituye el récord mundial en materia de eficiencia lograda con celdas de película delgada [11].
- Celdas basadas en los denominados materiales emergentes, entre las que se destacan las celdas sensibilizadas con colorantes también conocidas como electroquímicas y las celdas orgánicas basadas en polímeros conductores [19]. Con este tipo de celdas no se han logrado eficiencias tan altas ($\eta < 10\%$), sin embargo son de muy bajo costo, lo cual permite pensar en que en el futuro su relación eficiencia/costo sea mayor que el de los otros tipos de celdas.
- Celdas tipo tándem o multi-juntura con las cuales se han logrado eficiencias de conversión mayores del 36 % cuando son iluminadas con radiación solar con nivel de concentración (1000 soles) [16].
- Celdas multi-juntura de estructura metamórfica e invertida, con las cuales se han logrado eficiencias entre las más altas de cualquier celda solar fabricada hasta el momento (40,7%) [18].

En la tabla 1 se presentan los valores de la máxima eficiencia de conversión lograda hasta el momento con celdas solares, submódulos y módulos FV, fabricados con todas las tecnologías de primera y segunda generación existentes [20].

Tabla 1. a) Resultados “Top 10” confirmados para celdas y módulos, medidos con el espectro global AM 1,5 (1000 Wm⁻²) a 25 °C (IEC 6904-3, 2008; ASTM G-173-03 Global).

CLASIFICACIÓN	Eficiencia (%)	Área (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Centro de prueba (Fecha)
CELDAS DE SILICIO						
Si MCZ (Monocristalino)	24,7 ± 0,5	4,0	0,704	42,0	83,5	Sandia (7/99)
Si (Área mediana)	23,9 ± 0,5	22,1	0,704	41,9	81,0	Sandia (8/96)
Si (FZ, Área grande)	22,0 ± 0,7	147,4	0,677	40,3	80,6	FhG-ISE (3/06)
Si (CZ, Área grande)	22,5 ± 0,6	100,5	0,725	39,2	79,1	AIST (7/07)
Si (Policristalino, Área grande)	18,7 ± 0,6	217,4	0,639	37,7	77,6	AIST (2/08)
OTRAS CELDAS						
GaN _{0,4} P/GaInAs/GaInAs (Tándem)	33,8 ± 1,5	0,25	2,960	13,1	86,8	NREL (1/07)
CIGS	19,9 ± 0,6	0,419	0,692	35,7	81,0	NREL (05/08)
a-Si/a-Si/a-SiGe (Tándem)	12,1 ± 0,7	0,27	2,297	7,56	69,7	NREL (10/96)
DSSC	11,2 ± 0,3	0,219	0,737	21,0	72,2	AIST (3/06)
Orgánica	5,4 ± 0,3	0,096	0,856	9,67	65,3	NREL (7/07)

b) Mejores Resultados confirmados para celdas y módulos operando bajo concentrador solar, medidos con el espectro ASTM G-173-03 AM 1,5 a 25 °C, temperatura de celda 25°C.

CLASIFICACIÓN	Eficiencia (%)	Área(cm ²)	Intensidad (Soles) ^a	Centro de prueba (Fecha)
CELDAS CONVENCIONALES				
GaAs	28,2 ± 1,0	0,203	213	Sandia (7/99)
Si	27,6 ± 1,0	1,000	92	Sandia (8/96)
CIGS (Película Delgada)	21,8 ± 1,5	0,102	14	FhG-ISE (3/06)
CELDAS MULTI-JUNTURA				
GaN _{0,4} P/GaAs/Ge (Dos Terminales)	40,7 ± 2,4	0,267	240	AIST (2/08)
GaInP/GaAs/ GaInAs (Dos Terminales)	40,8 ± 2,4	0,0976	140	
SUBMÓDULOS				
GaN _{0,4} P/GaAs/ Ge	27,0 ± 1,5	34	10	NREL (1/07)
MÓDULOS				
Si	25,5 ± 0,8	1875	79	NREL (1/07)
EXCEPCIONES NOTABLES				
GaAs/GaSb (Cuatro Terminales)	32,6 ± 1,7	0,053	100	NREL (10/07)
InP/GaInAs (Tres Terminales)	31,7 ± 1,6	0,063	50	NREL (10/96)
GaInP/GaInAs (Dos Terminales)	30,2 ± 1,2	0,133	300	AIST (3/06)
GaAs (Alta Concentración)	26,6 ± 1,0	0,203	1000	
Si (Área Grande)	21,7 ± 0,7	20	100	NREL (7/07)

a) Un Sol equivale a una irradiación directa de 1000 Wm⁻².

Con la tecnología de capa delgada se han logrado altas eficiencias y estabilidad, circunstancia que permitió hacer con éxito tránsito a la etapa de producción industrial, especialmente de módulos FV basados en celdas de CdS/CIGS y CdS/CdTe. A pesar del éxito de la tecnología de módulos de película delgada, esta tiene limitaciones importantes debido a que incluye materiales tóxicos como el CdS y el CdTe. Con el propósito de reducir costos y por razones medioambientales, en la actualidad existe una tendencia a desarrollar materiales fotovoltaicos menos tóxicos que los usados actualmente y que sean abundantes en la naturaleza, ya que los elementos In, Ga y Se son poco abundantes en la corteza terrestre (0,16, 19 y 2 ppm respectivamente). Dentro de los materiales fotovoltaicos que cumplen estas dos características se encuentra el γ -In₂Se₃, el cual fue investigado dentro de este trabajo; otros materiales buffer recientes son ZnIn₂Se₄ y ZnS_{0,5}Se_{0,5} [22].

En la tabla 2 se resumen los resultados obtenidos con celdas basadas en Cu(In,Ga)(S,Se) y CIS, que incorporan materiales buffer libres de cadmio. Como se indica en la tabla 2, los mejores resultados han sido obtenidos con capas buffer preparadas por la técnica CBD; sin embargo la fabricación de la capa buffer por el método CBD trae inconvenientes en el proceso de producción industrial de la celda completa, debido a que hay que interrumpir el proceso continuo de producción de los módulos, mientras se deposita esta fuera de la línea de producción. Por consiguiente para la producción industrial de módulos es más conveniente fabricar todas las capas de la celda usando solo métodos físicos. Por esta razón, los materiales buffer investigados en este trabajo fueron depositados por métodos físicos.

Tabla 2. Materiales usados como capa buffer en celdas solares basadas en Cu(In,Ga)(S,Se)₂ y CuInS₂ [21].

BUFFER	E_{GAP} /eV	MÉTODO DE FABRICACIÓN	ABSORBENTE	EFICIENCIA (%)
ZnS	3,8	CBD	Cu(In,Ga)Se ₂	18,6
			Cu(In,Ga)(S,Se) ₂	14,4
			CuInS ₂	10,7
Zn(O,S)	3	ALD	Cu(In,Ga)Se ₂	16,0
		CBD	Cu(In,Ga)(S,Se) ₂	13,6
ZnSe	2,7	MOCVD	Cu(In,Ga)(S,Se) ₂	13,4
		CBD	CuInS ₂	10,1
		CBD	Cu(In,Ga)Se ₂	15,1
(Zn,In)Se	2	PVD	Cu(In,Ga)Se ₂	15,7
In(OH,S)	2,0 – 3,7	CBD	Cu(In,Ga)Se ₂	11,4
			CuInS ₂	16,4
In ₂ S ₃	2,7	ALD	Cu(In,Ga)Se ₂	8,2
	2,8	PVD	Cu(In,Ga)Se ₂	

CBD: Chemical Bath Deposition, ALD: Atomic Layer Deposition,
MOCVD: Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, PVD: Physical Vapor Deposition.

3 FUNCIONAMIENTO BÁSICO DE CELDAS SOLARES CON ESTRUCTURA TÁNDEM

Una celda solar tipo tándem es un sistema de celdas solares apiladas (en inglés, *stacked*) verticalmente una encima de otras con el fin de aprovechar al máximo los fotones contenidos en todo el espectro de radiación solar. En una celda solar convencional de juntura simple solo se pueden absorber los fotones que posean una energía mayor que la correspondiente a su gap de energía E_g . Este hecho hace que en celdas solares de Si de juntura simple no se pueda capturar fotones con longitudes de onda superiores a 1200 nm, lo cual implica que no se pueda aprovechar aproximadamente un 35% de la radiación espectral contenida en el espectro solar. En celdas con estructura tándem es posible absorber fotones dentro de un rango espectral mucho más amplio, siempre y cuando la celda apilada en la parte superior tenga un gap mayor que las apiladas en la parte inferior. De esta manera, los fotones que no sean absorbidos por la celda superior lo serán en la inferior. Como se capturan más fotones, la eficiencia de la celda tándem se mejora respecto a la de la celda solar de juntura simple.

Las diferentes celdas que conforman una celda tándem pueden ser interconectadas en serie o en paralelo. En la figura 3, se muestra la sección transversal de una celda tándem típica de dos junturas interconectadas en serie. Para evitar que el transporte de portadores sea bloqueado en la interfase entre las dos celdas que constituyen el dispositivo total, es necesario que estas sean interconectadas a través de un diodo túnel. De esta forma se producen condiciones para que electrones generados en la celdas superior y huecos generados en la celda inferior encuentren estados disponibles que favorecen su transporte vía efecto túnel. El diodo túnel es básicamente una juntura p^+/n^- que interconecta la celda superior con la celda inferior.

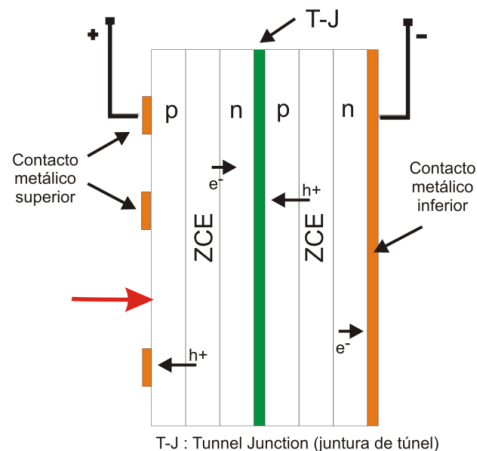


Figura 3. Sección transversal de una celda tándem de dos junturas interconectadas en serie. Se observa la interconexión a través de una juntura túnel para lograr que el transporte de portadores entre las dos celdas no sea bloqueado [23].

En la fig.4 se muestra el diagrama de bandas de energía de la celda solar tándem cuya estructura es esquematizada en la Fig. 3. En términos de los materiales estudiados en el presente trabajo, la celda superior tendría como capa absorbente el CuGaSe_2 y la inferior el $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.

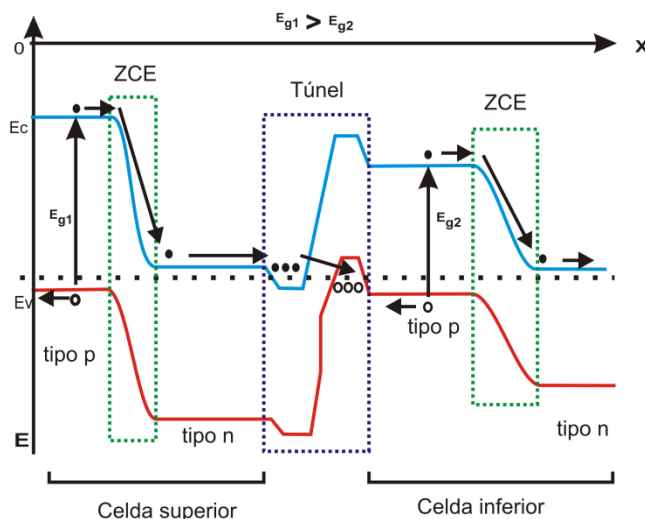


Figura 4. Diagrama de bandas de energía de una celda solar tándem de dos junturas interconectadas en serie a través de una juntura túnel [23].

La otra alternativa para fabricar una celda solar tipo tándem es interconectar las celdas individuales en paralelo. La fig. 5 muestra esquemáticamente una celda tándem de dos junturas interconectadas en paralelo. En este caso no se requiere de una juntura túnel para garantizar el transporte de portadores dentro del dispositivo ya que las celdas individuales se interconectan externamente; sin embargo el contacto inferior de la celda superior y el contacto superior de la celda inferior deben ser altamente transparente y conductor para permitir de un lado que los fotones que no sean absorbidos en la celda superior puedan ser absorbidos en la celda inferior y por otro lado que se comporte como un contacto eléctrico metálico convencional. Para lograr todo lo anterior se usan materiales denominados TCO (*transparent conducting oxides*) tales como ITO y ZnO. En la Fig 6 se muestra el diagrama de bandas de energía de la celda solar tándem interconectada en paralelo cuya estructura es esquematizada en la Fig. 5.

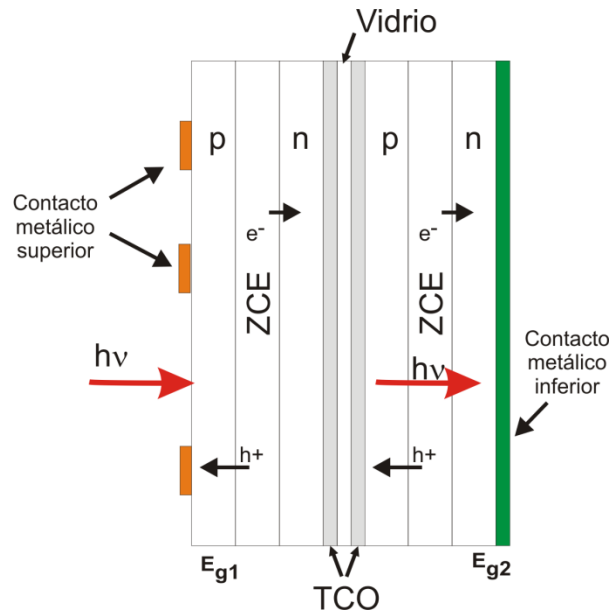


Figura 5. Sección transversal de una celda tándem de dos junturas interconectadas en paralelo [23].

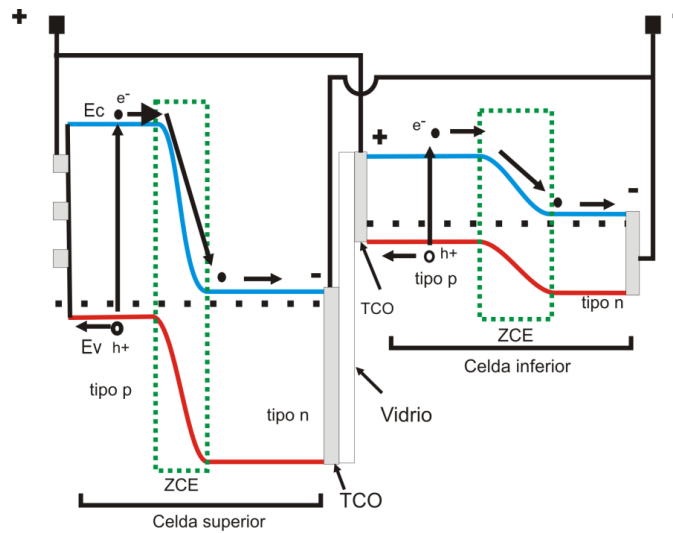


Figura 6. Diagrama de bandas de energía de una celda solar tándem de dos junturas interconectadas externamente a través de contactos TCO [23].

Cada una de las celdas que conforman el sistema tándem es generalmente fabricada con estructura tipo homojuntura p/n (Mismo material semiconductor dopado tipo p y tipo n) o tipo heterojuntura (material semiconductor tipo p diferente al semiconductor tipo n).

La Fig. 7 muestra la estructura típica de celdas solares tipo homojuntura p/n y su correspondiente diagrama de bandas de energía, donde se resaltan los procesos de difusión y de arrastre de portadores que constituyen los mecanismos más importantes de transporte eléctrico del dispositivo.

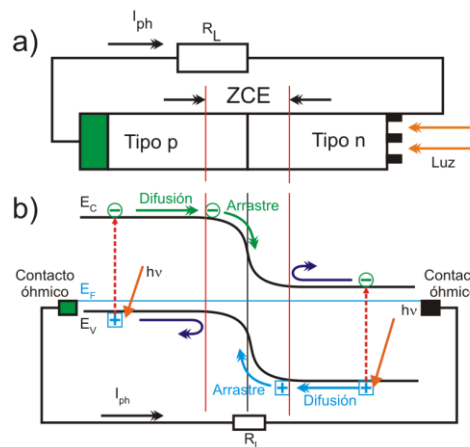


Figura 7. a) Estructura típica de una celda solar tipo homojuntura p/n y b) Diagrama de bandas del dispositivo fotovoltaico mostrando los procesos de transporte eléctrico más importantes.

Los fotones con energía mayor o igual a la brecha de energía prohibida (E_g) del material absorbente son absorbidos en este. La energía del fotón absorbido se usa para excitar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, generando pares hueco-electrón los cuales pueden ser transportados por procesos de difusión y de arrastre hasta un circuito exterior, generando de esta manera una fotocorriente. Además de los procesos de difusión y arrastre existen otros procesos competitivos que tienden a disminuir la fotocorriente final. En la figura 8 se muestran los principales procesos de transporte eléctrico que intervienen en el funcionamiento de un dispositivo FV tipo heterojuntura. Estos son básicamente los siguientes:

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

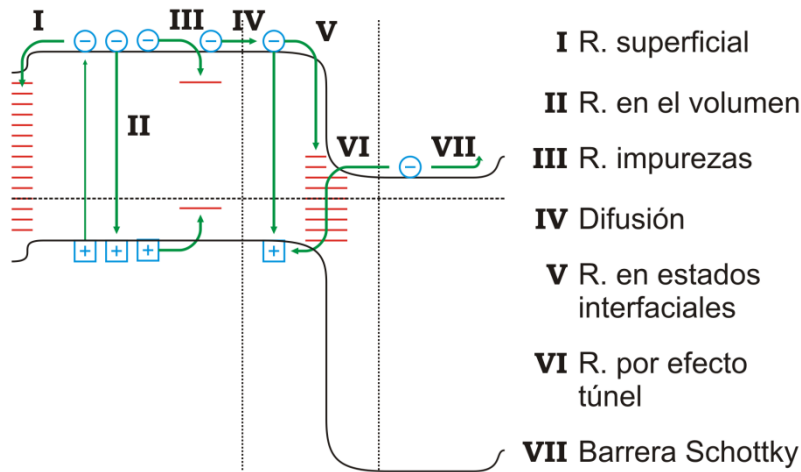


Figura 8. Procesos que afectan el transporte eléctrico en celdas solares tipo heterojuntura p/n.

En dispositivos FV tipo heterojuntura, como es el caso de las celdas solares basadas en CGS o CIGS, el mecanismo de transporte limitante es la recombinación en estados interfaciales, los cuales se forman como consecuencia de las tensiones mecánicas que se producen debido a la diferencia entre las constantes de red del material tipo p y del tipo n. Por esta razón es importante caracterizar estructuralmente estos materiales para poder determinar la estructura cristalina y parámetros de red.

3.1 Límite teórico de la eficiencia de conversión para celdas solares de juntura simple y tipo tándem

La eficiencia de conversión η de una celda solar de juntura simple se determina dividiendo la potencia máxima generada por la celda por la potencia de la radiación incidente y puede ser calculada a través de la siguiente relación:

$$\eta = \frac{\text{potencia generada por la celda}}{\text{potencia de la radiación incidente}} = \frac{I_M V_M}{\text{potencia de la radiación incidente}} \quad (1)$$

Donde I_M y V_M son la corriente y el voltaje en el punto de máxima potencia de la celda.

El límite superior de la corriente de corto circuito y del voltaje de circuito abierto pueden ser calculados considerando una radiación normalizada denominada AM 1,5 y suponiendo

que todos los fotones con energía $h\nu > E_g$ son absorbidos y convertidos en pares electrón-hueco, los cuales pueden ser colectados bajo condiciones de corto circuito.

Las ecuaciones 2 y 3 permiten calcular la densidad de corriente de corto circuito y el voltaje de circuito abierto de la celda, en función del gap de energía E_g del material absorbente [24]:

$$J_{SC} = \frac{Q_q}{A} \int_{E_g}^{\infty} N_{ph}(E) dE \quad (2)$$

donde N_{ph} es el flujo de fotones incidentes y Q_q la eficiencia cuántica global de la celda, y

$$qV_{OC} = E_g + nkT \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_S}\right); \quad \left(\frac{J_{ph}}{J_S} + 1 \approx \frac{J_{ph}}{J_S}\right) \quad (3)$$

donde T es la temperatura en grados kelvin, n el factor de idealidad de diodo, J_{ph} es la densidad de corriente fotogenerada y J_S es la corriente inversa de saturación.

En la Fig. 9 se presentan las curvas que resultan al hacer las gráficas en el plano cartesiano de las ecuaciones (2) y (3).

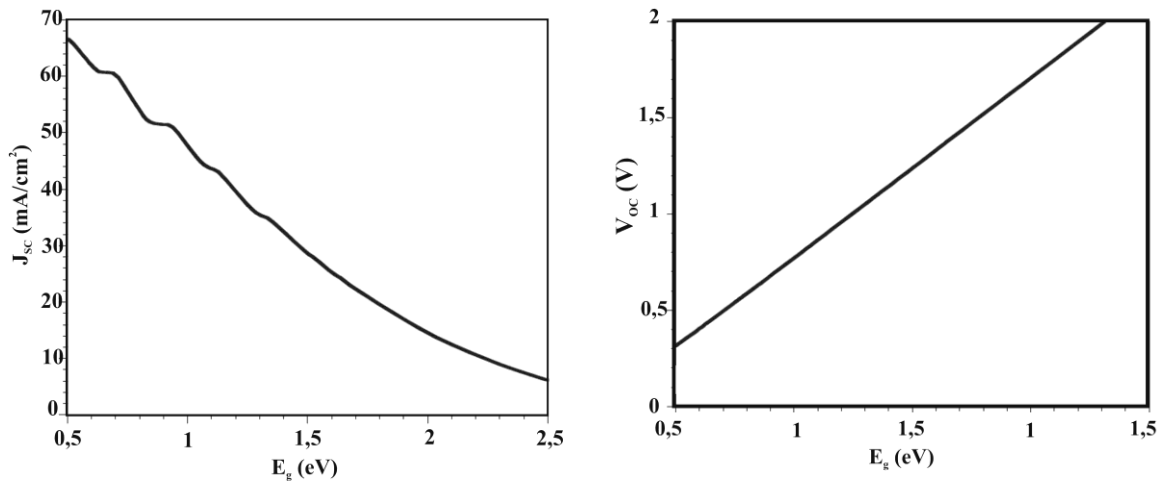


Figura 9. Límite teórico de la J_{sc} y del V_{oc} en función del gap de energía del material absorbente de la celda, bajo condiciones de iluminación AM 1,5 [25].

Se observa que la corriente de corto circuito de las celdas solares de juntura simple decrece fuertemente al aumentar E_g ; este hecho constituye la principal limitante de este tipo de celdas. De otro lado se observa en la Fig. 9 que el V_{oc} aumenta al aumentar E_g , sin embargo no es claro cuál es el valor de E_g que permite llegar al límite teórico superior de eficiencia.

Para determinar este valor es necesario hacer un cálculo teórico de la eficiencia, el cual se puede hacer usando la relación (4) [24]:

$$\eta(E_g) = \frac{Qq \int_{E_g}^{\infty} N_{ph}(E_{ph}) dE_{ph}}{\int_0^{\infty} (E_{ph} N_{ph}(E_{ph})) dE_{ph}} \cdot V_m, \quad (4)$$

El voltaje máximo V_m se obtiene solucionando numéricamente la ecuación

$$(dP/dV)_{V=V_m} = 0.$$

En la figura 10 se presenta el resultado del cálculo teórico de la eficiencia de conversión en función de E_g , para el caso de una celda solar de una sola juntura.

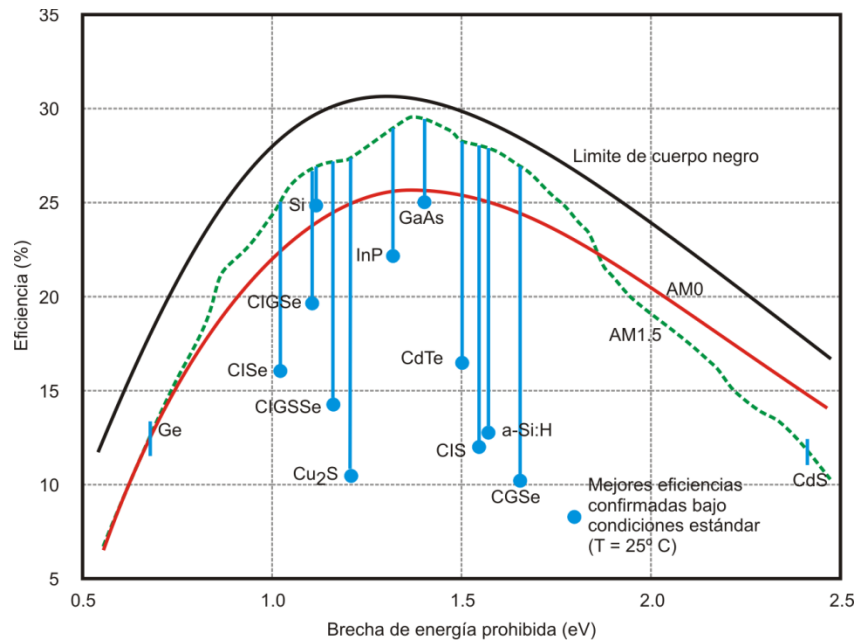


Figura 10. Límite teórico de la eficiencia de conversión η en función de E_g para una celda solar de una sola juntura según [25].

Este resultado muestra que el límite teórico de la eficiencia de conversión de celdas de una sola juntura es cercano al 30% y se obtiene con celdas solares cuyo material absorbente tiene un gap alrededor de 1,45 eV.

La eficiencia total de la celda tándem resultará ser la suma de las eficiencias de las celdas constituyentes [24]:

$$\eta_T(Eg) = \sum_{i=1}^n \eta(Eg_i), (5)$$

Sin embargo, para el cálculo de eficiencia de cada una de las celdas que constituyen la estructura tándem, los límites de integración son: E_{g1} a ∞ para la celda superior de gap E_{g1} , E_{g1} a E_{g2} para la celda inmediatamente inferior..., E_{gn} a $E_{g_{n-1}}$ para la última celda, teniendo en cuenta la convención

$$Eg_1 > Eg_2 > \dots > Eg_n > Eg_{n-1}. (6)$$

De esta manera, la eficiencia total de la celda tándem se obtiene al resolver iterativamente la Ec. 5, hasta que se obtenga el máximo valor para η .

La fig. 11 muestra curvas de la eficiencia teórica calculadas para sistemas tándem de dos junturas en dependencia del gap de energía de la celda superior e inferior respectivamente.

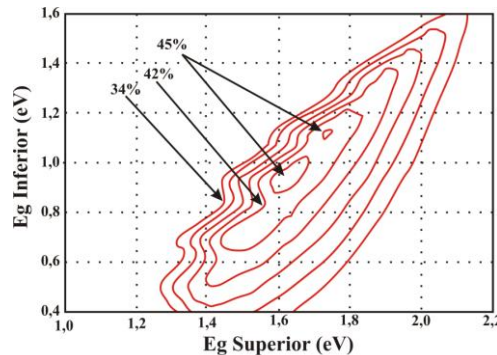


Figura 11. Curvas de eficiencia teórica total en función de los valores de Eg para las capas absorbentes de las celdas superior e inferior para una celda tándem de dos junturas según [25].

De estos resultados se observa que para sistema tándem de dos junturas, el límite teórico de eficiencia es del 45 % para celdas tándem fabricadas apilando dos celdas con gap de 1,75 eV (celda superior) y 1,15 eV (celda inferior). Por tanto, uno de los materiales absorbentes que se va a investigar dentro de esta tesis, el $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$, puede ser adecuado para usarse en celdas tipo tándem, ya que tiene un gap de energía que varía entre 1,69 eV (composición correspondiente a $x = 1$) y 1,04 eV ($x = 0$); por consiguiente teóricamente es posible tener un límite de eficiencia del 42% con celdas tándem fabricadas a partir de este material y usando $CuGaSe_2$ como capa absorbente de la celda superior y $Cu(In,Ga)Se_2$ con una relación Ga /In tal que el gap sea de 1,11 eV, como capa absorbente de la celda inferior.

4 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS

4.1 Molibdeno (Mo), usado como contacto eléctrico inferior de las celdas

Como contacto inferior de las celdas se usaron películas delgadas de Mo depositado por el método de sputtering D.C de magnetrón (con configuración de electrodos tipo S-Gun -más adelante se justifican las razones por la cual se elige el sistema de “S-gun” para el depósito de Mo en lugar de las geometrías convencionales -), que es una técnica usada rutinariamente en nuestro laboratorio para la fabricación de metales. El Mo se ha escogido porque es el metal que hasta ahora mejor contacto eléctrico presenta, aun cuando otros metales como el Cromo se han estudiado para tal fin. El método de sputtering consiste en extraer átomos de un blanco (cátodo) por impacto iónico, los cuales son posteriormente condensados en un sustrato dando lugar a la formación de una película delgada del material del blanco. Los iones son generados a través de una descarga eléctrica luminiscente autosostenida, la cual se crea aplicando una diferencia de potencial del orden de 400V entre dos electrodos que se encuentran en una cámara que contiene un gas inerte (generalmente Argón) a baja presión.

Generalmente los sistemas de sputtering usan una configuración de electrodos planos paralelos tipo condensador para la generación de la descarga eléctrica, sin embargo en este trabajo se utilizó un sistema de sputtering con configuración de electrodos tipo “S gun”. Un diagrama de bloques del sistema de sputtering usado se muestra en la figura 12.

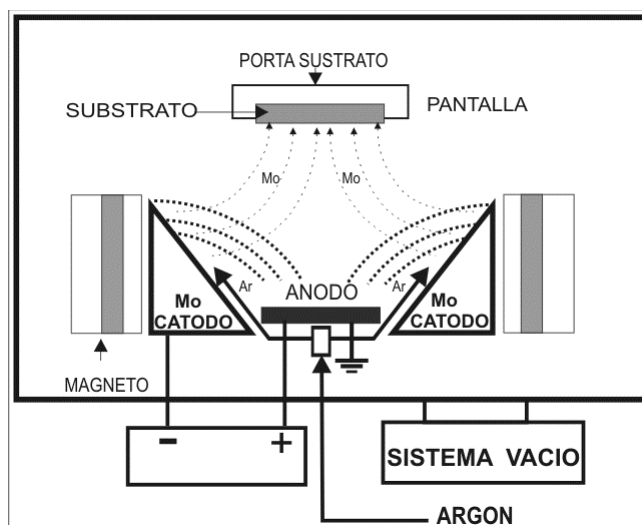


Figura 12. Diagrama de bloques del sistema de “sputtering” con configuración de electrodos tipo s-gun, usado para la fabricación de películas delgadas de Mo.

El “sputtering” se realiza sobre un blanco (cátodo) de Mo en forma de cono truncado y un ánodo de cobre en forma de disco, concéntrico con el cátodo. Los electrodos están

rodeados por un sistema de imanes los cuales crean una fuerza magnética sobre los electrones, obligándolos a seguir trayectorias en espiral, con lo cual se aumenta la rapidez de ionización de los átomos de Ar, dando lugar a un incremento de la velocidad de crecimiento de la película. El campo magnético mantiene los electrones en la zona donde pueden realizar colisiones ionizantes, logrando que la densidad de ionización sea muy alta en el plasma. El sistema de sputtering con configuración S-Gun, tiene entre otras las siguientes ventajas respecto del sistema con configuración tipo condensador:

- En la configuración tipo S-Gun el sustrato está fuera de la zona de la descarga eléctrica, con lo cual se evita que electrones e iones colisionen con el sustrato, reduciendo así los efectos de calentamiento y de daños estructurales en las películas.
 - La configuración S-Gun permite fabricar películas delgadas homogéneas a velocidades mucho mayores que con la configuración de electrodos tipo condensador.
- En la tabla 3 se muestran los parámetros usados en la fabricación de las películas delgadas de molibdeno.

Tabla 3. Parámetros típicos de fabricación de películas delgadas de Mo.

Parámetros de fabricación de Mo	Magnitud
Potencia de la descarga (W)	200
Presión de Argón (mbar)	2×10^{-2}
Voltaje del cátodo (V)	400
Corriente del cátodo (A)	0.5
Tiempo de fabricación (min)	9
Espesor (μm)	1

Usando los parámetros listados en la tabla 3 se obtienen de manera reproducible películas delgadas de Molibdeno con alta adherencia y resistencia de hoja R_S (*Sheet Resistance*) del orden de $10^{-1} \Omega/\square$ (*Ohm/Square*), que es un valor adecuado para la aplicación de estas como contacto inferior de las celdas [26].

4.2 CuGaSe₂ (CGS) y CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGS), usadas como capa absorbente

Para este trabajo se fabricaron películas delgadas de CGS y CIGS utilizando un proceso de co-evaporación de los materiales precursores en dos y tres etapas.

Los compuestos basados en Cu, In, Ga y Se pueden crecer en forma estable con diferentes fases y estructuras cristalinas, sin embargo solo la fase α -Cu(In,Ga)Se₂ con estructura tipo calcopirita presenta propiedades adecuadas para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos. La síntesis de la fase α -Cu(In,Ga)Se₂ es bastante difícil de lograr, sin embargo teniendo en cuenta los diagramas de fases del sistema ternario Cu-In-Se y el diagrama de fases pseudo -

binario del sistema $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ es posible encontrar la ruta adecuada para la síntesis de este compuesto.

La Fig.13 muestra el diagrama de fases ternario del sistema Cu-Ga-Se que indica las rutas posibles para obtener los precursores binarios (Cu_2Se e Ga_2Se_3) de la fase $\alpha\text{-CuInSe}_2$ y el diagrama de fases pseudo-binario del sistema Cu_2Se e Ga_2Se_3 [27] que muestra la relación entre las concentraciones molares de los precursores binarios y los rangos de temperatura en los cuales crece la fase $\alpha\text{-CuGaSe}_2$.

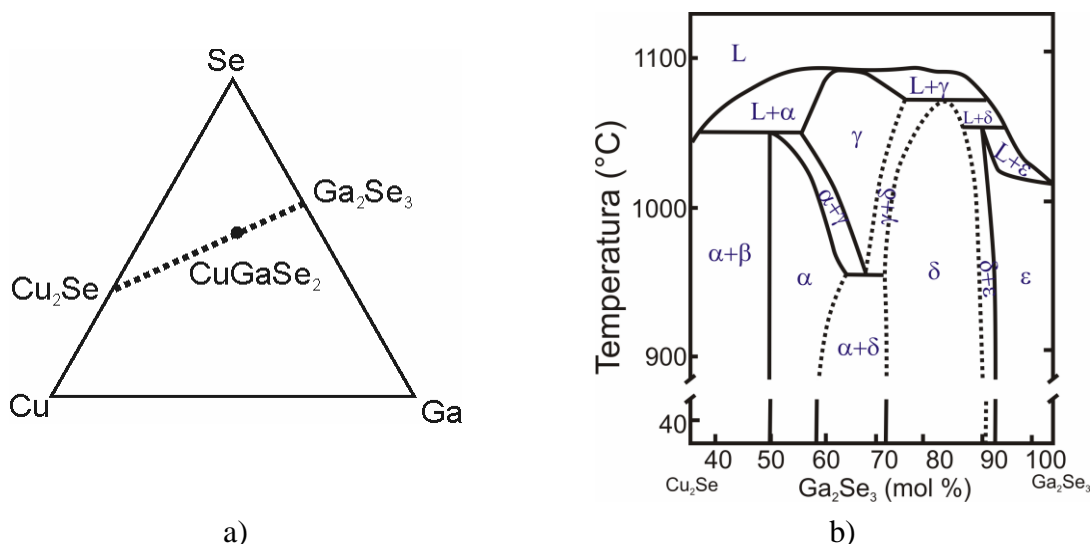
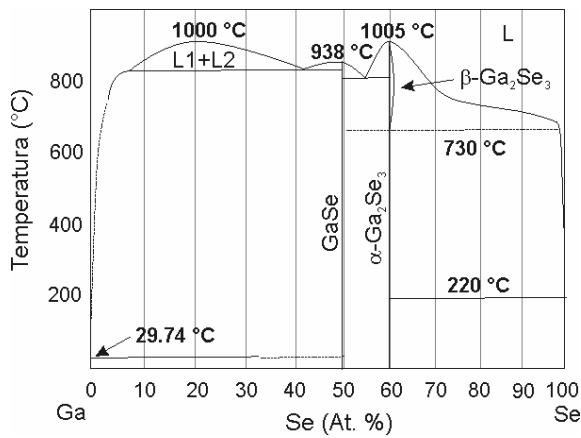


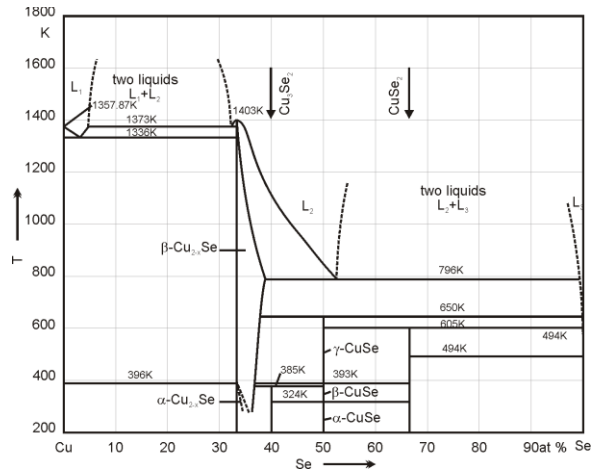
Figura 13. Diagrama de equilibrio de fases para el sistema a) ternario de Cu-Ga-Se y b) pseudo-binario del sistema $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ [27].

Para obtener la fase $\alpha\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$ se usa el diagrama de fases pseudo-binario del sistema $\text{Cu}_2\text{Se}-(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$, el cual es similar al diagrama de fases pseudo-binario mostrado en la Fig. 13b; la principal diferencia entre estos dos diagramas de fases es el ancho de la zona donde se forma la fase α -Calcopirita, que es significativamente más amplia cuando se incrementa en contenido de Ga en la estructura del compuesto.

La Fig.14 muestra el diagrama de fases de los sistemas Ga-Se [28] y Cu-Se [29] que dan información para obtener la fase Cu_2Se a partir de Cu y Se y la fase $\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ a partir de Ga y Se.



a)

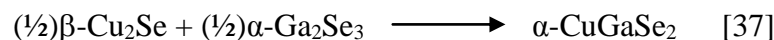


b)

Figura 14. Diagrama de fases para a) sistema Ga-Se y b) sistema Cu-Se [28, 29].

Con base en la información suministrada por los diagramas de fase y datos reportados en la literatura, se hizo un estudio del efecto de los principales parámetros de síntesis (temperatura de sustrato, relación de las masas de los precursores evaporados, flujo de los precursores metálicos) sobre la fase, estructura cristalina y propiedades ópticas del CGS y del CIGS, variando el contenido de Galio x en el rango propuesto ($0 \leq x \leq 0,4$). Mediante correlación de los parámetros de síntesis con los resultados del estudio de las propiedades ópticas y estructurales, se encontraron las condiciones que permiten crecer películas en la fase α -CuGaSe₂ que presentan a su vez un alto coeficiente de absorción, características que permiten asumir que este compuesto tiene propiedades adecuadas para ser usado como capa absorbente en celdas solares. Las películas delgadas de CuGaSe₂ se obtuvieron a través de un proceso en dos y tres etapas como sigue:

- En la primera etapa se forma el Seleniuro de Galio (α -Ga₂Se₃) mediante co-evaporación de Ga y Se a una temperatura de sustrato de 300° C.
- En la segunda etapa se deposita sobre la capa formada en la primera etapa, el seleniuro de cobre en fase líquida (β -Cu_{2-x}Se, líquido), mediante co-evaporación de Cu y Se a una temperatura del orden de 450 – 650° C. Durante esta etapa, el α -Ga₂Se₃ reacciona químicamente con el Cu_{2-x}Se para formar el compuesto α -CuGaSe₂ + seleniuros de Cu superficiales. El compuesto α -CuGaSe₂ se forma según la reacción



- En la tercera etapa se evapora un 10% más de Galio en atmósfera de selenio a una temperatura de sustrato de 600° C, para reconvertir el seleniuro de Cu en el compuesto CuGaSe₂, obteniéndose por consiguiente películas que solo contienen la fase α -CuGaSe₂.

- Para preparar las películas de $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ se utiliza un procedimiento totalmente análogo, excepto porque además de emplear Galio elemental se incluye una cantidad de Indio cuyo peso se adiciona según la relación $x = \text{moles Galio} / \text{moles Indio} + \text{moles Galio}$ que se desee obtener, tanto para la primera como para la tercera etapas. El compuesto $\alpha\text{-CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ se forma según la reacción



En la tabla 4 se muestran los parámetros de síntesis y el rango de variación estudiado para la preparación de estas películas delgadas.

Tabla 4. Parámetros de síntesis y rangos de variación para la fabricación de CuGaSe_2 y $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$

PARÁMETROS DE FABRICACIÓN	RANGO DE VARIACIÓN
Temperatura de sustrato (Primera etapa) (°C)	300
Temperatura de sustrato (Segunda y tercera etapas) (°C)	450 – 650
Temperatura de evaporación de selenio (°C)	260
Flujo de Cu (Å/s)	2,0
Flujo de de In+Ga o In (Å/s)	1,8
Masa de Cu (g)	0,15
Masa de Ga (g)	0,47
Masa de Se (g)	7,0
Concentración de Ga, $X = \text{Mol Ga} / (\text{Mol In} + \text{Mol Ga})$	0 – 0,4

En la Fig. 15 se muestra un esquema del equipo usado para la fabricación de películas delgadas de CGS y CIGS; éste está conformado básicamente por las siguientes unidades:

- Sistema de alto vacío constituido por una bomba mecánica y una turbo molecular que permiten obtener una presión base del orden de 2×10^{-5} mbar.
- Cámara de evaporación, la cual contiene: dos crisoles de molibdeno (el primero para evaporar cobre y el segundo para evaporar Indio, Galio o una mezcla de Indio y Galio), una celda de efusión de acero inoxidable para la evaporar el selenio, un sistema de medición del espesor de las muestras y del flujo de los precursores que usa como sensor un cristal de cuarzo y un sistema de calentamiento del sustrato por radiación proveniente de una resistencia de grafito, cuya temperatura es controlada por un dispositivo de temperatura PID.

El sistema mostrado en la Fig.15 sirve también para fabricar el compuesto In_2Se_3 , estudiado en este trabajo.

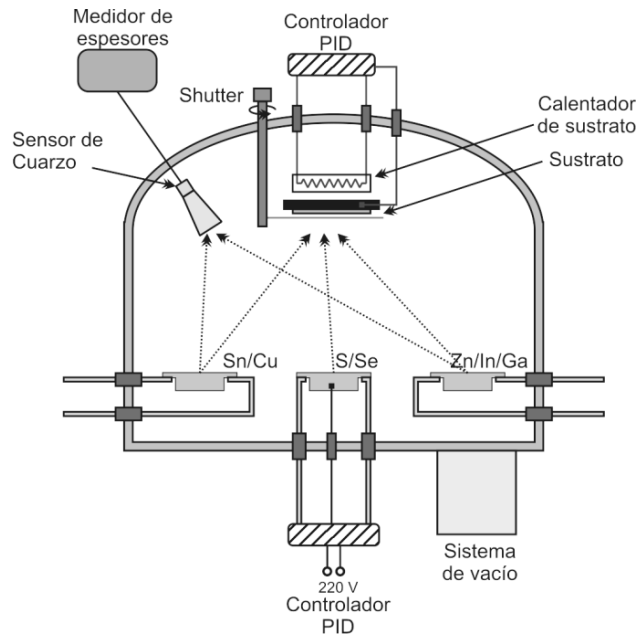


Figura 15. Diagrama del equipo utilizado para la fabricación de películas delgadas de CIGS y otros materiales fotovoltaicos por el método de co-evaporación en dos y tres etapas.

Debido a que todos los parámetros de síntesis afectan tanto la fase en que crece el compuesto CIGS como sus propiedades ópticas y estructurales, es muy dispendioso y difícil obtener películas delgadas con la fase y propiedades ópticas y estructurales adecuadas para su uso como capa absorbente en celdas solares.

A través de un minucioso estudio de parámetros basado en una metodología implementada en este trabajo, se logró obtener condiciones óptimas de síntesis realizando un reducido número de ensayos. Se logró crecer películas delgadas de CIGS predominantemente en la fase α -Cu(In,Ga)Se₂ con buenas propiedades ópticas y estructurales para la aplicación deseada. La metodología usada fue la siguiente:

- i) Inicialmente se hicieron una gran cantidad de ensayos preliminares para fabricar películas de CIGS usando la información de los diagramas de fase de los compuestos binarios precursores y del pseudo-binario y valores de parámetros reportados en la literatura y en trabajos investigativos anteriores. Las muestras depositadas en la etapa preliminar fueron caracterizadas a través de medidas de transmitancia y difracción de rayos-X y mediante correlación de los resultados de la caracterización con los parámetros de síntesis se definieron los valores de los parámetros que menos críticamente afectan las propiedades de las películas de CIGS; éstos resultaron ser: Velocidad de evaporación de las especies precursoras evaporadas durante las tres etapas, temperatura de sustrato durante la primera etapa y la temperatura de recocido. Posteriormente se fabricaron muestras manteniendo fijos los parámetros definidos en ésta fase preliminar y variando el resto de parámetros de la siguiente forma:

- La temperatura de sustrato durante la segunda y tercera etapa entre 450 y 650°C (5 ensayos diferentes manteniendo constante la relación de masas de precursores.
- La relación de las masas de los precursores metálicos ($m_{Cu} / (m_{In}+m_{Ga})$) entre 0,8 y 1 en 5 ensayos diferentes. Durante este estudio se mantienen constante la temperatura de sustrato, la masa de Se y la relación $m_{In}+ m_{Ga}$.

Al final de esta fase se evaluaron los resultados obtenidos a través de medidas de transmitancia y difracción de rayos y se definieron los parámetros que permiten obtener películas delgadas en la fase $Cu(In,Ga)Se_2$, con buenas propiedades ópticas. Estos fueron los siguientes: Temperatura de sustrato (durante la segunda y tercera etapa) de 550 °C, relación ($m_{Cu} / (m_{In}+m_{Ga}) = 0,85$.

- ii) Finalmente se varió la concentración x de Ga ($x = m_{Ga} / m_{In}+m_{Ga}$) entre $x = 0$ y $x = 0,4$ en 5 ensayos diferentes, manteniendo constante $m_{Cu} = 0,1$ g y $m_{Se} = 7,0$ g, con el objeto de fabricar películas delgadas de $Cu(In,Ga)Se_2$ con contenidos molares de Ga variando entre 0 y 0,3. Este rango de contenido molar de Ga se escogió ya que el gap de energía óptimo de la capa absorbente de la celda inferior del sistema *tándem* (1,1eV) corresponde a una película de CIGS con concentración de Ga en este rango [25].

Los resultados del estudio de parámetros realizado revelaron los siguientes hechos:

- Las películas delgadas de CIGS depositadas bajo parámetros diferentes a los óptimos, no presentan generalmente la fase $Cu(In,Ga)Se_2$ en todo el volumen de la película, y especialmente cuando se fabrican muestras con espesor mayor a 1500 nm.
- Las películas delgadas de CIGS depositadas en tres etapas usando el conjunto de parámetros óptimos crecen por lo general, únicamente en la fase $\alpha - Cu(In,Ga)Se_2$.

En la figura 16 se muestra la rutina usada para la fabricación de películas delgadas de CGS y CIGS a través de procesos en dos o tres etapas, la cual permitió crecer películas delgadas en la fase $\alpha-CuGaSe_2$ y $\alpha-Cu(In,Ga)Se_2$ con propiedades adecuadas para ser usadas como capas absorbentes inferior y superior de celdas solares tipo *tándem*; esta incluye el perfil usado para la temperatura de sustrato y el perfil de flujo de los precursores.

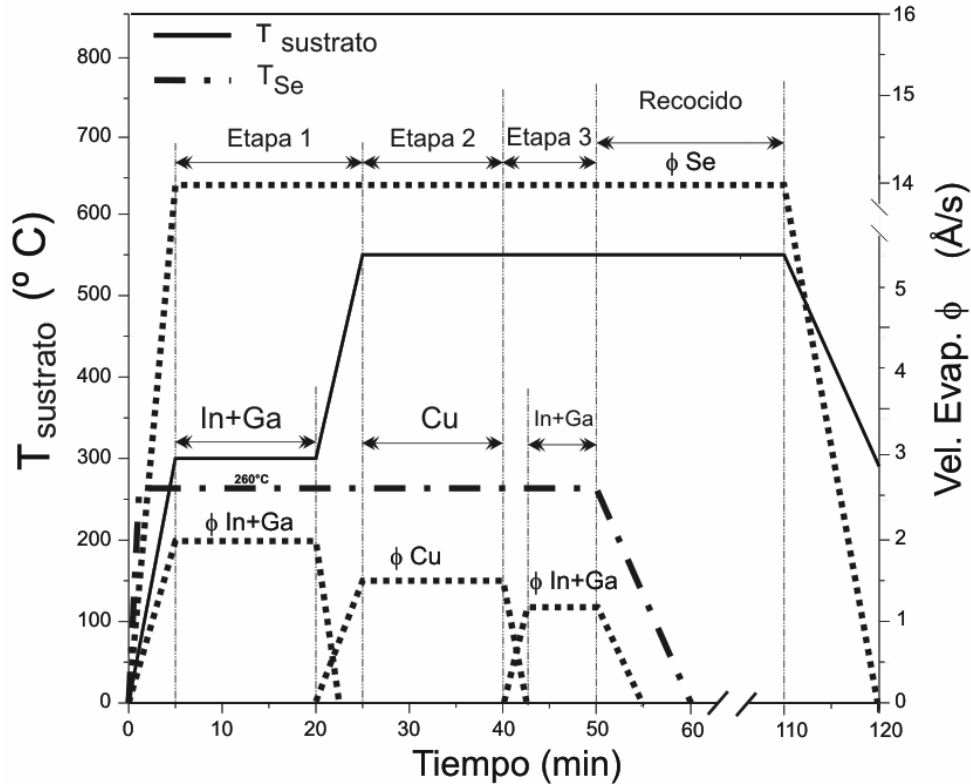


Figura 16. Rutina usada para la fabricación de películas delgadas de CIGS a través de procesos en dos o tres etapas.

4.3 γ - In_2Se_3 , usado como capa buffer

Para la síntesis del seleniuro de indio usamos una ruta teniendo en cuenta el diagrama de equilibrio de fases que se muestra en la figura 17a. Este diagrama muestra que existen varias fases para el In_2Se_3 ; α - In_2Se_3 y β - In_2Se_3 tienen bandgap que varía entre 1,1 y 1,5 eV [30], y la fase γ - In_2Se_3 que es la fase que interesa para la fabricación de celdas solares tiene un gap de energía alrededor a 2,0 eV; sin embargo esta fase sólo se puede obtener a temperaturas mayores de 600° C aun cuando sea un fase metaestable, lo cual es un inconveniente ya que a estas temperaturas el selenio se re-evapora dando lugar a velocidades de crecimiento de película muy bajas y por consiguiente a películas muy delgadas. Por ese motivo se decidió crecer las películas delgadas de γ - In_2Se_3 por co-evaporación de precursores en un proceso en dos etapas. En la primera etapa se creció la fase α - In_2Se_3 mediante co-evaporación de In y Se a 300° C y en la segunda etapa se transforma la fase α - In_2Se_3 en la fase γ - In_2Se_3 mediante recocido a una temperatura de 600° C en atmósfera de selenio. Además de su bandgap, elegimos γ - In_2Se_3 porque es un material libre de Cd, el cual por su alta toxicidad es deseable eliminarlo de la fabricación de celdas solares, y porque se espera que acople mecánicamente bien con la capa absorbente ya sea de CGS de CIGS.

En la tabla 5 se muestran los parámetros de síntesis de películas delgadas de γ - In_2Se_3 y el rango de variación estudiado.

Tabla 5. Parámetros de síntesis y rangos de variación estudiados para la fabricación de películas delgadas de In_2Se_3 crecidas en la fase γ .

PARÁMETROS DE FABRICACIÓN	RANGO DE VARIACIÓN
Temperatura de sustrato (Primera etapa) ($^{\circ}\text{C}$)	300
Temperatura de sustrato (Segunda etapa) ($^{\circ}\text{C}$)	550 - 650
Temperatura de evaporación de selenio ($^{\circ}\text{C}$)	260
Flujo de In ($\text{\AA}/\text{s}$)	2,5 - 3
Masa de Se (g)	1
Masa de In(g)	0,05 – 0,2

Las películas delgadas de γ - In_2Se_3 fueron preparadas utilizando el mismo equipo usado para la fabricación de CIGS, el cual se describió en la sección anterior. En la figura 17b se muestra la rutina usada para la fabricación de películas delgadas de In_2Se_3 con propiedades adecuadas para ser usadas como capa buffer; esta incluye el perfil usado para la temperatura de sustrato y los flujos de los precursores.

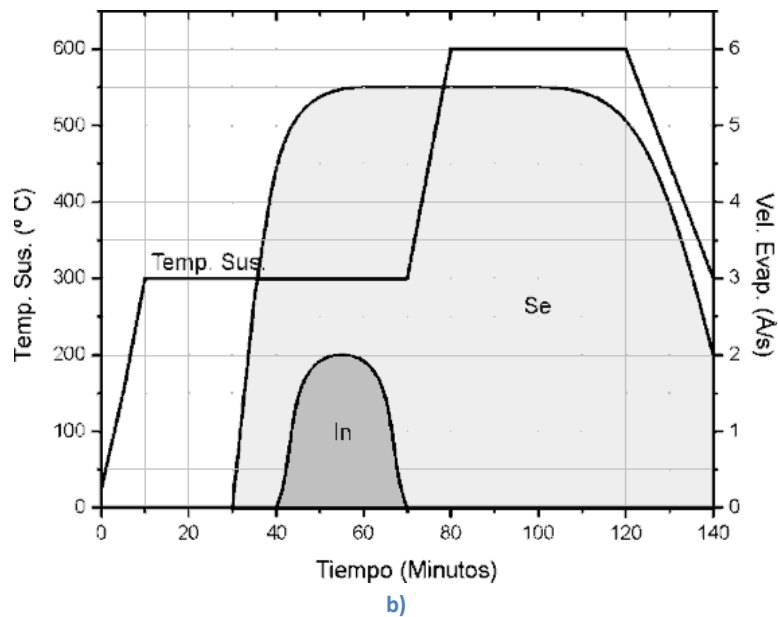
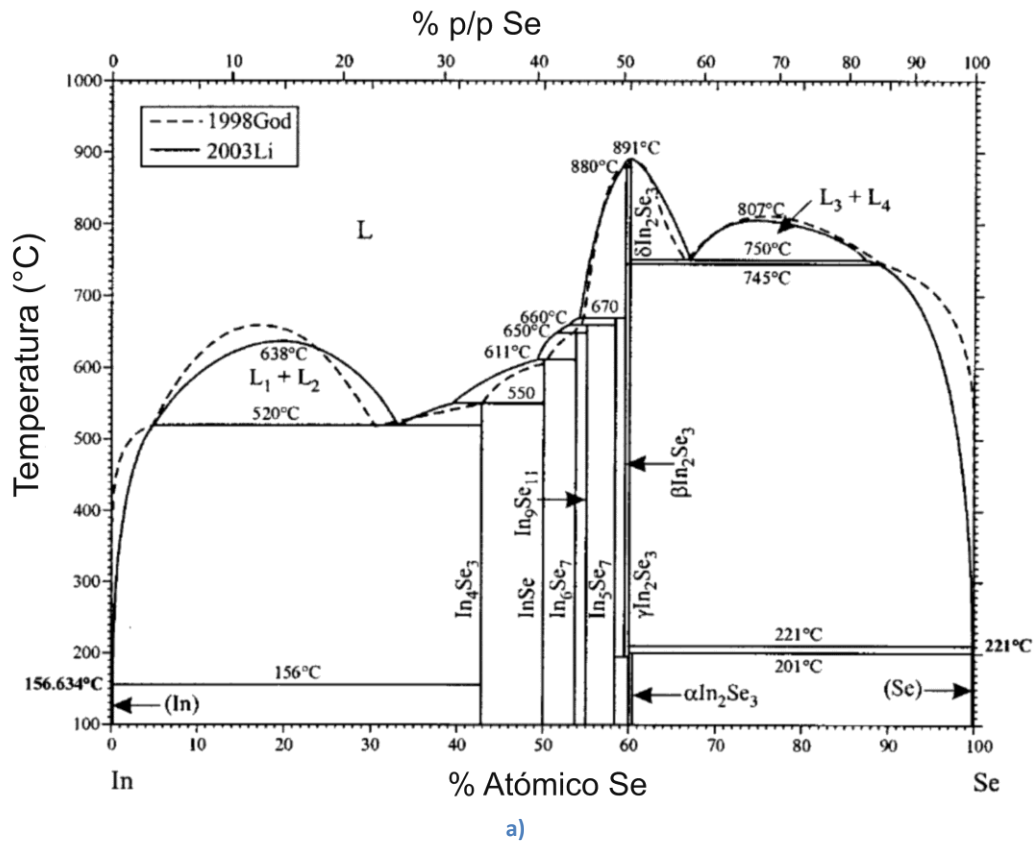


Figura 17. a) Diagrama binario de fases In–Se, y b) Rutina usada para la fabricación de películas delgadas de γ - In_2Se_3 a través de procesos en dos etapas.

4.4 Óxido de Zinc (ZnO), usado como capa TCO

La capa de Óxido de Zinc usada como capa TCO se fabricó por el método de evaporación reactiva activada (*ARE, Activated Reactive Evaporation*). El método de evaporación reactiva consiste básicamente en evaporar zinc en presencia de oxígeno para que se produzca una reacción química que dé lugar a la formación del ZnO. Como el zinc en presencia del O_2 se oxida muy lentamente a temperatura ambiente, es necesario ionizar tanto el Zn como el $O_{2(g)}$ para acelerar la reacción química entre estas dos especies. La ionización se logra a través de una descarga eléctrica luminescente; en el plasma generado se forman diferentes especies ionizadas que incrementan la velocidad de la reacción química y por consiguiente la velocidad de crecimiento de la película de ZnO.

La figura 18 muestra esquemáticamente el sistema usado para fabricar las películas delgadas de ZnO por el método de evaporación reactiva activada.

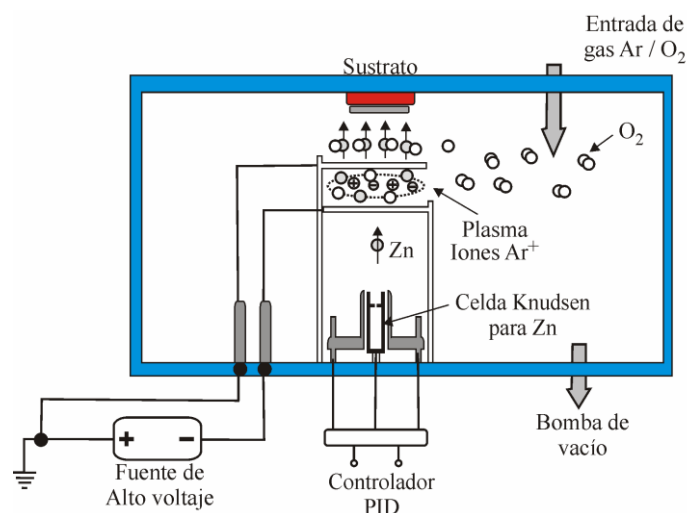


Figura 18. Sistema usado para fabricar películas delgadas de ZnO mediante el método de evaporación reactiva.

El sistema consta básicamente de los siguientes elementos:

- Sistema de vacío
- Sistema de control electrónico del flujo de oxígeno.
- Fuente de voltaje DC (2000V, 200mA) regulada tanto en voltaje como en corriente, utilizada para activar la descarga eléctrica a través de los electrodos.
- Reactor donde ocurre la reacción química entre el $O_{2(g)}$ y el Zn que da lugar a la formación del ZnO.
- Fuente para la evaporación del zinc tipo celda Knudsen, cuya temperatura es controlada automáticamente con un control de temperatura tipo proporcional, integral, diferencial (PID).

En la tabla 6 se presentan los parámetros que permiten fabricar en forma reproducible películas delgadas de ZnO altamente conductoras ($\rho \sim 9.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) y transparentes (transmitancia mayor del 80 %) que las hace adecuadas para ser usadas como contacto superior transparente de celdas solares.

Tabla 6. Lista de parámetros de fabricación del ZnO que dan lugar a capas altamente conductoras y transparentes.

PARÁMETROS DE FABRICACIÓN	MAGNITUD
Corriente en la descarga eléctrica (mA)	3
Temperatura de evaporación del Zn (°C)	460
Presión parcial de trabajo (mbar)	0,05-0,08
Flujo de O ₂ (mL/min.)	10
Separación entre electrodos (cm)	3
Diámetro del orificio de salida del Zn (mm)	1,6