UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA FACULTAD DE INGENIERÍA

"Deposición de CulnSe₂ (CISe) y CulnS₂ (CIS) sobre películas semiconductoras para su aplicación en celdas solares fotovoltaicas"

Matías Hernán Valdés

Tesis presentada para optar por el grado académico de "Doctor en Ciencia de Materiales"

División Corrosión - INTEMA Directora: Dra. Marcela Vázquez Codirector: Dr. Albert Goossens

Marzo 2011



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata. Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines. A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios

Esta obra está bajo una <u>Licencia Creative Commons Atribución</u>-NoComercial-Compartirlgual 4.0 Internacional.

Resumen

En forma permanente están siendo desarrolladas nuevas arquitecturas basadas en nanomateriales y peliculaza delgadas, con el objetivo de producir celdas solares eficientes, de bajo costo y amigables con el medio ambiente.

El propósito de esta investigación es preparar los semiconductores tipo n y p que forman la celda solar empleando principalmente técnicas que no requieran vacío, como rocío pirolítico o electrodeposición.

El óxido de titanio es un semiconductor tipo n de amplio *bandgap*. Empleando pulverización pirolítica y *doctor blade* respectivamente, se depositó TiO₂ compacto y nanoporoso sobre vidrio conductor. Los calcogenuros de cobre e indio pueden prepararse como semiconductores p-, mostrando altos coeficientes de absorción y energías de *bandgap* que ajustan con la radiación del espectro solar. Muchas son las técnicas que se han empleado para preparar CuInSe₂ (CISe) como películas delgadas. Ente ellas, la electrodeposición presenta diversas ventajas: es económica (ya que no requiere vacío), puede copiar geometrías intrincadas o aplicarse sobre sustratos flexibles y puede ser aplicada a escala industrial.

Cuando el CulnSe₂ se deposita sobre TiO₂, se forma una heterojuntura p-n con la que la luz puede convertirse en electricidad. Cuando el TiO₂ es nanoestructurado, la juntura p-n esta espacialmente distribuida, lo que reduce la difusión de los portadores. La inclusión de una capa delgada de otro semiconductor como capa amortiguadora puede contribuir a mejorar la eficiencia del prototipo de celda solar.

Se empleó como sustrato vidrio conductor (SnO₂:F). Luego por rocío pirolítico se depositó una capa de anatasa TiO₂ compacta de 100 nm. Esta película previene el cortocircuito de la celda, al evitar el contacto entre el CISe y el vidrio conductor. Luego, se aplicó el recubrimiento de TiO₂ nanoestructurado mediante *doctor blade.* La película resultó de aproximadamente 5 µm y se preparó con cristalitas de 25 nm sinterizadas para formar la capa n- transparente.

Para investigar el rol de las capas amortiguadoras, se depositó eventualmente sobre el TiO₂ In₂S₃ o In₂Se₃ y el conjunto sirvió como sustrato para la electrodeposición de CISe.

Las películas absorbentes de CISe se prepararon por electrodeposición a partir de un baño único. Las películas depositadas a potencial constante o aplicando pulsos de potencial mostraron tener diferentes propiedades. Las condiciones de la electrodeposición se decidieron sobre la base de voltametrías cíclicas realizadas en electrolitos ácidos. Las películas precursoras de CISe debieron ser recocidas para mejorar la cristalinidad de los depósitos. La presencia de vapor de azufre durante el tratamiento térmico modifico sustancialmente la composición del calcogenuro. La cristalinidad, morfología y estequiometría de las películas recocidas se caracterizó por difracción de rayos X (*DRX*), espectroscopia micro-*Raman* y microscopía electrónica de barrido (*SEM*) y análisis por energía dispersiva de electrones (*EDS*). Se realizaron mediciones fotoelectroquímicas para obtener propiedades eléctricas de las películas de CISe y para dilucidar la influencia de los distintos métodos de preparación y de los post tratamientos.

Se prepararon varios prototipos de celdas solares por electrodeposición de una etapa de CISe sobre TiO₂ La presencia y el espesor de la capa compacta de oxido de titanio, la incorporación de una capa amortiguadora, la presencia de vapor de azufre durante el recocido y el perfil potencial-tiempo empleado en la electrodeposición, todos ellos afectan la eficiencia en la conversión de energía.

En general, la mejor eficiencia alcanzada (1%) es todavía baja y puede estar relacionada con una rápida recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados debido a *pinholes*, resistencias, defectos y/o estados superficiales, así como a un desajuste en la posición de las bandas de energía de los semiconductores. Se necesitan estudios más detallados para minimizar estos efectos.

Además, la presencia de fases secundarias (como Cu_xSe) en la película de calcopirita parece ser muy negativa a la hora de evaluar las propiedades electrónicas y ópticas de estas películas. Un ataque químico en solución de KCN ayuda a remover estas fases secundarias.

A pesar de los bajos valores de potencial de circuito abierto (V_{oc}) y densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) de las celdas solares preparadas, este es un buen punto de partida para que pueda mejorarse la eficiencia de las celdas ajustando algunas de las múltiples variables involucradas en estos procesos.

Abstract

New architectures based on nanomaterials and thin solid films are permanently being developed in order to produce efficient, low-cost and environmentally friendly of solar cells.

The purpose of this study has been to prepare the n-type and p-type secomiconductors that form a solar cell mainly relying on non-vacuum methods, such as spraying and electrodeposition.

Titanium dioxide is an n-type wide bandgap semiconductor. Dense and nanoporous TiO₂ have been deposited on conductive glass using spray pyrolisis and doctor blade, respectively. Copper indium chalcogenides, prepared as p-type semiconductors, show a high absorption coefficient together with a band gap energy value that matches that of the solar radiation. Many techniques have been reported to prepare CuInSe₂ (CISe) as a thin film. Among them, electrodeposition presents many advantages: it is cost-effective, mainly because it does not require high vacuum, it may be used to copy intricate geometries while being applied even on top of flexible substrates and it can be scaled-up into industrial production.

When $CulnSe_2$ is applied onto TiO_2 a p-n junction is formed where sunlight can be converted into electricity. In a nanocomposite of TiO_2 and $CulnSe_2$ the p-n junction is distributed in space, which allows reduction of the minority carrier diffusion length. The inclusion of a thin layer of another semiconducting material as a buffer layer may help to improve the efficiency of the solar cell prototype.

Conductive glass (SnO₂:F) was used as substrate. Spray deposition was then used to deposit a dense 100 nm thin film of TiO₂ anatase. This film prevents contact between CuInSe₂ and SnO₂:F, which would lead to a short-circuit in the cell. Next, a nanostructured anatase TiO₂ coating was applied using doctor blading. A 5 μ m films can be prepared with 25 nm crystallites sintered together to form the n-type, transparent layer.

In₂S₃ or In₂Se₃ has been deposited on top of this layer when investigating the role of buffer layers and served as substrate for the electrodeposition.

CuInSe₂ (CISe) thin absorbing films have been prepared by electrodeposition from a single bath. Potentiostatic and pulsed electrodeposition produced films with different properties. The electrodeposition conditions were decided after carrying out cyclic voltammetry in acidic electrolytes. CISe precursor films need to be subjected to different thermal treatments to enhance the crystallinity of the deposit. The presence of sulfur vapour during annealing leads to substantial changes in the composition of the chalcogenide. The crystallinity, morphology and stoichiometry of the annealed films is characterized by XRD, microRaman spectroscopy and SEM/ coupled with energy dispersive scanning (EDS). Etching the films in KCN solution is a key step, enabling a final adjustment in the stoichiometry. Photoelectrochemical measurements are employed to obtain semiconductor properties of the CISe films and to elucidate the influence of the preparation methods and the post-deposition treatments.

Various solar cell prototypes have been obtained by one-step electrodeposition of CuInSe₂ on TiO₂. The presence and thickness of a compact TiO₂ layer, the inclusion of a buffer layer, the incorporation of sulphur during the annealing stage and the voltage-time profile used during the electrodeposition, all influence the efficiency of the energy conversion

In general, the best efficiency (1%) is still low and can be related with fast electron-hole recombination in the TiO₂/CulnSe₂ interface due to pinholes, defects or surface states or to a mismatch of the energy bands of the semiconductors. Further studies are necessary to minimize this effect.

Also, the presence of secondary phases (like Cu_xSe) in the chalcopirite film seems to be detrimental when evaluating its electronic and optic performance. Etching the CuInSe₂ film in KCN solution helps to remove this secondary phase.

In spite of the low values of the open circuit potential (V_{oc}) and the short-circuit current density (J_{sc}) obtained for the solar cells this is a starting-point result, from which conversion efficiency might be increased by fine-tuning some of the multiple variables involved.

Índice

Resumen	1
Abstract	3
Índice	5
Símbolos y abreviaciones	8
1. Introducción	10
Referencias	13
2. Objetivos	14
2.1. Objetivo general	14
2.2. Objetivos específicos e hipótesis	14
Referencias	16
3. Principios de electroquímica y celdas solares de estado sólido	17
3.1. Electroquímica de Semiconductores	17
3.1.1. La interfase semiconductor – electrolito en el equilibrio	17
3.1.3. Procesos de transferencia de carga	
3.1.4. Comportamiento corriente – potencial bajo iluminación	26
3.1.5. Fotopotencial y fotocorriente	26
3.2 Principios de una celda solar de juntura p-n	30
3.2.1. El potencial interno (Built-in Potential)	
3.2.2. Comportamiento ideal de la unión p-n en oscuridad	
3.2.3. Propiedades fotovoltaicas	
3.3. Celdas solares nanoestructuradas	39
3.4. Estructura de las celdas solares de espesor delgado	45
Referencias	47
4. Materiales y métodos de deposición de películas semiconductoras	49
4.1 Materiales utilizados	49

4.1.1. TCO (transparent conductive oxide)	
4.1.2. Dioxido de Titalilo (TiO ₂)	
4.1.3. Diseleniuro de cobre indio (CuinSe ₂)	
4.2. Metodos de deposicion de materiales de interes para cedas solares	56
4.2.1. Deposición de películas de TiO ₂	56
4.2.2. Métodos de deposición de películas de CulnSe ₂	57
4.2.3. Preparación de películas de CISe o CIGSe por métodos de no-vacío	60
4.3. Conceptos básicos de electrodeposición	73
4.3.1. Electrodeposición potenciostática vs. electrodeposición pulsada	76
Referencias	79
5. Desarrollo Experimental	90
5.1. Ensayos electroquímicos	90
E 1.0. Valtametrías cíclicos do barrido	00
5. 1.2. Voltametrias ciclicas de Damo	
5.2. Sustrato soporte (vidrios conductores)	
5.3. Deposición de películas semiconductoras tipo n	93
5.3.1. Películas compactas de TiO ₂	93
5.3.2. Películas nanoestructuradas de TiO2	95
5.3.3. Electrodeposición de películas de ZnO	96
5.4. Deposición de películas que actúan como capa amortiguadora (buffer)	96
5.4.1. Deposición de películas de In_2S_3 por rocío pirolítico	96
5.4.2. Electrodeposición de In ₂ Se ₃	97
5.5. Deposición de películas semiconductoras tipo p	97
5.5.1. Deposición de películas de CuInS2 (CIS) por rocío pirolítico	97
5.5.2. Electrodeposición potenciostática de películas de CulnSe ₂ (CISe)	97
5.5.3. Electrodeposición pulsada de películas de CulnSe ₂ (CISe)	
5.6. Post-tratamientos en películas de CulnSe2 y CulnS2	99
5.6.1. Recocidos en atmósfera controlada	
5.6.2. Ataque químico selectivo en solución de KCN	101
5.7. Cálculo de espesores de películas electrodepositadas	
5.8 Técnicas de caracterización	103
5.8.1. Difracción de rayos X (DRX)	
5.8.2. Espectroscopia Raman	
5.8.3. Microscopía electrónica de barrido	105
5.8.4. Análisis por dispersión de electrones	105

	 5.8.5. Espectros de absorción 5.8.6. Curvas Corriente-Tensión (Curvas J-V) 5.9. Otras técnicas electroquímicas y fotoelectroquímicas 	105 106 107
	Referencias	108
6.	Resultados y discusión	109
	6.1. Caracterización de óxidos metálicos depositados sobre vidrio conductor	109
	6.2. Voltametrías cíclicas de barrido en solución precursora de CulnSe2	115
	6.3. Caracterización de electrodepósitos de CulnSe ₂ sobre sustratos de TCO/d-TiO ₂	118
	6.4. Electrodeposición de CuInSe ₂ sobre sustratos duplex de TiO ₂ (d-TiO ₂ + np-TiO ₂)	132
	6.5 Electrodeposición de In ₂ Se ₃ (capa amortiguadora)	138
	6.6. Sulfurización de películas electrodepositadas de CulnSe ₂	146
	6.7. Electrodeposición pulsada de CuInSe ₂ sobre TCO (F:SnO ₂)	158
	5.8. Dispositivos fotovoltaicos con películas de CISe obtenidas por ED pulsada	178
	6.8. Deposición de CuInS ₂ por rocío pirolítico sobre sustratos de ZnO	181
	Referencias	187
7.	Conclusiones del trabajo realizado	192
8.	Trabajo a futuro	195
9.	Divulgación de resultados	196

Símbolos y abreviaciones

E ⁰ _{redox}	Potencial de equilibrio electroquímico de sistema redox
E _{redox}	Potencial electroquímico de sistema redox
C _{ox}	Concentración de especies oxidadas
C _{red}	Concentración de especies oxidadas
$\mu_{e,redox}$	Potencial químico del sistema redox
E _{F,redox}	Energía del nivel de Fermi del sistema redox
е	Carga del electrón (1,602 x 1019 C)
F	Constante de Faraday (96485,31 C mol-1)
k	Constante de Boltzmann (1,38 x 10 ⁻²³ J K ⁻¹)
D _{ox}	Densidad de estados electrónicos de especies oxidantes
D _{red}	Densidad de estados electrónicos de especies reducidas
λ_s	Energía de reorganización del solvente
λ	Longitud de onda
E _c	Energía de la banda de conducción
E _v	Energía de la banda de valencia
E _F	Energía del nivel de Fermi
E _{gap}	Energía del <i>band gap</i>
V _{sc}	Diferencia de potencial de la zona de carga espacial
V _H	Diferencia de potencial de la capa de Helmholtz
\mathcal{E}_0	Permitividad del vacío (8,854 x 10 ⁻¹² F m ⁻¹)
Е	Constante dieléctrica
C _{sc}	Capacidad de la zona de carga espacial
V _{FB}	Potencial de banda plana
i _a	Corriente anódica
i _c	Corriente catódica
i _o	Corriente de intercambio
i _{ph}	Corriente de portadores minoritarios fotoexcitados (fotocorriente)
ΔV_{ph}	Fotopotencial

J _o	Densidad de corriente de saturación
J _{sc}	Densidad de corriente de cortocircuito
V _{oc}	Potencial de circuito abierto
J _{mp}	Fotocorriente en el punto óptimo de operación
V _{mp}	Potencial en el punto óptimo de operación
FF	Factor de llenado
η	Eficiencia en la conversión
P _{inc}	Potencia de la luz incidente
P _{max}	Punto de máxima potencia
ρ	Densidad
OD	Densidad óptica
α	Coeficiente absorción
hv	Energía de los fotones
TCO	Transparent conductive oxide
ITO	Indium doped tin oxide, SnO ₂ :In
ETA	Extremely thin absorber
ED	Electrodeposición
ALD	Atomic layer deposition
CIS	CulnS ₂
CISe	CulnSe ₂
CIGSe	Cu(In _{1-X} Ga _x)Se ₂
E⁰	Potencial de reducción estándar
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
SCE	Electrodo de calomel saturado (+ 0,24 V vs. EHN)
V _{SCE}	Potencial medido usando el SCE como referencia
V _{cu}	Vacancia de cobre
V _{Se}	Vacancia de selenio
In _{cu}	Indio intersticial
Cu _{in}	Cobre intersticial

1. Introducción

En la actualidad, la mayor producción de energía se basa en el uso de combustibles fósiles. Sin embargo, los problemas asociados con su utilización, su disponibilidad limitada y cuestiones ambientales fuerzan a la humanidad a buscar fuentes de energía nuevas y más sostenibles que satisfagan las demandas energéticas futuras.

Una de las fuentes de energía alternativa con mayor proyección son los dispositivos fotovoltaicos, que utilizan la conversión directa de energía solar en energía eléctrica. La luz solar esta disponible en casi todo el territorio y provee una enorme fuente de energía disponible y renovable. La energía solar absorbida por el planeta en un año es equivalente a 20 veces la energía almacenada en todas las reservas de combustibles fósiles en el mundo y 10.000 veces superior al consumo anual. Las celdas solares son de fácil utilización e instalación y sus tiempos operacionales son largos, lo que elimina la necesidad de realizar mantenimiento continuo. Debido a que los sistemas son modulares, resultan aptos para la producción centralizada y no centralizada. Por lo tanto su potencial uso va desde calculadoras de bolsillo hasta grandes industrias.

El obstáculo más importante para la implementación de las celdas solares fotovoltaicas a gran escala es el costo de los módulos fotovoltaicos. Se necesita una reducción de costos mayor a un factor 5 para lograr un precio de módulo viable y económicamente competitivo. Esto puede lograrse aumentando la eficiencia de la conversión de energía o bien reduciendo los costos de producción de los módulos fotovoltaicos es el costo de los materiales y de producción de las celdas fotovoltaicas. Hasta la fecha, las técnicas utilizadas para la producción de películas delgadas requieren altas inversiones en equipamiento: reactores con cámara de vacío, pulverizadores, altas temperaturas de procesamiento, etc. Es esencial la introducción de una tecnología fotovoltaica basada en el uso de materiales en forma de películas delgadas para reducir dichos costos.

Asistimos a un renovado interés por el empleo de la técnica de electrodeposición en la producción de paneles solares, demostrado por el aumento registrado en la cantidad de publicaciones en este campo (150 publicaciones internacionales en el período 1990-2000 contra 400 en el período 2000-2010). Acompañar esta expansión en el conocimiento implica un avance importantísimo en cuanto a la inserción del aprovechamiento de la energía solar en nuestro país, apuntando en última instancia a producir nuestros propios paneles y equipos fotovoltaicos. Actualmente, los equipos que se utilizan en el país son importados. Esto hace aún más complicada la implementación de esta tecnología, al no ser competitiva en costos con la energía eléctrica convencional.

En los últimos años, los compuestos tipo CuInSe₂ (CISe) han despertado mucho interés debido a su valor de *band gap* (1.05 eV), excelente para la conversión de energía solar. Una película de menos de un 1 µm de espesor puede absorber más del 90% de la luz solar. Para la preparación de películas de CISe se han informado diversas técnicas, con diferentes grados de éxito: haz molecular epitaxial (MBE), deposición por vapor químico metalorgánico (MOCVD), deposición física por vapor (PVD), *sputtering*, deposición térmica por haz electrónico y electrodeposición Sin embargo, la mayoría de estas técnicas realizan los procesos de deposición en condiciones de alto vacío, lo que incrementan el precio final del material obtenido. En contraste, la electrodeposición es un método atractivo que ha sido utilizado satisfactoriamente para la deposición de compuestos elementales, binarios, intermetálicos, ternarios y cuaternarios. Al mismo tiempo, el crecimiento de la nanotecnología ha acompañado con gran interés el desarrollo de la electrodeposición de nanoestructuras semiconductoras [1], metálicas [2] y magnéticas [3].

Por otro lado, la mejora en la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos ha despertado el interés en la investigación de nuevos materiales y nuevas arquitecturas en el diseño de las celdas y en la interfase de las junturas semiconductoras. En esta línea el Dr. Michael Grätzel y su grupo [4] han marcado un punto de partida al utilizar estructuras nanoestructuradas de óxido de titanio sensibilizadas con colorantes de rutenio para absorber energía solar. Estos dispositivos conocidos como celdas de Grätzel han alcanzado eficiencias del 10%. Si bien el principio de funcionamiento de estas celdas no es el mismo que el de las celdas tradicionales de Si o AsGa de juntura p-n, las características fisicoquímicas de estos dispositivos

generaron nuevas ideas en torno del concepto de celdas solares de juntura p-n. El fundamento más importante del funcionamiento de las celdas de Grätzel es la penetración y llenado de los poros del TiO₂ que produce un aumento en la eficiencia en la conversión en un factor 10 comparado a una estructura compacta de TiO₂. Es decir, el uso de la nanotecnología abre nuevas arquitecturas en la configuración de celdas fotovoltaicas. Este mismo concepto ha sido llevado a las junturas inorgánicas p-n de estado sólido, en donde el tinte o colorante es reemplazado por otro semiconductor inorgánico que se deposita infiltrando el óxido metálico (TiO₂, ZnO, SnO₂, etc.) generando una estructura p-n tridimensional. En esta línea el Dr. Goossens de la Universidad Tecnológica de Delft ha trabajo durante muchos años en la obtención de celdas solares 3D utilizando técnicas de fase vapor (deposición atómica en capas (ALD), deposición física en vapor (PVD) y deposición química en vapor (CVD)) con el objetivo de infiltrar sustratos de TiO₂ nanoestructurados con CuS y CuInS₂ [5-7]. Si bien con estas técnicas la infiltración resultó posible, el costo operativo y alta dificultad de llevarlas a escala industrial hicieron necesario explorar otras técnicas de menor costo. En un principio el grupo del Dr. Goossens comenzó a utilizar la técnica de spray pyrolysis o rocío pirolítico logrando celdas de 5-6% de eficiencia [8-9]. Luego el interés se centró en lograr el llenado de los poros mediante el empleo de técnicas electroquímicas como la electrodeposición. En este marco se originó el presente trabajo.

Referencias

- [1] Braun, P. V.; Wiltzius, P. Nature, 402, 603-604 (1999).
- [2] Zach, M. P.; Ng, K. H.; Penner, R. M. Science, 290, 2120-2123 (2000).
- [3] Aranda, P.; García, J. M. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 249, 214-219 (2002).
- [4] O' Regan, B.; Grätzel, M. Nature, 353, 737-740 (1991).
- [5] Reijnen, L.; Meester, B.; Goossens, A.; Schoonman, J. *Materials Science and Engineering C*, **19**, 311-314 (2002).
- [6] Nanu, M.; Reijnen, L.; Meester, B.; Goossens, A.; Schoonman, J. *Thin Solid Films*, **431-432**, 492-496 (2003).
- [7] Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A. Advanced Materials, 16, 453-456 (2004).
- [8] Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A. Nano Letters, 5, 1716-1719 (2005).
- [9] Goossens, A.; Hofhuis, J. Nanotechnology, 19, 424018 (2008).

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

La barrera más importante para la producción a gran escala de las celdas solares fotovoltaicas (FV) es el costo de los módulos FV. Para alcanzar un precio del módulo menor que 1 €/Wp (euro por watt producido) es necesaria una reducción del costo en un factor 5.

Un factor substancial que afecta el costo total de producción de los módulos FV son los costos de los materiales y los costos de producción de las celdas que lo forman. La introducción de tecnología de películas delgadas FV es esencial para reducir estos costos. Sin embargo, hasta la fecha, también los costos de producción de estos materiales son altos debido a las complejas técnicas de deposición que se utilizan. Las inversiones en cámaras de alto vacío, reactores químicos de deposición por vapor, o en equipos para recubrimientos por barrido son muy altas y sobrepasan ampliamente los beneficios en precio de las películas delgadas fotovoltaicas

El objetivo del trabajo es la obtención de películas semiconductoras mediante técnicas electroquímicas con potencial uso de estos materiales en dispositivos fotovoltaicos, en particular la electrodeposición de CuInSe₂ dentro de una matriz nanoporosa de TiO₂, apuntando a una celda solar 3D nanocompuesta de estado sólido.

2.2. Objetivos específicos e hipótesis

Los objetivos particulares planteados para la investigación son:

Investigar la viabilidad de electrodepositar CuInSe₂ en un proceso de baño único sobre electrodos de TiO₂ nanoporosos.

- Optimizar las variables experimentales asociadas con el proceso electroquímico, alcanzando películas estables y ópticamente activas.
- Estudiar la influencia de tratamientos térmicos (recocidos) en las películas producidas a diferentes temperaturas y tiempos utilizando diversos gases como atmósferas de recocido.
- 🎭 Mejorar la eficiencia en la conversión del proceso por encima del 5 %
- Diseñar un proceso ambientalmente amigable que pueda ser fácilmente trasladado del laboratorio a escala industrial.

Hipótesis sobre las celdas solares 3D nanocompuestas:

- La tecnología de películas delgadas de diseleniuros de cobre indio (CuInSe₂) puede ser desarrollada apuntando a la construcción de celdas solares de costo reducido.
- Es posible depositar CuInSe₂ tanto sobre sustratos metálicos como sobre óxidos conductores transparentes (TCO) soportados en vidrio o sobre óxidos semiconductores depositados sobre TCO.
- Es posible aplicar capas amortiguadoras r para optimizar las propiedades electrónicas en la interfase y mejorar la eficiencia de las celdas.
- La absorción de luz puede ser optimizada reduciendo el espesor del material absorbente y así disminuir la cantidad de material.

Hipótesis sobre la tecnología de producción

- ✤ La electrodeposición de CuInSe₂ implica bajos costos de inversión.
- 🌣 Costos de energía pueden ser reducidos utilizando procesos de baja temperatura.
- La tecnología de electrodeposición reduce los desperdicios químicos en comparación con otras técnicas de preparación.
- La electrodeposición de CuInSe₂ dentro de TiO₂ nanoporoso producirá valores de conversión lo suficientemente altos.

Referencias

- [1] Braun, P. V.; Wiltzius, P. Nature, 402, 603-604 (1999).
- [2] Zach, M. P.; Ng, K. H.; Penner, R. M. Science, 290, 2120-2123 (2000).
- [3] Aranda, P.; García, J. M. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 249, 214-219 (2002).
- [4] *Handbook of Semiconductor Electrodeposition*; Pandey, R. K.; Sahu, S. N.; Chanda, S., Eds.: New York, 1996.
- [5] O' Regan, B.; Grätzel, M. Nature, 353, 737-740 (1991).
- [6] Reijnen, L.; Meester, B.; Goossens, A.; Schoonman, J. *Materials Science and Engineering C*, 19, 311-314 (2002).
- [7] Nanu, M.; Reijnen, L.; Meester, B.; Goossens, A.; Schoonman, J. *Thin Solid Films*, *431-432*, 492-496
 (2003).
- [8] Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A. Advanced Materials, 16, 453-456 (2004).
- [9] Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A. Nano Letters, 5, 1716-1719 (2005).
- [10] Goossens, A.; Hofhuis, J. Nanotechnology, 19, (2008).

3. Principios de electroquímica y celdas solares de estado sólido

3.1. Electroquímica de Semiconductores

3.1.1. La interfase semiconductor – electrolito en el equilibrio

El potencial electroquímico de los electrones en un electrolito rédox está dado por la ecuación de Nernst, ec. (9):

$$E_{redox} = E_{redox}^{o} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$$
(1)

En la ecuación (1) c_{ox} y c_{red} son las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas en el electrolito. El potencial electroquímico de los electrones en un semiconductor se corresponde con el nivel de Fermi [10-11]. Dada esta analogía entre el potencial electroquímico y el nivel de Fermi, también se denomina al potencial electroquímico de un sistema rédox $\mu_{re, redox}$ como el nivel de Fermi $E_{F, rédox}$ [11] según la ec. (2):

$$E_{F,redox} = (e/F) \mu_{e,redox}$$
(2),

donde e y F son la carga del electrón y la constante de *Faraday* respectivamente. Por lo tanto al alcanzarse el equilibrio en el contacto entre un semiconductor y un electrolito se obtiene que:

$$E_F = E_{F,redox} \tag{3}$$

En física de estado sólido se ha adoptado la energía del electrón en el vacío como referencia, mientras que en electroquímica se ha empleado tradicionalmente la escala de potenciales del electrodo normal de hidrógeno (ENH). Sobre la base de diversas estimaciones [12-13] se ha ubicado al ENH -4,5 eV respecto

a la escala del vacío. Utilizando esta conversión de escalas, se puede relacionar la posición del potencial redox (definido versus el ENH) con su nivel respecto del vacío, ec. (4)

$$E_{F,redox} = -4,5 \ eV - \ eE_{redox} \tag{4}$$

La figura 3.1 presenta los diagramas de bandas correspondientes a un semiconductor (n, en este caso) y un electrolito redox.



Figura 3.1. Niveles de energía en el semiconductor (lado izquierdo) y en el electrolito (lado derecho) mostrados en la escala de referencia respecto a la energía de los electrones en el vacío. χ y Ø son la afinidad electrónica y la función trabajo del semiconductor, respectivamente.

Para el electrolito, además de la energía de la cupla redox, el modelo de fluctuaciones térmicas conduce a distribuciones gausianas de los niveles de energía para los estados ocupados (especies reducidas) y los estados vacíos (especies oxidadas) [10]. Las funciones de distribución están dadas por las ec. (5) y (6):

$$D_{ox} = \exp\left[-\frac{E - E_{F,redox} - \lambda_{s}^{2}}{4 K T \lambda_{s}}\right]$$
(5),

$$D_{red} = \exp\left[-\frac{E - E_{F, redox} + \lambda_s^2}{4 K T \lambda_s}\right]$$
(6),

donde λ_s es la energía de reorganización del solvente, k es la constante de *Boltzmann* y T la temperatura.

Cuando un material semiconductor es sumergido en un electrolito (o solvente polar), el potencial electroquímico (nivel de Fermi) se extiende en toda la interfase. Para alcanzar el equilibrio se necesita del flujo de cargas de una fase a la otra y la consecuente "curvatura de bandas" de energía en el semiconductor. La situación previa y posterior al contacto entre las fases se ilustra en la figura 3.2(a) para un semiconductor tipo n y en la figura 3.2(b) para un semiconductor tipo p.







Figura 3.2. (a) Interfase semiconductor – electrolito antes (izquierda) y después (derecha) de alcanzar el equilibrio termodinámico (contacto de las dos fases) para un semiconductor n. (b) como en (a) pero para un semiconductor tipo p.

Luego del contacto, el resultado neto en el equilibrio es $E_F = E_{F, redox}$ y el desarrollo de un potencial interno V_{SC} dentro del semiconductor. Las bandas de energía se curvan hacia arriba o hacia abajo una energía eV_{sc} dependiendo del dopado del semiconductor, n o p, respectivamente. Esta situación es análoga al potencial interno que se desarrolla en una juntura semiconductora n-p (ver sección 3.2.).

3.1.2. Distribución de potencial

En la interfase entre un semiconductor y un electrolito existe una doble capa de carga, como en el caso de un electrodo metálico en contacto con un electrolito pero con algunas diferencias significativas. La doble capa puede establecerse por adsorción de iones o moléculas, por dipolos orientados o por la formación de enlaces superficiales entre el sólido y las especies en solución. Entre las dos fases se desarrolla una diferencia de potencial V_H. Esta doble capa se conoce como capa de *Hemlholtz*.

En soluciones muy diluidas (concentración de iones muy baja), también existe una doble capa debida a la difusión de los iones hacia el electrodo, esta capa se conoce como la capa de Gouy, y en soluciones concentradas, o en presencia de electrolito soporte, puede ser despreciada. La contra-carga en el semiconductor (electrones, huecos, donores y aceptores ionizados) no está sólo localizada en la superficie, sino que se encuentra distribuida a lo largo de una distancia finita por debajo de la superficie. Esto es debido a que la densidad de portadores de carga (variable entre $10^{15} - 10^{19}$ cm³) es varios órdenes de magnitud menor que en un metal (~ 10^{23} cm³). La región dentro del semiconductor donde está distribuida esta carga se denomina capa de carga espacial, y su correspondiente diferencia de potencial V_{SC} . La figura 3.3 ilustra esta diferencia de potencial en la interfase semiconductor – electrolito.

Así, la diferencia total de potencial en la interfase esta dada por la ec. (8):

$$V_E = V_{SC} + V_H + C \tag{8},$$

donde V_E es el potencial de electrodo medido entre el semiconductor, a través de un contacto óhmico realizado en este, y un electrodo de referencia. La constate C es desconocida y depende de la naturaleza del electrodo de referencia utilizado.



Figura 3.3. Distribución de potencial a través de la unión semiconductor – electrolito

Debido a que la diferencia de potencial en la doble capa de Helmholtz es desconocida, es imposible calcular V_{SC} partiendo de consideraciones energéticas, por lo tanto la distribución de potenciales debe medirse a partir de información experimental que puede ser extraída de medidas de capacidad. La capacidad diferencial de la capa de carga espacial del semiconductor puede ser derivada cuantitativamente resolviendo la ecuación de *Poisson*. Para semiconductores dopados se obtiene la denominada ecuación de Mott – Schottky [12], ec. (9):

$$\frac{1}{C_{SC}^{2}} = \frac{2}{e\varepsilon\varepsilon_{0}N} \left[\left(V - V_{FB} \right) - \frac{kT}{e} \right]$$
(9),

donde *e* es la carga del electrón, ε es la constante dieléctrica del material, ε_0 es la permitividad del vacío, *k* la constante de *Boltzmann*, T la temperatura, *N* es la concentración de portadores y V_{FB} es el denominado potencial de banda plana (*flat band potential*) en la cual las bandas de energía del semiconductor son planas en la juntura con la solución. Esta ecuación es sólo valida para una capa de carga espaciada donde la densidad de portadores mayoritarios esta agotada (*depleted*) respecto a la densidad del seno del material. El espesor de la capa definido como $d_{SC} = e\varepsilon_0/C_{SC}$, disminuye al incrementar el dopado. Debido a que la capacidad C_{SC} es usualmente bastante menor a la capacidad C_H de la doble capa de *Helmholtz*, se la puede determinar experimentalmente. La figura 3.4 esquematiza la relación de *Mott – Schottky* a través de un gráfico $1/C_{SC}^2$ vs. *V*, para un semiconductor tipo n y otro tipo p. En la situación ideal (sin incluir estados superficiales y otras complicaciones) esta relación es lineal, indicando que el potencial en la doble capa de *Helmholtz* permanece invariante. De la pendiente de la ecuación (9), se puede obtener la densidad de portadores N (donores para un tipo n y aceptores para un tipo p). Una extrapolación de la curva a $1/C_{SC}^2 = 0$ proporciona el potencial de electrodo al cual el potencial de la zona o capa de carga espacial se aproxima a cero ($V_{SC} \rightarrow 0$). Por lo tanto:



Figura 3.4. Gráficos Mott – Schottky para un semiconductor n (línea azul) y uno p (línea roja) en contacto con un electrolito. La intersección con el eje x ($1/C_{SC} \rightarrow 0$) permite calcular el potencial de banda plana.

3.1.3. Procesos de transferencia de carga

Un semiconductor tipo n en contacto con un electrolito rédox es, en realidad, una interfase en equilibrio dinámico. Esto es, existen corrientes en ambas direcciones que, en el equilibrio, están balanceadas, por lo que no hay corriente neta a través de la juntura. La situación es análoga al potencial de circuito abierto o reposo entre un electrodo metálico y un electrolito. Se puede utilizar una expresión para la corriente neta a través de parámetros cinéticos tal como se ve en la ec. (10)

$$i_c = -eAk_{et}c_{ox}(n_s - n_{so}) \tag{10}$$

donde k_{et} es la constante de velocidad para la transferencia de electrones, c_{ox} es la concentración de estados vacíos (aceptores, o especies oxidadas) en el electrolito, n_s y n_{so} son las concentraciones de electrones en la superficie y el sufijo o denota la situación de equilibrio. Por lo tanto cuando no hay perturbación de la interfase por aplicación de un potencial externo, $n_s \cong n_{so}$ y la corriente neta es cero. Debe destacarse que n_{so} no es la concentración de portadores n en el seno del material, debido a la caída de potencial V_{SC} . Por lo tanto se puede expresar la concentración n_{so} , a través de la ec. (11)

$$n_{so} = n \exp\left(-\frac{eV_{sc}}{kT}\right) \tag{11}$$

Consideremos ahora la aplicación de un potencial externo a la interfase. Si este potencial es tal que $n_s > n_{so}$, fluirá una corriente de reducción (corriente catódica) a través de la interfase, de manera tal que las especies oxidadas en el electrolito serán convertidas en especies reducidas (Ox + ne⁻ \rightarrow Red).

Esta situación es de significativa importancia para el presente trabajo ya que explica la situación en que un material puede ser depositado sobre un electrodo semiconductor a través de la técnica de electrodeposición utilizando un electrolito con los iones (material a depositar) en solución. Por el contrario, cuando $n_s < n_{so}$, el flujo de corriente se invierte y ahora debe fluir una corriente de oxidación (anódica), oxidando las especies reducidas en la solución o bien el propio semiconductor puede sufrir disolución activa. Las tres situaciones planteadas, esto es el equilibrio y la aplicación de potenciales positivos y negativos se ilustran se ilustran en la figura 3.5.

Lejos del equilibrio, se puede expresar la concentración n_s análogamente a la ecuación (12) para n_{so},

$$n_{s} = n \exp\left[-\frac{e(V_{SC} + V)}{kT}\right]$$
(12),

donde V es el potencial externo aplicado. Reemplazando en la ecuación (10) conduce a,

$$i_{c} = -eAk_{et}c_{ox}n_{so}\left[\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) - 1\right]$$
(13),



Figura 3.5. Interfase semiconductor(n) – electrolito (a) en equilibrio, (b) bajo potencial anódico (indirecto) y (c) bajo potencial catódico (directo). El tamaño de las flechas señala la magnitud de las corrientes catódicas (ic) y anódica (ia)

Cabe destacar, que este desarrollo considera que toda la variación de potencial ocurre en la zona de carga espacial y que lo que se está modulando a través del potencial aplicado es la concentración de portadores mayoritarios en la superficie y no la caída de potencial en la doble capa de *Helmholtz*. En otras palabras las bandas de energía (de valencia y conducción) en el semiconductor están fijas (*pinned*). La ecuación (20) indica que la corriente catódica es exponencialmente dependiente con el potencial si *V* < 0. Esta situación se denomina polarización directa (*forward- bias*). Por el contrario si *V* > 0, la corriente es esencialmente independiente del potencial y de signo opuesto. Esta situación se conoce como polarización indirecta (*reverse- bias*). En este caso el flujo de electrones (corriente anódica) proviene de la solución (estados redox ocupados) hacia la banda de conducción del semiconductor (figura 3.5b). Por lo tanto, no debe sorprender que esta corriente sea independiente del potencial aplicado. La figura 3.6 describe las dos situaciones mencionadas (curva oscura) en un gráfico corriente – voltaje.



Figura 3.6. Curvas corriente - potencial para un semiconductor n en contacto con un electrolito en oscuridad y con la interfase

iluminada a dos intensidades diferentes.

3.1.4. Comportamiento corriente – potencial bajo iluminación

La relación corriente – voltaje para un semiconductor iluminado en contacto con un electrolito puede ser obtenida por adición de las componentes de corriente de portadores mayoritarios y minoritarios. La componente de portadores mayoritarios está dada por la ecuación (14) mientras que la corriente generada por portadores minoritarios es i_{ph} , y es directamente proporcional al flujo de fotones [14]. Por lo tanto la corriente neta puede expresarse como se muestra en la ec. (14):

$$i = i_{ph} - i_0 \left[\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right]$$
(14)

El signo negativo en la ecuación (21) significa que el flujo de portadores mayoritarios es opuesto al flujo de portadores minoritarios generados al iluminar la superficie del electrodo. La curva iluminada se muestra en la figura 3.6 para dos intensidades de iluminación. La ecuación (14) presenta la misma forma que la ecuación de un diodo de una juntura semiconductora. En situación de iluminación, la curva se desplaza la cantidad i_{ph} , y el *plateau* de fotocorriente es proporcional al flujo de fotones, como se observa en la figura comparando dos intensidades de radiación diferentes. La situación aquí planteada es completamente análoga a una juntura de estado sólido p-n como se verá en la sección 3.2.

3.1.5. Fotopotencial y fotocorriente

Cuando un electrodo semiconductor se encuentra en el potencial de banda plana, los electrones y huecos generados por iluminación se recombinan rápidamente. Sin embargo, en presencia de una zona de carga espacial (por ejemplo, en contacto con un electrolito polar), estos portadores fotogenerados son separados, moviéndose en direcciones opuestas bajo el efecto del campo eléctrico generado en la zona de carga espacial como ilustra la figura 3.7.



Figura 3.7. Generación de pares electrón-hueco por fotoexcitación y su recombinación o separación en semiconductores: (a) generación y recombinación de pares fotoexcitados en el estado de banda plana, (b) generación y separación de pares fotoexcitados en la zona de carga espacial

Tal migración de electrones y huecos (foto)excitados induce sobre el electrodo un potencial inverso que reduce la diferencia de potencial en la zona de carga espacial y retarda el movimiento de electrones y huecos en direcciones opuestas como muestra la figura 3.8.



Figura 3.8. Fotopotencial y curvatura de bandas en la zona de carga espacial en electrodos semiconductores (tipo n).

(a) En oscuridad y (b) bajo iluminación o estado fotoexcitado de fotopotencial ($\Delta V_{ph} = -\Delta E_{ph}/e$)

Este potencial inverso inducido por fotoexcitación se denomina **fotopotencial**. Debido a que el fotopotencial, $\Delta V_{ph} = -\Delta E_{ph}/e$, al formarse reduce la diferencia de potencial en la zona de carga espacial, el nivel de Fermi del semiconductor aumenta su energía en ΔE_{ph} . Esto se traduce en una disminución en el potencial del electrodo semiconductor en una magnitud $\Delta V_{ph} = -\Delta E_{ph}/e$, cuando las bandas de energía del material se flexionan hacia arriba (figura 3.15, semiconductor n). Lo opuesto sucede para el caso de un semiconductor p, donde el potencial de electrodo aumenta la magnitud $\Delta V_{ph} = -\Delta E_{ph}/e$, cuando las bandas de energía se curvan hacia abajo en la zona de carga espacial.

De lo anterior surge que el máximo fotopotencial posible ΔV_{ph}^{0} de un semiconductor es la diferencia entre el potencial de electrodo en oscuridad *V* y el potencial de banda plana *V*_{FB} al cual la curvatura de bandas desaparece. Entonces:

$$\left|\Delta V_{\rho h}\right| \le \left|\Delta V_{\rho h}^{0}\right| = \left|V - V_{fb}\right| \tag{15}$$

Los electrones o huecos fotoexcitados en la zona de carga espacial migran hacia la interfase (semiconductor-electrolito) donde pueden participar de reacciones catódicas o anódicas, para los electrones o huecos, respectivamente, y produciendo corriente neta como ilustra la figura 3.9. Esta corriente producida por electrones o huecos fotogenerados se conoce como corriente de reacción fotoexcitada o más comúnmente como fotocorriente.

La fotocorriente de electrones o huecos es insignificante cuando los portadores que la generan son los portadores mayoritarios del semiconductor, cuya concentración es difícilmente incrementada por fotoexcitación. Por el contrario, la misma fotocorriente es relativamente grande cuando los portadores participantes son los minoritarios cuya concentración se incrementa significativamente por fotoexcitación en comparación a la concentración de estos en oscuridad. Por lo tanto, la fotocorriente puede ser sólo observada en reacciones producidas por la acción de portadores minoritarios. Esto es, reacciones de

transferencia anódicas de huecos en semiconductores tipo n; y reacciones de transferencia catódicas de electrones en semiconductores tipo p



Figura 3.9. Corriente de reacción fotoexcitada (fotocorriente) en electrodos semiconductores: (a) reacción catódica de transferencia de electrones ($OX + e \rightarrow RED$) en semiconductores tipo p, (b) reacción anódica de transferencia de huecos ($RED \rightarrow OX + e$) en semiconductores tipo n. *i*_{ph}= fotocorriente.

Como muestra la figura 3.8, la fotocorriente solo se produce cuando existe un campo eléctrico apreciable en la zona de carga espacial. No hay fotocorriente cuando el electrodo se encuentra en el potencial de banda plana debido a que el campo eléctrico requerido para separar los pares e-h está ausente. La fotocorriente se produce a cualquier potencial de electrodo diferente al potencial de banda plana ($V \neq V_{tb}$), así el potencial de banda plana puede ser tomado como el potencial que da comienzo a la fotocorriente. Esto implica, que las reacciones fotoexcitadas pueden ocurrir sobre el electrodo a potenciales a los cuales en oscuridad son termodinámicamente imposibles.

3.2 Principios de una celda solar de juntura p-n

3.2.1. El potencial interno (Built-in Potential)

Las celdas solares están basadas en junturas semiconductoras p-n. Si bien existen otros tipos de junturas o combinación de materiales, sólo se explicará el funcionamiento de las celdas basadas en junturas p-n. La característica más importante de la juntura p-n es la separación de cargas o pares electrón-hueco inducidos por la luz absorbida. La figura 3.10 muestra el diagrama de bandas y los portadores mayoritarios .para un semiconductor p y otro semiconductor n.



Figura 3.10. Diagrama de bandas y portadores mayoritarios para un semiconductor p y otro n

Cuando estos se ponen en contacto, el gradiente de portadores mayoritarios a cada lado de la unión causa la difusión de portadores. Esto es, los huecos difunden desde el semiconductor p hacia el n y los electrones desde el semiconductor n hacia el p. Debido a la presencia de impurezas ionizadas (responsables de dar el carácter p o n al semiconductor), se forma una zona sin cargas móviles cuando los electrones y huecos difunden a través de la unión, denominada zona de agotamiento ya que la densidad de portadores en esta región se encuentra significativamente reducida. Esta zona cargada genera un campo eléctrico que se opone a la difusión a través de la unión como muestra la figura 3.11(a).

Cuando la corriente de arrastre de cargas debida al campo eléctrico iguala la corriente de difusión debida al gradiente de concentración de portadores para cada portador, se establece el equilibrio. En este punto, los niveles de Fermi del semiconductor p y el semiconductor n son iguales como se muestra en la figura 3.11(b)



Figura 3.11. (a) Estructura esquemática de la unión p-n mostrando la formación de la zona de agotamiento y (b) Diagrama de bandas en el equilibrio térmico

La diferencia de potencial electrostático entre el lado p y el lado n en el equilibrio se denomina potencial *"built-in" V_b*, es igual a la diferencia entre las funciones trabajo de cada semiconductor y está dado por la ec. (16):

$$V_b = \frac{kT}{e} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2}$$
(16),

donde *k* y *T* son las constantes antes definidas, N_A y N_D son las concentraciones de impurezas aceptoras y donoras en el semiconducor p y n, respectivamente, n_i es la concentración de portadores intrínsecos del material y e es la carga del electrón.

3.2.2. Comportamiento ideal de la unión p-n en oscuridad

Cuando se aplica una tensión V_F con el terminal positivo en el lado p y negativo en el lado n, la tensión aplicada reduce el potencial electrostático a través de la zona de agotamiento. La situación se esquematiza en la figura 3.12(a). Esta polaridad se denomina polarización directa. En este caso, la corriente de arrastre se reduce y la corriente de difusión de electrones y huecos aumenta desde el lado n hacia el p y del lado p hacia el n, respectivamente. Por lo tanto se produce inyección de portadores minoritarios. Esto es, se inyectan electrones en el lado p y huecos en el lado n.



Figura 3.12. Diagramas de bandas de la unión p-n (a) en polarización directa, (b) en polarización inversa.

La expresión matemática que describe este comportamiento es la ecuación del diodo, ec. (17):

$$J = J_0 \left(e^{eV_F/kT} - 1 \right) \tag{17}$$

donde J_0 es la corriente de saturación del diodo y V_F es la tensión directa aplicada.

Cuando se aplica una polarización inversa con los terminales invertidos respeto del caso anterior, la tensión aplicada suprime la corriente de difusión incrementando el potencial electroestático en la zona de agotamiento (figura 3.12b). Similarmente, el comportamiento corriente-tensión bajo polarización inversa esta dado por la ec. (18):

$$J = J_0 \left(e^{-e V_R / kT} - 1 \right)$$
(18),

donde V_R es la tensión inversa (en modulo) aplicada.

3.2.3. Propiedades fotovoltaicas

En un semiconductor, las bandas de valencia y conducción están separadas por una brecha de energía denominada *band gap* (E_{gap}) o zona prohibida del semiconductor. Cuando la unión p-n es iluminada, los fotones cuya energía es mayor a la energía de la zona prohibida ($E \ge E_{gap}$) generan pares electrón-hueco (e-h) ya que los electrones en la banda de valencia adquieren la energía suficiente para pasar a la banda de conducción del material.

El número de pares e-h es proporcional a la intensidad de luz. Debido al campo eléctrico presente en la zona de agotamiento, se produce un arrastre de electrones hacia el lado del semiconductor n y de huecos

hacia el lado del p. Esta separación de cargas resulta en un flujo de corriente desde el lado n hacia el lado p cuando la unión es cortocircuitada como se muestra en la figura 3.13.



Figura 3.13. Ilustración del flujo de corriente en una unión p-n iluminada y cortocircuitada.

Cuando la unión iluminada se encuentra a circuito abierto, se genera una tensión debida a la separación de portadores. La figura 3.14 presenta en (a) el diagrama de bandas para la unión en cortocircuito y en (b) para la unión a circuito abierto



Figura 3.14. Diagrama de bandas de energía de una unión p-n iluminada

(a) cortocircuitada (b) corriente de circuito abierto
3.2.4. Caracterización de las celdas solares

La caracterización principal de las celdas solares se basa en curvas tensión-corriente en oscuridad y bajo iluminación estandarizada que simula la radiación del espectro solar. La figura 3.15 muestra un ejemplo de las características de diodo de una celda solar en la oscuridad y bajo iluminación.



Figura 3.15. Curva J-V característica de una celda solar en oscuridad y bajo iluminación solar simulada.

La ecuación (19) describe el comportamiento ideal de la unión iluminada según:

$$J = J_0 \left(e^{eV/kT} - 1 \right) - J_{SC} \tag{19}$$

donde el valor máximo de densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC}) es la densidad de corriente fotogenerada J_{ph} y depende de la intensidad de la luz que incide sobre la juntura. Esta expresión es

completamente análoga a la mencionada para la interfase o juntura entre un semiconductor y un electrolito (ec.14).

En condición de circuito abierto, que se obtiene para J=0, la tensión está dada por la ecuación (20):

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_o} + 1 \right)$$
(20)

Las celdas solares operan en condiciones de entregar la máxima potencia de salida, entonces la tensión V_{mp} y la corriente J_{mp} (figura 3.23) forman el punto de operación óptima del dispositivo. El factor de llenado o *fill factor*, es una medida de la cuadratura de la curva J-V iluminada, y se calcula según la ecuación siguiente:

$$FF = \frac{V_{mp} j_{mp}}{V_{OC} j_{SC}}$$
(21)

La eficiencia de conversión η de una celda solar es simplemente el cociente entre la máxima potencia que puede ser extraída del dispositivo P_{max} y la potencia de luz incidente P_{in} . Entonces la eficiencia se expresa como indica la ec. (22):

$$\eta = \frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{inc}}} = \frac{V_{\text{mp}} j_{\text{mp}}}{P_{\text{inc}}} = \frac{V_{\text{OC}} j_{\text{SC}} FF}{P_{\text{inc}}}$$
(22)

Para mejorar la eficiencia se deben maximizar V_{oc} , J_{sc} y *FF*. Los parámetros fotovoltaicos son evaluados en condiciones estándar de radiación y temperatura. El espectro utilizado se denomina masa aire 1.5 (AM 1.5) con una radiación incidente de 1000 W m⁻² y una temperatura de 25 °C.

Analíticamente se pueden obtener expresiones que relacionan la energía del band gap E_{gap} del material absorbente de la celda con los parámetros característicos del dispositivo: *V_{oc}*, *J_{sc}* y *FF*. Estas expresiones

pueden obtenerse considerando una unión p–n de juntura abrupta homogéneamente dopada [15]. Para este caso la densidad de corriente de cortocircuito máxima posible surge de la expresión (23):

$$J_{sc} = q \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} I(1-R) d\lambda$$
(23)

donde *q* es la carga del electrón, *I* es el flujo de fotones incidente definido como el número de fotones por unidad de área y *R* es la reflectividad de la luz en la superficie del material. Esto se obtiene integrando desde la menor longitud de onda posible (λ_{min}) hasta la longitud de onda correspondiente al límite de absorción del material utilizado, esto es, $\lambda_{max}(\mu m) = 1,24/E_{gap}(eV)$, por lo que el límite superior puede ser calculado con la energía de gap del material. Por lo tanto, es evidente que la corriente de corto-circuito J_{SC} aumenta con la reducción de E_{gap}. Similarmente se obtienen expresiones para el *V_{oc}*, y el *FF* en función de la energía de *band gap* del material [15]. La figura 3.16 representa gráficamente la variación de de los máximos valores posibles de (a) J_{SC} y (b) V_{oC}, en función de la energía E_{gap} del material absorbente que contiene la celda solar. De este análisis se encuentra que el límite superior en la eficiencia de una celda solar de juntura p-n es una función de la energía de band gap del material absorbente utilizado como representa la figura 3.17.



Figura 3.16. Valores ideales de (a) J_{SC} y (b) V_{OC} en función de la energía de gap (E_{gap}) del material absorbente.

La eficiencia óptima en la conversión es del 30% para un material de E_{gap} de entre 1.4 y 1.6 eV (para radiación AM 1.5). Semiconductores con E_{gap} comprendidos entre 1 y 2 eV son apropiados para obtener dispositivos fotovoltaicos con eficiencias altas.



Figura 3.17. Eficiencia en la conversión para una celda de solar de juntura p-n en función de la energía de gap (E_{gap}) del material.

Cabe mencionar que para aumentar la eficiencia en la conversión de energía del as celdas fotovoltaicos se han desarrollado otro tipo de dispositivos denominados celdas solares en tándem. Estos dispositivos contienen más de una juntura semiconductora, y precisamente la diferencia entre estas es la energía del gap (Egap) de material absorbente. Esto tiene la ventaja de que el dispositivo puede absorber una gran proporción de la radiación que compone el espectro de la luz solar, desde el ultravioleta al infrarrojo cercano. Estos dispositivos han alcanzado eficiencias cercanas al 60 %.

3.3. Celdas solares nanoestructuradas

El enorme crecimiento del mercado de las celdas solares hace prever que en el futuro cercano la tecnología actual de celdas solares será reemplazada para producir celdas mejores y más económicas. Este es el objetivo principal del campo de investigación que se conoce como "celdas solares de tercera generación".

Los trabajos pioneros de los grupos de *Grätzel* [4,16-18] y *Heeger* [19-20] han demostrado que es posible fabricar celdas solares de alta eficiencia formadas por nanocompuestos y nanoestructuras. Desde estos descubrimientos revolucionarios en el campo de las celdas solares, han emergido nuevas investigaciones y tecnologías, que están siendo evaluadas tanto en laboratorio como en planta piloto.

La característica común de estas celdas solares es que la absorción de luz sucede en una zona muy cercana a la interfase activa o juntura, donde se produce la separación de portadores o excitones. De hecho, en la celdas de *Grätzel* o también llamadas celdas de sensibilización espectral, una monocapa del colorante (absorbedor) utilizado constituye el área fotoactiva y en las celdas poliméricas de heterojuntura esta región se limita a unos pocos nanómetros. La colección de cargas en los electrodos de la celda también tiene sus particularidades según el dispositivo.

En las celdas sensibilizadas los electrones percolan la matriz nanoporosa de TiO₂ alcanzado un electrodo, mientras que los huecos son transportados por las especies rédox en el electrolito. La figura 3.26 muestra un esquema de la celda de *Grätzel* donde se puede observar la nanoestructura del óxido semiconductor soportada sobre vidrio conductor. La absorción del colorante orgánico sobre el óxido se incrementa significativamente por la estructura nanométrica de este último. Cuando el colorante es expuesto a radiación solar se excita, lo que posibilita la inyección de electrones en la banda de conducción del óxido semiconductor. El colorante luego es regenerado por la acción de una cupla rédox (I_2/I_3) que completa el ciclo de funcionamiento. En las celdas de heterojuntura, los electrones se mueven por efecto túnel a través de las moléculas de C₆₀, mientras que los huecos son transportados por el

polímero que absorbe la luz solar. En la figura 3.18 se muestra un diagrama de bandas de la estructura de este tipo de celdas orgánicas.



Figura 3.18. Esquema operacional de la celda de sensibilización espectral o celda de Grätzel

Estas nuevas arquitecturas de celdas solares sirvieron de gran inspiración con el fin de obtener celdas solares nanoestructuradas de estado sólido. Esta investigación ha estado impulsada por el afán de superar los inconvenientes propios de las celdas sensibilizadas y de polímeros respecto al montaje del dispositivo final. Al operar en condiciones de servicio (iluminación solar total y humedad ambiental) estas

celdas se degradan rápidamente, a menos que el sellado aplicado al dispositivo sea excelente. La necesidad de realizar este tipo de sellado tan complejo y costoso, atenta contra la producción en masa de este tipo de celdas, teniendo en cuenta el objetivo principal de reducción de costos. En este escenario, se plantea la necesidad de fabricar nuevas celdas nanocompuestas, completamente inorgánicas y de estado sólido donde las condiciones de sellado son mucho menos exigentes debido a la mayor estabilidad de los materiales empleados.



Figura 3.19. Esquema operacional de la celda orgánica de C60

O'Regan y col. [21] y *Tennakone y col.* [22] desarrollaron los primeros trabajos de celdas nanoestructuradas de estado sólido. Si bien estas celdas contenían un sensibilizador molecular como absorbedor de la radiación visible, se reemplazó el electrolito rédox por un material transparente e inorgánico, responsable del transporte de huecos, como el Cul o CuSCN (figura 3.20). El concepto de celdas solares *ETA* ("extremely thin absorber") fue introducido por el grupo de *Rolf Konemkamp* del instituto Hahn Meitner en el año 1999 [23-26]. En este diseño, los compuestos no-sólidos de la celda de *Grätzel* son reemplazados por materiales inorgánicos mas estables. La matriz nanoestructurada conductora de electrones puede ser tanto TiO₂, ZnO o algún otro óxido semiconductor (tipo n) en diferentes geometrías (nanoporos, nanocables, nanotubos, etc.). Para la absorción de radiación solar se

emplean diversos semiconductores inorgánicos para sustituir el colorante de la celda de *Grätzel*, como CdTe, ZnTe o CuInS₂. Finalmente del transporte de los huecos fotogenerados se encarga un semiconductor tipo p de alto valor de E_{gap} (CuI o CuSCN). La figura 3.21 esquematiza el concepto de celda solar *ETA*. Otros grupos han realizado contribuciones destacadas en cuanto a la investigación de las celdas solares *ETA* [27-29]



Figura 3.20. Estructura de una celda de sensibilización espectral de estado sólido



Figura 3.21. (a) Esquema de una celda solar ETA y (b) diagrama ideal de bandas de celda ETA TiO₂/CdTe/ZnTe (n/i/p)

El grupo de la Universidad Tecnológica de Delft dirigido por el Dr. *Goossens*, desarrolló un concepto de celda solar 3D inorgánica donde la absorción de luz y el transporte de huecos ocurren en el mismo material. Este material es depositado dentro de los huecos de una matriz nanoporosa de un conductor de electrones. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando anatasa (TiO₂) como matriz de electrones y CuInS₂ como material absorbente y conductor de huecos. La figura 3.22. Presenta diagramas de las celdas 3D.



Figura 3.22 (a) Celdas solares 3D nanocompuestas producidas en la Universidad Tecnológica de Delft. (a) Estructura TCO/TiO₂/nc-TiO₂/ln₂S₃/CuInS₂ y (b) TCO/TiO₂/nc-TiO₂/CuInS₂

Con el objetivo de obtener estas celdas 3D nanocompuestas y conseguir la infiltración de CuInS₂ en los poros del TiO₂ se evaluaron dos técnicas diferentes: deposición de capas atómicas (*ALD*) [6-7,30] y rocío pirolítico (*spray pyrolysis*) [8,31]. Si bien mediante estas técnicas, se obtuvieron celdas solares, las eficiencias obtenidas eran muy bajas. Según *Goossens* y *col.* la presencia de estados electrónicos interfaciales entre el TiO₂ y el CuInS₂ fue el motivo principal de estas bajas eficiencias. La adición de una capa amortiguadora (*buffer layer*) permitió incrementar significativamente la eficiencia en la conversión de la celda 3D hasta valores del 7% [8-9].

Como capa amortiguadora puede utilizarse tanto CdS como In₂S₃, pero con el objetivo de obtener celdas amigables con el medio ambiente, es preferible evitar el uso de Cd, y solo se estudió la incorporación de

películas de In_2S_3 . Otra ventaja de usar In_2S_3 sobre CdS es su mayor energía de *band gap*. Las características de la interfase entre el TiO₂ y el CuInS₂, y el rol de la capa amortiguadora de In_2S_3 fueron investigadas en detalle por este grupo [32-33].

Si bien la técnica de *ALD* es un método más eficiente para infiltrar materiales nanoporosos, la velocidad máxima de deposición alcanzada es muy baja, lo que hace muy difícil pensar en esta técnica para una producción a escala industrial de celdas solares. Esto llevó al grupo de la Universidad de TUDelft a reemplazar esta técnica por otra que reúna atas velocidades de deposición, menores costos de equipamiento, y simplifique el traspaso a escala industrial. Rápidamente se estableció una colaboración con el grupo de *Malle Krunk* de la Universidad de Técnica de Tallin (Estonia), quienes venían realizando investigaciones en películas de CIS depositadas por roció pirolítico [34-36]. Al aplicar esta tecnología se alcanzaron los resultados mencionados anteriormente.

En la actualidad, la empresa *Advanced Surface Technology* (*AST*) formada por ex integrantes del grupo de la Universidad TUDelft, está fabricando celdas solares donde todos los materiales constituyentes del dispositivo (TCO, TiO₂, In₂S₃ y CIS) son depositados por rocío pirolítico realizado en atmósfera abierta. En este proceso los reactivos utilizados no superan el 98% de pureza lo que hace a este proceso de producción muy atractivo en términos de costos. Esta empresa ha producido celdas solares con eficiencias de 7% y tamaños de 12 cm x 10 cm utilizando equipamiento automatizado de rocío pirolítico y sin la realización de post-tratamiento térmico, lo que demuestra el gran potencial de esta técnica en cuanto a la futura producción de celdas solares.

3.4. Estructura de las celdas solares de espesor delgado

Si bien las celdas solares basadas en películas delgadas pueden presentar diferentes estructuras o configuraciones, se las puede dividir en 2 grandes grupos según su estructura. Estos grupos se denominan configuración de sustrato o de superestrato y se muestran en la figura 3.23.

Las celdas de <u>superestrato</u> se construyen sobre un sustrato transparente como el vidrio, donde incide la luz entrando a través de las primeras capas depositadas. Por lo tanto se utiliza directamente vidrio conductor conocido como TCO por sus siglas en inglés de *Transparent Conductive Oxide*. Estos sustratos son vidrios de borosilicato al cual se le deposita una capa delgada de un óxido semiconductor altamente dopado. Generalmente la deposición de estas capas se realiza por deposición química en fase vapor o por rocío pirolítico. Los más utilizados son el FTO (*flurine tin oxide*), ITO (*indium tin oxide*) y el AZO (*aluminium zinc oxide*) en el que el primer elemento es el dopante del óxido semiconductor. El alto dopaje en el óxido hace que el material presente una resistividad muy baja (~ 10 Ω .cm) lo que lo hace apto para ser utilizado en dispositivos opto-electrónicos y en electroquímica.



Figura 3.23. Celdas solares de espesor delgado. Configuraciones de: (a) Superestrato y (b) Sustrato

Por su parte la configuración de <u>sustrato</u> utiliza sustratos opacos como metales o vidrios metalizados, donde la luz incidente entra por las últimas capas depositadas, generalmente óxido de zinc dopado depositado por *sputtering*. En este trabajo todas las celdas fabricadas presentan la configuración de superestrato, como se ve en la figura 3.24, detallando qué material corresponde a cada capa. En la próxima sección se describen las propiedades más importantes de los materiales utilizados y las técnicas que conforman las celdas solares 3D.



Figura 3.24. Diagrama de la celdas de superestrato mostrando la función de cada material depositado

Referencias

- [1] Sato, N. Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes, Amsterdam, (1998).
- [2] Rajeshwar, K. In Encyclopedia of Electrochemistry Licht, S., Ed., 2007; Vol. 6.
- [3] Morrison, S. R. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*; Plenum Press, New York, (1980).
- [4] Bard, A. J.; Memming, R.; Miller, B. Pure & Applied Chemistry, 63, 569-596 (1991).
- [5] Rajeshwar, K. In *Encyclopedia of Electrochemistry*. Bard, A. J., Stratmann, M., Eds.; Wiley, 2007; Vol. 6; pp 7720.
- [6] Soga, T. Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion; Elsevier, Amsterdam, (2006).
- [7] *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*; Luque, A.; Hegedus, S., Eds.; Wiley, 2003, pp 1117.
- [8] O' Regan, B.; Grätzel, M. Nature, 353, 737-740 (1991).
- [9] Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissörtel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. *Nature*, **395**, 583-585 (1998).
- [10] Gratzel, M. Nature, 414, 338-344 (2001).
- [11] Grätzel, M. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 164, 3-14 (2004).
- [12] Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Science, 258, 1474-1476 (1992).
- [13] Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F. Applied Physics Letters, 62, 585-587 (1993).
- [14] O'Regan, B.; Schwartz, D. T.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. Advanced Materials, 12, 1263-1267 (2000).
- [15] Tennakone, K.; Senadeera, G. K. R.; De Silva, D. B. R. A.; Kottegoda, I. R. M. *Applied Physics Letters*, **77**, 2367-2369 (2000).
- [16] Rost, C.; Sieber, I.; Siebentritt, S.; Lux-Steiner, M. C.; Könenkamp, R. Applied Physics Letters, 75, 692-694 (1999).
- [17] Ernst, K.; Engelhardt, R.; Ellmer, K.; Kelch, C.; Muffler, H. J.; Lux-Steiner, M. C.; Könenkamp, R. *Thin Solid Films*, **387**, 26-28 (2001).
- [18] Kaiser, I.; Ernst, K.; Fischer, C. H.; Könenkamp, R.; Rost, C.; Sieber, I.; Lux-Steiner, M. C. Solar *Energy Materials and Solar Cells*, **67**, 89-96 (2001).
- [19] Ernst, K.; Belaidi, A.; Könenkamp, R. Semiconductor Science and Technology, 18, 475-479 (2003).
- [20] Lévy-Clément, C.; Katty, A.; Bastide, S.; Zenia, F.; Mora, I.; Munoz-Sanjose, V. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **14**, 229-232 (2002).
- [21] Taretto, K.; Rau, U. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 12, 573-591 (2004).
- [22] Lévy-Clément, C.; Tena-Zaera, R.; Ryan, M. A.; Katty, A.; Hodes, G. *Advanced Materials*, **17**, 1512-1515 (2005).

- [23] Nanu, M.; Reijnen, L.; Meester, B.; Goossens, A.; Schoonman, J. *Thin Solid Films*, *431-432*, 492-496 (2003).
- [24] Nanu, M.; Reijnen, L.; Meester, B.; Schoonman, J.; Goossens, A. Chemical Vapor Deposition, 10, 45-49 (2004).
- [25] Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A. Advanced Materials, 16, 453-456 (2004).
- [26] Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A. Nano Letters, 5, 1716-1719 (2005).
- [27] Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A. Advanced Functional Materials, 15, 95-100 (2005).
- [28] Goossens, A.; Hofhuis, J. Nanotechnology, 19, 424018 (2008).
- [29] Savenije, T. J.; Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A. *Journal of Applied Physics*, **101**, 13718-1 (2007).
- [30] Hofhuis, J.; Schoonman, J.; Goossens, A. Journal of Applied Physics, 103, 014503-1 (2008).
- [31] Krunks, M.; Bijakina, O.; Varema, T.; Mikli, V.; Mellikov, E. Thin Solid Films, 338, 125-130 (1999).
- [32] Krunks, M.; Mikli, V.; Bijakina, O.; Mellikov, E. Applied Surface Science, 142, 356-361 (1999).
- [33] Krunks, M.; Kijatkina, O.; Mere, A.; Varema, T.; Oja, I.; Mikli, V. Solar Energy Materials and Solar Cells, **87**, 207-214 (2005).

4.1 Materiales utilizados

4.1.1. TCO (transparent conductive oxide)

Los óxidos transparentes y conductores (TCO's) son óxidos semiconductores fuertemente dopados usados en dispositivos optoelectrónicos tales como dispositivos electrocrómicos, pantallas de cristal líquido y celdas fotovoltaicas (incluyendo dispositivos inorgánicos, orgánicos y celdas sensibilizadas). Estas aplicaciones utilizan electrodos que tienen más del 80% de transmitancia de luz incidente y conductividad eléctrica mayores a 10³ S cm⁻¹ para lograr un transporte eficiente de portadores en dispositivos semiconductores. La transmitancia de estas películas, usualmente depositadas en sustratos vítreos, está limitada por dispersión de luz en defectos y bordes de grano como ocurre en cualquier material transparente. En general para ser utilizados en celdas solares, los TCOs deben tener una concentración de portadores no menor a 10²⁰ cm⁻³ con el fin de lograr una baja resistividad, y una energía de *band gap* mayor a 3,2 eV para evitar absorción de luz en el rango espectral del sol [1].

Los TCOs mayormente usados en la industria son principalmente semiconductores tipo n "degenerados" (por el alto nivel de dopaje) que alcanzan niveles de conductividad similares a los materiales metálicos. Entre la variedad de TCOs fabricados a nivel industrial, se destacan el ITO (*tin-doped indium oxide,* Sn:In₂O₃) y el FTO (*fluor-doped tin oxide,* F:SnO₂). El FTO que fue el utilizado durante el desarrollo de este trabajo, presenta ciertas ventajas sobre el ITO. No contiene indio, un metal cuyas reservas son limitadas y por ende su costo es menor, y puede ser utilizado a mayores temperaturas y en soluciones más agresivas sin que la película de óxido sufra alteraciones químicas.

4.1.2. Dióxido de Titanio (TiO₂)

El titanio es el 9no. elemento más abundante en la corteza terrestre. Se presenta en la naturaleza en varias formas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal) y brookita (estructura ortorrómbica). El óxido de titanio (IV) rutilo y el óxido de titanio (IV) anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y se utilizan como pigmentos y catalizadores y en la producción de materiales cerámicos.

El óxido de titanio (IV) tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad. El óxido de titanio (IV) es el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial.

4.1.3. Diseleniuro de cobre indio (CuInSe₂)

4.1.3.1. Estructura y Composición

El diseleniuro de cobre indio, CuInSe₂ (o también CISe) presenta la estructura de red de la calcopirita. Esta es una estructura tipo diamante similar a la estructura de la blenda de zinc (ZnS), pero con una substitución ordenada de los elementos del grupo I (Cu) y el grupo III (In) en los sitios del grupo II (I) de la blenda. La figura 4.1 muestra un esquema de la celda unidad tetragonal con parámetro c/a cercano a 2.



Figura 4.1. Celda unidad de la estructura de la calcopirita

Las desviaciones de c/a=2 se conocen como distorsiones tetragonales y provienen de diferentes fuerzas de enlaces Cu-Se y In-Se. Algunas de las propiedades más importantes del CuInSe₂ se presentan en la tabla 4.1 [2].

Propiedad		Valor	Unidades
Constantes de red	a c	5,78 11,62	$\overset{\AA}{A}$
Densidad		5.75	g/cm ⁻³
Temperatura de fusión		986	С
Coeficiente de expansión térmica a 273 K	(eje a) (eje c)	8,32 x 10 ⁻⁶ 7,89 x 10 ⁻⁶	1/K 1/K
Conductividad térmica a 273 K		0,086	
Constante dieléctrica Masa efectiva [m _e]	baja frecuencia alta frecuencia electrones	13,6 ± 2,4 8,1 ± 1,4 0,09	
Energía de gan	huecos (pesados) huecos (livianos)	0,71 0,092 1,02	eV
Coeficiente de temperatura de energía de gap		-2 x 10 ⁻⁴	eV/K

Tabla 4.1.	Propiedades	de la calcopir	ita de CuInSe2
------------	-------------	----------------	----------------

El diagrama ternario en la figura 4.2 muestra las posibles fases del sistema Cu-In-Se. Las películas formadas bajo un exceso de Se, esto es, en condiciones normales para el crecimiento de películas delgadas de CuInSe₂, tienen composiciones que se ubican sobre la línea que une las fases Cu₂Se – In₂Se₃ [3]. La calcopirita de CuInSe₂ cae sobre esta línea junto a número de fases denominadas compuestos de vacancias ordenadas (CVO), debido a que estos compuestos presentan la estructura de red de la calcopirita con una inserción ordenada de defectos intrínsecos.



Figura 4.2. Diagrama de fases ternario para el sistema Cu – In – Se. La composición de películas de espesor delgado se encuentra cercana a la línea Cu₂Se–In₂Se₃

La figura 4.3 presenta un diagrama de la fase pseudo - binaria que muestra en detalle la línea $Cu_2Se - In_2Se_3$.



Figura 4.3. Diagrama de fases pseudo-binario In2Se3 – Cu2Se para composiciones cercanas a la fase de la calcopirita de CuInSe2 representada como fase α . La fase δ es la fase de alta temperatura con estructura de blenda y la fase β es una fase de defectos ordenados con mayor porcentaje de indio. Los binarios de Cu2Se existen a altas y bajas temperaturas.

Aquí α es la calcopirita de CuInSe₂, δ es una fase de alta temperatura (HT) con estructura de blenda, y β es la fase CVO. Es interesante destacar que el campo donde se obtiene CuInSe₂ como fase única a bajas temperaturas es relativamente angosto y la composición en cobre es menor al 25 %. A temperaturas más elevadas, alrededor de 500 °C, el campo se ensancha hacia composiciones ricas en indio.

El CuInSe₂ puede alearse en cualquier proporción con CuGaSe₂ formando Cu(InGa)Se₂. En dispositivos solares de alta eficiencia, la relación Ga/(In+Ga) va típicamente de 0,2 a 0,3 [4].

4.1.3.2. Propiedades Ópticas

El coeficiente de absorción para el CuInSe₂ es muy alto, mayor a 10⁵ cm⁻¹ para fotones de energía mayores a 1,4 eV [5]. Se ha reportado [6] que el borde de absorción fundamental se describe según la ec. (24):

$$\alpha = A \left(E - Eg \right)^2 / E \tag{24},$$

comportándose como un semiconductor de *band gap* directo. Los semiconductores de band gap directo son aquellos en donde la posición del máximo valor de energía de la banda de valencia coincide en el valor de momento cristalino (vector k) con la posición del mínimo en energía en la banda de conducción. Debido a esto, estos materiales presentan altos valores de coeficiente de absorción de luz. Retomando la ecuación (24), la constante de proporcionalidad A depende de la densidad de estados asociada a la absorción del fotón. De esta relación, el valor de *band gap* obtenido es de 1,02 \pm 0,02 eV. La dependencia con la temperatura [7-8] sigue la relación dada en la ec. (25):

$$E_{gap}(T) = E_{gap}(0) - a T^{2}/(b + T)$$
(25)

donde a y b son constantes que varían entre diferentes mediciones. En general dEg/dT se aproxima a $-2 \times 10-4 \text{ eV/K}$ [7]. Si bien el valor del *band gap* de 1,02 eV es relativamente bajo, se puede modificar logrando un mejor ajuste con el espectro solar, si se reemplaza parte del In con Ga o parte del Se con S. La flexibilidad del sistema de materiales permite en principio variaciones en la energía del *band gap* de 1,04 eV para el CulnSe₂ hacia 1,53 eV para el CulnS₂ y de 1,7 eV para el CuGaSe₂ hacia el 2,5 eV para el CuGaSe₂ [9].

4.1.3.3. Propiedades Eléctricas

CulnSe₂ con exceso de Cu es siempre un semiconductor tipo p, pero películas ricas en In pueden ser tipo p o tipo n. Bajo tratamiento térmico con sobrepresión de selenio el material tipo n puede ser convertido en tipo p y contrariamente un material tipo p se vuelve tipo n si la presión de selenio es reducida [10]. Se cree que estos tratamientos afectan la concentración de vacancias de Se, V_{Se} que actúan como dadores compensadores en películas tipo p. Los dispositivos de alta eficiencia que contienen películas producidas con un exceso de Se, son tipo p, con una concentración de portadores de aproximadamente 10¹⁶ cm⁻³.

Existe una gran variedad de defectos intrínsecos posibles en la estructura de la calcopirita. Acorde a esto, se ha observado un gran número de transiciones electrónicas por métodos como fotoluminiscencia, fotoconductividad, fotovoltaje, absorción óptica, y mediciones eléctricas. Sin embargo, es muy difícil asignar experimentalmente transiciones a defectos específicos. En cambio, cálculos teóricos de energías de transición y energías de formación proveen una base para la identificación de diferentes defectos intrínsecos que son activos en el CulnSe₂. Un desarrollo detallado de cálculos de defectos intrínsecos en CulnSe₂ comparado con valores experimentales fue publicado por Zhang et al. [11]. Los defectos que son considerados los más importantes se presentan en la tabla 2.2. Según *Zhang y col.* [11], las energías de formación de defectos complejos son bajas. El defecto puntual energéticamente más favorable es la vacancia superficial de iones cobre V_{Cu} , que contribuye al dopaje tipo p del CISe. El defecto complejo más favorable energéticamente es $(2V_{Cu} + ln_{Cu})$ que previene la degeneración en el dopaje si el material es rico en ln. La existencia de compuestos de vacancias o defectos ordenados (CVO

o CDO) tales como CuIn₃Se₅, CuIn₅Se₈, etc, puede explicarse como unidades de defectos complejos (2V_{Cu} + In_{Cu}) periódicamente repetidas en el material.

Defecto	Posición energética	Tipo de defecto
V_{Cu}	E _v + 0,03 eV	Aceptor superficial
In _{Cu}	$E_{c}-0,25 \text{ eV}$	Donor compensador
V_{Se}		Donor compensador
Cuin	E _v + 0,29 eV	Centro de recombinación

Tabla 2.2. Defectos intrínsecos más importantes en CuInSe2.

4.1.3.4. Efectos del oxígeno sobre las propiedades del CuInSe₂

El principal efecto atribuido a la incorporación de oxígeno es la "pasivación" de las vacancias de Se (V_{Se}) que están presentes en la superficie y sobre los bordes de grano. Estas vacancias pueden actuar como centros de recombinación. La carga positiva asociada a estos defectos de tipo donores reduce la concentración efectiva de huecos (reduciendo el carácter tipo p del material), y al mismo tiempo se impide el transporte de portadores entre granos. Cuando el oxígeno se ubica en los lugares vacantes de selenio, quimisorbiendose como O⁻², estos efectos negativos son cancelados. Normalmente se realizan tratamientos térmicos en aire a bajas temperaturas (~ 200 ^oC) y por varias horas con el objetivo de mejorar la respuesta de los dispositivo [44-47], especialmente si las películas de CISe han sido sometidas a pre-tratamientos de alta temperatura en vacío o en atmósferas con baja presión de Se, lo que favorece la pérdida de Se en el material.

4.2. Métodos de deposición de materiales de interés para cedas solares

En la presente sección se presenta una revisión bibliográfica de los principales métodos de deposición de las películas delgadas semiconductoras utilizadas durante el desarrollo de esta tesis, con énfasis en las técnicas denominadas de bajo costo, donde se utilizan bajas temperaturas de procesamiento y no requieren de alto vacío para la deposición del material.

Como tema central del presente trabajo, se describe detalladamente la deposición electroquímica de películas de CuInSe₂ por la técnica de electrodeposición y se destacan otras técnicas de bajo costo que también tienen potenciales aplicaciones para el desarrollo de celdas de espesor delgado basadas en tecnología de CIGSe.

4.2.1. Deposición de películas de TiO₂

El interés en el uso del TiO₂ para la producción de energía a través de la absorción de luz, data de los años '70 producto de los trabajos realizado por *Fujishima* y *Honda* [12] con el posible uso de fotoelectrodos de TiO₂ para la descomposición del agua en oxígeno.

Desde entonces han aparecido numerosas publicaciones sobre la aplicación de electrodos o recubrimientos de TiO₂ para su uso en fotocatálisis [13-14], purificación de agua [15-16], sensores [17-19], baterías recargables [20-23], ventanas inteligentes [24-27], celdas fotoelectroquímicas [28-31], celdas solares de sensibilización espectral [32-38] y en celdas solares inorgánicas [39-43]

En cuanto a los métodos de preparación de películas de TiO₂, son variados y van desde técnicas asistidas por vacío como evaporación [44-45], *CVD* [46-48], *sputtering* [49-50] hasta técnicas muy simples y de bajo costo como *spray pyrolysis* [51-54], sol-gel [55-56], *doctor blade* [57-58], *screen printing* [59-60] y electrodeposición [61-64].

Una amplia variedad de métodos de deposición han sido utilizados para la fabricación de películas de CuInSe₂. El método de deposición tiene un gran impacto sobre las propiedades finales de la película obtenida así como en los costos de producción asociados. Para determinar la técnica más apropiada para la manufactura de los módulos, el criterio primordial es que la deposición pueda ser llevada a cabo a bajo costo manteniendo altas velocidades de deposición con alto rendimiento y reproducibilidad. La uniformidad composicional en depósitos de áreas grandes es un factor determinante para obtener altas eficiencias. Teniendo en cuenta consideraciones relativas al dispositivo, el espesor de la película de CISe debe ser al menos de 1 µm, y la composición química debe estar entre los límites del diagrama de fases ternario mostrado en la figura 3.26. En la fabricación de celdas solares o módulos, el CuInS₂, CuInS₂ o Cu(InGa)Se₂ es comúnmente depositado sobre sustrato de vidrio recubierto con molibdeno, aunque otros materiales han sido y están en la actualidad siendo evaluados, incluyendo metales, vidrios conductores transparentes y sustratos plásticos que pueden ofrecer otras ventajas en cuanto al procesamiento y aplicación de los módulos.

Aunque varias técnicas pueden ser usadas para obtener películas estequiométricas de CISe, sólo algunas han resultado en la obtención de celdas solares de alta eficiencia (>15%) hasta el momento. Hasta la fecha, los métodos de deposición más prometedores para la producción comercial de módulos basados en tecnología de CISe pueden dividirse en dos enfoques generales, los cuales han demostrado obtener dispositivos con altas eficiencias en la conversión, tanto a escala laboratorio como en producción en planta piloto. El primer método general es la co-evaporación en alto vacío, en la cual todos los elementos constituyentes, Cu, ln y Se (y también Ga) son simultáneamente depositados en un sustrato a 400 – 600 °C, y el CuInSe₂ (o, Cu(InGa)Se₂) crece en un proceso de una sola etapa. El segundo grupo son métodos multi-etapa, que separa las etapas de deposición de los metales, de la etapa de reacción de estos para obtener películas de alta calidad. Típicamente, Cu e In (y Ga para CIGS) son depositados usando un método de bajo costo y baja temperatura, que facilita la uniformidad en composición. Luego

las películas obtenidas son sometidas a un tratamiento térmico reactivo, comúnmente denominado annealing o recocido, en atmósfera de Se (H₂Se o Se) entre 400 – 600 °C.[65]

Más allá del método de deposición, las películas de CISe utilizadas en dispositivos de alta eficiencia presentan una superficie homogénea y compacta, de granos grandes de alta cristilinidad. Las películas presentan la estructura de la calcopirita y una composición general rica en indio, para favorecer la formación de compuestos de vacancias ordenadas (CVO's) sobre la superficie. No es deseable la presencia otras fases adicionales, en especial fases de seleniuros de cobre, que son perjudiciales para la respuesta de los dispositivos fotovoltaicos. Particularmente el Cu_{2-x}Se, que es un semiconductor degenerado de alta conductividad eléctrica, puede producir altas corrientes de saturación (o corriente oscura) o cortocircuitar el dispositivo.

La formación de CISe de calidad fotovoltaica, requiere de alta temperatura (> 400 °C) durante el crecimiento de la película o en el recocido del precursor previamente depositado. La formación de una fase rica en cobre durante las primeras etapas de crecimiento de la película favorece la formación de una película densa, compacta y granos grandes. La presencia de Na durante el crecimiento tiene consecuencias favorables como se mencionó en capítulo anterior. La pérdida de Se en la película aumenta con la temperatura de proceso, lo que debe ser compensado manteniendo una atmósfera de Se durante el proceso de deposición o durante tratamiento térmico posterior.

4.2.2.1 Co-evaporación de elementos

Las técnicas de alto vacío y de altas temperaturas han producido las celdas solares basadas en CISe y CIGSe de mayor eficiencia. Los valores *records* alcanzados en celdas de pequeña área (~0,5 cm²) y en módulos son cercanos al 20% y al 13%, respectivamente [4,66], mientras que la producción en masa de módulos está en el orden del 10-11% [66]. Sin embargo estos métodos de producción están fuera del alcance de esta tesis. El trabajo de *Birkmire* y *col.* [65] es una excelente revisión de las técnicas de co-

evaporación en alto vacío. Una revisión más actualizada puede encontrarse en el trabajo de *Leskela* y *col.* [67] que abarca hasta el año 2005.

A pesar de su notable propiedad de producir películas de CISe de alta calidad en áreas pequeñas, el método de co-evaporación exhibe serios problemas a la hora de trasladar el proceso a escala industrial [68]. Esto se debe a que este método requiere un control estricto de los flujos de los elementos evaporados para lograr la composición, morfología y propiedades electrónicas apropiadas. Esto es particularmente más complicado sobre sustratos de área grande. Como consecuencia, la eficiencia en la conversión obtenida en módulos fabricados con este método son considerablemente menores a las obtenidas en pequeñas celdas [69], como se mencionó anteriormente. Además, sumado al equipamiento sofisticado y costoso, las altas temperaturas de procesamiento y la utilización incompleta de los precursores incrementan el costo y la complejidad de la técnica de co-evaporación.

4.2.2.2. Selenización de capas metálicas

Aunque las dificultades en escalar industrialmente las técnicas de fabricación usadas en laboratorio son compartidas por la mayoría de los métodos de producción de películas, el método multi-etapa, donde el material absorbente es preparado por una combinación técnicas simples ofrece importantes ventajas: mayor uniformidad en composición química de la película sobre grandes sustratos, y en muchos casos, el rendimiento del proceso es mayor respecto a la técnica de co-evaporación en vacío. Además, al utilizar estos procesos menores temperaturas de procesamiento resultan significativamente más económicos. La eficiencia de un módulo fotovoltaico, también se mide en términos energéticos, con lo que se conoce en inglés como *energy payback time*, que es el tiempo que tarda el dispositivo fotovoltaico en entregar la misma energía que fue utilizada en su producción.

El método multi-etapa más conocido es la selenización de capas metálicas o de aleaciones apiladas. Los metales o aleaciones pueden ser depositados por una gran variedad de técnicas. Las técnicas utilizadas también se pueden dividir en las que requieren vacío y utilizan altas temperaturas siendo las más

comunes *sputtering* [7-20] y evaporación [70-85]; y otros conjunto de técnicas denominadas de bajo costo como electrodeposición [70,73,86-100], y otros métodos de fase líquida como, *electroless, spray pyrolysis, sol gel, doctor blading y SILAR (selective ionic layer absorption and reaction)* [101-106].

La etapa de selenización es llevada a cabo a altas temperaturas, típicamente mayores a 400 °C, en una atmósfera cargada de selenio. El Se puede estar presente, o bien como H₂Se [70-71,77,79,88,95,103,107-108], a menudo mezclado con Ar, o bien se utiliza Se elemental [77-78,81,83,94-97,100,109-110] para evitar la alta toxicidad del H₂Se. El tiempo de selenizado depende del espesor, estructura y composición de la película, como de la temperatura de proceso y de la fuente de selenio empleada. El método de calcogenización (selenizado + sulfurizado) permite obtener composiciones mixtas de Culn(SeS)₂ si se emplean mezcla de gases (H₂Se/H₂S) o se introduce material sólido de S y Se en la cámara del reactor [78,111-113].

La influencia de la fuente de calcogenuro empleada durante la selenización de aleaciones de Cu – In evaporadas a diferentes temperaturas ha sido estudiada en detalle [77]. Nuevamente, el objetivo de este trabajo no es profundizar en detalle en estas técnicas. Resúmenes detallados con los resultados más importantes del método de selenización de precursores metálicos pueden encontrase en la bibliografía antes citada.

4.2.3. Preparación de películas de CISe o CIGSe por métodos de no-vacío

La deposición de CISe o CIGSe mediante técnicas que no requieran vacío o alto vacío pueden dividirse en tres categorías dependiendo del método de deposición y el grado de mezclado de los materiales precursores empleados:

 Procesos de electrodeposición, *electroless* y deposición en baño químico donde reacciones químicas o electroquímicas en solución producen la deposición de una película en substrato inmerso.

- II. Procesos basados en el uso de partículas sólidas dispersas en un solvente que forman una tinta (*ink*) que puede ser depositada en un sustrato.
- III. Procesos que depositan soluciones formadas por precursores moleculares en un sustrato por medios mecánicos tales como *spraying* o *spin coating*.

La brecha en eficiencia entre dispositivos de CISe depositados por método de vacío y de no vacío se ha reducido en los últimos años. Algunos de los procesos de las categorías mencionadas arriba han reportado eficiencias entre 11–14%, resultados prometedores pensando en la comercialización de celdas de CISe.

4.2.3.1. Procesos de deposición electroquímica para películas de CISe

La electrodeposición aparece como una técnica de bajo costo que reúne muchas ventajas para la preparación en solución de materiales semiconductores [114-116]. A su vez, deposición electroquímica, deposición *electroless* y deposición por baño químico (*CBD*) son procesos de terminación superficial ampliamente utilizados y han sido investigados para la deposición de CISe y CIGSe desde el trabajo pionero de *Bhattacharya y col.* en 1983 [117]. Desde entonces, han aparecido más de 200 publicaciones se han dedicado a la preparación electroquímica de películas de CISe y varias revisiones bibliográficas [67,115-116] haciendo a la técnica de electrodeposición el método de no-vacío más intensamente estudiado para la preparación de dispositivos fotovoltaicos basados en tecnología de CISe o CIGSe.

Por este motivo carece de sentido realizar una minuciosa revisión bibliográfica de todos los trabajos realizados en la literatura, primero por la cantidad de trabajos existentes, y segundo, porque los trabajos citadas son excelentes revisiones de lo realizado hasta el presente.

En los próximos párrafos se hará un breve resumen haciendo énfasis en las condiciones experimentales más importantes que dan lugar a la formación de películas de CISe o CIGSe por electrodeposición.

Consideraciones termodinámicas, cinéticas y experimentales.

La electrodeposición de CISe o CIGSe a partir de una sola solución (todos los elementos presentes en el mismo electrolito) o etapa única es difícil debido a la amplia diferencia que presentan los potenciales de reducción estándar de los elementos que componen el material: Se (E° = 0,75 V vs. ENH), Cu (E° = 0,34 V vs. ENH), In (E° = -0,34 V vs. ENH) y Ga (E° = -0,53 V vs. ENH). Además, el comportamiento electroquímico del Se es complejo ya que presenta varios estados de oxidación (+6, +4, 0, -2), lo que conduce a numerosas reacciones posibles. A pesar del alto potencial de reducción estándar del Se, su deposición es muy lenta y depende de la naturaleza del sustrato, formando a temperatura ambiente películas de muy baja conducción eléctrica [118]. Varios trabajos dirigidos a dilucidar el mecanismo de formación de películas de CISe, demostraron que la deposición de Se es inducida por una deposición previa de Cu, conduciendo a la formación de compuestos de Cu_xSe_y [118-125]. Se ha reportado que la incorporación de ln(III) involucra una reacción química con H₂Se formado por la reducción de una fase de Cu₃Se₂ previamente depositada [126]. Recientemente, *Chasssaing y col.* [124-125,127] mostraron que la incorporación de iones In(III) está catalizada, debido a una reacción electroquímica superficial que involucra la fase pirita de CuSe₂. Por su parte, el Ga es aún más difícil de co – depositar que el In debido a su potencial redox más negativo y a su fuerte afinidad por el oxígeno.

La importancia predominante del sustrato en la nucleación y crecimiento de películas de CISe electrodepositadas ha sido destacada y caracterizada como un mecanismo cuasi – instantáneo de nucleación sobre sustratos de molibdeno policristalino [125]. Se ha observado que estos sustratos en contacto con el electrolito ácido normalmente utilizado, sufren una reacción química a potencial de circuito abierto, que produce la formación superficial de seleniuros de cobre [128-129]. *Calixto y col.* [130] han investigado varios pre-tratamientos sobre sustratos de Mo. Sorprendentemente han reportado que la presencia de óxidos e hidróxidos superficiales producen una mejora en la morfología de las películas de CISe obtenidas y que el aumento en la resistividad del Mo reduce la cantidad de fases de Cu_xSe_y [130].

Debido a problemas de solubilidad de los iones presentes en la solución precursora, la mayoría de los baños electrolíticos utilizados para depositar CISe son de bajo pH, aunque algunos estudios se han realizado usando soluciones fuertemente alcalinas [131-132]. Mayormente, los elementos metálicos son introducidos en la solución en sales de cloruros, sulfatos, combinación de estas y más raramente como sales de nitratos; mientras que el precursor de Se mas utilizado es el óxido de selenio (SeO₂) o ácido selenioso (H₂Se₃O₄) [67,114]. La adición de soluciones amortiguadoras, es mencionada en la literatura [67], sin embargo, su rol no está claramente establecido y puede ser que actúen más como agentes complejantes que como reguladores de pH [133].

La electrodeposición de CISe o CIGSe es mayormente efectuada potenciostaticamente, esto es, aplicando un potencial catódico constante durante el tiempo que dura la deposición. Sin embargo, con el objetivo de mejorar la morfología de las películas, favorecer la incorporación de In o Ga o ajustar las propiedades semiconductoras del material, la electrodeposición pulsada ha sido investigada [134-143], a veces en combinación con celdas de flujo tratando de emular procesos auto-regulados como la deposición de capas atómicas, en un nueva técnica conocida deposición electroquímica de capas atómicas (EL-ALD: Electrochemical Atomic Layer Deposition) [144].

Con el fin de prevenir la evolución de hidrógeno, producto de la descomposición simultánea de agua durante el proceso de electrodeposición, la utilización de electrolitos no acuosos ha sido investigada. Se realizaron intentos preliminares de obtener aleaciones de Cu–In en etilenglicol [145], CuInSe₂ en líquidos iónicos [146], CuIn(Ga)Se₂ en mezclas eutécticas de urea y cloruros de colina [147], y recientemente CuInSe₂ en etanol absoluto o etanol mezclado con TBACIO₄ [142].

Para reducir las dificultades químicas y termodinámicas involucradas en la deposición de CISe y CIGSe, se han desarrollado varias estrategias:

- I. Deposición no asistida por corriente (*electroless*) y deposición de baño químico (*CBD*)
- II. Electrodeposición de capas apiladas de metales, aleaciones o seleniuros binarios

III. Co - electrodeposición de Cu - (In, Ga) - (Se, S) por baño único

Como sucede con otros métodos de no-vacío, las películas obtenidas se consideran precursores que luego son sometidos a una segunda etapa de tratamiento térmico o *annealing* a altas temperaturas (>400 °C) en atmósfera de gas inerte más Se o S para formar CISe, CIGSe o CIGSSe. Hasta el momento no se han reportado celdas solares que utilicen CISe o CIGSe electrodepositado sin tratamiento posterior de *annealing*.

En las próximas secciones se darán detalles de los resultados obtenidos con las técnicas mencionadas anteriormente, pero se profundizará en la técnica III, de co-electrodeposición por baño único.

Electroless y deposición por baño químico (CBD)

La traslación a escala industrial de la técnica de electrodeposición para producir recubrimientos en áreas grandes sufre de varias dificultades, principalmente problemas asociados a la distribución de corriente y potencial, más aún cuando los sustratos presentan geometrías complejas. Estos inconvenientes pueden evitarse a través del uso de procesos que no requieren la aplicación de corriente o voltaje como los procesos de *electroless* o deposición por baño químico. A diferencia de la técnica de electrodeposición donde la fuerza impulsora se provee externamente aplicando un potencial (o corriente), en la técnica de *electroless* la fuerza impulsora surge de la diferencia de potenciales rédox de dos o más reacciones que ocurren en el baño de deposición. Esto proporciona una corriente neta que se consume en la deposición (reducción) del elemento con el que se desea recubrir una superficie.

Durante la deposición *electroless* ocurre lo que se conoce como reacción de cementación (desplazamiento químico), lo que conduce a la disolución (oxidación) del contra-electrodo reactivo y la reducción de las especies electroactivas disueltas sobre el sustrato. Tales reacciones donde se utiliza un contra-electrodo (o ánodo) oxidable cortocircuitado a un sustrato, han sido reportadas para aleaciones Cu–In que luego son sulfurizadas o selenizadas [96,148-150]. La fuerza impulsora es la diferencia entre

los potenciales de reducción del material usado como ánodo y el sustrato (cátodo) sumergidos en la solución conductora. Debido a que los potenciales redox de ln y Ga son muy negativos, se ha observado una incorporación muy reducida de estos elementos en la película. Celdas solares de CIGSe obtenido en proceso *electroless* solo han sido reportadas luego de una posterior adición de In, Ga y Se por PVD [151-152].

También se ha preparado CuInSe₂ por *CBD* en soluciones alcalinas de selenosulfatos usando trietanolamina o tetramina como agentes complejantes [153-154] y por una técnica *CBD* modificada basada en la inmersión secuencial entre diferentes precursores aniónicos y catiónicos[155-156]. Sin embargo al igual que en la técnica de *electroless*, se han reportado celdas luego del ajuste en la composición de la película por una etapa de PVD [157]. La técnica de *CBD* ha sido utilizada también para preparar películas de Se, para la selenización de capas de In/Cu depositadas mediante evaporación en vacío [158]. A pesar de ser un proceso tecnológicamente simple, los procesos *CBD* exhiben una muy baja eficiencia en cuanto a la utilización de los materiales de partida y por ende pueden no ser una muy buena elección para la producción en volumen de celdas solares.

Finalmente, se han investigado reacciones de intercambio iónico, donde se produce el intercambio dinámico entre cationes en solución, proveniente de sales metálicas, con los cationes metálicos de una película sumergida, como un medio para adicionar elementos a una película precursora que luego pueda ser convertida en CIS, CISe o CIGSSe. Se ha demostrado la formación de CuInS₂ partiendo de ZnS depositado químicamente [159] y se han producido dispositivos de CI(G)S con eficiencia en la conversión del 4% por la adición de Cu a películas de seleniuros de indio previamente depositadas por evaporación [160].

En los últimos años una técnica de deposición química ha ganado gran atención para la obtención de películas semiconductoras. La técnica se denomina *SILAR* por sus siglas en inglés de *Selective Ionic Layer Absorption and Reaction*, donde la película de CISe se forma por inmersiones alternadas en sales metálicas y luego es sometida a un *annealing* reactivo. Se han reportado películas de CISe obtenidas por

este método [161-162] aunque hasta el momento no se han obtenido celdas solares a partir de películas depositadas por *SILAR*.

Electrodeposición de capas apiladas de metales, aleaciones o seleniuros binarios

Conocida la dificultad intrínseca de incorporar In y Ga a las películas de CISe y CIGSe, otras alternativas han sido desarrolladas. Generalmente, estas consisten en el apilamiento de películas electrodepositadas de metales o aleaciones seguido de un tratamiento de selenizado o sulfurizado lo que produce la formación de la calcopirita de CISe, CIGSe, CIGS o CIGSSe [67,89,115,163].

La electrodeposición de Ga o de In sobre sustratos de Cu resultó en la obtención de celdas de eficiencias de 6% [94] y 9% [164], respectivamente, luego del tratamiento térmico. Este último resultado es para el proceso industrial sobre láminas de Cu conocido como proceso *roll to roll* o proceso *CISCuT*, que utiliza un reactor de sulfurización en la línea de producción y que ha reportado eficiencias del 7% en módulos prototipo [165]. La deposición secuencial de Cu, In y Ga sobre sustratos de acero inoxidable o planchas de Cu resultó en dispositivos con eficiencias del 9% [166-167]. La dificultad principal de realizar celdas solares sobre sustratos de Cu fue la de insertar un recubrimiento de barrera para prevenir la difusión del Cu del sustrato dentro de la película de CIGS durante la etapa de *annealing*. Resultados favorables se obtuvieron predepositando una película de TaN sobre el sustrato de Cu [167].

Se han reportado trabajos de deposición de aleaciones de Cu–Ga [168], Cu–In [93,96,163,169-171], In– Ga [94] y Cu–In–Ga [98], donde se demuestra la obtención de celdas de eficiencias en la conversión de entre 4 y 6,6%. Se han propuesto procesos de electrodeposición electroquímica para la obtención de películas de Se y su uso en precursores apilados a partir del uso de solventes orgánicos [92], soluciones alcalinas de selenosulfitos [73,76,172] y sales fundidas [173]. Otra estrategia que ha sido investigada se basa en la electrodeposición secuencial de precursores formados por seleniuros binarios. Se han obtenido películas de CIGSe a través de la selenización de películas precursoras de:, Cu–Se e In–Se [174], CuSe/In–Ga (evaporados) [75], Cu/In₂Se₃/Cu_{2-x}Se [87].

<u>Co – electrodeposición directa o por baño único de Cu – (In, Ga) – (Se, S)</u>

Battacharya fue el primero en proponer una metodología de una única etapa para la electrodeposición de películas de Cu-In-Se [117]. En este primer trabajo, se utilizó una solución de 0,018 M Cu⁺, 0,0018 M In⁺³ y 0,025 M SeO₂; más el agregado de 0,006 % vol. de trietanolamina y 0,007 % vol. NH₃, a pH 1. Las películas fueron depositas sobre vidrio conductor TCO a temperatura ambiente a un potencial de -0,7 V_{SCE}, y la solución fue agitada durante la deposición. La composición química no fue analizada pero la difracción de rayos X del material tratado térmicamente (1 hora a 600 °C en argón) muestra los planos principales de la fase de la calcopirita.

En este trabajo se utilizó trietanolamina como agente complejante de iones Cu(I). Principalmente la función del complejante es aproximar los potenciales de reducción del Cu e In. El agente más utilizado ha sido el ácido cítrico [131,175-182], que también actúa como amortiguador del pH de la solución, pero otros compuestos tales como amoniaco [117,131], trietanolamina [117,181,183-184], etillendiamina [185-186], EDTA [186-187] y tiocianato [120,188-192] han sido usados también. Generalmente, debido a las concentraciones usadas de los iones precursores Cu, In y Se, del orden de 10⁻³ mol L⁻¹, se agrega a la solución un electrolito soporte. Para esto se utilizan sulfatos como (K₂SO₄ o Na₂SO₄) o cloruros (LiCl, NaCl, o KCl) con el objetivo de aumentar la conductividad del electrolito.

Las películas de CISe obtenidas por electrodeposición son amorfas o presentan baja cristalinidad. Tienden a ser ricas en cobre y contienen frecuentemente fases de Cu_xSe que son perjudiciales para el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos. Las películas también pueden presentar otras impurezas, como In₂Se₃, Se metálico o residuos que provienen de la solución utilizada así como también de las sales complejantes. Por estas razones, el material requiere de post-tratamientos con el objetivo de mejorar su cristalinidad y estequiometria final. Para aumentar la cristalinidad las películas son sometidas a tratamientos térmicos a temperaturas mayores a los 300 °C. El tratamiento térmico es realizado, como mínimo, en atmósfera de gases inertes como N₂ y Ar para evitar la oxidación del material [193]. Debido a la baja presión de vapor del Se [194] frecuentemente el tratamiento térmico o el comúnmente denominado *annealing* se lleva a cabo o en atmósfera de Se para ajustar la composición final de la película. La remoción de fases secundarias como los compuestos de Cu_xSe se realiza atacando químicamente (*etching*) el material en solución concentrada de sales de cianuro como, KCN o NaCN [90,187,195-198]. Algunos autores han estudiado procesos electroquímicos para remover estos compuestos y así evitar el uso de soluciones con cianuro [199].

Algunas celdas solares formadas por películas electrodepositadas de CIGSe han alcanzado eficiencias de hasta el 11,4 % [115,200]. Sin embargo, estos dispositivos muestran diferencias significativas en el comportamiento corriente – voltaje, indicando diferencias en el *band gap* del material absorbedor y por ende en su composición química. Esto es muy importante, ya que demuestra que la electrodeposición puede ser satisfactoriamente aplicada para obtener materiales absorbedores en un amplio intervalo de composiciones químicas. Se han reportado valores de eficiencias de 7,5% y 9% para celdas solares formadas por películas de CISe electrodepositadas sobre acero inoxidable y cobre, respectivamente, en procesos en línea (*roll to roll*) [166]. Posiblemente la incorporación de Ga a estas películas pueda incrementar las eficiencias alcanzadas.

La electrodeposición de etapa única de películas de CuInS₂ (CIS) ha sido menos estudiada que en el caso de CISe. Nuevamente *Battacharya* fue el primero en reportar películas electrodepositadas de CuInS₂, aunque la formación final de CIS fue obtenida luego de un tratamiento reactivo en atmósfera de H₂S. En este trabajo se utilizó tiourea (NH₂SNH₂) como precursor de S, y en grandes excesos respecto a la concentración de los iones metálicos (100 a 1) lo que según otros autores [201] dificulta la obtención de CIS por electrodeposición directa.

Yukawa y col. [202] fueron los primeros en reportar la electrodeposición de películas de CulnS₂ por electrodeposición directa sobre electrodos de Ti, utilizando Na₂SO₃ como precursor de S y sin utilizar el tratamiento reactivo en H₂S. Los autores primero estudiaron el mecanismo de deposición de películas de CuS [203] como una primera etapa para luego obtener películas de CIS. Otros trabajos han sido reportados destacando la influencia del precursor de S utilizado [201,204-205]. La dificultad de contar con un precursor de S estable y que garantice reproducibilidad en las películas electrodepositadas de CulnS₂ es el principal motivo de que la electrodeposición de CIS haya sido menos investigada e utilizada que la de CISe o CIGSe. Más aún, la máxima eficiencia reportada en celdas de CIS obtenido por electrodeposición directa no supera el 1,5% [206].

Otra manera de obtener CIS, es a través de la electrodeposición directa de CISe, que luego es sometido a un tratamiento de sulfurizado para lograr un intercambio parcial o total de Se por S [207-208]. Esta metodología ha conducido a la obtención de celdas solares con eficiencias del 11% [209].

4.3.3.2. Deposición de CISe y CIGSe por procesos que utilizan materiales particulados

Las técnicas de deposición de partículas involucran una etapa de deposición de un precursor particulado sobre un sustrato a temperatura ambiente, y una segunda etapa de sinterizado con sobrepresión de un calcógeno (Se o S). En general, y según la técnica de deposición empleada, existe una etapa intermedia de secado para inmovilizar las partículas del precursor depositado sobre el sustrato.

Los precursores son polvos de partículas sub-micrométricas de metales, aleaciones, óxidos o calcogenuros, dispersados en solución como tintas, suspensiones o pastas. Las técnicas de deposición más utilizadas son *screen printing, casting, spraying, doctor-blading, sping-coating* o *dip-coating*. Luego del sinterizado a temperaturas mayores a 400 °C, el precursor poroso transforma a un material denso de granos grandes. Una ventaja importante de este método es la independencia que existe entre la estequiometría final de la película y el espesor de esta, debido a que la relación de metales (Cu/In) se fija en el precursor y es directamente transferida al sustrato durante la deposición [210]. Por lo tanto, se

pueden obtener películas de composición homogénea sobre grandes sustratos y pueden tolerarse variaciones en el espesor propias del método de deposición empleado [210-211].

Mientras se ha encontrado que la elección del método de deposición utilizado tiene poca influencia para la deposición de esta clase de precursores en la obtención de un recubrimiento homogéneo, la presencia de aglomerados formados especialmente por la unión de partículas pequeñas presenta muchas dificultades. La aglomeración puede producir desviaciones estequiométricas entre la suspensión precursora y la película depositada [212]. La formación de aglomerados puede evitarse agregando dispersantes orgánicos, aunque estos tienden a dejar residuos en la película, luego del sinterizado [213].

En estos métodos se busca obtener películas precursoras con alta densidad de empaquetamiento de partículas ya que favorecen la formación luego del sinterizado de películas de CISe con superficies compactas, sin .rugosidad y que no contengan huecos y poros.

La elección del material de partida es un factor determinante en la calidad del material absorbente que se obtiene luego del proceso. Los mejores resultados se han obtenido partiendo de partículas de aleaciones Cu-In, en lugar de partir de partículas con la composición del CISe. Esto se debe a que el CISe presenta un alto punto de fusión lo que dificulta la etapa de sinterizado, en especial cuando se usan sustratos que no se pueden utilizar a altas temperaturas [214].

La utilización de polvos de aleaciones Culn ha producido mejoras significativas en la obtención de CISe de calidad fotovoltaica, debido a que estos polvos presentan más facilidad para la molienda y así la reducción del tamaño de partícula. También han demostrado ser más resistentes a la oxidación durante el manipuleo que los polvos de partículas elementales [215]. Si bien se ha reportado que el sinterizado en atmósfera de H2Se de los polvos de aleaciones Cu-In no es completo [216], mediante el uso de estos materiales de partida se han obtenido celdas solares de entre 10-11% y submódulos de 7% de eficiencia en la conversión de energía solar. El uso de partículas nanométricas ha elevado estos valores a 10-13%
de eficiencia, haciendo de este método el mejor reportado hasta el momento para la obtención de celdas sin Ga, por el método de deposición a través de materiales particulados [210].

En cuanto a la calcopirita de CuInS₂, se han reportado recientemente algunos trabajos donde se depositan películas a través del sinterizado de precursores particulados [217-219]. Sin embargo hasta la fecha las eficiencias de las celdas obtenidas .son bajas comparadas con las celdas de CISe o CIGSe. La máxima eficiencia reportada hasta el momento es del 4% [220].

4.2.3.3. Deposición de CISe y CIGSe por intermedio de precursores en soluciones

El uso de sales metálicas podría ser considerado la manera más simple e intuitiva de obtener un precursor de CIS, CISe o CIGSe que contenga todos los elementos constitutivos, ya que las sales ofrecen gran solubilidad en agua y alcohol. Algunos precursores pueden ser completamente disueltos en un solvente, formando una solución con los elementos requeridos mezclados a nivel molecular. El método de deposición mayormente utilizado para producir películas a partir de estas soluciones de baja viscosidad es la técnica de rocío pirolítico (spray pyrolysis) en todas sus formas (neumático, ultrasónico y electrostático). En los primeros reportes del uso de esta técnica para la obtención de películas de CIGSe [221-222], se utilizan sales precursoras de CuCl, InCl₃, GaCl₃ y un exceso de N,N-dimetiltiourea o N, - dimetilselenourea. La deposición de CIS, CISe y CIGSe por rocío pirolítico ha sido extensivamente investigada. Producto de estas investigaciones pueden encontrarse varias alternativas en los precursores utilizados. Desde el uso de tiourea para la deposición de CuInS₂ [223], el uso de sales de nitratos [224] y solventes formados por mezclas de alcohol/agua [225-226].

Durante la deposición por rocío pirolítico, el sustrato se encuentra sobre una placa calefactora a temperaturas de entre 260 – 450 °C. A temperaturas menores a 300 °C, las impurezas de la solución precursora (Cl, C, N) permanecen en la película en niveles inaceptables [227]. Por encima de los 400 °C, se ha observado una pérdida significativa de S y/o Se que conduce a la formación de óxidos metálicos en

el material [221,227]. Para controlar los niveles de impureza, la deposición se realiza en un intervalo de temperatura mas angosto, de entre 300 - 400 °C. Más aún, *Goossens* y *col.* destacan la importancia de mantener rigurosamente la temperatura del sustrato en 300 °C durante el proceso de deposición [228]. Como en la mayoría de los procesos mencionados, luego de la deposición, las películas obtenidas por rocío pirolítico son sometidas a un tratamiento térmico en una atmósfera altamente reductora (por ejemplo H₂) o de un calcógeno (H₂S, H₂Se, S o Se).

En los últimos años se han desarrollado otros métodos basados en el uso de precursores en solución. Estos involucran el uso de precursores organometálicos y el uso de soluciones a base de hidrazina [229-230]. A través de precursores en base a hidrazina se han obtenido celdas solares de CISe y CIGSe con eficiencias de 12% [230-231], demostrando la potencialidad de este proceso a pesar del corto tiempo que ha sido investigado. A pesar de estos valores prometedores, la alta toxicidad y reactividad de la hidrazina generan muchas dificultades al momento de pensar en una producción industrial basada en este proceso.

4.3. Conceptos básicos de electrodeposición

La electrodeposición de películas metálicas (comúnmente conocida como electroplateado) ha sido ampliamente utilizada para la preparación de de superficies metálicas espejadas y superficies resistentes a la corrosión, entre otras aplicaciones, desde comienzos del siglo XX [114]. En su forma más simple, el baño de electrodeposición consiste de un electrolito que contiene los iones metálicos a depositar, un electrodo o sustrato donde se forma el depósito y un contraelectrodo. Cuando se produce un flujo de corriente en el electrolito, los cationes y aniones se mueven hacia el cátodo y ánodo, respectivamente, y pueden depositarse sobre los electrodos luego de producirse una reacción de transferencia de carga. La figura 4.4 presenta un esquema básico del baño de electrodeposición.



Figura 4.4. Esquema de una celda de electrodeposición

Si, por ejemplo, se desea electrodepositar un metal M, entonces el baño de electrodeposición contendrá alguna sal del metal M, un sustrato donde se formará la película metálica de M y un contraelectrodo o electrodo auxiliar que puede ser de un material inerte (platino, oro, etc.) o puede ser de M. En el primer caso el material sólo conduce la corriente y no sufre degradación, pero a medida que avanza la

electrodeposición la concentración de M en la solución va disminuyendo y debería ser reemplazada. Si en cambio se utiliza un contraelectrodo de M, este se corroe activamente sustituyendo los iones de M en la solución que se depositan sobre el sustrato.

En la mayoría de los casos, entonces, el electrolito provee el material a ser depositado y contiene sales apropiadas del material que se desee depositar. Tiene que ser conductor, puede ser acuoso, no acuoso o puede contener sales fundidas. En determinados procesos se agregan aditivos al electrolito con el objetivo de mejorar la calidad del electrodepósito. Un aditivo ideal no debe incorporarse en la película pero si mejorar su adherencia, terminación superficial, uniformidad, etc.

Se necesitan al menos dos electrodos (cátodo y ánodo), aunque comúnmente se utiliza un tercer electrodo para medir el potencial al cual se realiza la electrodeposición. Este electrodo se denomina electrodo de referencia, ya que el potencial se mide en referencia a una cupla rédox que contiene el electrodo de referencia utilizado. El campo eléctrico aplicado entre ánodo y cátodo provee la fuerza impulsora para los iones. Los iones positivos se depositan en el cátodo, mientras que los negativos en el ánodo. La electrodeposición catódica ha sido más utilizada debido a que la mayoría de los iones metálicos son positivos y porque la electrodeposición anódica produce películas de baja adherencia y estequiometría.

La electrodeposición puede llevarse a cabo utilizando: i) corriente directa a potencial constante lo que se conoce como electrodeposición potenciostática, ii) corriente directa a corriente constante lo que se conoce como electrodeposición galvanostática y iii) utilizando ondas o pulso de corriente o potencial como se ilustra en la figura 4.5.

El proceso de electrodeposición puede detallarse utilizando las reacciones químicas que suceden en la superficie del electrodo o sustrato. Por ejemplo, para el metal M cuando se aplica el campo eléctrico M^{z+} se moverá hacia el cátodo, y el proceso elemental de electrodeposición puede escribirse como:

$$M^{z_+} + ze \to M \tag{26}$$

Si el electrolito contiene más de una especie iónica, como en el caso de la electrodeposición de compuestos binarios por ejemplo, el proceso puede escribirse como:

$$M^{z_{+}} + ze \to M$$
(27),

$$N^{x_{+}} + xe \to N \tag{28},$$

o también,

$$M^{z+} + N^{x+} + (x+z)e \rightarrow MN$$
(29),

De la misma manera esto puede ser trasladado para la electrodeposición de sistemas multicomponentes.





(a) potenciostática o galvanostática, (b) electrodeposición pulsada, (c) onda triangular o rampa cíclica (d) onda sinusoida.

4.3.1. Electrodeposición potenciostática vs. electrodeposición pulsada

En la electrodeposición potenciostática ocurren diferentes reacciones de transferencia de carga en condiciones de estado estacionario a velocidades controladas por el sobrepotencial ξ y la corriente de intercambio jo. La elección del sobrepotencial depende de muchos factores como la composición del electrolito, del sustrato y los potencial rédox de las especies a depositar. Si bien, la tabla de potenciales estándar sirve como una guía para saber cuando la deposición de determinado elemento es termodinámicamente posible, en la práctica los potenciales depende de otros factores que deben ser considerados como la interacción sustrato – depósito, evolución de hidrógeno, la interacción entre los diferentes la electrodeposición de compuestos o aleaciones, entres otros. En función del sobrepotencial aplicado, la deposición potenciostática puede estar controlada por activación pura, por difusión o por control mixto [114,232]. La deposición potenciostática ha sido utilizada para la obtención de películas semiconductoras elementales, binarias y ternarias. Para el caso de la electrodeposición de semiconductores se desea obtener depósitos policristalinos de granos grandes (preferentemente orientados). El uso de bajos sobrepotenciales ayuda a la formación de un pequeño número de núcleos que crecen independientemente unos de otros hasta que son lo suficientemente grandes para coaleser o unirse en los bordes de grano. Sin embargo en la práctica, la aplicación de bajos sobrepotenciales puede resultar contraproducente ya que puede producir la obtención de depósitos porosos o de baja compacidad debido a la baja velocidad de nucleación. A medida que el sobrepotencial aumenta se incrementa el número de núcleos formados y el depósito adquiere una morfología de grano fino, aunque grande sobrepotenciales puede producir la formación de whiskers o dendritas. Para el caso de semiconductores binarios o ternarios esta relación entre el potencial y la morfología resultante no es tan directa por lo que es necesario un control más estricto del sobrepotencial aplicado. Como se mencionó anteriormente la elección del potencial de deposición óptimo esta gobernada por un número de factores complejos.

La aplicación de ondas o pulsos de potencial o corriente puede proporcionar una mejora significativa en la calidad del depósito obtenido, sin embargo en comparación con la electrodeposición directa

(potenciostática o galvanostática), la electrodeposición pulsada ha sido menos reportada en la deposición de materiales semiconductores.

A diferencia de la electrodeposición directa, donde sólo una variable (corriente o potencial) puede ser modificada, en la electrodeposición no directa (pulsada o alterna) al menos tres parámetros pueden ser variados [233]. Ejemplos típicos son el potencial catódico (E_c) y el anódico (E_A) que definen el pulso aplicado, la duración del ciclo catódico (t_c) y del anódico (t_A) y por lo tanto el tiempo total del pulso. Frecuentemente en electrodeposición pulsada un parámetro importante es el tiempo de servicio t_{θ} definido como:

$$t_{\theta} = \frac{t_C}{(t_C + t_A)} \tag{30}$$

En la práctica E_A no tiene que ser necesariamente un potencial anódico, es decir un potencial mayor que cero en la escala de potencial, se denomina anódico porque es un potencial más noble que el potencial catódico E_C. La figura 4.6 presenta un esquema más detallado del pulso con sus respectivos parámetros.



Figura 4.6. Diagrama del pulso característico aplicado para electrodeposición pulsada

La electrodeposición pulsada además del proceso de electrodeposición, genera otros procesos en la superficie del electrodo en especial durante el tiempo que dura el ciclo anódico. Durante lo que se denomina el tiempo *off* del pulso suceden procesos de absorción, desorción y recristalización del depósito. De esta manera las propiedades del electrodepósito pueden ser modificadas ajustando el tiempo de servicio durante la electrodeposición pulsada [233].

La velocidad de nucleación es también significativamente alterada por el largo sobrepotencial alcanzado al aplicar este tipo de electrodeposición no-directa. Se cree que se puede reducir de manera sustancial las inhomogeneidades frecuentemente observadas en procesos que utilizan electrodeposición directa controladas por flujo difusional [114,233], lo que resulta en superficies de depósitos más compactas.

Referencias

- [1] Minami, T. Semiconductor Science and Technology, 20, S35-S44 (2005).
- [2] Handbook of Photovoltaic Science and Engineering; Luque, A.; Hegedus, S., Eds.; Wiley, 2003, pp 1117.
- [3] Gödecke, T.; Haalboom, T.; Ernst, F. *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, **91**, 651-662 (2000).
- [4] Repins, I.; Contreras, M. A.; Egaas, B.; DeHart, C.; Scharf, J.; Perkins, C. L.; To, B.; Noufi, R. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **16**, 235-239 (2008).
- [5] Kazmerski, L. L.; Hallerdt, M.; Ireland, P. J.; Mickelsen, R. A.; Chen, W. S. *Journal of Vacuum Science* & *Technology A*, *1*, 395-398 (1983).
- [6] Neumann, H. Solar Cells, 16, 317-333 (1986).
- [7] Rincón, C.; González, J. Solar Cells, 16, 357-362 (1986).
- [8] Rincón, C.; Hernández, E.; Wasim, S. M.; Molina, I. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 59, 1015-1019 (1998).
- [9] Birkmire, R. W. Solar Energy Materials and Solar Cells, 65, 17-28 (2001).
- [10] Noufi, R.; Axton, R.; Herrington, C.; Deb, S. K. Applied Physics Letters, 45, 668-670 (1984).
- [11] Zhang, S. B.; Wei, S. H.; Zunger, A.; Katayama-Yoshida, H. *Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics*, **57**, 9642-9656 (1998).
- [12] Fujishima, A.; Honda, K. Nature, 238, 37-38 (1972).
- [13] Howe, R. F. Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing, 6, 55-84 (1998).
- [14] Pirkanniemi, K.; Sillanpä, M. Chemosphere, 48, 1047-1060 (2002).
- [15] Kudo, A. Catalysis Surveys from Asia, 7, 31-38 (2003).
- [16] Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W. K.; Saint, C. Water Research, 44, 2997-3027 (2010).
- [17] Zakrzewska, K. Thin Solid Films, 391, 229-238 (2001).
- [18] Varghese, O. K.; Grimes, C. A. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 3, 277-293 (2003).
- [19] Kahru, A.; Dubourguier, H. C.; Blinova, I.; Ivask, A.; Kasemets, K. Sensors, 8, 5153-5170 (2008).
- [20] Bonino, F.; Busani, L.; Lazzari, M.; Manstretta, M.; Rivolta, B.; Scrosati, B. *Journal of Power Sources*, *6*, 261-270 (1981).
- [21] Huang, S. Y.; Campet, G.; Treuil, N.; Porter, J.; Chhor, K. *Active and Passive Electronic Components*, **19**, 189-198 (1996).
- [22] Deng, D.; Kim, M. G.; Lee, J. Y.; Cho, J. Energy and Environmental Science, 2, 818-837 (2009).
- [23] Beuvier, T.; Richard-Plouet, M.; Mancini-Le Granvalet, M.; Brousse, T.; Crosnier, O.; Brohan, L. *Inorganic Chemistry*, **49**, 8457-8464 (2010).
- [24] Ozer, N.; Lampert, C. M. Solar Energy Materials and Solar Cells, 54, 147-156 (1998).

- [25] Hauch, A.; Georg, A.; Baumgärtner, S.; Opara Krašovec, U.; Orel, B. *Electrochimica Acta*, 46, 2131-2136 (2001).
- [26] Ahn, K. S.; Yoo, S. J.; Kang, M. S.; Lee, J. W.; Sung, Y. E. *Journal of Power Sources*, *168*, 533-536 (2007).
- [27] Georg, A.; Graf, W.; Wittwer, V. Vacuum, 82, 730-735 (2008).
- [28] Nozik, A. J. Nature, 257, 383-386 (1975).
- [29] Kochev, K. D. Solar Energy Materials, 12, 249-256 (1985).
- [30] Kudo, A.; Steinberg, M.; Bard, A. J.; Campion, A.; Fox, M. A.; Mallouk, T. E.; Webber, S. E.; White,
- J. M. Journal of the Electrochemical Society, 137, 3846-3849 (1990).
- [31] Gratzel, M. Nature, 414, 338-344 (2001).
- [32] Vlachopoulos, N.; Liska, P.; Augustynski, J.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society*, *110*, 1216-1220 (1988).
- [33] O' Regan, B.; Grätzel, M. Nature, **353**, 737-740 (1991).
- [34] Gratzel, M. Renewable Energy, 5, 118-133 (1994).
- [35] Smestad, G.; Bignozzi, C.; Argazzi, R. Solar Energy Materials and Solar Cells, 32, 259-272 (1994).
- [36] Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissörtel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. *Nature*, **395**, 583-585 (1998).
- [37] Grätzel, M. Nature, 421, 586-587 (2003).
- [38] Wang, M.; Liu, J.; Cevey-Ha, N. L.; Moon, S. J.; Liska, P.; Humphry-Baker, R.; Moser, J. E.; Grätzel,
- C.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. Nano Today, 5, 169-174 (2010).
- [39] Ernst, K.; Belaidi, A.; Könenkamp, R. Semiconductor Science and Technology, 18, 475-479 (2003).
- [40] Lenzmann, F.; O'Regan, B.; Wienke, J.; Huisman, C.; Reijnen, L.; Goossens, A. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **14**, 233-236 (2002).
- [41] O'Hayre, R.; Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A.; Wang, Q.; Gral[^]tzel, M. *Advanced Functional Materials*, **16**, 1566-1576 (2006).
- [42] Mor, G. K.; Kim, S.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Shankar, K.; Basham, J.; Grimes, C. A. Nano Letters, 9, 4250-4257 (2009).
- [43] Kniprath, R.; James T. McLeskey, J.; Rabe, J. P.; Kirstein, S. *Journal of Applied Physics*, **105**, 124313 (2009).
- [44] Van De Krol, R.; Goossens, A.; Schoonman, J. *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, 1723-1727 (1997).
- [45] Van de Krol, R.; Goossens, A.; Schoonman, J. Materials Research Society Symposium -
- Proceedings 1997; 309-314
- [46] Boschloo, G. K.; Goossens, A.; Schoonman, J. *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, 1311-1317 (1997).
- [47] Goossens, A.; Maloney, E. L.; Schoonman, J. Chemical Vapor Deposition, 4, 109-114 (1998).

- [48] Reijnen, L.; Meester, B.; Goossens, A.; Schoonman, J. *Materials Science and Engineering C*, **19**, 311-314 (2002).
- [49] Tanemura, S.; Miao, L.; Wunderlich, W.; Tanemura, M.; Mori, Y.; Toh, S.; Kaneko, K. *Science and Technology of Advanced Materials*, *6*, 11-17 (2005).
- [50] Domaradzki, J.; Sieradzka, K.; Kaczmarek, D.; Prociow, E. *Journal of Physics: Conference Series*, **146**, (2009).
- [51] Kavan, L.; Grätzel, M. Electrochimica Acta 40, 643-652. (1995).
- [52] Huisman, C. L.; Goossens, A.; Schoonman, J. Chemistry of Materials, 15, 4617-4624 (2003).

[53] Krunks, M.; Oja, I.; Tõnsuaadu, K.; Es-Souni, M.; Gruselle, M.; Niinistö, L. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **80** 483-488 (2005).

[54] Shinde, P. S.; Patil, P. S.; Bhosale, P. N.; Bhosale, C. H. Journal of the American Ceramic Society, 91 1266-1272 (2008).

[55] Burnside, S. D.; Shklover, V.; Barbe, C. A.; Brooks, K.; Comte, P.; Arendse-Duriaux, F.; Jirousek, M.; Graetzel, M. *Materials Research Society Symposium* 1998; 59-64

[56] Verma, A.; Samanta, S. B.; Mehra, N. C.; Bakhshi, A. K.; Agnihotry, S. A. Solar Energy Materials and Solar Cells, **86**, 85-103 (2005).

[57] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 6382-6390 (1993).

[58] O'Hayre, R.; Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A.; Wang, Q.; Grätzel, M. Advanced Functional Materials, 16, 1566-1576 (2006).

- [59] Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Coordination Chemistry Reviews, 177, 347-414 (1998).
- [60] Ito, S.; Chen, P.; Comte, P.; Nazeeruddin, M. K.; Liska, P.; Péchy, P.; Grätzel, M. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **15**, 603-612 (2007).

[61] Kavan, L.; O'Regan, B.; Kay, A.; Grätzel, M. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **346**, 291-307 (1993).

[62] Karuppuchamy, S.; Nonomura, K.; Yoshida, T.; Sugiura, T.; Minoura, H. *Solid State Ionics*, **151**, 19-27 (2002).

[63] Lokhande, C. D.; Min, S.-K.; Jung, K.-D.; Joo, O.-S. *Journal of Materials Science*, **39**, 6607-6610 (2004).

[64] Suzuki, N.; Karuppuchamy, S.; Ito, S. Journal of Applied Electrochemistry, 39, 141-146 (2009).

[65] Birkmire, R. W. Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference 1997; 295-300

[66] Ullal, H. S.; Von Roedern, B. *Solid State Technology*, *51*, 52-54 (2008).

[67] Kemell, M.; Ritala, M.; Leskelá, M. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **30**, 1-31 (2005).

[68] Dhere, N. G. Solar Energy Materials and Solar Cells, 95, 277-280 (2011).

[69] Hermann, A. M.; Gonzalez, C.; Ramakrishnan, P. A.; Balzar, D.; Popa, N.; Rice, P.; Marshall, C. H.; Hilfiker, J. N.; Tiwald, T.; Sebastian, P. J.; Calixto, M. E.; Bhattacharya, R. N. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **70**, 345-361 (2001).

[70] Chu, T. L.; Chu, S. S.; Lin, S. C.; Yue, J. Journal of the Electrochemical Society, 131, 2182-2185 (1984).

- [71] Basol, B. M.; Kapur, V. K.; Kullberg, R. C. Solar Cells, 27, 299-306 (1989).
- [72] Hama, T.; Ihara, T.; Sato, H.; Fujisawa, H.; Ohsawa, M.; Ichikawa, Y.; Sakai, H. *Solar Energy Materials*, *23*, 380-387 (1991).
- [73] Garg, A.; Balakrishnan, K. S.; Rastogi, A. C. *Journal of the Electrochemical Society*, **141**, 1566-1572 (1994).

[74] Chowles, A. G.; Neethling, J. H.; Van Niekerk, H.; Engelbrecht, J. A. A.; Watters, V. J. *Renewable Energy*, *6*, 613-618 (1995).

- [75] Guillén, C.; Herrero, J. Thin Solid Films, 323, 93-98 (1998).
- [76] Rastogi, A. C.; Balakrishnan, K. S.; Sharma, R. K.; Jain, K. Thin Solid Films, 357, 179-188 (1999).
- [77] Bekker, J.; Alberts, V.; Witcomb, M. J. Thin Solid Films, 387, 40-43 (2001).
- [78] Bandyopadhyaya, S.; Roy, S.; Chaudhuri, S.; Pal, A. K. Vacuum, 62, 61-73 (2001).
- [79] Alberts, V.; Klenk, M.; Bucher, E. Thin Solid Films, 387, 44-46 (2001).
- [80] Sung Chan, P.; Doo Youl, L.; Byung Tae, A.; Kyung Hoon, Y.; Song, J. Solar Energy Materials and Solar Cells, 69, 99-105 (2001).
- [81] Caballero, R.; Guillén, C. Thin Solid Films, 403-404, 107-111 (2002).
- [82] Lee, D. Y.; Ahn, B. T.; Yoon, K. H.; Song, J. S. Solar Energy Materials and Solar Cells, 75, 73-79 (2003).
- [83] Guillén, C.; Herrero, J. Solar Energy Materials and Solar Cells, 73, 141-149 (2002).
- [84] Caballero, R.; Guillén, C. Solar Energy Materials and Solar Cells, 86, 1-10 (2005).
- [85] Dejene, F. B. Current Applied Physics, 10, 36-40 (2010).
- [86] Yang, H. X.; Song, Z. L.; Song, Y. W.; Zhang, H. Key Engineering Materials, 373-374, 216-219 (2008).
- [87] Hermann, A. M.; Mansour, M.; Badri, V.; Pinkhasov, B.; Gonzales, C.; Fickett, F.; Calixto, M. E.;
- Sebastian, P. J.; Marshall, C. H.; Gillespie, T. J. Thin Solid Films, 361, 74-78 (2000).
- [88] Hodes, G.; Engelhard, T.; Cahen, D.; Kazmerski, L. L.; Herrington, C. R. *Thin Solid Films*, **128**, 93-106 (1985).
- [89] Kapur, V. K.; Basol, B. M.; Tseng, E. S. Solar Cells, 21, 65-72 (1987).
- [90] Lokhande, C. D.; Hodes, G. Solar Cells, 21, 215-224 (1987).
- [91] Kumar, S. R.; Gore, R. B.; Pandey, R. K. Thin Solid Films, 223, 109-113 (1993).
- [92] Fritz, H. P.; Chatziagorastou, P. Thin Solid Films, 247, 129-133 (1994).
- [93] Prosini, P. P.; Addonizio, M. L.; Antonaia, A.; Loreti, S. Thin Solid Films, 288, 90-94 (1996).
- [94] Zank, J.; Mehlin, M.; Fritz, H. P. Thin Solid Films, 286, 259-263 (1996).

[95] Guillén, C.; Herrero, J. Journal of the Electrochemical Society, 143, 493-498 (1996).

[96] Calixto, M. E.; Sebastian, P. J. Journal of Materials Science, 33, 339-345 (1998).

[97] Guillén, C.; Martínez, M. A.; Herrero, J. Vacuum, 58, 594-601 (2000).

[98] Ganchev, M.; Kois, J.; Kaelin, M.; Bereznev, S.; Tzvetkova, E.; Volobujeva, O.; Stratieva, N.; Tiwari,
 A. *Thin Solid Films*, *511-512*, 325-327 (2006).

[99] Aksu, S.; Wang, J.; Basol, B. M. Electrochemical and Solid-State Letters, 12, (2009).

[100] Oda, Y.; Matsubayashi, M.; Minemoto, T.; Takakura, H. Current Applied Physics, 10, (2010).

[101] Sebastian, P. J.; Fernandez, A. M.; Sánchez, A. Solar Energy Materials and Solar Cells, **39**, 55-60 (1995).

[102] Schulz, D. L.; Curtis, C. J.; Flitton, R. A.; Ginley, D. S. *Materials Research Society Symposium -Proceedings* 1998; 375-380

[103] Kaigawa, R.; Uesugi, T.; Yoshida, T.; Merdes, S.; Klenk, R. *Thin Solid Films*, *517*, 2184-2186 (2009).

[104] Oliveira, L.; Todorov, T.; Chassaing, E.; Lincot, D.; Carda, J.; Escribano, P. *Thin Solid Films*, *517*, 2272-2276 (2009).

[105] Kaelin, M.; Rudmann, D.; Kurdesau, F.; Zogg, H.; Meyer, T.; Tiwari, A. N. *Thin Solid Films*, **480-481**, 486-490 (2005).

[106] Yang, J.; Jin, Z.; Liu, T.; Li, C.; Shi, Y. Solar Energy Materials and Solar Cells, 92, 621-627 (2008).

[107] Marudachalam, M.; Hichri, H.; Klenk, R.; Birkmire, R. W.; Shafarman, W. N.; Schultz, J. M. *Applied Physics Letters*, **67**, 3978 (1995).

[108] Marudachalam, M.; Birkmire, R. W.; Hichri, H.; Schultz, J. M.; Swartzlander, A.; Al-Jassim, M. M. *Journal of Applied Physics*, **82**, 2896-2905 (1997).

[109] Adurodija, F. O.; Song, J.; Kim, S. D.; Kwon, S. H.; Kim, S. K.; Yoon, K. H.; Ahn, B. T. *Thin Solid Films*, **338**, 13-19 (1999).

[110] Dale, P. J.; Samantilleke, A. P.; Zoppi, G.; Forbes, I.; Peter, L. M. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41**, 085105 (2008).

[111] Kulkarni, S. S.; Koishiyev, G. T.; Moutinho, H.; Dhere, N. G. *Thin Solid Films*, *517*, 2121-2124 (2009).

[112] Kadam, A. A.; Dhere, N. G. Solar Energy Materials and Solar Cells, 94, 738-743 (2010).

[113] Bekker, J. Solar Energy Materials and Solar Cells, 93, 539-543 (2009).

[114] Pandey, R. K.; Sahu, S. N.; Chanda, S. *Handbook of Semiconductor Electrodeposition*; Marcel Dekker, New York, (1996).

[115] Lincot, D.; Guillemoles, J. F.; Taunier, S.; Guimard, D.; Sicx-Kurdi, J.; Chaumont, A.; Roussel, O.; Ramdani, O.; Hubert, C.; Fauvarque, J. P.; Bodereau, N.; Parissi, L.; Panheleux, P.; Fanouillere, P.;

Naghavi, N.; Grand, P. P.; Benfarah, M.; Mogensen, P.; Kerrec, O. Solar Energy, 77, 725-737 (2004).

[116] Lincot, D. Thin Solid Films, 487, 40-48 (2005).

[117] Bhattacharya, R. N. Journal of the Electrochemical Society, **130**, (1983).

[118] Mishra, K. K.; Rajeshwar, K. Journal of Electroanalytical Chemistry, 271, 279-294 (1989).

[119] Thouin, L.; Massaccesi, S.; Sanchez, S.; Vedel, J. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **374**, 81-88 (1994).

[120] Kemell, M.; Ritala, M.; Saloniemi, H.; Leskelá, M.; Sajavaara, T.; Rauhala, E. *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, 1080-1087 (2000).

[121] Kemell, M.; Saloniemi, H.; Ritala, M.; Leskelá, M. *Journal of the Electrochemical Society*, **148**, C110-C118 (2001).

[122] Kois, J.; Bereznev, S.; Mellikov, E.; Öpik, A. Thin Solid Films, 511-512, 420-424 (2006).

[123] Kois, J.; Volobujeva, O.; Bereznev, S. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, **5**, 3441-3444 (2008).

[124] Chassaing, E.; Ramdani, O.; Grand, P. P.; Guillemoles, J. F.; Lincot, D. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, *5*, 3445-3448 (2008).

[125] Roussel, O.; Ramdani, O.; Chassaing, E.; Grand, P. P.; Lamirand, M.; Etcheberry, A.; Kerrec, O.; Guillemoles, J. F.; Lincot, D. *Journal of the Electrochemical Society*, **155**, D141-D147 (2008).

[126] Calixto, M. E.; Dobson, K. D.; McCandless, B. E.; Birkmire, R. W. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 2005; 431-436

[127] Chassaing, E.; Grand, P. P.; Ramdani, O.; Vigneron, J.; Etcheberry, A.; Lincot, D. *Journal of the Electrochemical Society*, **157**, D387-D395 (2010).

[128] Chassaing, E.; Canava, B.; Grand, P. P.; Roussel, O.; Ramdani, O.; Etcheberry, A.; Guillemoles, J.
F.; Lincot, D.; Kerrec, O. *Electrochemical and Solid-State Letters*, *10*, C1-C3 (2007).

[129] Ramdani, O.; Chassaing, E.; Canava, B.; Grand, P. P.; Roussel, O.; Lamirand, M.; Rzepka, E.;
 Etcheberry, A.; Guillemoles, J. F.; Lincot, D.; Kerrec, O. *Journal of the Electrochemical Society*, *154*, D383-D393 (2007).

[130] Calixto, E.; Dobson, K. D.; McCandless, B. E.; Birkmire, R. W. *Journal of the Electrochemical Society*, **153** G521-G528 (2006).

[131] Garg, P.; Garg, A.; Rastogi, A. C.; Garg, J. C. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **24**, 2026-2031 (1991).

[132] Araujo, J.; Ortíz, R.; López-Rivera, A.; Ortega, J. M.; Montilla, M.; Alarcón, D. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **11**, 407-412 (2007).

[133] Sene, C.; Calixto, M. E.; Dobson, K. D.; Birkmire, R. W. Thin Solid Films, 516, 2188-2194 (2008).

[134] Lokhande, C. D. Journal of the Electrochemical Society, **134**, 1727-1729 (1987).

[135] Boumerzoug, M.; Dao, L. H. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **1**, 123-128 (1990).

[136] Moorthy Babu, S.; Dhanasekaran, R.; Ramasamy, P. Thin Solid Films, 198, 269-278 (1991).

[137] Edamura, T.; Muto, J. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 5, 275-279 (1994).

[138] Endo, S.; Nagahori, Y.; Nomura, S. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, **35**, L1101-L1103 (1996).

[139] Nomura, S.; Nishiyama, K.; Tanaka, K.; Sakakibara, M.; Ohtsubo, M.; Furutani, N.; Endo, S. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, **37**, 3232-3237 (1998).

[140] Fu, Y. P.; You, R. W.; Lew, K. K. Journal of the Electrochemical Society, 156, E133-E138 (2009).

[141] Kang, F.; Ao, J.; Sun, G.; He, Q.; Sun, Y. Journal of Alloys and Compounds, 478 L25–L27 (2009).

- [142] Wang, Q.; Zhu, K.; Neale, N. R.; Frank, A. J. Nano Letters, 9, 806-813 (2009).
- [143] Palacios-Padrós, A.; Caballero-Briones, F.; Sanz, F. *Electrochemistry Communications*, **12**, 1025-1029 (2010).

[144] Menezes, S. Electrochemical and Solid-State Letters, 5, C79-C81 (2002).

[145] Kumar, S. R.; Gore, R. B.; Pandey, R. K. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **26**, 149-158 (1992).

[146] Zein El Abedin, S.; Saad, A. Y.; Farag, H. K.; Borisenko, N.; Liu, Q. X.; Endres, F. *Electrochimica Acta*, **52**, 2746-2754 (2007).

[147] Shivagan, D. D.; Dale, P. J.; Samantilleke, A. P.; Peter, L. M. *Thin Solid Films*, *515*, 5899-5903 (2007).

[148] Gupta, A.; Tiwari, A. N.; Murthy, A. S. N. Solar Energy Materials, 18, 1-8 (1988).

[149] Gupta, A.; Murthy, A. S. N. Journal of Materials Science Letters, 8, 559-560 (1989).

[150] Calixto, E.; Sebastian, P. J.; Fernandez, A. Journal of Crystal Growth, 169, 287-292 (1996).

[151] GuillA©n, C.; GandA-a, J. J.; Morales, A.; Herrero, J. Surface and Coatings Technology, 115, 45-51 (1999).

[152] Bhattacharya, R. N.; Batchelor, W.; Ramanathan, K.; Contreras, M. A.; Moriarty, T. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *63*, 367-374 (2000).

- [153] Padam, G. K. Materials Research Bulletin, 22, 789-794 (1987).
- [154] Garg, J. C.; Sharma, R. P.; Sharma, K. C. Thin Solid Films, 164, 269-273 (1988).

[155] Dhanam, M.; Balasundaraprabhu, R.; Jayakumar, S.; Gopalakrishnan, P.; Kannan, M. D. *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, **191**, 149-160 (2002).

- [156] Pathan, H. M.; Lokhande, C. D. Applied Surface Science, 245, 328-334 (2005).
- [157] Bhattacharya, R. N.; Batchelor, W.; Granata, J. E.; Hasoon, F.; Wiesner, H.; Ramanathan, K.;

Keane, J.; Noufi, R. N. Solar Energy Materials and Solar Cells, 55, 83-94 (1998).

[158] Bindu, K.; Kartha, C. S.; Vijayakumar, K. P.; Abe, T.; Kashiwaba, Y. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **79**, 67-79 (2003).

[159] Dloczik, L.; Lux-Steiner, M. C.; Koenenkamp, R. Thin Solid Films, 431-432, 131-134 (2003).

[160] Hibberd, C. J.; Ernits, K.; Kaelin, M.; MĀ¹/₄ller, U.; Tiwari, A. N. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **16**, 585-593 (2008).

- [161] Shi, Y.; Jin, Z.; Li, C.; An, H.; Qiu, J. *Thin Solid Films*, *515*, 3339-3343 (2007).
- [162] Yang, J.; Jin, Z.; Liu, T.; Li, C.; Shi, Y. Solar Energy Materials and Solar Cells, **92**, 621-627 (2008).
- [163] Hodes, G.; Cahen, D. Solar Cells, 16, 245-254 (1986).

[164] Tober, O.; Wienke, J.; Winkler, M.; Penndorf, J.; Griesche, J. *Materials Research Society Symposium - Proceedings* 2003; 371-376

[165] Winkler, M.; Griesche, J.; Konovalov, I.; Penndorf, J.; Wienke, J.; Tober, O. *Solar Energy*, **77**, 705-716 (2004).

[166] Kampmann, A.; Rechid, J.; Raitzig, A.; Wulff, S.; Mihhailova, M.; Thyen, R.; Kalberlah, K. Materials Research Society Symposium - Proceedings: Compound Semiconductor Photovoltaics 2003; San Francisco: 323-328

[167] Rechid, J.; Thyen, R.; Raitzig, A.; Wulff, S.; Mihhailova, M.; Kalberlah, K.; Kampmann, A. *Proceedings of 3rd Word Conference on Photovoltaic Energy Conversion* 2003; 559-561

[168] Friedfeld, R.; Raffaelle, R. P.; Mantovani, J. G. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **58**, 375-385 (1999).

[169] Herrero, J.; Ortega, J. Solar Energy Materials, 20, 53-65 (1990).

[170] Nakamura, S.; Yamamoto, A. Solar Energy Materials and Solar Cells, 75, 81-86 (2003).

[171] Wijesundera, R. P.; Siripala, W. Solar Energy Materials and Solar Cells, 81, 147-154 (2004).

[172] Gujar, T. P.; Shinde, V. R.; Park, J. W.; Lee, H. K.; Jung, K. D.; Joo, O. S. *Journal of the Electrochemical Society*, **155**, E131-E135 (2008).

- [173] Rouquette-Sanchez, S.; Picard, G. S. Journal of Electroanalytical Chemistry, 572, 173-183 (2004).
- [174] Fernandez, A. M.; Sebastian, P. J.; Hermann, A. M.; Bhattacharya, R. N.; Noufi, R. N.; Contreras,
- M. A. Renewable Energy, 8, 396-399 (1996).
- [175] Frontini, M. A.; Vázquez, M. Journal of Materials Science, 45, 2995-3000 (2010).
- [176] Oliveira, M. C. F.; Azevedo, M.; Cunha, A. Thin Solid Films, 405, 129-134 (2002).
- [177] Molin, A. N.; Dikusar, A. I. Thin Solid Films, 237, 72-77 (1994).
- [178] Pottier, D.; Maurin, G. Journal of Applied Electrochemistry, 19, 361-367 (1989).
- [179] Xu, J. L.; Yao, X. F.; Feng, J. Y. Solar Energy Materials and Solar Cells, 73, 203-208 (2002).
- [180] Raffaelle, R. P.; Forsell, H.; Potdevin, T.; Friedfeld, R.; Mantovani, J. G.; Bailey, S. G.; Hubbard, S.
- M.; Gordon, E. M.; Hepp, A. F. Solar Energy Materials and Solar Cells, 57, 167-178 (1999).
- [181] Huang, C. J.; Meen, T. H.; Lai, M. Y.; Chen, W. R. Solar Energy Materials and Solar Cells, 82, 553-565 (2004).
- [182] Yang, J.; Jin, Z.; Li, C.; Wang, W.; Chai, Y. Electrochemistry Communications, 11, 711-714 (2009).
- [183] Huang, C. J.; Su, Y. K.; Chen, K. L.; Lai, M. Y. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1:

Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 44, 7795-7800 (2005).

- [184] Whang, T. J.; Hsieh, M. T.; Kao, Y. C.; Lee, S. J. Applied Surface Science, 255, 4600-4605 (2009).
- [185] Pern, F. J.; Goral, J.; Matson, R. J.; Gessert, T. A.; Noufi, R. Solar Cells, 24, 81-90 (1988).
- [186] Shimizu, A.; Yamada, A.; Konagai, M. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular

Papers and Short Notes and Review Papers, 39, 3447-3452 (2000).

[187] Ugarte, R.; Schrebler, R.; Córdova, R.; Dalchiele, E. A.; Gómez, H. *Thin Solid Films*, **340**, 117-124 (1999).

[188] Ganchev, M. G.; Kochev, K. D. Solar Energy Materials and Solar Cells, 31, 163-170 (1993).

[189] Stratieva, N.; Tzvetkova, E.; Ganchev, M.; Kochev, K.; Tomov, I. Solar Energy Materials and Solar Cells, **45**, 87-96 (1997).

[190] Tzvetkova, E.; Stratieva, N.; Ganchev, M.; Tomov, I.; Ivanova, K.; Kochev, K. *Thin Solid Films*, **311**, 101-106 (1997).

[191] Kois, J.; Ganchev, M.; Kaelin, M.; Bereznev, S.; Tzvetkova, E.; Volobujeva, O.; Stratieva, N.;
 Tiwari, A. N. *Thin Solid Films*, *516*, 5948-5952 (2008).

[192] Benaicha, M.; Benouattas, N.; Benazzouz, C.; Ouahab, L. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *93*, 262-266 (2009).

[193] De Silva, K. T. L.; Priyantha, W. A. A.; Jayanetti, J. K. D. S.; Chithrani, B. D.; Siripala, W.; Blake, K.; Dharmadasa, I. M. *Thin Solid Films*, **382**, 158-163 (2001).

[194] CRC Handbook of Chemistry and Physics 67 ed.; Weast, R. C., Ed.: Boca Raton, Florida, 1987.

[195] Guillén, C.; Herrero, J. Journal of the Electrochemical Society, 141, 225-230 (1994).

[196] Kemell, M.; Ritala, M.; Leskelä, M. J. Mater. Chem, 11, 668 - 672 (2001).

[197] Bereznev, S.; Kois, J.; Golovtsov, I.; A–pik, A.; Mellikov, E. *Thin Solid Films*, *511-512*, 425-429 (2006).

[198] Delsol, T.; Simmonds, M. C.; Dharmadasa, I. M. Solar Energy Materials and Solar Cells, 77, 331-339 (2003).

[199] Kois, J.; Bereznev, S.; Volobujeva, O.; Mellikov, E. Thin Solid Films, 515, 5871-5875 (2007).

[200] Voss, T.; Schulze, J.; Kirbs, A.; Palm, J.; Probst, V.; Jost, S.; Hock, R.; Purwins, M. Conference

Record of the Tweenty Second European Solar Energy Conference 2007 2007; Milan, Italy: 1940-1945

[201] Nakamura, S.; Yamamoto, A. Solar Energy Materials and Solar Cells, 49, 415-421 (1997).

[202] Yukawa, T.; Kuwabara, K.; Koumoto, K. Thin Solid Films, 286, 151-153 (1996).

[203] Yukawa, T.; Kuwabara, K.; Koumoto, K. Thin Solid Films, 280, 160-162 (1996).

[204] Martinez, A. M.; Arriaga, L. G.; Fernández, A. M.; Cano, U. *Materials Chemistry and Physics*, 88, 417-420 (2004).

[205] Martinez, A. M.; Fernández, A. M.; Arriaga, L. G.; Cano, U. *Materials Chemistry and Physics*, 95, 270-274 (2006).

[206] Nakamura, S. Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion 2003;Osaka: 422-425

[207] Izquierdo-Roca, V.; A., P.-R.; Romano-Rodríguez, A.; Morante, J. R.; Alvarez-García, J.; Calvo-Barrio, L.; Bermudez, V.; Grand, P. P.; Ramdani, O.; Parissi, L.; Kerrec, O. *Journal of Applied Physics*, **101**, 103517 (2007).

[208] Izquierdo-Roca, V.; Fontané, X.; Calvo-Barrio, L.; Pérez-Rodríguez, A.; Morante, J. R.; Álvarez-García, J.; Duault, F.; Parissi, L.; Bermúdez, V. *Thin Solid Films*, *517*, 2264-2267 (2009).

[209] Izquierdo-Roca, V.; Alvarez-Garcia, J.; Pérez-Rodríguez, A.; Calvo-Barrio, L.; Romano-Rodríguez,
 A.; Morante, J. R.; Ramdani, O.; Bermudez, V.; Grand, P. P.; Parissi, L.; Kerrec, O. *2007 Spanish Conference on Electron Devices, Proceedings* 2007; 146-149

[210] Başol, B. M. Thin Solid Films, **361**, 514-519 (2000).

[211] Eberspacher, C.; Fredric, C.; Pauls; Jack Serra, K. Thin Solid Films, 387, 18-22 (2001).

[212] Kaelin, M.; Rudmann, D.; Kurdesau, F.; Meyer, T.; Zogg, H.; Tiwari, A. N. *Thin Solid Films*, **431-432**, 58-62 (2003).

[213] Eberspacher, C.; Pauls, K.; Serra, J. *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference* 2002; New Orleans, USA: 684-687

[214] Arita, T.; Suyama, N.; Kita, Y.; Kitamura, S.; Hibino, T.; Takada, H.; Omura, K.; Ueno, N.;
 Murozono, M. *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference* 1988; Las Vegas, USA: 1650-1655

[215] Basol, B. M.; Kapur, V. K.; Norsworthy, G.; Halani, A.; Leidholm, C. R.; Roe, R. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **1**, 252-254 (1998).

[216] Norsworthy, G.; Leidholm, C. R.; Halani, A.; Kapur, V. K.; Roe, R.; Basol, B. M.; Matson, R. Solar Energy Materials and Solar Cells, **60**, 127-134 (2000).

[217] Panthani, M. G.; Akhavan, V.; Goodfellow, B.; Schmidtke, J. P.; Dunn, L.; Dodabalapur, A.;

Barbara, P. F.; Korgel, B. A. Journal of the American Chemical Society, 130, 16770-16777 (2008).

[218] Chen, G.; Wang, L.; Sheng, X.; Liu, H.; Pi, X.; Yang, D. *Journal of Alloys and Compounds*, **507**, 317-321 (2010).

[219] Weil, B. D.; Connor, S. T.; Cui, Y. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 6642-6643 (2010).

[220] Li, L.; Coates, N.; Moses, D. Lournal of the American Chemical Society, 132, 22-23 (2010).

[221] Pamplin, B.; Feigelson, R. S. Thin Solid Films, 60, 141-146 (1979).

[222] Tomar, M. S.; Garcia, F. J. Thin Solid Films, 90, 419-423 (1982).

[223] Krunks, M.; Mikli, V.; Bijakina, O.; Mellikov, E. Applied Surface Science, 142, 356-361 (1999).

[224] Hou, X.; Choy, K. L. Thin Solid Films, 480-481, 13-18 (2005).

[225] Fujiwara, T.; Okuya, M.; Kaneko, S. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan*, **110**, 81-85 (2002).

[226] Shirakata, S.; Terasako, T.; Kariya, T. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66**, 1970-1973 (2005).

[227] Krunks, M.; Kijatkina, O.; Rebane, H.; Oja, I.; Mikli, V.; Mere, A. *Thin Solid Films*, **403-404**, 71-75 (2002).

[228] Goossens, A.; Hofhuis, J. Nanotechnology, 19, 424018 (2008).

[229] Mitzi, D. B.; Milliron, D. J.; Copel, M.; Murray, C.; Kosbar, L. 2005 IEEE VLSI-TSA - International Symposium on VLSI Technology - VLSI-TSA-TECH, Proceedings of Technical Papers 2005; 41-44

[230] Mitzi, D. B.; Yuan, M.; Liu, W.; Kellock, A. J.; Chey, S. J.; Gignac, L.; Schrott, A. G. *Thin Solid Films*, *517*, 2158-2162 (2009).

[231] Liu, W.; Mitzi, D. B.; Yuan, M.; Kellock, A. J.; Jay Chey, S.; Gunawan, O. *Chemistry of Materials, 22*, 1010-1014 (2010).

[232] Paunovic, M.; Schlesinger, M. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*; Wiley, New Jersey, (2006).

[233] Chandrasekar, M. S.; Pushpavanam, M. Electrochimica Acta, 53, 3313-3322 (2008).

5. Desarrollo Experimental

En primer lugar se describe el arreglo experimental para los ensayos electroquímicos. Luego, sobre la base de lo explicado en la sección anterior, se describe como se realizó la deposición de cada película siguiendo el orden ilustrado en la figura 3.32, esto es, desde la limpieza del sustrato conductor hasta los contactos de grafito.

5.1. Ensayos electroquímicos

Todos los ensayos electroquímicos se realizaron utilizando una celda de teflón de 3 electrodos (figura 5.1). Como electrodo de trabajo (E_T) se utilizó vidrio conductor desnudo o bien recubierto con capas de óxidos metálicos (TiO₂ y ZnO) compactas o nanoestructuradas. Un alambre o malla de platino sirvió como electrodo auxiliar o contraelectrodo (E_{AUX}) y como electrodo de referencia (E_R) para la medición de potenciales se utilizó un electrodo de calomel saturado (Hg₂Cl₂/Hg en KCl saturado) con un potencial de 0,24 V_{SHE} (electrodo normal de Hidrógeno) [261]. En todos los ensayos electroquímicos el oxígeno presente en la solución fue removido previamente purgando la celda con nitrógeno durante más de 10 minutos.



Figura 5.1. Fotografías de la celda de 3 electrodos utilizadas para los ensayos de electrodeposición

(A) vista frontal, (B) vista posterior (C) detalle del porta-electrodo y el anillo de cobre usado para hacer contacto eléctrico

A diferencia de las celdas electroquímicas convencionales, esta celda posee una ventana de cuarzo que permite la realización de ensayos fotoelectroquímicos. Como se observa en la figura, el contacto eléctrico con el electrodo de trabajo se realiza presionando el vidrio conductor (utilizado como electrodo de trabajo) contra un anillo de cobre. A su vez este anillo tiene un cable soldado que se conecta al potenciostato.

El arreglo experimental completo utilizado en los ensayos electroquímicos se muestra en la figura 5.2. Puede observarse un controlador de temperatura y un agitador. Estos fueron utilizados en ensayos a temperaturas mayores a la ambiente como se explicará posteriormente. Los ensayos de electrodeposición y voltametrías cíclicas de barrido fueron realizados con un potenciostato/galvanostato VOLTALAB PGP 201, mientras que para la caracterización fotoelectroquímica y los ensayos de impedancia electroquímica se utilizó un potenciostato/galvanostato IVIUM[®].



Figura 5.2. Arreglo experimental para ensayos electroquímicos $(E_{R:}$ electrodo de referencia, $E_{T:}$ electrodo de trabajo y AUX: electrodo auxiliar)

5.1.2. Voltametrías cíclicas de barrido

En primer lugar se realizaron voltametrías en solución de 0,2 mol L⁻¹ KCI a pH 2,5 que es el electrolito soporte de la solución precursora de iones de Cu, In y Se. Esto se realizó para verificar posibles procesos de óxido-reducción propios del óxido conductor del sustrato (F:SnO₂). Luego para obtener los potenciales de reducción de cada elemento sobre el electrodo utilizado, se realizaron voltametrías en electrolitos individuales de los iones involucrados (Cu⁺², In⁺³, HSeO⁻⁴) para identificar los potenciales de reducción sobre el vidrio conductor (TCO). Esto permitió encontrar una ventana de potenciales que conduzca a la formación del semiconductor. Luego se realizaron las mismas voltametrías sobre el vidrio TCO recubierto con TiO₂ para determinar las posibles modificaciones en los voltagramas por la presencia de la capa semiconductora. Las voltametrías se realizaron variando el potencial de electrodo entre +0,5 – -1,5 V_{SCE}, siempre en dirección negativa primero, y a una velocidad de barrido del potencial aplicado de 10 mV s⁻¹.

5.2. Sustrato soporte (vidrios conductores)

Como sustrato soporte se utilizaron vidrios conductores, más comúnmente denominados como vidrios transparentes conductores por sus siglas en inglés de *TCO* (*transparent conductive glass*). Estos vidrios conductores se producen depositando una capa delgada (400 – 700 nm) de un óxido semiconductor altamente dopado sobre vidrios de sílice. El alto nivel de dopado es el responsable de su alta conductividad eléctrica. En el presente trabajo se utilizaron vidrios recubiertos por óxido de estaño dopado con fluor (F:SnO₂) conocido como FTO, provisto por la empresa *Libbey Owens Ford*, La capa conductora resulta en una resistividad muy baja, del orden de 8 Ω sq⁻¹. El espesor total del sustrato soporte es de 3 mm.

Antes de ser cortados para fabricar los electrodos, las planchas de vidrio se limpiaron con detergente y agua para remover suciedad y grasa. Luego los vidrios fueron secados y cortados en dimensiones especificas (mayormente se utilizaron cuadrados de 2 x 2 cm) y fueron limpiados reiteradas veces en un

baño ultrasónico con alcohol y luego agua destilada para eliminar trazas de detergente. Finalmente los vidrios se secaron y almacenaron para su posterior uso.

En algún caso especial, en lugar de utilizar *TCO*, se emplearon vidrios recubiertos con molibdeno. Estos sustratos fueron fabricados por *sputtering* en la Universidad Tecnológica de Delft. Tanto el método de limpieza del sustrato como las dimensiones de los electrodos utilizadas fueron las mismas a las empleadas para el *TCO*.

5.3. Deposición de películas semiconductoras tipo n

5.3.1. Películas compactas de TiO₂

Para depositar películas delgadas de óxido de titanio se empleó la técnica de rocío pirolítico conocida en inglés como *spray pyrolysis*. La figura 5.3 esquematiza el arreglo experimental de la técnica de rocío pirolítico.



Figura 5.3. Esquematización de la técnica de rociado pirolítico o spray pirólisis

(TAA: acetilacetonato de titanio)

La técnica consiste en atomizar una solución precursora que contiene iones del material a depositar. La solución puede ser en base acuosa, en base a un solvente orgánico o mezcla de solventes. El atomizado se produce al pasar por la solución un flujo de aire o gas dependiendo del tipo de material que se desea depositar. Generalmente si se desea obtener un material libre de oxígeno se emplean gases inertes como nitrógeno o argón. En el caso más general puede emplearse hasta aire comprimido, si este es filtrado adecuadamente.

En primer lugar, los vidrios conductores se colocaron en la placa calefactora, se ajustó la temperatura de deposición y se esperó entre 40 y 60 minutos para que los sustratos alcanzaran la temperatura de la placa. La temperatura fue continuamente medida utilizando un sensor infrarrojo.

Las condiciones óptimas para la deposición de películas compactas de TiO₂ fueron establecidas por el grupo del Dr. *Goossens* en la universidad de Delft [8]. La solución precursora se preparó mezclando 30 mL de etanol, 2 mL de acetilacetona y 1,5 mL de isopropóxido de titanio (IV). La temperatura de deposición fue de 350 °C, y como gas atomizador se utilizó oxígeno de calidad industrial. La presión utilizada es de 1,25 bares y la deposición no se hace de forma continua sino que se realiza en ciclos. Un ciclo consiste de 30 segundos de rociado y entre ciclos se realizó una pausa de 1 minuto que es favorable para completar la pirólisis de la capa previa y para que el sustrato recupere la temperatura de deposición. La solución antes mencionada alcanza aproximadamente para realizar 10 ciclos de rociado con los parámetros antes descriptos.

Una vez terminada la deposición, la temperatura de la placa calefactora se aumentó a 450 °C. Esta temperatura se mantuvo durante 1 hora para favorecer la eliminación de la materia orgánica y aumentar la cristalinidad del material. Finalmente las muestran se dejaron enfriar para su posterior uso. Cabe destacar que todo el proceso fue llevado a cabo bajo campana de seguridad.

Las películas de TiO₂ obtenidas por esta técnica serán referidas a lo largo del trabajo como **d-TiO₂**

5.3.2. Películas nanoestructuradas de TiO₂

Sobre la película d-TiO₂ depositada por rocío pirolítico se depositó una nueva capa de TiO₂ utilizando la técnica de <u>doctor blade</u> [262] (no tiene traducción al español). El procedimiento consiste en dispersar sobre un sustrato una suspensión con la ayuda de una barra de vidrio o con el borde de un vidrio portaobjeto formando una capa homogénea.

La suspensión se preparó utilizando partículas comerciales de TiO₂ (*Degussa P25*) que son mezcladas con agua y acetil-acetona y molidas en un mortero de ágata durante 30 minutos para romper los grandes agregados que vienen en el reactivo comercial. Finalmente se agrega unas pequeñas gotas de Triton-X100 que es un emulsificante y que evita la reagregación de las partículas y ayuda a dispersar la suspensión sobre el vidrio conductor usado como sustrato. Más detalles de la preparación de esta suspensión pueden encontrarse en bibliografía [88].

También se utilizaron otras suspensiones de TiO₂. Una suspensión comercial provista por la empresa *Solaronix*, y en los ensayos finales de este trabajo se empleó una suspensión preparada por el Dr. Parra de la División Cerámicos del INTEMA. Detalles de la preparación de esta última pueden encontrarse publicados en [263].

Para la deposición de la suspensión se colocan 2 cintas adhesivas transparentes que ayudan a delimitar el espesor de la película. Luego se colocan unas gotas de la suspensión en unos de los bordes del sustrato. Con la ayuda de una barra de vidrio se dispersa la suspensión hacia el otro extremo del sustrato donde se remueve el exceso de suspensión. Luego de la deposición, se deja secar al aire unos 40 minutos y se sinteriza en una mufla a 450 °C durante 1 hora para eliminar los componentes orgánicos.

Las películas de TiO₂ obtenidas por esta técnica serán referidas a lo largo del trabajo como **n-TiO₂** y se aclarará de que suspensión fueron obtenidas.

5.3.3. Electrodeposición de películas de ZnO

La electrodeposición de películas compactas de ZnO (d-ZnO) se realizó potenciostaticamente en una celda de tres 3 electrodos. Se utilizó una solución precursora de 0,01 mol L⁻¹ de Zn(NO₃)₂ y 0,1 mol L⁻¹ de NaNO₃ (electrolito soporte) de pH 5,58 a 65 °C. Las electrodeposiciones se realizaron manteniendo el electrodo a un potencial de -1,1 V V_{SCE} hasta alcanzar una densidad carga de 0,25 C m⁻², lo que requiere aproximadamente dos o tres minutos. Luego los depósitos obtenidos se dejaron secar al aire, para ser posteriormente recocidas en aire a 450 °C durante 40 minutos.

La misma solución con el agregado de 4 g L⁻¹ de PVP K30 (polivinil pirrolidona) como surfactante se empleó para electrodepositar sobre la primer película de ZnO, una segunda capa de ZnO nanoporosa (np-ZnO). En este caso la temperatura de la solución fue de 60 °C y se aplicó el mismo potencial (1,1 V_{SCE}) hasta alcanzar una densidad de carga de 1,15 C m². Luego de la deposición, las películas se limpiaron con etanol y se dejaron secar al aire. Finalmente, las muestras fueron sometidas a un segundo tratamiento de recocido a 380 °C durante 40 minutos para vaporizar el PVP presente en el material y así obtener películas nanoporosas.

5.4. Deposición de películas que actúan como capa amortiguadora (buffer)

5.4.1. Deposición de películas de In₂S₃ por rocío pirolítico

Se depositaron películas de In₂S₃ sobre sustratos de TCO previamente recubiertos con TiO₂ por la técnica de rocío pirolítico. La deposición se realizó a 300 ^oC usando una solución de 0,12 mol L⁻¹ de tiourea y de 0,018 mol L⁻¹ de InCl₃ usando nitrógeno como gas atomizador. Al igual que con las películas de TiO₂, la deposición fue realizada por ciclos, depositando durante 30 segundos y utilizando una pausa de 1 minuto entre ciclos. Finalizada la deposición, las muestras se mantienen en la placa a la temperatura del proceso durante 30 minutos para promover la formación del material y la eliminación de la materia orgánica. Finalmente las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente para su posterior uso.

5.4.2. Electrodeposición de In₂Se₃

Se electrodepositaron películas delgadas de In₂Se₃ siguiendo el trabajo de *Masaccesi* y colaboradores [264]. Se empleó una solución de 2 x 10⁻³ mol L⁻¹ de InCl₃, 1 x 10⁻³ mol L⁻¹ SeO₂ y 0,3 mol L⁻¹ de KCl como electrolito soporte, ajustada a pH 2,5 usando HCl. La electrodeposición se lleva a cabo a 80 ^oC en una solución agitada y purgada previamente con nitrógeno para remover el oxígeno presente. Las películas de In₂Se₃ se obtuvieron potenciostaticamente a potenciales de -0,7 y -0,8 V_{SCE}, variando el tiempo de deposición entre 5 y 20 minutos para obtener diferentes espesores de película.

5.5. Deposición de películas semiconductoras tipo p

5.5.1. Deposición de películas de CulnS2 (CIS) por rocío pirolítico

Se obtuvieron películas de CuInS₂ mediante rocío pirolítico. Los sustratos son colocados en la placa calefactora a 300 °C. La solución precursora formada por 0,015 mol L⁻¹ de CuCl₂; 0,015 mol L⁻¹ de InCl₃ y 0,075 mol L⁻¹ de CH₂SCH₂ es atomizada a 1,2 bar usando N₂. La relación molar Cu/In=1 y S/Cu=5 es constante para todas las muestras. Como en los casos anteriores, la deposición se realiza por ciclos.

5.5.2. Electrodeposición potenciostática de películas de CulnSe₂ (CISe)

Un primer conjunto de películas delgadas de CISe fueron obtenidas por electrodeposición potenciostática. Esto es, mediante la aplicación de un potencial negativo constante (versus el electrodo de referencia de calomel saturado) durante una determinada cantidad de tiempo. La ventana de potenciales fue seleccionada sobre la base de los resultados obtenidos en las voltametrías cíclicas de barrido previamente realizados, y está comprendida entre -0,7 y -1 V_{SCE}. En ensayos realizados a potenciales más positivos no se obtuvieron depósitos homogéneos y adherentes al sustrato. Potenciales más negativos a -1 V_{SCE} no son convenientes ya que empieza a evolucionar hidrógeno sobre el electrodo,

producto de la reducción del agua, y esto puede afectar la adherencia entre la película depositada y el sustrato.

Las electrodeposiciones de CuInSe₂ se realizaron a temperatura ambiente y sin agitación. La solución precursora contiene CuCl₂, InCl₃ y SeO₂ en concentraciones del orden de 10⁻³ mol L⁻¹ más el agregado de 0,2 mol L⁻¹ de KCl como electrolito soporte. El pH de la solución fue siempre ajustado entre 2-2,5 usando solución de HCl. Las electrodeposiciones se realizaron siguiendo el mecanismo de deposición propuesto por *Thouin* y colaboradores [150] donde la concentración de iones In⁺³ está siempre en exceso respecto de la de Cu⁺² y HSeO⁻⁴. Durante el desarrollo de este trabajo, se estudiaron varias relaciones Cu:In:Se en el electrolito, siempre empleando un exceso de In respecto a la concentración de Cu. Los mejores resultados se obtuvieron con la relación 1:4:1,7 por lo que los resultados que se presentarán más adelante se obtuvieron empleando esta relación, salvo que se mencione otra relación utilizada.

5.5.3. Electrodeposición pulsada de películas de CulnSe₂ (CISe)

Otro tipo de películas de CISe fueron producidas por electrodeposición pero en este caso bajo la aplicación de potencial pulsado.

Para la obtención de estas películas se utilizó una solución acuosa precursora conteniendo 4.1 x 10^{-3} mol L⁻¹ CuCl₂, 1 x 10^{-2} mol L⁻¹ lnCl₃ y 4,25 x 10^{-3} mol L⁻¹ SeO₂, más el agregado de 0.2 mol L⁻¹ de KCl como electrolito soporte. El pH se ajustó entre 2-2,5 adicionando a la solución gotas de HCl concentrado. Un pulso consiste en la aplicación de un potencial catódico E_C durante un tiempo t_C y luego un potencial anódico E_A durante t_A. En este caso E_C se varió entre -0,7 y 0,9 V_{SCE}, E_A se fijó en -0,1 V_{SCE} y t_C=t_A=10 s.

5.6. Post-tratamientos en películas de CuInSe₂ y CuInS₂

5.6.1. Recocidos en atmósfera controlada

Con el objetivo de mejorar la cristalinidad y ajustar la composición química de las películas electrodepositadas se realizaron tratamientos térmicos de recocido en diversos tipos de atmósfera: argón, mezcla de argón/selenio y argón/azufre. Estos dos últimos tratamientos se denominan también como etapas de selenizado y sulfurizado, respectivamente, ya que el selenio o el azufre evaporado se incorpora al material. Cabe aclarar, que la evaporación tanto del selenio como del azufre se produce por la adición de estos elementos en fase sólida, en la cuál se colocaron dentro del tubo de cuarzo pequeñas cantidades de selenio o azufre en polvo. En ningún tratamiento se utilizaron gases tales como H₂Se o H₂S como fuentes de selenio y azufre, respectivamente, que son utilizados frecuentemente en estos procesos. En el caso del selenizado, esto permite ajustar la composición final de este elemento en la muestra. Por su parte en el sulfurizado, el azufre reemplaza parcial o totalmente al Se dependiendo del tiempo del tratamiento, conduciendo a una composición CulnSe_xS_{2-x}.

Por cuestiones de seguridad los tratamientos de selenizado fueron realizados solamente en las instalaciones de TUDelft, mientras que los tratamientos de sulfurizado se realizaron en INTEMA. Para esto se utilizó un reactor tubular construido en nuestro laboratorio. La figura 5.4 muestra una fotografía del reactor construido en INTEMA y una ampliación de la zona de enfriamiento del reactor.

Las muestras son colocadas junto al material sólido por evaporar dentro de un tubo de cuarzo. El reactor cuenta con dos zonas de temperatura independientes y un accesorio que permite mover las muestras longitudinalmente y así realizar tratamientos muy cortos de enfriamiento rápido, ya que los extremos del tubo no están expuestos a la temperatura de tratamiento y las muestras se pueden enfriar rápidamente en esos sectores.





Figura 5.4. Fotografías del reactor de tratamientos bajo atmósfera controlada construido en INTEMA.

La fotografía inferior muestra la zona de enfriamiento del reactor.

5.6.2. Ataque químico selectivo en solución de KCN

Las películas de CuInSe₂ formadas por electrodeposición y rocío pirolítico tienden a ser ricas en cobre en su estequiometría y a contener frecuentemente segundas fases de compuestos Cu_xSe que son perjudiciales para la respuesta opto-electrónica de los dispositivos basados en CISe. Para remover estas fases no deseadas se utiliza el ataque químico selectivo o *etching* en solución de cianuro [121,226]. La remoción de compuestos binarios de Cu-Se por el KCN se basa en las altas constantes de estabilidad características de los complejos formados por los iones Cu(II) y CN⁻, que favorecen la disolución de estas fases no deseadas. Si bien el KCN también disuelve químicamente la calcopirita, la cinética de disolución es más lenta a la que presentan los seleniuros y sulfuros de cobre.

Para estudiar el efecto del ataque químico, algunas películas de CISe fueron atacadas en solución 0,5 mol L⁻¹ de KCN durante diferentes tiempos para evaluar el cambio en la estequiometría del depósito y el efecto que esto induce en la respuesta opto-electrónica de los dispositivos formados con estas películas. El ataque se realizó siempre luego del recocido ya que haciéndolo previamente la película perdía adherencia al sustrato. Luego del ataque las películas fueron enjuagadas en abundante agua destilada para eliminar restos de KCN.

5.7. Cálculo de espesores de películas electrodepositadas

Una estimación del espesor de los electrodepósitos se puede obtener mediante una ecuación basada en la ley de *Faraday* a través de la determinación de la carga que pasa por el electrodo. El espesor de película se obtiene a partir de la ec. (26),

$$\delta = \frac{1}{n FA} \left(\frac{itM}{\rho} \right), \tag{26}$$

donde n es el número total de electrones que participan del proceso de electrodeposición, F es la constante de *Faraday*, A es el área de electrodo, i es la corriente aplicada, *t* es el tiempo de deposición, *M* es el masa molar y *p* la densidad del material depositado.

En la electrodeposición de In₂Se₃ el número de electrones transferidos es 18 de acuerdo con la reacción (27),

$$2 \ln^{+3} + 3 \operatorname{SeO}_{3^{-2}} + 18 \operatorname{H}^{+} + 18 \operatorname{e}^{-} \rightarrow \operatorname{In}_2 \operatorname{Se}_3 + 9 \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$
(27)

Los valores utilizados de peso molecular y densidad son 466,52 g mol⁻¹ y 5,74 g cm⁻³ respectivamente [265].

Para el CulnSe₂ el número de electrones transferidos es 13 según la reacción (28),

$$Cu^{+2} + In^{+3} + 2 SeO_3^{-2} + 12 H^+ + 13e^- \rightarrow CuInSe_2 + 6 H_2O$$
(28)

En este caso M = 336,28 g mol⁻¹ y $\rho = 5,77$ g cm⁻³ [38].

Para el ZnO el número de electrones involucrados es 2 según el conjunto de reacciones que ocurren en solución de nitratos [266-267], según las reacciones (28)-(31)

$$Zn(NO_3)_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2 NO_3^{-}$$
(29)

$$NO_{3}^{-} + H_{2}O + 2e^{-} \rightarrow NO_{2}^{-} + 2HO^{-}$$
 (30)

$$Zn^{2+} + 2HO^{-} \rightarrow ZnO + H_2O$$
 (31)

Para el óxido de zinc M = 81,4 g mol⁻¹ y $\rho = 5,61$ g cm⁻³ [268].

Los valores de espesores obtenidos son estimaciones ya que tanto la masa molar como la densidad de la película varían con la composición. Se asume además que la eficiencia del proceso catódico es del 100%.

5.8 Técnicas de caracterización

5.8.1. Difracción de rayos X (DRX)

Se realizaron difractogramas de rayos X a cada una de las películas producidas. Parte de los experimentos se realizaron en las instalaciones del grupo de materiales opto-electrónicos de la Universidad Tecnológica de Delft en Holanda (TUD) utilizando un equipo de difracción de rayos X *Bruker D8* con radiación Cu kα y filtros de Ni-Cu. La tensión y la corriente de operación fueron de 40 kV y 40 mA, respectivamente.

Para los ensayos realizados en el INTEMA en configuración θ - 2 θ se utilizó un equipo de difracción con goniómetro *Phillips 3020* equipado con un controlador *PW 3710*, usando un cátodo de radiación Co K α y un filtro de Ni a 40 kV y 30 mA. Estos ensayos se modificaron a radiación Cu K α por intermedio de una planilla de cálculo. Los difractogramas fueron realizados variando el ángulo entre 10 y 80 grados.

Los ensayos de difracción de rayos X en configuración de incidencia rasante (*GXRD*) se realizaron en INTEMA utilizando un equipo de difracción X'Pert PRO, con radiación Cu-Kα, a 40 KV y 40 mA.

Los difractogramas fueron analizados utilizando la base de datos del International Centre for Difraction Data (ICCD) [269].

5.8.2. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de los materiales depositados se obtuvieron utilizando también dos equipos diferentes. En las instalaciones de TUD se utilizó un equipo montado sobre una mesa óptica con un láser Nd:YVO₄ de 532 nm de longitud de onda en modo *backscattering*. Un arreglo de filtros remueven la dispersión *Raleigh* y la dispersión *Raman* es analizada por un monocromador *Spex 340* con una rendija de 1800 lineas/mm.

En las instalaciones del INTEMA se utilizó un microcopio confocal Raman *Renishaw Invia Reflex* recientemente adquirido. Los espectros fueron realizados con un láser de argón de 514 nm y en modo *backscattering* con un objetivo de 50x. La intensidad del láser fue regulada con filtros neutrales con el objetivo de no generar efectos térmicos o dañar las películas analizadas.

Los ensayos de mapeo se obtuvieron en la misma configuración anterior, barriendo la línea diagonal de un cuadrado de 20 x 20 µm, con un paso de 2 µm. Cada mapa esta formado por 29 espectros colectados en la diagonal de la zona analizada. La figura 5.5 muestra una imagen óptica de la zona analizada donde se esquematiza este procedimiento. Sobre la línea diagonal del cuadrado marcado se obtiene cada espectro.



Figura 5.5. Imagen óptica de una muestra de CISe depositada sobre vidrio conductor donde se esquematiza el procedimiento utilizado para realizar los micro-mapeos Raman. 5.8.3. Microscopía electrónica de barrido

La morfología y la sección transversal de las películas fue estudiada usando un Microscopio Electrónico de Barrido *Jeol JSM-6460LV*.

5.8.4. Análisis por dispersión de electrones

La composición química fue obtenida por espectroscopia de dispersión de rayos X. El equipo utilizado es un *EDAX Genesis XM4 – Sys 60*, equipado con un analizador multicanal *EDAX* modelo *EDAM IV*, un detector *Sapphire Si(Li)* y una ventana de Be ultra delgada. El espectro es analizado mediante el software *EDAX Genesis versión 5.11*.

5.8.5. Espectros de absorción

Las curvas de absorción y la energía de la zona prohibida (E_{gap}) de los semiconductores fueron calculadas de espectros de absorbancia obtenidos con un espectrómetro *Shimadzu UV-160A* de doble haz en un intervalo de longitudes de onda comprendido entre 350-1100 nm. Estas mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente.

La absorción de un medio óptico puede ser cuantificada en términos de su densidad óptica (O.D.) [270] . Esto es a veces llamado la absorbancia, y se define como indica la ec. (32):

$$O.D. = -\log_{10}\left(\frac{I(\delta)}{I_0}\right),\tag{32}$$

donde δ es la longitud del medio absorbente. Esto se puede relacionar con la ley de *Beer* que ncuantifica la absorción de un medio óptico a través de su coeficiente de absorción como se observa en la ec. (33),

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}, \qquad (33),$$

donde I_0 es la intensidad óptica a z=0. Combinando las ecuaciones (32) y (33) se obtiene:

$$O.D. = \frac{\alpha \delta}{\log_{e}(10)} = 0.434 \,\alpha \,\delta \implies \alpha = \frac{O.D.}{0.434 \,\delta}$$
(34)

Como se mencionó anteriormente el espesor de las películas obtenidas por electrodeposición se obtuvo utilizando la ecuación (8) basada en la ley de *Faraday*. Para el caso de las películas depositadas por otros métodos (rocío pirolítico o *doctor blade*) el espesor fue estimado a partir de imágenes de microscopía electrónica de barrido (*SEM*) de la sección transversal de las muestras. Luego con este valor de coeficiente de absorción se estimaron valores de *band gap* (E_{gap}) para las películas electrodepositadas.

5.8.6. Curvas Corriente-Tensión (Curvas J-V)

Para evaluar la respuesta corriente-tensión de las heterojuntas de TiO₂/CISe se realizaron mediciones J-V en oscuridad y bajo radiación solar simulada. El vidrio conductor (TCO) es uno de los contactos (contacto frontal) y el otro se realizó pintando con pasta conductora de grafito (Alfa Aesar) sobre la superficie del CISe (contacto trasero) usando una mascara para delimitar el área de contacto (0,03 cm²). En la medición, el contacto de grafito es el electrodo de trabajo, mientras que el vidrio conductor actúa de auxiliar/referencia. Por lo tanto en potencial directo (*forward*) el grafito es positivo respecto al vidrio TCO. Como fuente de luz se utilizó un simulador solar con filtro aire-masa 1.5 de 1000 W m² (*Newport Solar Simulator*) y una lámpara de Xenón de 150 W con filtro UV de intensidad 70 W m².También se realizaron curvas J-V en junturas semiconductor/metal denominadas barrera *Schotkky*. Para esto, sobre las capas de TiO₂ (densas y nanoporosas) se depositaron puntos de grafito. Las barreras *Schottky* tienen comportamiento de diodo en la conducción de corriente.
5.9. Otras técnicas electroquímicas y fotoelectroquímicas

Para evaluar las propiedades semiconductoras de las películas de obtenidas se realizaron ensayos electroquímicos y fotoelectroquímicos. Todos los ensayos se llevaron a cabo utilizando la celda de 3 electrodos mostrada anteriormente.

Se realizaron ensayos Mott – Schottky, para obtener la densidad de portadores mayoritarios (N) y el potencial de banda plana. Los ensayos fotoelectroquímicos se llevaron a cabo para obtener el tipo de comportamiento semiconductor (tipo n o tipo p) haciendo incidir luz policromática sobre la película semiconductora.

Como electrolito se empleó una solución 0,5 mol L⁻¹ de KCI a pH 2. Como fuente de luz se empleó una lámpara de xenón de 150 W y la luz incidente fue secuencialmente interrumpida por la acción de un *shutter* (Uniblitz^R modelo T132). Se colocó un filtro en el camino óptico de la luz para remover la componente UV de la lámpara con el objetivo de evitar la interacción del oxido conductor presente en el sustrato. La figura 5.6 muestra el arreglo experimental utilizado para la caracterización fotoelectroquímica.



Figura 5.6. Sistema óptico empleado en los ensayos fotoelectroquímicos.

Referencias

- [1] Jones, D. A. Principles and Prevention of Corrosion; Prentice Hall, Inc., (1996).
- [2] Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A. Nano Letters, 5, 1716-1719 (2005).
- [3] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 6382-6390 (1993).
- [4] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 6382-6390 (1993).
- [5] Muniz, E. C.; Góes, M. S.; Silva, J. J.; Varela, J. A.; Joanni, E.; Parra, R.; Bueno, P. R. *Ceramics International*, *in press*, (2010).
- [6] Massaccesi, S.; Sanchez, S.; Vedel, J. Journal of Electroanalytical Chemistry, 412, 95-101 (1996).
- [7] Thouin, L.; Massaccesi, S.; Sanchez, S.; Vedel, J. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **374**, 81-88 (1994).
- [8] Lokhande, C. D.; Hodes, G. Solar Cells, 21, 215-224 (1987).
- [9] Guillén, C.; Herrero, J. Journal of the Electrochemical Society, 141, 225-230 (1994).
- [10] Celustka, B.; Bidjin, D.; Porovic, S. Physica Status Solidi (A) Applied Research, 6, 699-702 (1971).
- [11] *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*; Luque, A.; Hegedus, S., Eds.; Wiley, 2003, pp 1117.
- [12] Yoshida, T.; Komatsu, D.; Shimokawa, N.; Minoura, H. Thin Solid Films, 451-452, 166-169 (2004).
- [13] Chen, Z.; Tang, Y.; Zhang, L.; Luo, L. *Electrochimica Acta*, 51, 5870-5875 (2006).
- [14] Marotti, R. E.; Guerra, D. N.; Bello, C.; Machado, G.; Dalchiele, E. A. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *82*, 85-103 (2004).
- [15] International Centre for Difraction Data (ICCD): Powder Difraction File Database. Newtown Square, EEUU, (1998).
- [16] Fox, M. Optical Properties of Solids; Oxford University Press, New York, (2001).

6. Resultados y discusión

6.1. Caracterización de óxidos metálicos depositados sobre vidrio conductor

La figura 6.1 presenta un difractograma de una película de TiO₂ densa (d-TiO₂) depositada por rocío pirolítico. Si bien los picos más intensos corresponden a la capa conductora de SnO₂:F, pueden observarse dos picos a $25,3^{\circ}$ y $48,1^{\circ}$ que corresponden al TiO₂ anatasa. La baja intensidad de estos picos en relación a las del sustrato se debe al bajo espesor de la película de TiO₂ (estimado entre 100 – 300 nm) y a la alta penetración del haz de rayos X que difracta mayormente al SnO₂ del sustrato.



Figura 6.1. Difracción de rayos X de película de TiO₂ (d-TiO₂) depositada sobre vidrio conductor

(TCO) por rocío pirolítico.

Las capas nanoestructuras de TiO₂ (n-TiO₂) fueron depositadas sobre capas de TiO₂ previamente depositadas por rocío pirolítico como se describió en la sección experimental (sección 5.3.1).

La figura 6.2 muestra difractogramas de bi-capas de TiO₂ (d-TiO₂/n-TiO₂) sobre sustratos de TCO. La diferencia entre los difractogramas son las suspensiones utilizadas. La curva superior muestra la difracción de la película formada con la suspensión de partículas *Degussa P25* preparada en el laboratorio como se mencionó en la sección experimental, mientras que el en el diagrama inferior la suspensión utilizada es una pasta comercial provista por la empresa suiza *Solaronix*. La diferencia entre estas suspensiones es el tamaño medio de partícula (25 y 9 nm, respectivamente) y como se observa en el difractograma la suspensión P25 contiene un porcentaje de fase rutilo (cercano al 20%).



Figura 6.2. Difracción de rayos X de películas nanoestructuradas de TiO₂ (n-TiO₂) depositadas sobre TCO/d-TiO₂ por doctor blade

A diferencia de la difracción de rayos X convencional (configuración θ - 2θ), la espectroscopia *Raman* es una técnica más apropiada para el análisis de superficies de película delgada, y esto queda demostrado en la figura 6.3 donde se presenta un espectro *Raman* de la película de TiO₂ depositada por rocío pirolítico (d-TiO₂). En el espectro pueden identificarse los 6 modos principales de vibración característicos

de la anatasa a 147, 200, 395, 516 y 636 cm⁻¹ asignados como E_g, E_g, B_{1g}, B₁ A_{2g}, y E_g. En comparación con los resultados de otros autores que realizaron mediciones en cristales naturales y sintéticos [1-2], la posición de los modos de vibración está corrida a números de onda mayores. Este corrimiento podría estar relacionado con la existencia de tensiones residuales en el material. La señal de baja intensidad que se observa alrededor de los 550 cm⁻¹ se asigna al SnO₂:F del sustrato.



Figura 6.3. Espectro Raman de película de TiO₂ (d-TiO₂) depositado por rocío pirolítico a 350 ºC.

Un espectro de la capa nanoestructurada de TiO₂ producida mediante *doctor blade* se presentan en la figura 6.4, para la película obtenida a partir de la suspensión preparada con *Degussa P25*. Se observan los modos de vibración de la anatasa como en las películas densas antes descriptas, más dos modos adicionales del rutilo presente en estas partículas. Puede observarse también que las señales a 144 y 639 cm⁻¹ terminan en picos truncados. Esto se debe a la gran dispersión de luz de estas nanopartículas ya que saturan la cámara CCD (detector) del equipo *Raman*.



Figura 6.4. Espectro Raman de película de TiO2 depositado por doctor blade y sinterizada a 450 °C.

La figura 6.5 presenta imágenes de microscopía SEM de las películas n-TiO₂ depositadas por *doctor blade*. Lamentablemente no se pudieron obtener imágenes de buena resolución para las películas densas de TiO₂ (d-TiO₂) depositadas sobre vidrio conductor.



Figura 6.5. Imágenes SEM de películas n-TiO₂ preparada con la suspensión Degussa P25 (A), (B) imágenes frontales y (C) corte transverdal

Se observa un depósito inferior homogéneo esta formado por pequeñas partículas, y sobre este se observa la presencia de aglomerados dispersos. Estos pueden haberse formado en la preparación de la pasta y traslados a la película durante la deposición sobre el sustrato. El corte transversal de la película permite estimar un espesor de película cercano a los 5 µm.

Una forma de evaluar el comportamiento eléctrico de las capas semiconductoras de TiO₂ es a través de la deposición de un electrodo que forme con estas películas una juntura tipo *Schottky*. Estas junturas se caracterizan por tener comportamiento de diodo en la conducción de corriente. El grafito forma una juntura o barrera tipo Schottky con el TiO₂ como demuestra la figura 6.6 (A) para una juntura monocapa (d-TiO₂/grafito) y (B) una juntura bicapa (d-TiO₂/grafito/n-TiO₂)



Figura 6.6. Curva J-V con comportamiento de barrera Schottky de interfase (A) TCO/d-TiO₂/grafito (B) TCO/d-TiO₂/np-TiO₂/grafito. Las flechas señalan la dirección del barrido en voltaje.

La relación de rectificación de estas junturas se define como se muestra en la ec. (35):

$$RR = \frac{J_{(+1V)}}{J_{(-1V)}}$$
(35),

y es un parámetro que permite cuantificar la calidad rectificadora de la juntura o diodo. Para la juntura formada por d-TiO₂/grafito se obtiene un valor de RR \sim 1000, mientras que para la juntura d-TiO₂/np-TiO₂/grafito, RR \sim 450. Puede observarse una diferencia de un orden de magnitud en los valores de corriente registrados de cada juntura. Esto podría estar relacionado con los espesores de cada película. Las películas d-TiO₂ tienen un espesor en el orden de los cientos de nanómetros mientras que las np-TiO₂ del orden del micrón. Otra característica importante es que ambas junturas no presentan casi histéresis entre las dos direcciones de barrido que es un comportamiento frecuentemente observado en estas junturas semiconductoras.

6.2. Voltametrías cíclicas de barrido en solución precursora de CuInSe2

La figura 6.7 presenta voltagramas del vidrio conductor recubierto con una película densa de TiO₂ en la solución de electrolito soporte de KCl a pH 2,5. En el caso de TCO se observan picos asociados a procesos de óxido-reducción de las películas semiconductoras de SnO₂, que quedan enmascarados cuando se deposita TiO₂ sobre éste sustrato. En este caso, el incremento constante de la densidad de corriente a los potenciales más negativos que -1 V podría ser producto de la descomposición del agua y la consecuente evolución de H₂.



Figura 6.7. Voltametría cíclica de barrido en solución de electrolito soporte de KCl (0,2 mol L⁻¹, pH=2,5) (a) sustrato TCO (b) sustrato TCO/d-TiO₂. La velocidad de barrido: 10 mV s⁻¹. Las flechas indican el sentido del barrido

La figura 6.8 presenta voltagramas de electrodos de TCO y TCO/d-TiO₂ en soluciones individuales de Cu (2.5 10⁻³ mol L⁻¹ CuCl₂), In (10⁻² mol L⁻¹ InCl₃) y Se (5 10⁻³ mol L⁻¹ SeO₂). Cabe aclarar que el voltagrama presentado corresponde al tercer ciclo de barrido de potenciales y no al primero. Se elige presentar el tercer ciclo porque los voltagramas presentan más estabilidad. Al comparar los voltagramas obtenidos usando como sustrato TCO (conductor) y TCO/d-TiO₂ (semiconductor) se observan corrimientos de potencial en que aparecen los picos de reducción y oxidación de cada elemento.





Figura 6.8. Voltagramas de electrodos de TCO y TCO/d-TiO₂ en: (a) 2,5 x 10³ mol L⁻¹ CuCl₂ (b) 10² mol mol L⁻¹ InCl₃ (c) 5 x 10³ mol L⁻¹ SeO₂ (d) Superposición de a, b y c para electrodos de TCO/d-TiO₂. Electrolito soporte KCl , pH=2,5. La velocidad de barrido empleada fue de 10 mV s⁻¹. Las flechas indican el sentido del barrido.

Para la solución de cobre (a) sobre el TCO se observa un primer pico catódico 0,15 V_{SCE} que corresponde a la reducción de Cu⁺¹ a cobre metálico. El Cu⁺¹ se forma previamente en la solución durante los primeros dos ciclos de barrido. Esta decir, esta reducción no se observa durante el primer ciclo de barrido. Los picos a -0,3 y -0,6 V_{SCE} corresponden a la reducción de Cu⁺² a Cu⁺¹ y la reducción directa de Cu⁺² a Cu metálico. Para la solución de In⁺³ (b) la reducción a In metálico comienza a -0,75 V_{SCE} sobre el TCO y a

-0,85 V_{SCE} sobre el TCO/d-TiO₂, observándose un solo pico catódico y otro anódico. El SeO₂ en solución ácida forma HSeO₃ y el voltagrama de esta solución sobre TCO presenta dos picos catódicos, correspondiendo el primero a la deposición de Se metálico y el segundo a la posterior reducción a Se². Sobre el electrodo recubierto con TiO₂ se observa que el potencial de reducción de Se metálico a Se² presenta un corrimiento a potenciales más negativos indicando que el selenio depositado sobre el electrodo afecta la cinética de reducción del Se metálico. Kemell y colaboradores [3] observaron el mismo efecto en sustratos de oro recubiertos con capas delgadas de selenio en condiciones experimentales muy similares. Ninguno de los voltagramas presenta picos de oxidación debido a que los potenciales no son lo suficientemente positivos para alcanzar la oxidación del Se. El voltagrama (d) muestra los 3 voltagramas sobre TCO/d-TiO₂ superpuestos. Debido a que la concentración de iones se encuentra en exceso respecto a la de Cu y Se, las corrientes de reducción y oxidación son mayores que las registradas para Cu²⁺ y HSeO₃. Este voltagrama combinado indicaría el siguiente orden de reducción: HSeO₃ se reduce primero, luego el Cu2+ y finalmente el In3+. Todas las reducciones ocurren entre -0.6 y -1.2 V_{SCE}, aunque tomando en cuenta que la reducción de indio comienza a potenciales más negativos y con el fin de evitar la evolución de H₂ sobre el electrodo, la ventana de potenciales se reduce al intervalo comprendido entre -0,7 y -1 V_{SCE}..

6.3. Caracterización de electrodepósitos de CuInSe₂ sobre sustratos de TCO/d-TiO₂

Como una primera aproximación al proceso de electrodeposición de películas de CuInSe₂ (CISe), se optó por comenzar depositando este material sobre electrodos de TCO/d-TiO₂., donde se utilizó la información extraída del los ensayos de voltametría cíclica de la sección previa. La caracterización de las películas obtenidas se realizó mediante las técnicas enumeradas en la sección experimental. Los resultados corresponden a películas electrodepositadas entre 5 y 60 minutos. Los resultados presentados corresponden a una película de CISe electrodepositada y secada al aire, salvo que se indique algún tipo de post-tratamiento.

La figura 6.9(A) ilustra el proceso de electrodeposición potenciostática utilizado, donde al electrodo de trabajo se le aplica un potencial constante en el tiempo.



Figura 6.9. Ilustración del proceso de electrodeposición potenciostática

(A) Esquema E vs. t, (B) Respuesta J-t obtenida

La corriente registrada por la aplicación de este potencial durante el tiempo de electrodeposición se presenta en la figura 6.9(B). Como puede observarse en esta figura, la corriente catódica disminuye abruptamente durante los primeros 60 segundos de comenzada la electrodeposición y luego tiende a un valor casi constante. La primera etapa de reducción abrupta en la corriente, estaría relacionada con la rápida reducción de los iones cercanos al electrodo. Mientras tanto, el *plateau* alcanzado es característico de procesos electroquímicos controlados por transporte de masa hacia el electrodo [4]. La formación continua de la película de CISe produce que la corriente continúe disminuyendo producto de la resistividad del electrodepósito. El cambió del potencial de electrodeposición modifica los valores de corriente, pero no la forma de la curva J-t.

La figura 6.10 presenta espectros *Raman* de electrodepósitos de CuInSe₂ depositados sobre TCO/d-TiO₂ y obtenidos a dos potenciales diferentes durante 30 minutos de deposición.



Figura 6.10. Espectros Raman de CISe electrodepositados sobre TCO/d-TiO₂ durante 30 minutos

(■) -0,9 V Vsce y (□) -1 Vsce

Los espectros se caracterizan por la presencia de bandas de energía de la calcopirita ordenada de CulnSe₂. La banda o modo principal de vibración en este compuesto aparece entre 173 – 175 cm⁻¹ y corresponde al modo A1 de vibración y está relacionado al movimiento de los átomos de Se de la red cristalina [5-6]. Para el caso de la película depositada a -0,9 V_{SCE} el modo A1 aparece a 177 cm⁻¹, es decir corrido a energías mayores, lo que estaría indicando la existencia de defectos y tensiones residuales en la película [7]. El ensanchamiento y la baja intensidad de los picos, en particular del modo A1, son indicativos de la baja cristalinidad del electrodepósito y responsables de que no se puedan detectar señales de este compuesto en la banda central de energía ubicada entre los 211-233 cm-1 que comprende 4 modos (B1+ B2 + 2E). La señal marcada con una signo de interrogación en la figura comprendida entre 146-154 cm⁻¹ puede ser originada por el TiO₂ del electrodo, ya que el modo principal del TiO₂ se ubica en 147 cm⁻¹. Sin embargo, como el espesor de las película de CISe a 30 minutos de deposición supera el micrón es difícil que pueda observarse dispersión Raman proveniente del TiO2. Otra explicación podría ser la presencia de defectos en la estructura de la calcopirita tales como 2V_{Cu} + V_{Se}, que dan lugar a la formación de compuestos de vacancias ordenadas (CVO). Estos compuestos tienen la habilidad de retener la estructura de la calcopirita mientras son capaces de incluir en su estructura diferentes tipos de defectos complejos. En el caso de la calcopirita un CVO conocido es el Culn₃Se₅, cuyo modo principal de vibración se ubica en 154 cm⁻¹ [8-9].

Los dos picos a 233 y 260 cm⁻¹ son una prueba de que las condiciones de electrodeposición elegidas conducen a un exceso de Cu y Se en la película. La primera señal es atribuida a la presencia de selenio elemental [10-11], mientras que la segunda es propia de compuestos tipo Cu_xSe (1 \leq x \leq 2). Otros autores [7,12-13] han reportado espectros similares en electrodepósitos de CulnSe₂ usando vidrios recubiertos con molibdeno como electrodos de trabajo, donde se observan tanto la presencia de segundas fases como de CVO's originados por defectos cristalinos.

Si se comparan los dos espectros, se observa que la película crecida a un potencial mayor (-1 V_{SCE}) presenta una señal mas definida del modo A₁ de CISe y señales menos pronunciadas relacionadas con la presencia de Se, CuSe y CuIn₃Se₅. Esto estaría indicando que este potencial de deposición favorece la

formación de CISe como resultado del aumento en la incorporación de indio y la disminución de Se en la película. Varios autores han encontrado un enriquecimiento en indio y una disminución de selenio en la composición final de la película producto de utilizar potenciales de electrodeposición más negativos [14-17]. Un estudio reciente demuestra que la deposición de fases de CuSe y de Se metálico es controlada por el contenido de selenio en la película. Esto significa que para lograr la obtención de películas con el menor contenido posible de segundas fases es necesario un ajuste en la concentración de Se y en la relación α = [Se]/[Cu] en la solución precursora.

Sin embargo, es importante destacar que la composición del electrodepósito obtenido depende de la relación Cu:In:Se en el electrolito empleado, las concentraciones utilizadas, así como también de las condiciones de electrodeposición empleadas (potencial, pH, agitación y sustrato, entre otros). Todos estos parámetros varían significativamente en los trabajos publicados. Es decir, los resultados aquí presentados son preliminares de la formación de CISe sobre películas semiconductoras de TiO₂ y hasta la fecha no se han reportado trabajos de electrodeposición de CISe sobre este tipo de sustratos.

La figura 6.11 presenta espectros *Raman* de películas de CISe electrodepositadas sobre TCO/d-TiO₂ donde se muestra la influencia del tiempo total de deposición. Se observa que a tiempos cortos la película consiste mayormente en Cu_xSe. A medida que las películas son electrodepositadas a tiempos más largos la incorporación de In en la película favorece la formación de CISe. Esto está demostrado por el aumento en intensidad del modo principal A₁ y la reducción de la señal atribuida a compuestos Cu_xSe. Esto demuestra que el mecanismo de formación del material es el de co-deposición de compuestos binarios de Cu_xSe + In elemental estudiado previamente sobre sustratos conductores (Mo, Ti, SnO₂:F, etc.) [18-20]. Esto podría ser una evidencia importante de que la incorporación de una capa delgada de TiO₂ sobre un sustrato conductor, si bien produce un corrimiento de los potenciales a los cuales la deposición de CISe es factible, no modifica el mecanismo de formación del CISe por electrodeposición. Se observa también que la señal del TiO₂ se hace menos intensa al aumentar el tiempo de la deposición y el espesor del CISe depositado.



Figura 6.11. Espectros Raman de CISe depositados a -0,8 V vs. SCE sobre TiO₂ denso a diferentes tiempos de deposición

La figura 6.12 presenta resultados de difracción de rayos X en películas de CISe depositadas sobre capas densas de TiO₂, sin tratamiento térmico posterior (a) y con tratamiento de recocido en atmósfera de argón (b). Los difractogramas obtenidos fueron analizados utilizando la base de datos reportada por la ICCD [21]. Como puede observarse los electrodepósitos no tratados presentan muy baja cristalinidad ya que no se observan picos de la fase calcopirita. Los únicos picos que se observan son de película conductora de F:SnO₂ (JCPD 77-0452) y un pequeño pico asignado a la capa densa de TiO₂ (JCPD 84-1286). Además de presentar varios picos de difracción, desafortunadamente el pico de mayor intensidad del SnO₂ ubicado a 26,487⁹, se superpone con la difracción de máxima intensidad del plano (112) del CISe ubicada a 26.601⁹ por lo que es difícil establecer si en la película no tratada hay difracción del plano (112). Luego del tratamiento térmico se observan picos agudos e intensos pertenecientes a la fase de CulnSe₂ tetragonal (JCPD 40-1487). Más allá del solapamiento de picos comentado anteriormente, el cambio en intensidad alrededor de los 26⁹ se debe a la difracción del pico (112) del CISe luego del tratamiento térmico en la cristalinidad del material.



Figura 6.12. Difracción de rayos X de electrodepósitos de CISe sobre sustratos TCO/d-TiO₂.
(a): muestra sin tratamiento (b): muestra recocida en argón a 500 °C durante 30 min.
CISe depositado a -0,9 V_{SCE} durante 30 minutos.

Otro indicador del cambio en cristalinidad del CISe es la aparición de la difracción correspondiente a los planos (204/220) y (116/312), denominado desdoblamiento tetragonal de la calcopirita, que sólo son visibles luego del tratamiento de recocido. Se observa también una débil difracción asignada a la fase Cu_{2-x}Se, que al igual que el CISe, aumenta su cristalinidad luego del recocido. De todas maneras y como se ha reportado en la literatura [22], las impurezas o segundas fases en los electrodepósitos de CISe mayormente se ubican en la superficie de la película y debido a la penetración de los rayos X en la muestras algunas impurezas puedan no ser detectadas. Una forma de obtener más información de la superficie de la muestra es mediante difracción de rayos X de incidencia rasante. Los resultados se muestran en la figura 6.13 para dos películas de CISe, una sin tratar y otra con tratamiento térmico en las mismas condiciones de la figura 6.12.



Figura 6.13. Difracción de rayos X de incidencia rasante en electrodepósitos de CISe sobre sustratos TCO/d-TiO₂. La película fue crecida a -0,9 V vs. SCE durante 30 minutos.
(a) sustrato TCO, (b) muestra sin tratamiento (c) muestra recocida en argón a 500 °C durante 30 min.

A diferencia de la figura 6.12, puede observarse una mayor densidad de picos de difracción, los que son en su mayoría asignados al sustrato de TCO. En esta configuración de difracción por incidencia rasante, además de los picos de difracción asignados a la película de SnO₂ aparecen en el difractograma picos adicionales (?) que posiblemente correspondan a la difracción de impurezas presentes en el sustrato conductor. En cuanto a los difractogramas de las películas de CISe el cambio producido por el tratamiento de recocido no es tan evidente como se observa en la figura anterior (difracción en configuración θ-2θ), aunque en la muestra recocida se observan picos de baja intensidad de la fase calcopirita que no se observan en la película no tratada. En cuanto a la presencia de segundas fases, se confirma la presencia de Cu_{2-x}Se (JCPD 06-0427) y CuO (JCPD 03-0884) superficiales cuya intensidad aumenta levemente luego del recocido. Otros autores han encontrado resultados similares en muestras sin tratar y recocidas en similares condiciones [7,23-25]. En las figuras 614(a) y (b) se muestran fotografías de un sustrato de TCO/d-TiO₂ y de un electrodepósito de CISe, respectivamente.





Figura 6.14. (a) Fotografía de sustrato TCO/d-TiO₂, (b) Fotografía de un electrodepósito de CISe (c) Espectros de absorción y (d) determinación de la energía del band gap (E_{gap}) de películas de CISe electrodepositadas sobre electrodos de TCO/d-TiO₂ a diferentes potenciales

En la imagen del sustrato puede observarse una diferencia de contraste entre una región donde solo hay TCO, y otra región donde el TiO₂ fue depositado. Esto sólo se realizó a fines de muestra, en los sustratos utilizados para la electrodeposición de CISe, la película de TiO₂ cubre toda la superficie del TCO. Respecto al CISe, el color negro que presentan estos depósitos responde a la elevada absorción de luz

monocromática que presentan estas películas, principalmente en la región del visible como se observa en la figura 6.14(c) para películas de CISe crecidas a diferentes potenciales. En todos los espectros se produce un marcado aumento de la absorbancia al pasar del infrarrojo cercano (1100-800 nm) al visible alcanzando un máximo alrededor de los 550 nm. Si bien la película formada a potenciales más negativos muestra una absorbancia mayor, esto podría estar relacionado con diferencias en los espesores de películas obtenidas a diferentes potenciales.

La tabla 6.1 muestra algunos valores de espesor de película obtenidos a través de la ec (26). Los valores obtenidos fueron utilizados para estimar el coeficiente de absorción como se explicó en la sección experimental.

Tabla 6.1. Valores de espesor de películas de CISe depositadas sobre TCO/d-TiO2

	Potencial / V _{SCE}				
	CuInSe ₂				
	-0,7 V	- 0,8 V	-0,9V	-1V	
Tiempo / min	Espesor / μm				
30	0,83±0,08	0,88±0,07	0,99±0,1	1,15±0,13	
60	-	1,98±0,15	±0,15 2,11±0,14 2,55±0,2		

Como se mencionó previamente, el CuInSe₂ es un semiconductor directo, por lo tanto el coeficiente de absorción obedece la siguiente correlación con la energía de los fotones absorbidos,

$$\left(\alpha \, h\nu \right)^2 = \mathcal{C}\left(h\nu - \mathcal{E}_{gap}\right) \tag{14},$$

donde C es una constante del material, α es el coeficiente de absorción, y hv es la energía de los fotones incidentes. Por lo tanto, al graficar $(\alpha h v)^2$ vs. hv, la energía de *band gap* puede extraerse extrapolando la zona lineal de la curva que intercepta el eje de energía de los fotones ($hv=E_{gap}$). La determinación de E_{gap} se presenta en la figura 6.14(d) y los valores obtenidos por extrapolación en la Tabla 6.2. Los valores de E_{gap} obtenidos son muy similares a los reportados en la literatura [16-17,26-27]. Las diferencias entre los valores obtenidos para cada potencial no son significativas y pueden estar relacionadas con diferencias en la composición química de cada película. La influencia del tratamiento térmico en el valor del E_{gap} , se muestra en la figura 6.15(a) en muestras depositadas a diferentes potenciales y tratadas en argón (300 °C – 30 minutos). Nuevamente, la variación en el valor del E_{gap} puede estar relacionada con cambios en la composición química de la película luego del tratamiento térmico. Según *Malar y col.* [28] valores de E_{gap} menores a 1 eV corresponden a composiciones ricas en cobre, mientras que valores mayores a 1 eV son propios de composición en mayor porcentaje de indio en la película. Este efecto también está relacionado con el potencial de deposición ya que potenciales más catódicos favorecen la incorporación de indio y disminuyen el porcentaje de selenio y cobre.

Por último, la figura 6.15(b) presenta el efecto de la temperatura de recocido empleada sobre el valor de la energía de *band gap*.

Puede observarse que a medida que la temperatura de tratamiento aumenta, el valor de E_{gap} disminuye. Posiblemente este comportamiento este relacionado con la perdida de selenio que ocurre en la película a altas temperaturas. Los valores de E_{gap} obtenidos por extrapolación en todos los casos se presentan en la tabla 6.2



Figura 6.15. (a) Efecto del potencial de deposición en películas tratadas en argón (300 °C – 30 minutos) en la energía del band gap de películas de CISe electrodepositadas a diferentes potenciales (b) Efecto de la temperatura de recocido sobre la energía de gap de películas de CISe obtenidas a diferentes potenciales de deposición

Tabla 6.2. Valores de energía de band gap obtenidos para películas de CISe depositadas a diferentes potenciales y recocida	as en
--	-------

	/
arn	nn
ary	011.

Potencial	As deposited	Argón 300 ℃, 30 min	Argón 400 ℃, 30 min	Argón 500 ºC, 30 min
-0,7 V _{SCE}	0,97	0,97	Х	Х
-0,8 V _{SCE}	0,99	0,99	1,03	0,93
-0,9 V _{SCE}	1,04	1,04	0,95	0,86
-1,0 V _{SCE}	1,04	Х	Х	Х

Luego de la electrodeposición y del tratamiento térmico de las películas de CISe se evaluó la respuesta fotovoltaica de prototipos de celdas solares de configuración TCO/d-TiO₂/CISe/grafito. La figura 6.16 presenta una curva J-V (densidad de corriente-voltaje) medida en oscuridad.



Figura 6.16. Respuesta J-V de celda TCO/d-TiO₂/CuInSe₂/grafito. La película de CISe fue recocida a 300 °C durante 30 minutos en argón.

La respuesta lineal de la curva, es característica de junturas semiconductoras de contacto óhmico y no es la respuesta esperada en de heterojunturas semiconductores empleadas en dispositivos fotovoltaicos [29] Casi la totalidad de las muestras analizadas presentaron esta respuesta, que indica la formación de un corto-circuito en la estructura de la celda. Esto puede haberse originado por dos motivos. En primer lugar las películas de TiO₂ preparadas por rocío pirolítico presentan pequeñas fisuras o defectos conocidos como "*pinholes*". Otros autores han reportado este defecto en películas de TiO₂ preparadas por diversas técnicas [30-31] Al realizar la electrodeposición sobre estas películas el electrolito posiblemente difunda por estos "*pinholes*" permitiendo la formación de CISe directamente sobre el vidrio conductor lo que produce un contacto óhmico entre estos y una respuesta lineal en la curva J-V. En segundo lugar, se ha observado que la electrodeposición de CISe da lugar a la formación de segundas fases, principalmente Cu_{2-x}Se. Este compuesto es un semiconductor degenerado (semiconductor con elevada densidad de portadores) y presenta comportamiento metálico en la conducción de corriente, La presencia de esta fase es perjudicial en la respuesta eléctrica de las películas de CISe. De las muestras analizadas, la mejor respuesta J-V encontrada se muestra en la figura 6.17.



Figura 6.17. Respuesta J-V de celda TCO/d-TiO₂/CuInSe₂/grafito mostrando comportamiento de diodo de juntura p-n.

En esta celda la película de CISe fue depositada a -0,8 V_{SCE} durante 1 hora y recocida en argón a 400°C por 30 minutos. Si bien se prepararon muestras idénticas para corroborar la respuesta obtenida las repeticiones presentaron comportamiento óhmico similar al de la figura 6.17. Es significa que el resultado de la figura 6.18 pudo deberse a una región en la celda donde la heterojuntura d-TiO₂/CulnSe₂ no fue afectada por los defectos antes mencionados.

La figura 6.18 presenta la respuesta J-V de la misma celda pero ahora bajo radiación solar simulada. Prácticamente no se observan valores apreciables de fotovoltaje V_{oc} ni de corriente de cortocircuito J_{sc}. Sin embargo si se observan valores de corriente inducida por iluminación a voltaje aplicado (positivo y negativo) lo que significa que el material responde a la luz por generación de portadores minoritarios. Este es un resultado importante porque significa que estas películas podrían ser empleadas en dispositivos fotodetectores, donde si bien no producen un fotovoltaje por irradiación de luz, al aplicarles un voltaje producen corrientes afectadas por los niveles de iluminación.

La ausencia de V_{OC} y J_{SC} al incidir con luz solar simulada puede deberse a una rápida recombinación de portadores (electrón-hueco) en la interfase impidiendo la inyección de electrones en el TiO₂ y el posterior flujo de corriente.



Figura 6.18. Respuesta J-V de celda TCO/d-TiO₂/CuInSe₂/grafito bajo luz solar simulada.

6.4. Electrodeposición de CuInSe₂ sobre sustratos duplex de TiO₂ (d-TiO₂ + np-TiO₂)

En esta sección se presentan los resultados más relevantes en cuanto a la electrodeposición de CISe sobre sustratos *duplex* de TiO₂. Los sustratos fueron construidos con una primera capa de TiO₂ densa como las utilizadas en la sección previa, y sobre esta, una capa nanoporosa obtenida por *doctor blade* como se describió en la sección 5.3.2. A través del uso de una doble capa de TiO₂ se busca evitar el contacto entre el CISe y el vidrio conductor (TCO) que originó cortocircuitos en los prototipos de celdas evaluados hasta el momento y principalmente, evaluar la mejora de la adición de una capa nanoestructurada en la respuesta fotovoltaica de nuevos prototipos de celdas solares, mencionado como uno de los objetivos principales del presente trabajo.

Adicionalmente se presentan resultados obtenidos al atacar químicamente las películas de CISe electrodepositadas para remover fases secundaria de compuestos de Cu_xSe.

La figura 6.19 presenta un espectro *Raman* de un electrodepósito de CISe sobre TiO₂ nanoporoso de tamaño de partícula de 25 nm. La película de CISe se depositó utilizando un potencial de -0,8 V_{SCE} durante 1 hora. Además de las señales provenientes del TiO₂, se observan 3 picos entre los 150 – 300 cm⁻¹.Como se mencionó previamente (figura 6.9), la primera señal ubicada a 151 cm⁻¹ es asignada a defectos estructurales de la calcopirita y a la formación de compuestos de vacancias ordenadas (CVO). El espectro *Raman* de estos compuestos se caracteriza por un fuerte corrimiento del modo A₁ a valores menores en número de onda con respeto al CulnSe₂ libre de defectos, causado por cambios en la estructura cristalográfica del material. La energía del modo A₁ dependerá de la estequiometría final del CVO, siendo 151 cm⁻¹ para Culn₅Se₈ y 154 cm⁻¹ para Culn₃Se₅ [32]. La ausencia del modo A₁ del CISe fue una característica observada en películas no tratadas térmicamente. Posiblemente las condiciones de electrodeposición empleadas favorezcan la formación de estos compuestos de vacancias ordenadas.



Figura 6.19. Espectro Raman de electrodepósitos de CISe sobre TCO/d-TiO₂/ n-TiO₂ (Degussa-P25). CISe obtenido a -0,8 V_{SCE} durante 1 hora.

También se observa una segunda señal a 204 cm⁻¹, muy débil en intensidad, que es asignada al modo del B₂,E del Culn₃Se₅ y una tercera señal más intensa alrededor de 257 cm⁻¹ indicando la presencia de compuestos Cu_xSe. La ausencia de los modos *Raman* de la calcopirita ordenada de CulnSe₂, los defectos y segundas fases observadas, son una evidencia clara de la necesidad de someter los depósitos a un tratamiento térmico con el objetivo de promover la formación CulnSe₂. Los cambios producidos durante el tratamiento térmico en atmósfera de argón a 400 °C durante 30 minutos se presentan en la figura 6.20. Como se puede observar en el espectro de la película trata térmicamente, la aparición de dos bandas bien definidas de la estructura de CulnSe₂, a 173 cm⁻¹ (modo A₁) y a 220 cm⁻¹, y la ausencia de las señales provenientes de la fase Culn₃Se₅, estarían indicando una transformación de fase durante el recocido. *Izquierdo-Roca* y *col.* han reportado cambios similares en espectros *Raman* entre electrodepósitos de CISe no tratados y recocidos a temperaturas elevadas [7]. A pesar de esta transformación la fase formada por Cu_xSe permanece en la película luego del recocido. Una manera de remover agregados de Cu_xSe de la superficie de las películas de CISe es el ataque químico en solución de cianuro.



Figura 6.20. Efecto del tratamiento térmico de recocido sobre películas de CISe depositadas sobre sustratos TCO/d-TiO2/n-TiO1 (P25). (–) sin tratamiento, (–) recocida en argón 400 °C – 30 min. CISe obtenido a -0,8 VSCE durante 1 hora.

La figura 6.21 (a) muestra dos espectros de películas de CISe tratadas térmicamente a diferentes temperaturas de tratamiento, y la figura 6.21 (b) el efecto del ataque químico en 0,5 mol L⁻¹ de KCN.



Figura 6.21. (a) Espectros de películas de CISe obtenidos a diferentes temperaturas de tratamiento en argón y (b) Efecto del ataque químico en KCN sobre la película de CISe luego del recocido en argón (400 °C – 30') (–) no atacada, (–) atacada 5 minutos. El CISe se depositó a -0,8 V_{SCE} durante 1 hora.

La película tratada térmicamente a 500 °C presenta un corrimiento del modo A₁ a energías mayores, y un ensanchamiento de esta señal, en comparación con la película tratada a 400 °C. Este resultado podría indicar que temperaturas de tratamiento muy elevadas producen una degradación del material. Se ha reportado que tratamientos de recocido a altas temperaturas favorecen la evaporación de In, y en mayor medida de Se de la película [33-34]. Sin embargo, para confirmar este comportamiento sería importante contar con información respecto a la composición química del material antes y luego del tratamiento. En la figura 6.20(b) puede observarse que con solo 5 minutos de inmersión en KCN se produce una marcada disminución en la intensidad de la señal a 259 cm⁻¹ asignada a la fase Cu_xSe.

La figura 6.22 presenta imágenes de microscopía *SEM* de electrodepósitos de CISe sobre sustratos duplex de TiO₂.



Figura 6.22. Imágenes de microscopia SEM de: (A- B) TCO/d-TiO₂/n-TiO₂(P9)/CISe sin tratar (C-D) TCO/d-TiO₂/n-TiO₂(P25)/CISe sin tratar (E-F) TCO/d-TiO₂/n-TiO₂(P25)/CISe recocido en argón a 400^e durante 30 minutos. CISe depositado a -0,8 V_{SCE} durante 1 h.

Las imágenes (A-B) y (C-D) corresponden a películas de CISe depositadas sobre diferentes películas nanocristalinas de TiO₂, Solaronix 9 nm (P9) y Degussa (P25), respectivamente. No se observa una influencia de la película de TiO₂ empleada, y en ambos casos las películas de CISe presentan la

estructura de "coliflor" que ha sido ampliamente reportada para electrodepósitos de CISe obtenidos potenciostáticamernte. Las magnificaciones de estas fotografías muestran que las películas presentan cierta porosidad asociada al tipo de morfología mencionada. Las imágenes (E-F) corresponden a una película de CISe recocida en argón, donde se observa un cambio en la morfología (400 °C-30 min) y la presencia de fisuras en la película posiblemente originadas durante la etapa de recocido.

La respuesta corriente-tensión de una muestra con estructura TCO/d-TiO₂/n-TiO₂(P25)/CuInSe₂ recocida a 400^oC durante 30 minutos en atmósfera de argón se muestra en la figura 6.23. Se observa una mejora respecto a las curvas J-V sin la adición de la capa nanoporosa de TiO₂ (Figura 6.18). La ampliación del intervalo alrededor del 0 V permite cuantificar un potencial de circuito abierto V_{oc}=0,15 V y una corriente de cortocircuito J_{SC}=0.28 mA cm⁻². La respuesta fotovoltaica sigue siendo inferior a la esperada pero se pudo conseguir una pequeña mejora respecto a las celdas evaluadas anteriormente.



Figura 6.23. Respuesta J-V en oscuridad y bajo radiación solar simulada

de una celda de TCO/d-TiO₂/ no-TiO₂/CuInSe₂.

La desviación en el comportamiento de diodo tanto en la respuesta J-V en oscuridad como bajo radiación solar simulada ha sido reportada antes [29,35] y se debe a la presencia de resistencias asociadas al transporte de carga en estos dispositivos. Nuevamente los bajos valores de V_{OC} y J_{SC} estarían indicando una tasa elevada de recombinación de pares electrón-hueco (e-h) en la interfase.

6.5 Electrodeposición de In₂Se₃ (capa amortiguadora)

Las celdas solares basadas en calcopiritas de CuInSe₂ y CuInS₂ contienen normalmente una capa intermedia entre el semiconductor n y el semiconductor p, comúnmente llamada capa *buffer* o "amortiguadora". Se ha reportado que esta incorporación reduce en gran medida la recombinación de pares e-h, aunque las razones de este fenómeno no han sido hasta el momento claramente establecidas. En esta sección se presentan resultados obtenidos a través de la adición de una capa buffer formada por otro semiconductor tipo n-, depositada entre el TiO₂ y el CISe, con el objetivo de mejorar la respuesta fotovoltaica de las junturas TiO₂/CISe. Se utilizó como capa amortiguadora fue el In₂Se₃, preparado por electrodeposición a 80 °C (sección 5.4.2), siguiendo el trabajo propuesto por *Massaccesi y col.* [36].

La figura 6.24 presenta un difractograma (θ -2 θ) de una película de In₂Se₃ electrodepositada a -0,8 V_{SCE} durante 20 minutos a 80 °C. El diagrama presenta algunos planos de difracción de la estructura de β -In₂Se₃ (JCPDS 23-294) [21], junto a picos que pertenecen a las capas inferiores de TiO₂ y SnO₂. La baja intensidad de los picos podría estar relacionada con el espesor o la cristalinidad de la película.



Figura 6.24. Difracción de rayos X de película de β -In₂Se₃ electrodepositada sobre TCO/d-TiO₂/np-TiO₂(P25) a 0,8 V V_{SCE} durante 20 minutos a 80°C

En la figura 6.25 se muestra un espectro *Raman* de In₂Se₃. Se observa una banda energética amplia entre los 200 y 300 cm⁻¹. El ajuste de la señal que se muestra en el inserto de la figura permite identificar dos picos, uno más intenso a 253 cm⁻¹ y una señal más débil a 232 cm⁻¹. Según *Weszka y col*. [37] estas señales corresponden a la vibración de anillos de Se₈ y a la vibración de moléculas poliméricas de S_n que estos autores obtuvieron en películas amorfas de In₂Se₃ producidas por evaporación térmica. Estos resultados confirman lo obtenido por difracción de rayos X respecto a la baja intensidad de los picos de In₂Se₃.



Figura 6.25. Espectro Raman de película de In₂Se₃ depositada a 0,8 V V_{SCE} durante 20 minutos a 80ºC

La figura 6.26(A-C) presenta un conjunto de fotografías de microscopía electrónica de barrido de la película de In₂Se₃ electrodepositada en las mismas condiciones que la analizada en la figura 6.25. Se observa un depósito homogéneo con un tamaño de partícula comprendido entre los 300 y 500 nm. El corte transversal permite estimar los espesores de los electrodepósitos obtenidos. La película de In₂Se₃ ronda los 500 nm. Este valor se puede comparar con la estimación realizada utilizando la expresión basada en la ley de *Faraday* (ec. 26, sección 5). Los valores de espesores calculados para películas de

 In_2Se_3 y de CulnSe_2 se presentan en la Tabla 5.3. Luego los electrodepósitos de In_2Se_3 , sirvieron como sustrato para la electrodeposición de películas de CISe. Todas las películas se prepararon empleando un potencial de -0,8 V_{SCE} aplicado durante una hora. La figura (D) presenta una imagen de la sección transversal del depósito. Las diferencias entre el espesor calculado para el CISe (2,64) y el estimado por *SEM* pueden atribuirse a defectos en el corte realizado al preparar la muestra, y también debe tenerse en cuenta que la ecuación (26) es una aproximación que supone el 100% en el proceso electroquímico.





(C)

(D)

Figura 6.26. Fotografías SEM de película de In2Se3. (A) vista superior del electrodepósito.

(B) magnificación de (A) con valores de tamaño de partícula (C) Corte transversal mostrando un valor aproximado del espesor del In2Se3 soportado sobre TCO/d-TiO2 /n-TiO2(P25) y (d) Corte transversal de CISe depositado sobre TCO/d-TiO2 /n-TiO2(P25)/In2Se3. In2Se3 y el CISe depositados a -0,8 VSCE, durante 20 y 60 min, respectivamente.

Tabla 6.3. Valores de espesor para películas de In₂Se₃ y CISe calculados usando

	Potencial / Vsce		
		In ₂ Se ₃	CuInSe ₂
	-0.7 V	- 0.8 V	-0,8V
Tiempo / min	Espesor / µm		
5	0,08	0,12	
10	0,15	0,29	
15		0,31	
20	0,55	0,49	
60			2,64

la ec. 8, suponiendo 100% de eficiencia en el proceso de electrodeposición.

El sistema de recocido utilizado anteriormente para los tratamientos térmicos en atmósfera de argón, fue utilizado de la misma manera pero con la diferencia de que dentro del tubo de recocido se adicionó Se en polvo (~0,2 gr) con el objetivo de someter estas muestras a un tratamiento de <u>selenenizado</u> como se mencionó en la sección experimental (5.6.2). Este tipo de tratamiento que permite ajustar en mejor medida la composición química de la película, evitando la evaporación de Se antes observada.

La figura 6.27 presenta dos difractogramas de la estructura completa con la película de In₂S₃ depositada entre la juntura TiO₂/CISe, que muestra la influencia del tratamiento térmico en atmósfera de argón/selenio a 400 °C durante 30 minutos. Como es de esperar, el aumento en intensidad de los picos de la fase de CISe refleja un aumento en la cristalinidad del material. También se observan picos de otras capas de la estructura (SnO₂, TiO₂ e In₂Se₃) y otros de baja intensidad, correspondientes a segundas fases (Se y CuSe).



Figura 6.27. Difracción de rayos x de estructura TCO/d-TiO₂/np-TiO₂/ln₂Se₃/CISe
 (- -) no tratada (--) tratada en atmósfera de selenio a 400 °C durante 30 minutos. Tanto
 In₂Se₃ y el CISe depositados a -0,8 V_{SCE}, durante 20 y 60 min., respectivamente.

También se analizó el efecto del tratamiento de selenizado por espectroscopia *Raman*. Los espectros se muestran en la figura 6.28 donde se muestran los cambios que produce el tratamiento térmico producido en la película luego del selenizado y posterior a este, del ataque químico en solución de KCN. Se observa que la película no tratada (espectro 6.28a) presenta una señal del modo A₁ muy débil y una señal más intensa del modo B₁ relacionada a la vibración de átomos Cu e In. Adicionalmente esta película presenta una señal ancha alrededor de los 300 cm⁻¹ (?), que no pudo ser asignada a algún modo de vibración o a segundas fases relacionadas a la calcopirita. La muestra selenizada (espectro 6.28b) presenta una señal del modo A₁ más intensa, lo que indica que el tratamiento a alta temperatura aumenta la cristalinidad del material. Sin embargo este tratamiento también promueve la cristalización de segundas fases de Cu_xSe, como se ha señalado anteriormente. El espectro 6.26c muestra que el ataque químico en solución de KCN es un método efectivo para remover estas fases no deseadas.




La energía de *band gap* del In₂Se₃ y del CISe se determinaron a través de espectros de absorción de luz monocromática y utilizando la misma relación entre el *band gap* y la energía de los fotones incidentes para un semiconductor directo (ec.11). Los resultados se muestran en la figura 6.29 para ambos semiconductores. Los valores obtenidos concuerdan con los reportados en la literatura para estos materiales [36,38-39] y no presentaron variaciones significativas que dependan de los post-tratamientos realizados sobre las películas. Esto mismo fue observado en las primeras películas de CISe preparadas sobre TCO/d-TiO₂ (sección 6.3).

Nuevamente se prepararon prototipos de celdas ahora con la adición de la capa amortiguadora de In₂Se₃. Las celdas estudiadas presentaron una estructura TCO/d-TiO₂/n-TiO₂(P25)/In₂Se₃/CuInSe₂/grafito. Cabe señalar que antes de la deposición del contacto de grafito, toda la celda fue selenizada a 400^oC durante 30 minutos y luego atacada 5 minutos en solución de KCN. La mejor respuesta obtenida se presenta en la figura 6.30 en oscuridad y en radiación solar simulada.



Figura 6.29. Determinación del Egap del In₂Se₃ y del CISe

In₂Se₃ y el CISe depositados a -0,8 V_{SCE}, durante 20 y 60 min., respectivamente.



Figura 6.30. Curvas J-V de celda TCO/d-TiO₂/np-TiO₂/ln₂Se₃/CuInSe₂,

(a) respuesta en oscuridad (b) respuesta bajo radiación solar simulada (curva llena).

La respuesta en oscuridad muestra el comportamiento de diodo esperado con una relación de rectificación mayor a 10. Bajo radiación simulada la celda presenta una corriente de corto-circuito moderada de 2.73 mA cm-² y un significativo valor de potencial de circuito abierto de 0.53 V. El factor de llenado es del 33%, resultando en una eficiencia en la conversión cercana al 1%. Si bien la eficiencia en la conversión es baja, de los dispositivos obtenidos hasta el momento, el presentado en la figura 6.30 presenta una respuesta fotovoltaica cuantificable. Más aún el valor de potencial de circuito abierto es del orden e incluso superior al valor que presentan celdas de eficiencias de entre 6 y 8% [40-43]. Esto demuestra que la adición de la capa amortiguadora, así también como el tratamiento de selenizado impactaron favorablemente en la respuesta del dispositivo.

Los valores de fotocorriente obtenidos son muy bajos, lo que estaría relacionado con resistencias presentes en el dispositivo relacionadas a la transferencia de carga y pérdidas en los contactos de la celda El factor de llenado (FF) que mide la cuadratura de la curva J-V, se ve significativamente afectado por estas resistencias como lo evidencia el valor obtenido para este dispositivo.

6.6. Sulfurización de películas electrodepositadas de CuInSe₂

En esta sección se presentan resultados de películas de CISe electrodepositadas sobre sustratos de TCO/d-TiO₂ y TCO/d-TiO₂/In₂S₃, con especial énfasis en post-tratamientos térmicos de sulfurizado al que fueron sometidas las películas de CISe previamente electrodepositadas. El objetivo de la etapa de sulfurizado es reemplazar el tratamiento térmico en atmósfera de selenio (selenizado), que por razones de seguridad sólo fueron realizados en las instalaciones de la Universidad Tecnológica de Delft. Los tratamientos se sulfurizado fueron llevados a cabo en INTEMA (sección 5.6.1).

Tanto el TiO₂ como la película de In₂S₃ fueron depositadas por rocío pirolítico como se describió en la sección experimental. La película de In₂S₃ se agrega a la estructura como capa *buffer*, al igual que lo presentado en la sección anterior para el In₂Se₃. El motivo de reemplazar el In₂Se₃ con In₂S₃, es que se ha reportado recientemente que los tratamientos de sulfurizado en películas de CISe electrodepositadas conducen a la obtención de una película de composición CulnS_{2-x}Se_x, más cercana a la composición del CulnS₂ que del CulnSe₂. En combinación con el CIS, el In₂S₃ se presenta como un material más apropiado para ser empleado en celdas como capa amortiguadora [44-46].

Los mejores resultados obtenidos y los presentados en esta sección se obtuvieron utilizando un potencial de -1 V_{SCE} para la electrodeposición de las películas de CISe. Los resultados obtenidos en muestras sulfurizadas fueron comparados con muestras tratadas sólo en atmósfera de argón en las mismas condiciones de tratamiento (500°C y 30 minutos). En las muestras analizadas por microscopia electrónica de barrido y sonda *EDS* no se incluyó la película de In₂S₃, para evitar la influencia de esta última, principalmente en el análisis de composición química por *EDS*.

La figura 6.31 presenta difractogramas realizados en configuración θ -2 θ , en el que se comparan varias películas de CISe depositadas sobre TCO/d-TiO₂. El difractograma (a) corresponde a una película no tratada, el (b) a una tratada en atmósfera de argón y el (c) a una película sometida al tratamiento de

sulfurizado. En la figura se observa que la muestra no tratada no presenta picos de la estructura de la calcopirita, como se ha observado en difractogramas anteriores, demostrando la necesidad de la etapa de recocido. El tratamiento térmico en atmósfera de argón promueve la cristalización del CISe pero también promueve la cristalización de segundas fases de compuestos de CuSe, In₂Se₃ y Se metálico probablemente presentes en el material antes del tratamiento como se ha observado anteriormente. El tratamiento de sulfurizado transforma la fase de CuINSe₂ (CISe) en CuINS₂ (CIS) como lo demuestra la aparición de picos de la estructura de CuINS₂ (JCPD 27-0159). La reducción en el número de picos pertenecientes a segundas fases estaría indicando que el tratamiento de sulfurizado favorece la formación de la estructura de la calcopirita promoviendo la reacción de fases binarias de cobre e indio hacia la formación del compuesto ternario.



Figura 6.31. Difractogramas de películas de CISe en diferentes tratamientos térmicos

(a) sin tratamiento térmico, (b) tratada a 500 º C en atmósfera de argón y (c) sulfurizada a 500 ºC.

Debido a la superposición entre los picos de mayor intensidad del sustrato conductor y el CuInSe₂ comentada anteriormente, resulta difícil en los difractogramas de la figura anterior estimar que porcentaje

del pico corresponde a cada material, y así analizar el grado de reemplazo de átomos de Se por átomos de azufre durante la etapa de sulfurizado. Para evitar la interferencia en los picos de difracción se realizaron electrodeposiciones de películas de CISe en sustratos de vidrio cubiertos con molibdeno en las mismas condiciones experimentales que las obtenidas en los sustratos TCO/d-TiO₂. Los resultados se presentan en la figura 6.32 donde se comparan los difractogramas de una película de CISe depositada sobre molibdeno sin tratamiento (*as deposited*) y luego del sulfurizado, sobre la misma muestra, a 500 °C durante 30 minutos.



Figura 6.32. Difractogramas de películas de CISe depositadas sobre sustratos de molibdeno antes (CISe) y después del tratamiento de sulfurizado a 500 °C durante 30 minutos (CIS).

Se observa que la película sin tratamiento presenta una señal muy débil y ancha alrededor del plano de difracción (112) de máxima intensidad del CISe y difracciones asignadas al molibdeno (JCPD 42-1120). El inserto en la figura es una magnificación de esta zona del gráfico donde puede observarse la baja intensidad y el ancho del pico que son características comunes de un material amorfo o de baja cristalinidad. Luego del sulfurizado, los picos que aparecen en el difractograma corresponden a los planos de difracción de la calcopirita de CuINS₂ (CIS). Junto al CIS, se observan picos adicionales de menor

intensidad asignados a segundas fases presentes en el material, como así también picos pertenecientes al sustrato. Junto a la difracción del plano principal (112) del CIS se visualiza un pequeño hombro (marcado con un círculo) que estaría indicando una presencia minoritaria de fase CISe en la película. Esto estaría señalando que el reemplazo de átomos de selenio por átomos de azufre durante el sulfurizado es casi total.

Los cambios producidos por el tratamiento de sulfurizado fueron también analizados utilizando espectroscopia *Raman*. La figura 6.33 muestra espectros de películas de CISe mostrando los cambios que ocurren en el material luego de diferentes post-tratamientos.



Figura 6.33. Espectros Raman de electrodepósitos de CISe

(a) recocida en argón (b) sulfurizada (c) sulfurizada y atacada en KCN 5 min.

La película recocida en argón (espectro 6.32a) presenta la banda de más intensidad en el modo B₁, asignado a la vibración de los átomos de cobre e indio, que en el modo principal A₁ de la estructura CuInSe₂. Esto podría indicar una mayor proporción de segundas fases ricas en cobre e indio presentes en

el material. Así también lo evidencia el modo adicional a 260 cm⁻¹ asignado a compuestos de Cu_xSe. Al sulfurizar la película (espectro 6.32b) el modo principal A₁ cambia su frecuencia de 172 cm¹ (CISe A₁) a 290 cm⁻¹ propio de la composición CuInS₂ (CIS A₁) [47], lo que confirma la transformación de fase durante la etapa de sulfurizado y el reemplazo de átomos de Se por átomos de azufre anteriormente observado por *DRX*. Además se observan dos modos adicionales, el primero a 240 cm⁻¹ asignado al modo E/B₂ de la fase CIS y el segundo a 470 cm⁻¹ asignado a la vibración de compuestos de Cu_xS. La aparición de este último modo es una evidencia de que la segunda fase presente en la película de CISe recocida en argón (espectro a) formada por Cu_xSe, cuyo modo *Raman* se observa a 258-260 cm⁻¹, sufriría una transformación de fase cambiando su composición química de Cu_xSe a Cu_xS. El espectro 6.32c presenta el efecto del ataque químico en solución de KCN de la película sulfurizada. Al igual que en las películas de CISe, el ataque químico en KCN resulta efectivo para remover tanto compuestos de Cu_xSe como compuestos Cu_xS, como se observa en el espectro por la desaparición de la señal asignada a este último.

La figura 6.34 presenta un espectro de mayor resolución de una película de CISe sulfurizada. El ajuste del espectro se realizó utilizando funciones gaussianas, mediante el algoritmo de iteración de *Levenberg-Marquard* [48]. El ajuste permite la identificación de modos característicos de la estructura del CuInS₂ como los ya mencionados E/B₂ (260 cm⁻¹), el modo principal A₁ (292 cm⁻¹) y una señal a 470 cm⁻¹ debido a la presencia de covalita (CuS) en el material. La presencia de covalita ya había sido detectada por difracción de rayos X en películas sulfurizadas sobre sustratos de Mo (Fig. 6.30). El ajuste también permite detectar algo muy frecuente en la estructura de la calcopirita de CuInS₂ como es el ordenamiento Cu-Au, cuya frecuencia vibracional se ubica a 305 cm⁻¹. El ordenamiento Cu-Au se ha relacionado con la presencia de vacancias de azufre en el material [49-50] y ha sido reportado en películas de CIS depositadas por diferentes técnicas [50-54]. Junto a la banda principal que contiene el modo A₁ y la señal asignada al ordenamiento Cu-Au, se observa un hombro a los 337 cm⁻¹. Esta señal está indicando la presencia de una estructura de tipo-espinela de un compuesto de vacancias ordenadas (CVO) en la película. Otros autores han observado la presencia de este tipo de compuestos en películas de CIS sulfurizadas, mayormente en películas ricas en indio [22]. Según *Izquierdo-Roca y col.* [7] el modo de

vibración a alta frecuencia ubicado a 495 cm⁻¹ se relaciona con vibraciones de enlaces S-S de compuestos Cu_xS.



Figura 6.34. Espectro Raman detallado de película de CISe sulfurizada. La línea azul es el espectro obtenido y el ajuste se muestra en línea negra.

La morfología de las películas de CISe fue observada por microscopía electrónica de barrido en películas sin tratamiento y tratadas térmicamente se muestra en la figura 6.35. Todas las películas de CISe analizadas fueron electrodepositadas a -1 V_{SCE} durante una hora. La imagen (A) presenta la estructura frecuentemente encontrada en electrodepósitos de CuInSe₂. Puede observarse una superficie policristalina cubierta de pequeños granos donde sobresalen grandes agregados en forma de coliflor. La estructura tipo coliflor ha sido ampliamente reportada para electrodepósitos de CISe sobre sustratos metálicos y vidrios conductores [55-59], y es característica de películas donde su crecimiento está limitado por transporte de masa (difusión de iones hacia la superficie del electrodo) hacia la superficie del electrodo. Resultados de *EDS*, que se presentarán mas adelante, sugieren que la superficie posee una composición cercana a la estequiometría del CISe o CIS (para películas sulfurizadas), mientras que los agregados corresponden a fases ricas en cobre e indio que cubren la capa inferior del depósito.



(A)

(B)



(C)

(D)



Figura 6.35. Microfotografías de películas de CISe sometidas a diferentes tratamientos (a) Sin tratamiento (as deposited) (b) recocida en argón a 500 °C – 30 min. (c) sulfurizada a 500 °C – 30 min. (d) sulfurizada a 500 °C – 30 min. y atacada en KCN 1 min. (e) sulfurizada a 500 °C – 30 min. y atacada en KCN 5 min. (f) corte transversal de la estructura TCO/d-TiO₂/In₂S₃/CuInSe₂ La película recocida en atmósfera de argón (B) mantiene la morfología anterior pero la estructura tipo coliflor se observa mas definida sumado a un incremento en el tamaño de los agregados que los forman, evidenciando la cristalización del material luego del tratamiento térmico. Para el caso de la película sulfurizada (C) se observa un cambio principalmente en la morfología de la fase secundaria lo que estaría indicando una transformación estructural y química de esta fase. Esto se corresponde a lo observado anteriormente para estas películas por *DRX* y espectroscopia *Raman*. Las imágenes (D) y (E) muestran el efecto del ataque químico en solución de KCN a 1 y 5 minutos, respectivamente. La película atacada 1 minuto pareciera mostrar una reducción en el tamaño de la segunda fase dispersa sobre la película de CISe, mientras que la inmersión de la película en KCN a 5 minutos produce una disolución mayor de estos agregados. Por último, la imágen (F) muestra un corte transversal de la estructura multicapa. Se distinguen 3 capas compactas. Una muy delgada que corresponde a la película conductora del vidrio (F:SnO₂), una de TiO₂ y la siguiente de ln₂S₃. Estas dos últimas fueron depositadas por rocío pirolítico y su espesor resulto ser de 0,5 µm cada una aproximadamente. La capa mas gruesa es el depósito de CISe, donde se observa una estructura porosa con un espesor de 2,6 µm aproximadamente.

En la tabla 6.4 se presenta la composición química de las películas de CISe mostradas anteriormente, obtenida por EDS. Tanto en películas de CISe sin tratamiento térmico como en películas recocidas o sulfurizadas se observó en la composición un exceso de cobre. Este resultado es una evidencia más de la presencia de segundas fase de compuestos Cu_xSe o Cu_xS para el material sulfurizado. Otro resultado importante es los valores de S y Se que presentan las películas sulfurizadas y que estaría indicando un reemplazo casi total entre estos elementos en la película. Luego del ataque químico en KCN se observa una marcada reducción en el porcentaje de cobre y un aumento en indio, pero el tiempo de ataque de la película influye significativamente en la composición final de esta. A un minuto de ataque la película es rica en cobre con una relación Cu/ln=1,14 mientras que una superficie atacada durante 5 minutos presenta una relación Cu/ln=0,69 excesivamente rica en indio. Posiblemente el tiempo óptimo de ataque químico para películas de CISe sulfurizadas se encuentre más cercano a tiempos cortos que a tiempos cercanos a los 5 minutos

Tabla 6.4. Compos	ción química d	e películas de CISe	lepositada sobre s	sustratos de TCO/	/d-TiO ₂ sometidas a (diferentes
-------------------	----------------	---------------------	--------------------	-------------------	-----------------------------------	------------

Denesisión			EDX (%)					
(potencial / tiempo)	Tratamiento	Ataque en KCN	Cu	In	Se	S		
-1 V_{SCE} / 1 hora	х	Х	32,34	22,01	45,65			
-1 V _{SCE} / 1 hora	argón	Х	36,83	20,62	42,55			
-1 V _{SCE} / 1 hora	sulfurizado	Х	31,22	16,17	8.02	44,59		
-1 V_{SCE} / 1 hora	sulfurizado	1 min.	26,15	22,85	8,39	42,61		
-1 V _{SCE} / 1 hora	sulfurizado	5 min.	18,55	26,78	8,45	46,22		

tratamientos

Debido a que en las microfotografías (figura 6.33), se observa la presencia de dos fases, se obtuvieron resultados de *EDS* en zonas preferenciales de la muestra. La figura 6.34 muestra estos resultados obtenidos para una película de CISe no tratada y otra sulfurizada. Para la película no tratada (1) se puede observar, que las condiciones empleadas para electrodepositar estas películas (potencial y composición del electrolito, principalmente) llevan a obtener electrodepósito casi estequiométrico, levemente rico en Se. Sobre esta fase, se observan aglomerados con alta concentración de In, cuya deposición puede haber estado favorecida por el potencial utilizado (-1 V_{SCE}). Por su parte el tratamiento de sulfurizado presenta una primera fase de composición cercana a la estequiométrica, más allá del reemplazo de Se por S antes mencionado. Sin embargo a diferencia de la muestra no tratada, la composición de la segunda fase cambia significativamente, conteniendo una mayor concentración de Cu.

A :	Cu	In	Se	S
	23,63	22,69	53,68	-
B:	Cu 26,51	In 43,04	Se 30,45	S
A :	Cu	In	Se	S
	23,45	22,25	7,21	47,09
B:	Cu	In	Se	S
	28,42	16,09	5,73	49,76
	A: B: A: B:	 A: Cu 23,63 B: Cu 26,51 A: Cu 23,45 B: Cu 23,45 B: Cu 28,42 	 A: Cu In 23,63 22,69 B: Cu In 26,51 43,04 A: Cu In 23,45 22,25 B: Cu In 23,45 16,09 	 A: Cu In Se 23,63 22,69 53,68 B: Cu In Se 26,51 43,04 30,45 A: Cu In Se 23,45 22,25 7,21 B: Cu In Se 23,42 16,09 5,73

(2)

Figura 6.36. Composición química puntual en películas de CISe (1) sin tratamiento y (2) sulfurizada a 500 °C – 30 minutos.

La respuesta de nuevos prototipos de celdas solares con películas de CISe sulfurizadas se presenta en la figura 6.36. La diferencia entre las celdas es la adición de la capa amortiguadora de ln₂S₃ en la juntura TiO₂/CISe. Los parámetros obtenidos para cada celda se muestran en la tabla 6.5. Al comparar el comportamiento de las celdas en oscuridad se observa una mejora en el comportamiento de diodo de la celda que contiene la capa de ln₂S₃. La relación de rectificación es 5 veces mayor para esta celda. A pesar de esta mejora, la resistencia del dispositivo parece ser elevada debido al bajo valor de corriente alcanzado a -1 V. Al irradiar las celdas con luz solar simulada ambas presentan respuesta fotovoltaica.

Los valores presentados en la Tabla 6.5, indican que la adición de la capa de In₂S₃ aumenta en un orden de magnitud la respuesta de la celda. Sin embargo, debido principalmente al bajo valor del factor de llenado y la alta resistividad de la estructura multicapas, la eficiencia en la conversión continua siendo baja. Como se mencionó anteriormente el bajo valor de *FF* esta relacionado con pérdidas en el flujo de corriente y resistencias asociadas a la transferencia de carga presentes en la celda.



Figura 6.35. Curvas J-V de dispositivos con películas de CISe sulfurizadas y atacadas ensolución de KCN 5 min. (1) TCO/d-TiO₂/CuInS_(2-x)Se_x/grafito (2) TCO/d-TiO₂/In₂S₃/ CuInS_(2-x)Se_x/grafito

l abla 6.5. Parámetros característicos de las celdas solares basadas en películas de CISe sulturiz
--

	J _{sc} (mA cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
Celda 1	-0,69	0,095	0,26	0,024
Celda 2	-2,31	0,365	0,25	0,3

6.7. Electrodeposición pulsada de CuInSe₂ sobre TCO (F:SnO₂)

Durante el desarrollo de esta sección se mencionarán los resultados obtenidos en la deposición de películas de CuInSe₂ sobre sustrato de vidrio conductor (TCO) por la técnica de electrodeposición pulsada. Esta técnica se presenta como una alternativa más que interesante para lograr la infiltración de un material en sustratos porosos. Algunas ventajas de esta forma de electrodepositar materiales se han presentado en la sección 4.3.1. Para el caso particular de la electrodeposición del CISe, publicaciones recientes dan muestra del interés que ha despertado la utilización de la electrodeposición pulsada [60-63].

Como un primer acercamiento y para lograr un mejor entendimiento de los parámetros que controlan la electrodeposición pulsada (ED pulsada), la electrodeposición de películas de CISe se realizó sobre sustratos conductores de TCO solamente. A fines comparativos, se prepararon otras películas de CISe por electrodeposición potenciostática (ED potenciostática) en condiciones similares sobre el mismo sustrato.

En la figura 6.36a se puede observar la variación de la corriente en el tiempo a medida que transcurre la ED pulsada. A modo de comparación se presenta en la misma figura una respuesta J-t característica de una ED potenciostática (similar a la figura 6.8). Como se muestra, estas técnicas presentan una respuesta corriente-tiempo completamente diferentes En la deposición potenciostática se produce una acelerada disminución de la corriente durante los primeros 60 segundos, producida por el rápido consumo de los iones que están cerca de la superficie del electrodo. Luego la deposición pasa a ser controlada por transporte de masa (iones) hacia la superficie del electrodo, alcanzado una corriente límite que se mantiene hasta el final del proceso. Cabe destacar que todas las electrodeposiciones se llevaron a cabo sin agitación.



Figura 6.36. Evolución de la corriente durante la deposición de películas de CISe: (A) electrodeposición pulsada (-0,9 V_{SCE} / 45 ciclos) y (B) electrodeposición potenciostática (-0,9 V_{SCE} / 1800 seg).
El inserto en la figura (A) es una magnificación de los primeros dos ciclos de potencial.

Por su parte la electrodeposición pulsada presenta una respuesta de la corriente más compleja de analizar o que se relacione de manera directa con los comportamientos de control por activación o transporte difusional observados frecuentemente en procesos de electrodeposición [64]. Sin embargo, si se analiza más en detalle la forma de los ciclos (inserto fig. 6.36a) se observa que al aplicar el potencial catódico E_C la corriente aumenta abruptamente, luego disminuye intentando alcanzar un valor estacionario (o límite), similar a lo que sucede durante la ED potenciostática. No obstante, esto se modifica cuando se aplica el potencial anódico E_A donde se alcanzan valores muy bajos de densidad de corriente. Este periodo de tiempo de "relajación" del sistema permite la migración de iones en la solución a zonas donde estos han sido rápidamente consumidos debido a las altas densidades de corriente registradas durante la aplicación de E_C . Cuando comienza un nuevo pulso E_C hay una mejor distribución de iones sobre la superficie del electrodo que pueden ser electrodepositados [65-66].

La figura 6.37 presenta espectros *Raman* normalizados obtenidos de películas electrodepositadas a diferente número de ciclos. Todos los espectros contienen el modo principal de vibración A₁ (173 cm⁻¹)

aunque esta señal se hace más intensa y aguda a medida que el número de ciclos aumenta. En esta técnica, la posición y principalmente el ancho de pico, son indicadores del grado de cristalinidad que presenta un material [67], y estos indicadores han sido analizados en películas de CISe obtenidas por diferentes técnicas [7,68-70]. Por lo tanto, esto sugeriría que a medida que el número de ciclos aumenta, la película obtenida es más cristalina y la posición del modo A₁ se aproxima al valor del calcopirita de CuInSe₂ [5]. Este efecto se observa claramente al pasar de películas de 45 a 90 ciclos. La tabla 6.6 presenta para cada película, los valores calculados de la posición del máximo y el ancho máximo a media altura de pico (FWMH) del modo A₁. Estos resultados se corresponden con los mapeos que se mostraran a continuación y resultan de promediar 29 espectros para cada muestra.



Figura 6.37. Espectros Raman de películas de CISe obtenidas por ED pulsada variando el número de ciclos

 $(E_c = -0.9 V_{SCE}; t_c = 10 s; E_A = -0.1 V_{SCE}; t_A = 10 s)$

Por otra parte, en las películas depositadas a menor número de ciclos (20 y 45) se observa una señal de baja intensidad alrededor de los 260 cm⁻¹, atribuible a segundas fases de Cu-Se que se producen en las

primeras etapas de la formación de la calcopirita de CuInSe₂ [71-72] como fue observado anteriormente. A mayor número de ciclos esta señal ya no se observa, lo que estaría indicando que a tiempos más largos (más ciclos de deposición), la incorporación de In^{+3} en el material se ve favorecida, a través de su reacción con compuestos de Cu_xSe. Estos resultados son muy similares a lo observado en la electrodeposición potenciostática de CISe sobre películas densas de TiO₂ a diferentes tiempos (Fig. 6.10). También se observan otros modos característicos del CISe, como el modo B₁ a 128 cm⁻¹ asignado a la vibración de enlaces Cu-In y la banda de baja intensidad B₂, E entre 200 – 230 cm⁻¹ [5].

Nº de ciclos	Posición modo A1 / cm ⁻¹	$FWHM / cm^{-1}$
20	178,64	16,07
45	177,13	15,36
90	174,37	9,97
180	173,32	12,94

Tabla 6.6. Variación de la posición y el FWHM del modo de vibración A1 del CISe en películas obtenidas por ED pulsada variando el número de ciclos. Los valores fueron calculados a partir de los micro-mapeos presentados en la figura 6.39

Con el objetivo de confirmar los resultados presentados anteriormente, la homogeneidad composicional y química de las películas obtenidas fue analizada realizando micro-mapeo *Raman* en zonas representativas como fue explicado en la sección 5.8.2. La figura 6.38 muestra los mapeos obtenidos para cada película obtenida variando el número de ciclos de deposición. Los micro-mapeos confirman lo observado anteriormente en los espectros puntuales, aunque también proporcionan información adicional muy valiosa.



Figura 6.38. Micro-mapeo Raman de películas de CISe obtenidas por ED pulsada variando el número de ciclos $(E_C = -0.9 V_{SCE}; t_C = 10 s; E_A = -0.1 V_{SCE}; t_A = 10 s)$

Todas las muestras tienen como característica principal que el modo A₁ es la señal más intensa, lo que indica que el CISe es la fase principal en todas las películas. Sin embargo, la película obtenida a 20 ciclos de deposición contiene una contribución significativa de la fase secundaria formada por compuestos de Cu_xSe que se extiende por toda la zona analizada. A medida que el número de ciclos aumenta, esta contribución disminuye y sólo se observan señales aisladas de dispersión *Raman* de fases secundarias

de Cu_xSe. Esto coincide con los espectros analizados anteriormente y confirma el mecanismo de incorporación de indio y su reacción con los compuestos de Cu_xSe que da a lugar a la formación de CuInSe₂. Hasta la fecha, no se han reportado estudios similares de análisis de composición química en películas de CISe utilizando micro-mapeo *Raman*.

También es interesante analizar el efecto que produce el método de electrodeposición empleado sobre el depósito obtenido. Anteriormente se comentaron las diferencias morfológicas (sección 4.3.1) que produce el uso de la electrodeposición pulsada. La figura 6.39 muestra, a través de micro-mapeos *Raman*, una comparación entre una película de CISe obtenida potenciostáticamente y otra obtenida mediante ED pulsada (figura obtenidas al mismo potencial catódico (-0,9 V_{SCE}) y al mismo tiempo de deposición (400 s vs. 20 ciclos).



Figura 6.39. Comparación entre ED potenciostática y ED pulsada a través de micro-mapeo Raman en películas sin tratamiento térmico

Si bien en ambos micromapeos se observa el modo principal A₁ como señal más intensa, los modos adicionales que aparecen en los espectros presentan ciertas diferencias. En el depósito de CISe obtenido por ED potenciostática, se observa que en toda el área analizada hay una contribución marcada del modo B₁ atribuido a la vibración de los enlaces Cu-In de la red cristalina, mientras que esta señal no está

presente en el mapeo de la película preparada por ED pulsada. También se presenta una diferencia en cuanto a las segundas fases presentes en cada película. El CISe obtenido por ED potenciostática presenta una mayor tendencia a la formación de compuestos binarios de Cu_xSe. Esto se debe a que en este caso la electrodeposición está controlada por la difusión de los iones presentes y este mecanismo es responsable de la formación de Cu_xSe. En el CISe obtenido por ED pulsada se observan señales adicionales que responden al exceso de selenio registrado en estos depósitos (ver tabla 6.8), que es en este caso lo que da lugar a la aparición de una señal asignada a Se metálico (240 cm⁻¹) y favorece la formación de cu_xSe (260 cm⁻¹). El motivo de este exceso de Se, estaría relacionado con las altas densidades de corriente catódica alcanzadas durante el ciclado del potencial (~ 4 mA cm⁻²) lo que favorecería la deposición de los elementos más nobles.

El efecto del tratamiento térmico se muestra en la figura 6.40 donde se comparan espectros realizados de forma aleatoria (incidiendo con el láser en diferentes regiones) sobre películas de CISe obtenidas por ED pulsada a -0,9 V_{SCE} y 90 ciclos, para una película no tratada y otra recocida a 500 °C en argón.



Figura 6.40. Comparación de espectros Raman de películas de CISe (a) sin tratamiento y (b) recocida en argón a 500 $^{\circ}$ C durante 30 minutos.

La diferencia entre las películas es claramente visible, principalmente la forma del pico correspondiente al modo de vibración A₁ y la relación de intensidades entre esta señal y las correspondientes a segundas fases presentes en la película. En las muestras no tratadas esta señal es más ancha y la relación de intensidades es menor, lo que indica que la cristalinidad de estas películas es baja y que la cantidad de segundas fases presentes sea mayor. Mientras tanto, las muestras tratadas térmicamente muestran una señal A₁ intensa y aguda y una relación de intensidades más elevada. Esta mejora en la cristalinidad y en la reducción de segundas fases presentes en la película podrían estar relacionadas con procesos de recristalización que ocurren en el CISe a altas temperaturas de tratamiento [42].

Estos resultados estarían indicando que el CISe obtenido por ED pulsada sobre sustratos de TCO y tratado térmicamente en argón a 500 °C presenta señales de muy baja intensidad de compuestos de Cu_xSe, lo que podría evitar el uso del ataque químico en solución de cianuros, principalmente, si las condiciones de electrodeposición las apropiadas. Sin embargo, se conoce que la distribución de esta fase en la película no es homogénea sino que presenta una tendencia a ubicarse aleatoriamente sobre la superficie o colocarse en sitios preferenciales como en bordes de granos [7,22]. El análisis por espectroscopía *Raman* puntual presenta resultados variados ya que una misma película presenta zonas donde se observa la existencia de compuestos de Cu_xSe y regiones donde sólo se observa CISe (ver figura 6.39). Por lo tanto, para tener una visión más detallada se realizaron micro-mapeos que proporcionan un análisis más global de la película.

Los resultados se muestran en la figura 6.41 donde se comparan dos películas obtenidas a -0,9 V_{SCE} y 90 ciclos, tratadas térmicamente, pero solo una fue atacada en solución de KCN durante 5 minutos. Se puede observar que la película no atacada en solución de KCN presenta pequeños valles alrededor de 260 cm⁻¹ que corresponde a la señal originada por los compuestos de Cu_xSe. Si bien no se puede hacer una determinación cuantitativa, las intensidades relativas de estas señales estarían indicando una escasa presencia de esta fase en la película de CISe. Al atacar la película 5 min en solución de KCN, se produce un aplanamiento de estas señales lo que indica que la segunda fase fue superficialmente removida.



Figura 6.41. Micromapeos Raman de películas de CISe tratadas térmicamente en argón (500 °C – 30 min) (A) no atacada, (B) atacada 5 minutos en KCN. Ec= -0,9 V_{SCE}; tc= 10 s; E_A= -0,1 V_{SCE};t_A= 10 s

Los resultados de difractogramas de rayos X por incidencia rasante (GXRD) se presentan en la figura 6.42 para una muestra de CISe sin tratamiento y para otra tratada térmicamente en las mismas condiciones mencionadas anteriormente. La mayoría de los picos de difracción pertenecen a la película conductora de F:SnO₂ (JCPD 77-0452), marcados con un asterisco. Cabe destacar que en la configuración de incidencia rasante se observa un mayor número de difracciones asociadas al sustrato de TCO que no figuran en la cartilla del óxido de estaño. Esto se comprobó realizando un difractograma sobre el sustrato de TCO sin recubrir. Posiblemente estos picos extras pertenezcan a impurezas presentes en el material.

Como era de esperar, la cristalinidad de la película de CISe no tratada térmicamente es baja. Como se mencionó en secciones anteriores la difracción más intensa del plano (112) del CISe se ve significativamente afectada por la difracción más intensa de la película del SnO₂. Sin embargo, se puede analizar cualitativamente la difracción correspondiente a la división característica de los planos (204/220), que presenta la estructura tetragonal de la calcopirita de CulnSe₂ (JCPD 40-1487). En la muestra no tratada esta señal es ancha y de baja intensidad. Luego del recocido la cristalinidad del CISe aumenta

considerablemente, observándose picos más agudos e intensos. Se ve también la aparición de otros planos de difracción (211/312) que no están presentes en la película no recocida. La presencia de segundas fases también se detecta por difracción de rayos X, especialmente en la película recocida donde el difractograma presenta difracciones asignadas a Cu₂Se (JCPD 37-1187) y a Se elemental (JCPD 27-0601) producto del exceso en selenio y cobre que presentan estas películas (ver tabla 6.7) como fue observado por espectroscopia *Raman*.



Figura 6.42. Difractogramas de películas de CISe electrodepositadas sobre TCO (-0,7 V_{SCE} / 90 ciclos) (1) TCO, (2) TCO/CISe (ED pulsada) no tratada y (3) TCO/CISe (ED pulsada) recocida en argón (500 °C – 30 min)

Es interesante realizar una comparación entre la morfología que presentan películas de CISe obtenidas por electrodeposición potenciostática y pulsada. La evolución de la morfología en el tiempo para cada método de deposición se presenta en la figura 6.43, donde se comparan películas de CISe (sin tratamiento térmico) obtenidas a tiempos de deposición equivalentes, esto es $t_{pot} = t_{puls}$, donde el tiempo de deposición para las películas obtenidas por ED pulsada se calculó multiplicando el nº de ciclos por el

tiempo que dura un ciclo (t_{ciclo} = 20 seg). Todas las películas fueron obtenidas a -0,9 V_{SCE} con la misma relación de iones Cu:In:Se (1:4:1,7) en la solución precursora.



(B)

Figura 6.43. Imágenes de microscopía de películas de CISe obtenidas (A) por ED potenciostática y (B) por ED pulsada a diferentes tiempos y n° de ciclos de deposición. Todas las películas fueron obtenidas a -0,9 V_{SCE} y no fueron recocidas.

Como se puede observar en la figura, las películas obtenidas por ED potenciostática (serie A) presentan la morfología de "coliflor", que se observa frecuentemente bajo este régimen de deposición y que conduce al crecimiento dendrítico que, como se mencionó anteriormente, es controlado por la difusión de los iones hacia la superficie del electrodo. Esta forma de crecimiento se hace más visible a largos tiempos de deposición, donde la concentración de iones cerca del electrodo se encuentra aún más reducida. Cabe destacar que el alto valor de sobrepotencial utilizado (-0.9 V_{SCE}) puede ser también responsable del crecimiento dendrítico que presentan estos depósitos.

En contraste, las películas obtenidas por ED pulsada (serie B) presentan una evolución en su morfología más homogénea y una estructura mas refinada en cuanto al tamaño de partícula. Si bien a medida que el número de ciclos aumenta, la aparición de aglomerados comienza a ser más visible, los depósitos se observan más homogéneos y no presentan crecimiento dendrítico. El cambio en morfología que presentan estas películas esta directamente relacionado con la forma de pulsos de potencial utilizada para obtener estas películas (Figura 6.36).

La tabla 6.7 presenta los valores de la composición química de las películas de CISe obtenidas por estos dos métodos en función del tiempo y potencial de deposición. Para las películas obtenidas por ED pulsada se presenta también la influencia de los post-tratamientos de recocido en argón y el ataque químico en solución de KCN.

Como puede observarse, las películas obtenidas por ED potenciostática presentan un alto contenido de indio que aumenta a medida que el tiempo de la electrodeposición es mayor. Esto puede deberse a dos factores. En primer lugar, la concentración de In en la solución precursora puede ser demasiado elevada respecto a la concentración de Cu y Se, y en segundo lugar el potencial aplicado (-0,9 V_{SCE}) podría ser demasiado negativo y favorecer la reducción excesiva de In en la película (ver voltametría cíclica, figura 6.6b). Generalmente en ED potenciostática de CISe sobre sustratos metálicos o vidrios conductores se utilizan potenciales de deposición más nobles, de entre -0,3 – 0,8 V_{SCE} [13,42,73-74]. En la tabla, puede observarse que un potencial de -0,7 V_{SCE} aplicado durante 1800 seg resulta en una película de composición muy cercana a la estequiométrica, a diferencia de la obtenida a -0,9 V_{SCE}, confirmando la influencia del potencial aplicado.

Por otra lado, la variación del contenido de Se en función del tiempo presenta un comportamiento opuesto al del In, mientras que el Cu se mantiene constante hasta los 1800 seg. A largos tiempos de deposición (3600 seg), la composición de la película cambia drásticamente resultando en una composición Cu_{1.07}In_{0.95}Se_{1.98} muy cercana a la composición esteguiométrica. El cambio de la composición química en películas de CISe obtenidas por ED pulsada con el número de ciclos presenta variaciones más graduales de las composiciones de Cu, In y Se. A bajo número de ciclos (20 y 45) los depósitos presentan una composición muy rica en Se y, contrariamente a lo observado en las películas preparadas por ED potenciostática, un contenido muy bajo de In. Como se mencionó anteriormente, una explicación posible para el elevado contenido en Se serían los altos valores de densidad de corriente registrados durante la deposición de estas películas, que favorecen la deposición de los elementos mas nobles. El bajo contenido en In podría estar relacionado con su cinética de deposición. Los resultados estarían indicando que a mayor número de ciclos el contenido de In aumenta, lo que demuestra que tiempos mayores de deposición favorecen la incorporación de In en el material, incluso superando el contenido de Cu a 180 ciclos de deposición. Este aumento de In se contrarresta con una disminución en el porcentaje de Se, que tiende a la composición estequiométrica (50%). Estos resultados concuerdan con lo observado por espectroscopia *Raman* en donde se observan picos de selenio elemental originados por el exceso de este elemento en la película y con la incorporación de In en el a película que disminuy e a aparición de la señal asignada a segundas fases de Cu_xSe.

La figura 6.44 presenta un conjunto de imágenes de microscopía y *EDS* de películas de CISe obtenidas por ED pulsada. Las imágenes (a) y (b) muestran el efecto del potencial de deposición sobre películas de CISe tratadas térmicamente y obtenidas a -0,7 y 0,9 V_{SCE}, respectivamente, a igual número de ciclos de deposición (90 ciclos). Se puede observar una diferencia importante en cuanto a la morfología de estos depósitos. La película crecida a -0,7 V_{SCE} contiene granos esféricos de tamaños menores al micrón, distribuidos de manera homogénea, mientras que un potencial de -0,9 V_{SCE} produce películas de CISe con partículas que presentan una forma más irregular, principalmente los agregados que se forman en la superficie. Contrariamente a lo observado en otras películas de CISe (figura 6.34), no se observan cambios morfológicos significativos, luego del tratamiento térmico, si se compara está imagen con la figura 6.44(B) a 1800 seg. La distribución de los elementos que forman la película se analizó por mapeos *EDS*. En las figuras (D-E) se muestra el mapeo correspondiente a la película depositada a -0,7 V_{SCE}. Puede observarse una distribución homogénea de Cu, In y Se en todo el depósito. La imagen 6.44(C) muestra un corte transversal de una película de CISe depositada a -0,9 V_{SCE} durante 90 ciclos,

alcanzando un espesor de medio micrón aproximadamente. La composición química de estas películas se muestra en la tabla 6.8.

ED Pulsada						ED Potenciostática					
Potencial	Nº de ciclos / tiempo (seg)	Cu	In	Se	~ Cu/In	~ Se/(Cu+In)	Cu	In	Se	~ Cu/In	~ Se/(Cu+In)
- 0,7 V _{SCE}	90 / 1800	21,32	17,41	61,27	1,22	1,58	23,53	23,48	52,99	1	1,13
- 0,9 V _{SCE}	90 / 1800	20,74	21,04	58,22	0,99	1,39	21,39	48,95	29,66	0,44	0,42
- 0,9 V _{SCE}	20 / 400	22,09	15,86	62,05	1,39	1,635	19,94	29,95	50,11	0,66	1
- 0,9 V _{SCE}	45 / 900	24,21	17,65	58,14	1,37	1,39	21,19	42,96	35,85	0,49	0,56
- 0,9 V _{SCE}	90 / 1800	20,74	21,04	58,22	0,985	1,39	21,39	48,95	29,66	0,44	0,42
- 0,9 V _{SCE}	180 / 3600	27,06	25,16	47,7	1,07	0,91	26,06	24,56	49,38	1,06	0,98

Tabla 6.7. Composición química de películas de CISe obtenidas por ED pulsada y ED potenciostática. Las películas no fueron sometidas a ningún tipo de post-tratamiento

Tabla 6.8. Composición química de películas de CISe obtenidas por ED pulsada donde se muestra el efecto

del sobrepotencial empleado	y los	post-tratamientos de recocido	y ataque químico.

ED Pulsada								
Sin tratamiento	Nº ciclos	Cu	In	Se	~ Cu/In	~ Se/(Cu+In)		
- 0,7 V _{SCE}	90	21,32	17,41	61,27	1,22	1,58		
- 0,9 V _{SCE}	90	20,74	21,04	58,22	0,99	1,39		
Recocido argón (500ºC – 30 min)								
-0,7 V _{SCE}	90	22,33	16,25	61,42	1,37	1,59		
-0,8 V _{SCE}	90	23,2	20,1	56,8	1,15	1,31		
-0,9 V _{SCE}	90	22,58	21,88	55,54	1,03	1,25		
Recocido + ataque en KCN								
-0,9 V _{SCE} / 2 min	90	23,31	21,78	54,90	1,07	1,22		
-0,9 V _{SCE} / 5 min	90	23,36	21,97	54,67	1,06	1,21		



В





Figura 6.44. Imágenes de microscopía electrónica y mapeos EDS de películas de CISe obtenidas por ED pulsada y recocidas en argón a 500 °C durante 30 minutos. (A) CISe obtenido a -0,7 VSCE 90 ciclo, (B) CISe obtenido a -0,9 VSCE 90 ciclo, (C) corte transversal de (B), (D-F) mapeos EDS para cada elemento de (a)

Se observa que, luego del tratamiento de recocido, el contenido de Se en la película decrece levemente y la composición del CISe se aproxima a la composición estequiométrica, especialmente en películas depositadas a -0,9 V_{SCE}. Sin embargo el contenido de Se continua siendo elevado respecto a las concentraciones de Cu e In. Esto podría sugerir la necesidad de disminuir el contenido de Se en el electrolito o bien de realizar tratamientos mas prolongados para favorecer la pérdida de Se en la película. En este caso, el ataque químico en solución de KCN parece no producir cambios significativos en estas películas.

Las propiedades semiconductoras de las películas de CISe obtenidas por ED pulsada, se estudiaron mediante ensayos electroquímicos y fotoelectroquímicos (sección 5.9). La figura 6.45a muestra la fotocorriente registrada a potencial de circuito abierto y la 5.46b el fotopotencial desarrollado al iluminar periódicamente una película de CISe en contacto con una solución concentrada de KCI. La naturaleza catódica de la corriente y el valor positivo del fotopotencial confirman el carácter tipo-p de la película de CISe. Los valores de fotocorriente son altamente dependientes del electrolito empleado, de su concentración y pH [75].



Figura 6.45. Respuesta de la fotocorriente (a) y fotopotencial (b) de la juntura CISe/KCI (0,5 mol L⁻¹ - pH=2) bajo iluminación periódica de luz de xenón (10 s encendida / 10 s apagada). La película de CISe fue depositada a -0,9 V_{SCE} por 90 ciclos y recocida en argón (500 °C – 30 minutos)

La figura 6.46(a) presenta curvas de fotocorriente realizas en solución de cloruro y en solución de sulfatos, donde se puede observar que la fotocorriente es 5 veces mayor en presencia de iones SO₄-² que en presencia de iones Cl⁻. La figura 6.46(b) presenta un curva potenciodinámica en oscuridad y bajo iluminación La corriente registrada en oscuridad es muy baja, indicando que el CISe forma un contacto aislante con el electrolito. Bajo iluminación, la curva exhibe una fotocorriente catódica (J_{ph}), siendo ésta una propiedad característica de un semiconductor tipo p.



Figura 6.46. (a) Influencia del electrolito en la respuesta en (foto)corriente de una película de CISe recocida, (b) Curva potenciodinámica en oscuridad e iluminación de una película de CISe en solución de KCI (0,2 mol L-1, pH 2)

Se realizaron ensayos de impedancia a frecuencia fija y barriendo el potencial del electrodo para obtener parámetros característicos de un material semiconductor, como el potencial de banda plana y la concentración de portadores mayoritarios. Los valores de la relación entre la capacidad de la zona de carga espacial C_{SC} y el potencial aplicado ($C_{SC} - V$) se ajustaron mediante la relación de Mott-Schottky (M-S) mostrada en la sección 3.1.2. Para el caso del CISe, la constante eléctrica utilizada en la ecuación fue de ε = 8.1 [76]. Cabe señalar que los resultados obtenidos entre diferentes películas fueron algo variables, por lo que los resultados presentados son meramente indicativos y preliminares. El mejor resultado (figura 6.47), se obtuvo para una de CISe depositada a -0,9 V_{SCE} y 180 ciclos, tratada en argón

y atacada 2 minutos en KCN. La pendiente negativa confirma la conductividad tipo p del material, y la intersección con el eje de potencial ($C_{SC} \rightarrow 0$) resulta en un potencial de banda plana de -0.58 V_{SCE}. La densidad de aceptores (*N*), obtenida fue 1.79 x 10¹⁹ cm⁻³.



Figura 6.47. Gráfico Mott-Schottky de película de CISe en solución de KCI (0,2 mol L⁻¹, pH 2. La curva se obtuvo a una frecuencia de 1 kHz y a una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹

Este valor es 2 ó 3 órdenes de magnitud mayor que los valores obtenidos en películas electrodepositadas de CISe utilizadas en dispositivos de alta eficiencia, que registran valores de N del orden de 10¹⁶-10¹⁷ cm³ [77-78]. Sin embargo, las películas de CISe obtenidas por electrodeposición suelen presentar altas densidades de portadores [76,79]. El alto valor de *N* obtenido puede atribuirse a la presencia de segundas fases de Cu_xSe en la película que no han sido eficientemente removidas por el ataque en KCN. Esto puede significar que la presencia de estas fases secundarias no es sólo superficial si no que también puede estar ubicada en zonas más profundas de la película [22]. El Cu_xSe es un semiconductor degenerado (comportamiento metálico), por lo tanto presenta concentraciones de portadores elevadas [80].

También es importante destacar que la mayor cantidad de información disponible en la bibliografía surge de estudios realizados sobre monocristales de CISe o electrodos extraídos de lingotes fabricados a alta temperatura [81-82]. A su vez, las películas electrodepositadas son policristalinas, donde los bordes de grano y estados superficiales presentes suelen incrementar la densidad de defectos cristalinos en el material. También se han reportado diferencias según las mediciones C-V sean realizadas a través de un contacto semiconductor/electrolito o se utilicen dispositivos completados con contactos metálicos evaporados o utilizando pastas conductora, ya sea para junturas p-n o para la formación de barreras tipo *Schottky* entre el semiconductor y el metal evaporado. *O'Hayre y col.* [83] reportaron una reducción significativa en las densidades de portadores en películas de TiO₂ medidas en aire realizando el contacto con grafito en comparación con mediciones electroquímicas realizadas sobre películas de TiO₂ en contacto con KOH. Se encontró un valor de N del orden de 10¹⁵ - 10¹⁶ cm⁻³, mientras que las mediciones electroquímicas arrojaron valores de entre 10¹⁹ - 10²⁰ cm⁻³. Los autores atribuyen estas diferencias a un mecanismo de pasivación de vacancias de oxígeno (responsable del comportamiento tipo n del TiO₂) cuando la medición se efectúa al aire [83-84].

Como se mencionó en la sección 3.2.4, la fotocorriente en el potencial de banda plana (V_{FB}) es cero, ya que no hay campo eléctrico a través de la interfase semiconductor-electrolito y los portadores fotogenerados se recombinan rápidamente [85]. Por lo tanto era de esperar, que el valor de potencial de banda plana V_{FB} , obtenido a través del gráfico Mott-Schottky presentara una buena similitud con el valor de potencial observado en la curva potenciodinámica (6.46b), donde las curvas en oscuridad e iluminación se empiezan a separar, es decir, al potencial donde comienza a registrarse valores de fotocorriente.

5.8. Dispositivos fotovoltaicos con películas de CISe obtenidas por ED pulsada

Las películas de CISe obtenidas por ED pulsada presentadas en la sección anterior fueron evaluadas en dispositivos similares a los analizados anteriormente con películas de CISe obtenidas por ED potenciostática. Se obtuvieron dispositivos de configuración TCO/d-TiO₂/nc-TiO₂/(ED pulsado) CISe. Las películas de TiO₂ densa y nanoporosas fueron preparadas utilizando las técnicas de rocío pirolítico y *doctor blade*, respectivamente, como las preparadas anteriormente. Para el caso de la película nanoporosa de TiO₂, se utilizó una suspensión suministrada por el Dr. Rodrigo Parra de la División Cerámicos del INTEMA. Detalles de la preparación de esta suspensión pueden encontrarse en [86].

La figura 6.48 presenta la respuesta J-V del dispositivo TCO/d-TiO₂/nc-TiO₂/(ED pulsado)/CISe/ grafito en (A) oscuridad y (B) bajo radiación solar simulada (100 W cm⁻²). La película de CISe, se obtuvo a -0,9 V_{SCE} a 90 ciclos. Luego la película fue tratada térmicamente en argón (500 °C, 1 hora) y atacada químicamente en solución de KCN durante 5 minutos. Por último se le realizó un segundo tratamiento térmico en aire a 200 °C durante 2 horas.

El dispositivo presenta una clara respuesta fotovoltaica. Los parámetros extraídos de la curva para este dispositivo son J_{SC} = 6,2 mA cm⁻²; V_{OC} = 0,29 V, FF= 38,1% y la eficiencia es η = 0,68 %.

Muestras preparadas en las mismas condiciones pero sin el tratamiento térmico en atmósfera de aire presentaron una respuesta fotovoltaica muy baja y más aún muy baja conductividad. Esto significa que, como era de esperar, el tratamiento en aire a temperatura moderada (200 °C) ayuda a recuperar las propiedades eléctricas de la heterojuntura. Se ha comentado los efectos benefíciosos que produce el ingreso de oxígeno a la red de CulnSe₂ en cuanto a la pasivación de vacancias de Se (V[°]_{Se}) Además, se ha reportado que la matriz nanoporosa de TiO₂, producto del recocido a elevadas temperaturas (>400 °C) en atmósferas reductoras (vacío + argón) sufre desviaciones en su estequiometría que pueden afectar sus propiedades eléctricas [87].


Figura 6.48. Curva J-V de dispositivo TCO/d-TiO₂/nc-TiO₂/(ED pulsado)/CISe/grafito en (A) oscuridad y (B) bajo radiación solar simulada (100 W cm⁻²). El inserto es una ampliación donde se observa la respuesta fotovoltaica.

Una característica común que presentan las curvas J-V de los dispositivos que se han presentado en este trabajo es un entrecruzamiento entre las curvas en oscuridad y bajo radiación simulada. Este fenómeno ha sido frecuentemente observado en celdas solares formadas por heterojunturas de películas delgadas [45,88-90].

En teoría los dispositivos fotovoltaicos cumplen el principio de superposición como indica la ecuación (4) presentada en el capitulo 2 para una juntura p-n iluminada. La ecuación es.

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}_0 \left(\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{q}\boldsymbol{V} \,/\,\boldsymbol{k}\boldsymbol{T}} - 1 \right) - \boldsymbol{J}_{\boldsymbol{S}\boldsymbol{C}} \tag{4}$$

Por lo que la curva bajo iluminación debería ser la curva en oscuridad desplazada en J_{SC} . Si bien el análisis de este comportamiento está fuera del alcance de esta tesis se puede mencionar que este efecto

de entrecruzamiento está relacionado con estados de defectos presentes en la heterojuntura, que bajo iluminación, interfieren en la respuesta J-V del dispositivo. Existen en la bibliografía trabajos donde se ha intentado dilucidar las causas que producen este comportamiento de las curvas J-V en celdas de heterojunturas [90-91]

6.8. Deposición de CuInS₂ por rocío pirolítico sobre sustratos de ZnO

Con el mismo objetivo de obtener celdas solares nanoestructuradas, se presenta a continuación otra metodología que permite armar celdas solares combinando técnicas de bajo costo. En particular, se evalúa la posibilidad de llenar los poros de una matriz nanoporosa de ZnO, preparado por electrodeposición, con CuInS₂ (CIS) depositado utilizando la técnica de rocío pirolítico (*spray pyrolysis*). La metodología empleada para depositar las películas de ZnO y las películas de CIS fue descripta en las secciones 5.3.3 y 5.5.1.

Ensayos previos realizados depositando directamente CIS sobre ZnO resultaron en la remoción parcial del ZnO debido a la baja estabilidad química que presentan estas películas en contacto con la solución precursora de CIS, de bajo pH. Por este motivo, con el fin de proteger químicamente el ZnO, se adiciona una película delgada de TiO₂ depositada también por rocío pirolítico como se describió en la sección 5.3.1. Al igual que para las películas electrodepositadas de CISe, las películas de CIS obtenidas por rocío pirolítico fueron atacadas químicamente en solución de KCN para remover segundas fases. En esta sección se presentarán resultados de celdas obtenidas de configuración TCO/d-ZnO/d-TiO₂/CIS/grafito.

La figura 6.49 muestra difractogramas de películas de ZnO electrodepositadas sobre TCO. Luego del tratamiento térmico ambos depósitos presentan picos bien definidos de la estructura hexagonal del ZnO (JCPD 36-1451). Los espesores de película calculados usando la ec. (26) dan un espesor de 200 nm para el d-ZnO y un espesor de 900 nm para la deposición de la capa nanoporosa n-ZnO. De todas maneras al ser electrodeposiciones realizadas a temperaturas de 65 y 60 °C respectivamente es esperable que los espesores sean mayores a los calculados por la ec. (26) debido a un crecimiento favorecido por temperatura. Otros autores han reportado velocidades de formación de película mayores a las estimadas por la expresión de *Faraday* cuando se electrodepositan semiconductores a temperaturas mayores a la ambiente [92]. La figura 6.50 presenta un difractograma de la celda completa con la película de CIS sobre el sustrato TCO/d-ZnO/np-ZnO.



Figura 6.49. Difractogramas de películas de ZnO electrodepositadas sobre TCO

(línea gris) TCO/d-ZnO (línea negra) TCO/d-ZnO/n-ZnO



Figura 6.50. Difractograma de estructura multicapa TCO/d-ZnO/n-ZnO/TiO₂/CuInS₂ .

El difractograma de la Figura 6.50 muestra los picos ya identificados del TCO y el ZnO más otros tres picos pertenecientes a la fase CuInS₂ (JCPD 27-0159) más anchos y menos intensos comparados con las películas electrodepositadas de ZnO. La baja intensidad de los picos de CIS puede atribuirse a los espesores relativos. Además, cabe notar que el difractograma se ha realizado en difracción convencional y no empleando incidencia rasante. Por su lado el ancho de los picos puede deberse a que la temperatura de deposición del CIS durante el rocío pirolítico (300 °C) es menor en comparación con la temperatura de recocido de las películas de ZnO y que el CIS no se trata térmicamente posterior a su deposición.

La morfología de las películas de CIS se presenta en la figura 6.51, que muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido. La superficie de la película parece presentar una segunda fase dispersa con partículas de mayor tamaño (imagen a). Esta segunda fase tiende a estar formada por compuestos tipo Cu_xS. Esto se ha corroborado luego de atacar químicamente la superficie en solución de KCN donde se observa una superficie más homogénea y sin la presencia de grandes particulados. Otros autores han reportado morfologías similares en películas de CIS depositadas por rocío pirolítico [93-94].

La tabla 5.7 presenta la composición química obtenida por EDS para estas dos películas mostrando como el ataque químico es favorable para remover el exceso de Cu y para obtener una composición final más cercana a la estequiométrica.

Película	Composición química (at %)			Relaciones de elementos (ratio)	
CIS	Cu	In	S	Cu / In	S / (Cu + In)
а	28,35	22,46	49,19	1,26	0,968
b	26,9	22,45	50,23	1.19	1,017

Tabla. 6.9. Composición química de películas de CIS depositadas por rocío pirolítico



Figura 6.51. Imágenes SEM de películas de CIS depositadas por rocío pirolítico sobre ZnO. Vista superior de la película de CIS (a) depositada a 300 °C (b) depositada a 300 °C y atacada en KCN

En la figura 6.52. se presentan imágenes de corte transversal de las celdas multicapa para las dos configuraciones. En cada imagen pueden identificarse casi todas las películas presentes en la estructura y puede estimarse el espesor de cada. En la imagen b puede observarse el carácter nanoestructurado de la película de ZnO. Lamentablemente la fotografía no permite determinar si hay interpenetración del CIS sobre el ZnO.



Figura 6.52. Imágenes de microscopia electrónica mostrando un corte transversal de estructura multicapa (a) TCO/d-ZnO/d-TiO2/CIS (b) TCO/d-ZnO/n-ZnO/d-TiO2/CIS

La variación del coeficiente de absorción (α) con la energía de los fotones se muestra en la figura 6.53. Utilizando nuevamente las ecuaciones desarrolladas en la sección 5.8.5, que relacionan la energía de los fotones absorbidos con el coeficiente de absorción de un semiconductor directo, se obtiene la energía del band gap. El valor obtenido concuerda muy bien con el valor teórico correspondiente a la estructura de bandas del CIS de 1,5 eV. Al realizar un promedio entre 4 películas de CISe se obtuvo un Egap de 1,49 \pm 0,06 eV.



Figura 6.53. Variación del coeficiente de abosricón α con la longitud de onda y determinación del E_{gap} para CIS depositado a 300 °C sobre TCO/d-ZnO/n-ZnO

El comportamiento J-V para las dos celdas estudiadas se presenta en la Figura 6.54. Los parámetros de cada celda se presentan en la tabla 6.10. Si bien los valores de potencial de circuito abierto y corriente de cortocircuito son bajos, lo que resulta en eficiencia bajas de las celdas, puede observarse que la celda que contiene la capa nanoporosa de ZnO presenta una mejora significativa respecto a la celda que no contiene esta matriz. Como se mencionó anteriormente, los bajos valores del factor de llenado (FF) asociados a resistencias y pérdidas en la conducción de corriente, también son responsables de la baja

eficiencia de las celdas. Un estudió más detallado de la zona de contacto entre el ZnO y el CIS y una reducción en la resistividad de las capas de ZnO podrían mejorar la respuesta de estos dispositivos.



Figura 6.54. Respuesta J-V en oscuridad y en luz solar simulada de celdas solares basadas en CIS (1) TCO/d-ZnO/d-TiO₂/CIS/grafito (2) TCO/d-ZnO/n-ZnO/d-TiO₂/CIS/grafito

	J _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
Celda 1	3.5	0.13	0.25	0,16
Celda 2	7,6	0,235	0,26	0,66

Tabla 6.10. Parámetros característicos de las celdas en estudio

Referencias

- [1] Berger, H.; Tang, H.; Lévy, F. Journal of Crystal Growth, 130, 108-112 (1993).
- [2] Zhu, K.-R.; Zhang, M.-S.; Chen, Q.; Yin, Z. Physics Letters A, 340, 220-227 (2005).
- [3] Kemell, M.; Saloniemi, H.; Ritala, M.; Leskelä, M. Electrochimica Acta, 45, 3737-3748 (2000).
- [4] Roussel, O.; Ramdani, O.; Chassaing, E.; Grand, P. P.; Lamirand, M.; Etcheberry, A.; Kerrec, O.;
- Guillemoles, J. F.; Lincot, D. Journal of the Electrochemical Society, 155, D141-D147 (2008).
- [5] Rincón, C.; Ramírez, F. J. Journal of Applied Physics, 72, 4321-4324 (1992).
- [6] Álvarez-García, J.; Barcones, B.; Pérez-Rodríguez, A.; Romano-Rodríguez, A.; Morante, J. R.; Janotti, A.; Wei, S. H.; Scheer, R. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **71**, 1-9 (2005).
- [7] Izquierdo-Roca, V.; Pérez-Rodríguez, A.; Romano-Rodríguez, A.; Morante, J. R.; Alvarez-García, J.;
 Calvo-Barrio, L.; Bermudez, V.; Grand, P. P.; Ramdani, O.; Parissi, L.; Kerrec, O. *Journal of Applied Physics*, *101*, (2007).
- [8] Nomura, S.; Ouchi, S. I.; Endo, S. Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters, 36, (1997).
- [9] Rincón, C.; Wasim, S. M.; Marín, G.; Delgado, J. M.; Huntzinger, J. R.; Zwick, A.; Galibert, J. Applied *Physics Letters*, **73**, 441-443 (1998).
- [10] Ichimura, M.; Takeuchi, K.; Nakamura, A.; Arai, E. Thin Solid Films, 384, 157 159 (2001).
- [11] Ramdani, O.; Guillemoles, J. F.; Lincot, D.; Grand, P. P.; Chassaing, E.; Kerrec, O.; Rzepka, E. *Thin Solid Films*, *515*, 5909-5912 (2007).
- [12] Izquierdo, V.; Pérez-Rodríguez, A.; Calvo-Barrio, L.; Álvarez-García, J.; Morante, J. R.; Bermudez, V.; Ramdani, O.; Kurdi, J.; Grand, P. P.; Parissi, L.; Kerrec, O. *Thin Solid Films*, *516*, 7021-7025 (2008).
- [13] Chassaing, E.; Grand, P. P.; Ramdani, O.; Vigneron, J.; Etcheberry, A.; Lincot, D. *Journal of the Electrochemical Society*, **157**, D387-D395 (2010).
- [14] Guillén, C.; Herrero, J. Solar Energy Materials, 23, 31-45 (1991).
- [15] Pern, F. J.; Noufi, R.; Mason, A.; Franz, A. Thin Solid Films, 202, 299-314 (1991).
- [16] R.Jeyakumar; S.Ramamurthy Materials Research Bulletin, 29, 195-202 (1994).
- [17] Stratieva, N.; Tzvetkova, E.; Ganchev, M.; Kochev, K.; Tomov, I. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **45**, 87-96 (1997).
- [18] Thouin, L.; Massaccesi, S.; Sanchez, S.; Vedel, J. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **374**, 81-88 (1994).
- [19] Vedel, J.; Thouin, L.; Lincof, D. Journal of the Electrochemical Society, 143, 2173-2180 (1996).
- [20] Vedel, J. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 93, 620-631 (1996).
- [21] International Centre for Difraction Data (ICCD): Powder Difraction File Database. Newtown Square, EEUU, (1998).

- [22] Saucedo, E.; Izquierdo-Roca, V.; Ruiz, C. M.; Parissi, L.; Broussillou, C.; Grand, P. P.; Jaime-Ferrer,
- J. S.; Pérez-Rodríguez, A.; Morante, J. R.; Bermúdez, V. Thin Solid Films, 517, 2268-2271 (2009).
- [23] Chaure, N. B.; Young, J.; Samantilleke, A. P.; Dharmadasa, I. M. Solar Energy Materials and Solar Cells, **81**, 125-133 (2004).
- [24] Kemell, M.; Ritala, M.; Leskela, M. Journal of Materials Chemistry, 11, 668-672 (2001).
- [25] Ueno, Y.; Kawai, H.; Sugiura, T.; Minoura, H. Thin Solid Films, 157, 159-168 (1988).
- [26] Al-Bassam, A. A. I. Physica B: Condensed Matter, 266, 192-197 (1999).
- [27] Guillén, C.; Galiano, E.; Herrero, J. Thin Solid Films, 195, 137-146 (1991).
- [28] Malar, P.; Kasiviswanathan, S. Solar Energy Materials and Solar Cells, 88, 281–292 (2005).
- [29] Hegedus, S. S.; Shafarman, W. N. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **12**, 155-176 (2004).
- [30] Huisman, C. L.; Goossens, A.; Schoonman, J. Chemistry of Materials, 15, 4617-4624 (2003).
- [31] Waita, S. M.; Aduda, B. O.; Mwabora, J. M.; Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G.; Boschloo, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **637**, 79-83 (2009).
- [32] Xu, C.-M.; Xu, X.-L.; Jun Xu; Yang, X.-J.; Zuo, J.; Kong, N.; Huang, W.-H.; Liu, H.-T. *Semiconductors Science and Technology*, **19**, 1201-1206 (2004).
- [33] De Silva, K. T. L.; Priyantha, W. A. A.; Jayanetti, J. K. D. S.; Chithrani, B. D.; Siripala, W.; Blake, K.; Dharmadasa, I. M. *Thin Solid Films*, **382**, 158-163 (2001).
- [34] Volobujeva, O.; Kois, J.; Traksmaa, R.; Muska, K.; Bereznev, S.; Grossberg, M.; Mellikov, E. *Thin Solid Films*, *516*, 7105-7109 (2008).
- [35] Schroder, D. K. *Semiconductor Material and Device Characterization*; John Wiley & Sons, New Jersey, (2006).
- [36] Massaccesi, S.; Sanchez, S.; Vedel, J. Journal of Electroanalytical Chemistry, 412, 95-101 (1996).
- [37] Weszka, J.; Daniel, P.; Burian, A.; Burian, A. M.; Nguyen, A. T. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **265**, 98-104 (2000).
- [38] Hariskos, D.; Spiering, S.; Powalla, M. Thin Solid Films, 480-481, 99-109 (2005).
- [39] Kemell, M.; Ritala, M.; Leskelá, M. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 30, 1-31 (2005).
- [40] Fernandez, A. M.; Sebastian, P. J.; Bhattacharya, R. N.; Noufi, R.; Contreras, M.; Hermann, A. M. *Semiconductor Science and Technology*, **11**, 964-967 (1996).
- [41] Zank, J.; Mehlin, M.; Fritz, H. P. *Thin Solid Films*, **286**, 259-263 (1996).
- [42] Lincot, D.; Guillemoles, J. F.; Taunier, S.; Guimard, D.; Sicx-Kurdi, J.; Chaumont, A.; Roussel, O.;
- Ramdani, O.; Hubert, C.; Fauvarque, J. P.; Bodereau, N.; Parissi, L.; Panheleux, P.; Fanouillere, P.;
- Naghavi, N.; Grand, P. P.; Benfarah, M.; Mogensen, P.; Kerrec, O. Solar Energy, 77, 725-737 (2004).
- [43] Dale, P. J.; Samantilleke, A. P.; Zoppi, G.; Forbes, I.; Peter, L. M. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41**, 085105 (2008).
- [44] Lenzmann, F.; Nanu, M.; Kijatkina, O.; Belaidi, A. Thin Solid Films, 451-452, 639-643 (2004).

[45] John, T. T.; Mathew, M.; Kartha, C. S.; Vijayakumar, K. P.; Abe, T.; Kashiwaba, Y. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *89*, 27-36 (2005).

- [46] Krunks, M.; Katerski, A.; Dedova, T.; Oja Acik, I.; Mere, A. Solar Energy Materials and Solar Cells, 92, 1016-1019 (2008).
- [47] Álvarez-García, J.; Pérez-Rodríguez, A.; Barcones, B.; Romano-RodrÃguez, A.; Morante, J. R.; Janotti, A.; Wei, S. H.; Scheer, R. *Applied Physics Letters*, **80**, 562 (2002).
- [48] Levenberg, K. The Quarterly of Applied Mathematics 2, 164-168 (1944).
- [49] Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A. Thin Solid Films, 451-452, 193-197 (2004).
- [50] Nanu, M.; Reijnen, L.; Meester, B.; Goossens, A.; Schoonman, J. *Thin Solid Films*, **431-432**, 492-496 (2003).
- [51] Álvarez-García, J.; Marcos-Ruzafa, J.; Pérez-Rodríguez, A.; Romano-Rodríguez, A.; Morante, J. R.; Scheer, R. *Thin Solid Films*, *361*, 208-212 (2000).
- [52] Sua, D. S.; Neumanna, W.; Giersigb, M. Thin Solid Films, 361-362, 218-222 (2000).
- [53] Unold, T.; Enzenhofer, T.; Ellmer, K. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 2005;531-536
- [54] Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A. Nano Letters, 5, 1716-1719 (2005).
- [55] Tzvetkova, E.; Stratieva, N.; Ganchev, M.; Tomov, I.; Ivanova, K.; Kochev, K. *Thin Solid Films*, **311**, 101-106 (1997).
- [56] Oliveira, M. C. F.; Azevedo, M.; Cunha, A. Thin Solid Films, 405, 129-134 (2002).
- [57] Babu, S. M.; Ennaoui, A.; Lux-Steiner, M. C. Journal of Crystal Growth, 275, (2005).
- [58] Kois, J.; Bereznev, S.; Mellikov, E.; Öpik, A. Thin Solid Films, 511-512, 420-424 (2006).
- [59] Mellikov, E.; Altosaar, M.; Krunks, M.; Krustok, J.; Varema, T.; Volobujeva, O.; Grossberg, M.;
- Kaupmees, L.; Dedova, T.; Timmo, K.; Ernits, K.; Kois, J.; Acik, I. O.; Danilson, M.; Bereznev, S. *Thin Solid Films*, *516*, 7125-7134 (2008).
- [60] Phok, S.; Rajaputra, S.; Singh, V. P. Nanotechnology, 18, (2007).
- [61] Wang, Q.; Zhu, K.; Neale, N. R.; Frank, A. J. Nano Letters, 9, 806-813 (2009).
- [62] Kang, F.; Ao, J.; Sun, G.; He, Q.; Sun, Y. Journal of Alloys and Compounds, 478 L25–L27 (2009).
- [63] Palacios-Padrós, A.; Caballero-Briones, F.; Sanz, F. *Electrochemistry Communications*, **12**, 1025-1029 (2010).
- [64] Pandey, R. K.; Sahu, S. N.; Chanda, S. *Handbook of Semiconductor Electrodeposition*; Marcel Dekker, New York, (1996).
- [65] Matsumoto, Y.; Ishikawa, Y.; Nishida, M.; Ii, S. *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 4204-4209 (2000).
- [66] Chandrasekar, M. S.; Pushpavanam, M. Electrochimica Acta, 53, 3313-3322 (2008).
- [67] Gouadec, G.; Colomban, P. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **53**, 1-56 (2007).

[68] Zaretskaya, E. P.; Gremenok, V. F.; Riede, V.; Schmitz, W.; Bente, K.; Zalesski, V. B.; Ermakov, O.
V. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *64*, 1989-1993 (2003).

- [69] Yang, Y. H.; Chen, Y. T. Journal of Physical Chemistry B, 110, 17370-17374 (2006).
- [70] Jo, Y. H.; Mohanty, B. C.; Cho, Y. S. Solar Energy, 84, 2213-2218 (2010).
- [71] Chassaing, E.; Roussel, O.; Ramdani, O.; Grand, P. P.; Canava, B.; Etcheberry, A.; Guillemoles, J.
- F.; Lincot, D. ECS Transactions, 6, 577-585 (2007).

[72] Ramdani, O.; Guillemoles, J. F.; Lincot, D.; Grand, P. P.; Chassaing, E.; Kerrec, O.; Rzepka, E. *Thin Solid Films*, *515*, 5909-5912 (2007).

[73] Kampmann, A.; Rechid, J.; Raitzig, A.; Wulff, S.; Mihhailova, M.; Thyen, R.; Kalberlah, K. *Materials Research Society Symposium - Proceedings: Compound Semiconductor Photovoltaics* 2003; San Francisco: 323-328

[74] Kois, J.; Bereznev, S.; Mellikov, E.; Opik, A. Thin Solid Films, 511-512, 420-424 (2006).

- [75] Rajeshwar, K. In Encyclopedia of Electrochemistry Licht, S., Ed., 2007; Vol. 6.
- [76] Raffaelle, R. P.; Forsell, H.; Potdevin, T.; Friedfeld, R.; Mantovani, J. G.; Bailey, S. G.; Hubbard, S.
- M.; Gordon, E. M.; Hepp, A. F. Solar Energy Materials and Solar Cells, 57, 167-178 (1999).
- [77] Guillemoles, J. F.; Cowache, P.; Lusson, A.; Fezzaa, K.; Boisivon, F.; Vedel, J.; Lincot, D. *Journal of Applied Physics*, **79**, 7293-7302 (1996).
- [78] Qiu, S. N.; Li, L.; Qiu, C. X.; Shih, I.; Champness, C. H. Solar Energy Materials and Solar Cells, 37, 389-393 (1995).
- [79] Sahu, S. N.; Kristensen, R. D. L.; Haneman, D. Solar Energy Materials, 18, 385-397 (1989).
- [80] Noufi, R.; Axton, R.; Herrington, C.; Deb, S. K. Applied Physics Letters, 45, 668-670 (1984).
- [81] Du, H.; Champness, C. H.; Shih, I. Thin Solid Films, 480-481, 37-41 (2005).
- [82] Dejene, F. B. Solar Energy Materials and Solar Cells, 93, 577-582 (2009).
- [83] O'Hayre, R.; Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 4809-4814 (2007).
- [84] Van De Krol, R.; Goossens, A.; Schoonman, J. *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, 1723-1727 (1997).
- [85] Sato, N. Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes, Amsterdam, (1998).
- [86] Muniz, E. C.; Góes, M. S.; Silva, J. J.; Varela, J. A.; Joanni, E.; Parra, R.; Bueno, P. R. *Ceramics International*, *in press*, (2010).
- [87] Nanu, M. PhD thesis," 3D Inorganic Soild State Solar Cells" Delft University of Technology, (2006).
- [88] Potter, R. R.; Sites, J. R. IEEE Transactions on Electron Devices, ED-31, 571-577 (1984).
- [89] Eisgruber, I. L.; Granata, J. E.; Sites, J. R.; Hou, J.; Kessler, J. Solar Energy Materials and Solar Cells, 53, 367-377 (1998).
- [90] Gloeckler, M.; Jenkins, C. R.; Sites, J. R. *Materials Research Society Symposium Proceedings: Compound Semiconductor Photovoltaics* 2003; San Francisco: 231-236
- [91] Potter, R. R.; Sites, J. R. IEEE Transactions on Electron Devices, ED-31, 571-577 (1984).

[92] Kampmann, A.; Abken, A.; Leimkühler, G.; Rechid, J.; Sittinger, V.; Wietler, T.; Reineke-Koch, R. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **7**, 129-135 (1999).

[93] Krunks, M.; Bijakina, O.; Varema, T.; Mikli, V.; Mellikov, E. Thin Solid Films, 338, 125-130 (1999).

[94] Shirakata, S.; Terasako, T.; Kariya, T. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *66*, 1970-1973 (2005).

- Se demostró que es factible la electrodeposición de CuInSe₂ (CISe) desde un baño único y usando como sustrato óxidos semiconductores de titanio con diferentes morfologías
- El CISe se forma a través de un mecanismo que se basa en la deposición combinada de Cu_xSe con una posterior incorporación de In que da lugar a la formación de CuInSe₂. El empleo de películas de TiO₂ como sustrato parece no influir sobre el mecanismo de formación del CISe. En cambio, la naturaleza del sustrato afecta los intervalos de potencial que optimizan la deposición e influye sobre la morfología de las películas obtenidas en comparación a lo observado sobre sustratos conductores.
- Cuando el diseleniuro de cobre e indio se prepara por electrodeposición potenciostática, el CISe es la fase predominante. Sin embargo, quedan fases remanentes de compuestos binarios sin reaccionar mayormente del tipo Cu_xSe (0≤x≤2) y compuestos de vacancias ordenadas (CVOs) tales como Culn₅Se₈ y Culn₃Se₅.
- Las películas electrodepositadas potenciostáticamente presentan una estructura tipo "coliflor" similar
 a la reportada en trabajos donde se emplean diversos sustratos conductores. Se requiere un
 tratamiento térmico posterior, a temperaturas mayores a los 300 °C, para mejorar la cristalinidad del
 material. Luego del tratamiento térmico, la densidad de defectos y CVOs disminuye, aunque las
 fases secundarias constituidas principalmente por binarios tipo Cu_xSe permanecen en la película y
 su cristalinidad también aumenta luego del recocido.
- La atmósfera durante el tratamiento térmico influye fuertemente sobre la composición y propiedades del deposito resultante:

- una atmósfera inerte evita la oxidación del material, al tiempo que las altas temperaturas propias del recocido, favorecen la evaporación Se de la película y, en menor medida, de ln
- la presencia de selenio durante el tratamiento térmico (selenizado) compensa la evaporación pero también promueve la cristalización de compuestos binarios de Cu_xSe y aumenta los costos asociados a trabajar con un vapor altamente tóxico en condiciones seguras
- la presencia de azufre durante el tratamiento térmico (sulfurizado) resulta en películas de morfología más homogénea que las películas tratadas en argón. Se observa también una menor contribución de fases secundarias de binarios tipo Cu_xS y una conversión casi completa del CulnSe₂ en CulnS₂
- un post-tratamiento en aire a temperatura moderada (200 °C) favorece el ingreso de oxígeno a la red de CulnSe₂ y pasiva las vacancias de Se originadas durante el tratamiento previo a alta temperatura, contribuyendo a mejorar las propiedades eléctricas de la heterojuntura
- Se ha demostrado que el ataque químico (*etching*) en solución de KCN es una metodología apropiada para remover tanto fases de Cu_xSe como de Cu_xS. En virtud de los resultados obtenidos, el tiempo de ataque de la película de CISe parece influir en mayor o menor medida según el método de deposición empleado para obtener la calcopirita.
- Mediante la utilización de electrodeposición pulsada se obtuvieron películas de CISe con morfologías más homogéneas y compactas que las depositadas potenciostáticamente. Esto estaría relacionado con el régimen difusional impuesto sobre el electrodo asociado al perfil de corriente (potencial) en el tiempo
- El CISe obtenido por ED pulsada presenta una menor tendencia a la formación de compuestos binarios del tipo Cu_xSe y una cierta proporción de Se metálico. Sin embargo, luego del tratamiento

térmico, la cantidad de fases binarias se reduce notablemente y al mismo tiempo el selenio se evapora parcialmente. Así, un leve ajuste en las concentraciones del electrolito y/o un recocido adecuado podría eliminar la necesidad de realizar ataques con soluciones de KCN.

- Las celdas ensambladas combinado óxidos de titanio o zinc densos y nanoestructurados con calcopiritas de cobre e indio presentaron una eficiencia más baja que la esperada. Se demostró sin embargo, que la deposición secuencial de todo el conjunto empleando diversas técnicas de bajo costo es posible y que, aunque pequeña, los dispositivos experimentales muestran una respuesta fotovoltaica cuantificable.
 - En los prototipos de celdas solares con óxidos nanoestructurados es indispensable la presencia de una capa densa que evite el contacto directo entre el semiconductor tipo p y el sustrato conductor.
 - El análisis de las curvas tensión-corriente demuestra que la incorporación de una capa nanoporosa del semiconductor tipo n mejora la respuesta de la celda solar. Esto fue demostrado para películas de nanoestructuradas de TiO₂ y de ZnO.
 - La presencia de una capa amortiguadora de un semiconductor tipo n, tanto de In₂Se₃
 como de In₂S₃, contribuye para mejorar la eficiencia en la conversión de corriente aumenta en un orden de magnitud la respuesta de la celda.
 - La electrodeposicion pulsada de CISe sobre sustratos duplex de TiO₂ denso y nanoestructurado permitió obtener prototipos de celdas solares con eficiencias cercanas al 1%. Ajustando las múltiples variables asociadas a la ED pulsada se podrá trabajar para mejorar su desempeño.
- Entre los principales factores que influyen negativamente sobre la eficiencia de las celdas solares investigadas pueden mencionarse las resistencias de las varias capas (probablemente asociadas a los espesores), las presencia de pinholes, estados superficiales u otro tipo de defecto, la existencia de fases remanentes indeseables como CVOs, Cu_xSe o Se y el posible desajuste entre bandas y/o las posiciones de las bandas de los semiconductores que conforman la heterojuntura p-n.

8. Trabajo a futuro

Sobre la base de los resultados obtenidos en el presente trabajo, se proponen algunas ideas para continuar la investigación de esta temática.

- Realizar una investigación puramente electroquímica de la electrodeposición de la calcopirita de CuInSe₂ comparando sustratos conductores y semiconductores con diferentes morfologías, utilizando técnicas como voltametrías cíclicas de barrido, electrodo rotatorio y espectroscopia de impedancia electroquímica.
- Investigar la utilización de diferentes agentes complejantes y aditivos en el baño de electrodeposición, y analizar qué cambios producen en el mecanismo de formación del CISe y el impacto resultante en las propiedades de las películas obtenidas (morfología, composición, etc).
- Estudiar la influencia de los parámetros asociados a la electrodeposición pulsada (E_c, E_A, t_C, t_A y t_θ) de películas de CISe sobre:
 - la capacidad de infiltración en sustratos nanoestructurados
 - o cambios morfológicos y estructurales
 - la formación de segundas fases, en vista de evitar el empleo de soluciones de cianuro para disolverlas
- Evaluar el impacto en la respuesta fotovoltaica de los dispositivos preparados:
 - o variando el espesor y la resistividad de cada película de la celda
 - o empleando tratamientos térmicos a diferentes tiempos y en diferentes atmósferas
- Investigar las propiedades físicas de la heterojuntura CISe-TiO₂, con el objetivo de:
 - cuantificar la barrera energética o desajuste entre las bandas de los semiconductores que inhibe la inyección y el flujo de los portadores
 - producir capas de TiO₂ con un número variable de portadores, con el propósito de reducir esta barrera energética.

9. Divulgación de resultados

A continuación se detallan los trabajos publicados en revistas internacionales y los trabajos presentados en Congresos internacionales y nacionales durante el desarrollo de la tesis.

9.1. PUBLICACIONES

1. M. Valdés, M. A. Frontini, M. Vázquez, A. Goossens[.] "Low-cost 3D nanocomposite solar cells obtained by electrodeposition of CuInSe₂". Applied Surface Science 254 (2007) 303–307

2. M. Valdés, M. Vázquez, A. Goossens. "*Electrodeposition of CuInSe*₂ and *In*₂*Se*₃ on flat and *nanoporous TiO*₂ substrates". Electrochimica Acta 54 (2008) 524–529.

3. M. Valdés, M. Berruet, A. Goossens, M. Vázquez "Spray deposition of CuInS2 on electrodeposited ZnO for low cost solar cells". Surface and Coatings Technology 204, 24, (2010), 3995 - 4000

4. M. Valdés, A. Goossens, M. Vázquez. "Sulfurization of electrodeposited CulnSe₂ on TiO₂ and TiO_2/In_2S_3 coated TCO electrodes". Materials Chemistry and Physics 125 (2011) 860–865

9.2. PRESENTACIONES EN CONGRESOS INTERNACIONALES

1. M. Valdés, M. Vázquez. *"Corrosión de acero de construcción en solución simulada de poro"*. Jornadas CONAMET-SAM 2004, del 3 al 5 de noviembre de 2004. La Serena, Chile.

2. M. Valdés, A. Goossens, M. Vázquez. "Electrodepocisión de CuInSe₂ para la obtención de celdas solares". Congreso Binacional SAM/CONAMET 2005. Del 18 al 21 de Octubre de 2005

3. M. Valdés, M. Vázquez. *"Corrosión de armaduras en hormigones y morteros de reparación"*. IV Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción, del 20 al 23 de septiembre 2004. Tegucigalpa, Honduras.

 M. Valdés, M.A. Frontini, A. Goossens, M. Vázquez. "Low-cost 3D nanocomposite solar cells obtained by electrodeposition of CulnSe₂". 13th International Conference on Solid Films and Surface (ICSFS - 13).
 Del 6 al 10 de noviembre de 2006, San Carlos de Bariloche, Argentina. 5. M. Valdés, M. Berruet, A. Goossens and M. Vázquez. *"Solar cells prepared by electrodeposition of CuInSe₂ on various substrates"*. 58th Meeting of the International Society of Electrochemistry. 9 al 14 de septiembre de 2007. Banff, Canadá.

6. M. Valdés, A. Goossens, M Vázquez. "Electrodeposition of In₂Se₃ and CuInSe₂ on TiO₂ substrates for potential use in solar cells" Gordon Research Conference on Electrodeposition, Del 28 de Julio al 1 de agosto del 2008, Colby – Sawyer College, New London, NH, USA.

M. Berruet, M. Valdes, A. Goossens. "Spray deposition of CuInS₂ on electrodeposited ZnO for low cost solar cells". M. Vazquez 11th International Conference of Advanced Materials. Oral presentation: 20-25 September 2009. Rio de Janeiro, Brazil.

8. M. Valdes, A. Goossens, M. Vazquez. 11th Oral presentation: *"The performance of sulphurized TiO₂/In₂Se₃/CuInSe₂ solar cells". 11th International Conference of Advanced Materials. 20-25 September 2009. Rio de Janeiro, Brazil.*

 M. Valdés, A. Goossens, M. Vázquez. "*Electrodeposition of CuInSe₂ on TiO₂ coated TCO electrodes*".
 61st Meeting of the International Society of Electrochemistry. 27 de septiembre al 1 de Octubre de 2010. Niza, Francia.

9.3. PRESENTACIONES EN CONGRESOS NACIONALES

1. M. Valdés, M. Frontini, A. Goossens, M. Vázquez. "Preparación de CuInSe₂ por electrodeposición". Reunión Nacional Sólidos 05. Del 1 al 5 de noviembre de 2005. Bariloche, Argentina.

2. M. A. Frontini, M. Valdés, A. Goossens y M. Vázquez. *"Evaluación preliminar de los parámetros que controlan la electrodeposición de CuInSe₂ sobre TCO".* SIBAE 2006. XVII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. Del 3 al 7 de abril de 2006. La Plata, Argentina.

3. M. Valdés, M. A. Frontini, A. Goossens, M. Vázquez. *"Adición de capas amortiguadoras (buffer) de In₂Se*₃ *en celdas solares de TiO*₂/*CuInSe*₂ *obtenidas por electrodeposición"* XV Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Del 17 al 20 de abril de 2007, Tandil, Argentina.

4. M. A. Frontini, M. Valdés, A. Goossens, M. Vázquez. "Efecto del agregado de un agente complejante sobre la electrodeposición de CuInSe₂ (CIS)". XV Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Del 17 al 20 de abril de 2007, Tandil, Argentina.