



# Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas

Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables

Título:

**Estudio por simulación numérica de celdas solares de películas delgadas CIGSe, obtenidas a través de un proceso híbrido de 3 etapas (3SH)**

Tesis que Presenta:

**M. en C. Luis Dorian Valencia Ordóñez**

Para obtener el grado de:

**Doctor en Materiales y Sistemas Energéticos  
Renovables.**

Directores de tesis:

**Dr. Jorge Evaristo Conde Díaz**

IIIER – UNICACH

**Dr. Velumani Subramanian**

CINVESTAV-IPN / TEXAS A & M University

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México. 2023



**UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS**  
**SECRETARÍA ACADÉMICA**  
**DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas a 24 de enero de 2023  
Oficio No. SA/DIP/092/2023  
Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

C. Luis Dorian Valencia Ordóñez  
CVU 252953

Candidato al Grado de Doctor en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables  
Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables  
UNICACH  
P r e s e n t e

Con fundamento en la opinión favorable emitida por escrito por la Comisión Revisora que analizó el trabajo terminal presentado por usted, denominado Estudio por simulación numérica de celdas solares de películas delgadas CIGSe, obtenidas a través de un proceso híbrido de 3 etapas (3SH) cuyos Directores de tesis son el Dr. Jorge Evaristo Conde Díaz (CVU 46253) y Dr. Velumani Subramaniam (CVU 25794) quienes avalan el cumplimiento de los criterios metodológicos y de contenido; esta Dirección a mi cargo autoriza la impresión del documento en cita, para la defensa oral del mismo, en el examen que habrá de sustentar para obtener el Grado de Doctor en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables.

Es imprescindible observar las características normativas que debe guardar el documento impreso, así como realizar la entrega en esta Dirección de un ejemplar empastado.

**Atentamente**  
**"Por la Cultura de mi Raza"**

**Dra. Carolina Orantes García**  
**Directora**



C.c.p. Dr. Pascual López de Paz, Director del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH. Para su conocimiento.  
Dr. Héber Vilchis Bravo, Coordinador del Posgrado, Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH. Para su conocimiento  
Archivo/minutario.

RJAG/COG/eco/igp/gtr

**2023 AÑO DE FRANCISCO VILLA**  
**EL REVOLUCIONARIO DEL PUEBLO**



Dirección de Investigación y Posgrado  
Libramiento Norte Poniente No. 1150  
Colonia Lajas Maciel C.P. 29039  
Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México  
Tel:(961)6170440 EXT.4360  
investigacionyposgrado@unicach.mx

## Resumen

La celda solar de película fina (TFSC) de tecnología fotovoltaica basada en *CIGSe* es un desarrollo de los más prometedores para satisfacer la demanda actual de consumo de energía y sustituir los combustibles fósiles no renovables para la producción de energía. Varios estudios, experimentales y teóricos, tienen como objetivo mejorar la eficiencia para alcanzar el límite de Shockley-Queisser.

Este estudio utiliza un simulador 2-D Silvaco ATLAS para diseñar y optimizar los parámetros de material de *CIGSe* TFSC, teniendo en cuenta datos experimentales y teóricos obtenidos previamente a través de la deposición y caracterización sobre dispositivos basados en *CIGS*, *CdS* y *ZnO*. Parámetros como los de defecto de cola, fueron definidos para los materiales de estructura *CIGSe* TFSC para estudiar los defectos profundos y su influencia en el rendimiento, optimizando parámetros favorables en condiciones experimentales para cada capa de estructura de celda solar basada en *CdS/CIGSe*. En las simulaciones se analizan los parámetros esenciales de la capa absorbente *CIGSe*, como espesor, ancho de banda prohibida, concentración de portadores, afinidad electrónica, entre otros parámetros físicos. Esta optimización de los parámetros simulados para el dispositivo *CIGSe* logró un 21.92 % de eficiencia de conversión.

La simulación y el análisis del rendimiento del dispositivo para los parámetros del material absorbente obtuvieron datos de los resultados experimentales del novedoso método de deposición híbrida informado por primera vez en esta investigación. Las simulaciones adoptaron varios resultados experimentales, incluido el espesor de *CdS* y *CIGSe*, que afectan significativamente el rendimiento del dispositivo más que otros parámetros. Los resultados experimentales simulados de las capas convencionales *Mo*, *CIGSe*, *CdS*, *i-ZnO* y *ZnO:Al* arrojaron una eficiencia del 15.01%. Los resultados simulados pueden allanar el camino para comprender algunos mecanismos de portadores y dispositivos, lo que ayuda a fabricar *CIGSe* TFSC de espesores delgados y alta eficiencia.



Por último se presenta un caso de estudio de las tasas de recombinación en la unión PN de los semiconductores, para comprender como están interactuando entre nuestras películas en el dispositivo de celda solar.

### **Palabras clave**

Cu(InGa)Se<sub>2</sub>, Celdas Solares, Deposito Híbrido, Simulación, Atlas-Silvaco, Defectos, Recombinación.



## Abstrac

The thin film solar cell (TFSC) of photovoltaic technology based on CIGSe is one of the most promising developments to meet the current demand for energy consumption and replace non-renewable fossil fuels for energy production. Several studies, experimental and theoretical, aim to improve the efficiency to reach the Shockley-Queisser limit.

This study uses a 2-D Silvaco ATLAS simulator to design and optimize the material parameters of CIGSe TFSC, taking into account experimental and theoretical data previously obtained through deposition and characterization on CIGS, CdS and ZnO-based devices. Parameters such as tail defect were defined for CIGSe TFSC framework materials to study deep defects and their influence on performance, optimizing favorable parameters under experimental conditions for each layer of CdS/CIGSe-based solar cell framework. The simulations analyze the essential parameters of the CIGSe absorber layer, such as thickness, bandgap, carrier concentration and electron affinity. This optimization of the simulated parameters for the CIGSe device achieved a 21.92% conversion efficiency.

Simulation and analysis of device performance for absorbent material parameters obtained data from the experimental results of the novel hybrid deposition method reported for the first time in this investigation. The simulations adopted several experimental results, including CdS and CIGSe thickness, which significantly affect device performance more than other parameters. The simulated experimental results of the conventional Mo, CIGSe, CdS, *i*-ZnO and ZnO:Al layers yielded an efficiency of 15.01%. The simulated results can pave the way to understand some carrier and device mechanisms, helping to fabricate low-layer, high-efficiency CIGSe TFSCs.



Finally, a case study of the recombination rates in the PN junction of semiconductors is presented, to understand how our films are interacting in the solar cell device.

### **Keywords**

Cu(InGa)Se<sub>2</sub>, Solar Cells, Hybrid Deposit, Simulation, Atlas-Silvaco, Defects, Recombination.



**Dedicado a:**  
**“Mi amada esposa e hijas”**



## Agradecimientos

A mi familia, a mi amada esposa Emmy Ordóñez por su apoyo incondicional, paciencia y respaldo, a mis hijas Paulina Arielle y Sofía Larissa que son mi motor y mayor motivación; a mis padres Rafael Valencia y Cielo Ordóñez que siempre han sido mi ejemplo de superación y constancia, y a toda mi demás familia con la que siempre he contado y que jamás han dejado de creer en mí.

Esta tesis no hubiera sido posible sin el apoyo de varias personas e instituciones a las cuales me es muy gratificante brindarles mi más apreciable agradecimiento.

Le agradezco a mi director de tesis el Dr. Jorge Evaristo Conde Díaz, Investigador Catedra-CONACYT dentro del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables de la UNICACH, misma institución que me abrió las puertas para cumplir esta meta. Mi director, con quien siempre conté con el respaldo y apoyo para lograr los objetivos académicos, así como el empuje para superarme a mí mismo y cumplir con los retos planteados dentro de este trabajo.

Quiero agradecer también al Dr. Velumani Subramaniam, Investigador del CINESTAV-IPN, Zacatenco, quien además de brindarme la asesoría y respaldo para este trabajo, me dio la oportunidad de realizar estancias en los laboratorios de este importante centro de investigación, que sin duda sirvieron para detonar la calidad del trabajo que hoy presento.

Agradezco al Dr. Heber Vilchis Bravo, Dr. J. Francisco Pola Albores y Dr. Carlos A. Meza Avendaño, quienes a lo largo del programa fungieron como evaluadores de este trabajo, sin duda sus aportes fueron de gran relevancia en la mejora y culminación de nuestros objetivos.



Un agradecimiento especial a los compañeros estudiantes e investigadores que en el camino se convirtieron en amigos, que además de buenos momentos también fueron de apoyo y aporte a este trabajo, al Dr. Ashok Adhikhari, Dr. Ganesh Regmi, Dr. Onyekachi Michael Nwakanma, Mtra. Alejandra Alvarado, Mtro. Marco Zúñiga, Mtra. Rocío Sánchez, Mtro. Hugo C. Ramos así como todos los demás compañeros que de alguna u otra forma brindaron su apoyo en la realización de este sueño.

Sin duda mi agradecimiento a las instituciones que hicieron posible la culminación de este sueño, a la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas, a través del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, que me dio la oportunidad de formarme en el programa doctoral que imparte; al Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) unidad Zacatenco, por la oportunidad de realizar las estancias que me permitieron conocer y trabajar en sus laboratorios; y agradezco a CONACyT quien a través del fondo mixto SENER-CONACyT me otorgó la beca que hizo posible la realización de este trabajo.



# Índice

Resumen.....	II
Abstrac .....	IV
Agradecimientos .....	VII
Índice de figuras .....	XIII
Índice de tablas .....	XVI
Lista de acrónimos .....	XVII
Capítulo 1.- Introducción.....	1
1.1 Energía.....	1
1.1.1 Energía renovable .....	3
1.1.2 Energía solar .....	4
1.1.3 Espectro solar .....	4
1.2 Energía fotovoltaica .....	6
1.2.1 Dispositivos solares fotovoltaicos .....	8
1.2.2 Parámetros eléctricos básicos de las celdas solares .....	9
1.2.2.1 Corriente de corto circuito .....	11
1.2.2.2 Voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ) .....	12
1.2.2.3 Curvas I-V .....	13
1.2.2.4 Factor de llenado FF (Fill Factor) .....	14
1.2.2.5 Eficiencia .....	15
1.2.3 Materiales semiconductores de interés fotovoltaico .....	15
1.3 Interfaces en celdas solares .....	18
1.3.1 Homouniones .....	19
1.3.2 Heterouniones.....	20
1.4 Ecuaciones básicas en celdas solares.....	22
1.4.1 Modelos de recombinación de pares electrón – hueco.....	24
1.4.1.1 Recombinación radiactiva .....	24
1.4.1.2 Recombinación Shockley-Read-Hall.....	25
1.4.1.3 Recombinación Auger .....	26
1.5 Tecnologías de celdas solares .....	26



1.6 Planteamiento del problema .....	28
1.7 Objetivos .....	29
1.7.1 Objetivo general.....	29
1.7.2 Objetivos Específicos.....	29
1.8 Justificación .....	30
Capítulo 2 Celdas solares de películas delgadas Cu (In, Ga) Se <sub>2</sub> .....	33
2.1 Celdas solares basadas en calcopiritas.....	33
2.2 Estructura de la capa absorbente CIGSe .....	35
2.3 Banda de energía prohibida o ancho de banda prohibida.....	37
2.4 Coeficiente de absorción en semiconductores .....	38
2.5 Estructura y características del dispositivo .....	40
2.5.1 Sustrato .....	40
2.5.2 Contacto trasero de Molibdeno .....	41
2.5.3 Capa absorbente CIGSe .....	42
2.5.4 Capa búfer CdS .....	42
2.5.5 Capas ventana ZnO:i y ZnO:Al .....	43
2.5.5.1 Espectro de absorción de i-ZnO y ZnO:Al.....	44
Capítulo 3.- Procesos experimentales de depósitos de celdas solares de películas delgadas CIGSe <sub>2</sub> .....	50
3.1 Métodos de depósito de la capa absorbente al vacío .....	51
3.1.1 Proceso de coevaporación .....	51
3.1.2 Proceso de coevaporación de uno, dos y tres pasos. ....	52
3.1.3 Proceso CURO (Cu Rich/ Off).....	55
3.1.4 Fenómeno de recristalización .....	56
3.2 Métodos de depósito de la capa absorbente sin vacío.....	57
3.2.1 Proceso electroquímico.....	58
3.2.2 Proceso de solución.....	58
3.2.3 Proceso por rocío pirolítico .....	59
3.3 Proceso híbrido por tres etapas .....	60
Capítulo 4.- Proceso y resultados experimentales.....	65
4.1 Técnicas de fabricación del dispositivo completo de la celda solar.....	66
4.1.1 Deposito de la capa de Molibdeno como contacto trasero.....	66
4.1.2 Deposito de la capa absorbente CIGSe por el proceso híbrido.....	68



4.1.2.1 Deposito de los precursores por roció pirolítico (primera etapa) .....	69
4.1.2.2 Deposito de los precursores por coevaporación (segunda y tercera etapa) .....	71
4.1.3 Deposito de la capa búfer de CdS .....	74
4.1.4 Capas ventana de ZnO y contactos .....	76
4.2 Caracterización de las películas que forman la unión P-N .....	77
4.2.1 Caracterización de la capa absorbente CIGSe .....	78
4.2.1.1 Estudio XRD .....	78
4.2.1.2 Espectroscopia Raman .....	79
4.2.1.3 Estudio de SEM.....	80
4.2.1.4 Estudio de AFM .....	82
4.2.1.5 Estudio de las propiedades eléctricas. ....	83
4.2.2 Caracterización de la capa búfer CdS .....	86
4.2.2.1 Estudio XRD .....	86
4.2.2.2 Espectroscopia Raman .....	88
4.2.2.3 Estudio de SEM.....	89
4.2.2.4 Estudio de AFM .....	90
4.2.2.5 Estudio de las propiedades eléctricas. ....	91
Capítulo 5.- Simulación eléctrica de dispositivos para celdas solares de películas delgadas .....	101
5.1 Panorama general del software de simulación.....	101
5.2 Entorno general del software SILVACO – ATLAS™ .....	102
5.3 Diseño y construcción básica del dispositivo .....	104
5.3.1 Malla.....	106
5.3.2 Regiones .....	107
5.3.3 Electrodo.....	107
5.3.4 Impurezas .....	108
5.3.5 Material .....	108
5.3.6 Modelos.....	109
5.3.7 Métodos de solución.....	110
5.3.8 Haz de luz .....	110
5.3.9 Especificaciones de la solución .....	111
5.3.10 Extracción de resultados .....	112
5.4 Resultados de la simulación .....	112



5.4.1 Análisis del comportamiento del dispositivo en función de parámetros teórico.....	113
5.4.2 Obtención del modelo de simulación de eficiencia record.....	115
5.4.3 Análisis del dispositivo en función de parámetros experimentales de la película CIGSe .....	120
5.4.4 Análisis del dispositivo en función de parámetros experimentales en la unión de los semiconductores P-N .....	121
5.4.5 Simulación de resultados experimentales de Mo, CIGSe, CdS, i-ZnO y ZnO:Al.....	125
5.4.6 Obtención y análisis de las tasas de recombinación del dispositivo .....	126
Conclusiones .....	135
Perspectivas hacia el futuro .....	137
Anexos.....	138

# Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Curva de la población global a lo largo del último millón de años en correlación con la curva de emisión de CO <sub>2</sub> [3]. .....	2
<b>Figura 2.</b> Capacidad de energía renovable en el mundo, Unión Europea (UE-28); Brasil, Federación Rusa, India, China y Sudáfrica (BRICS) y los sientes líderes, finales de 2015 [3]. .....	3
<b>Figura 3.</b> Distribución espectral de la luz solar [5]. .....	5
Figura 4. Capacidad y adicionales anuales de energía solar fotovoltaica desde 2007 a 2017 [3]. .....	7
<b>Figura 5.</b> Circuito eléctrico de una celda solar fotovoltaica. ....	9
<b>Figura 6.</b> Espectro solar bajo tres diferentes masas de aire (longitud relativa de la atmosfera que han de atravesar los rayos) [9]. .....	12
<b>Figura 7.</b> Circuito eléctrico de una celda solar fotovoltaica. ....	14
<b>Figura 8.</b> Estructura de bandas para dos semiconductores cristalinos, (a) Si y (b) GaAs [16]. .....	16
<b>Figura 9.</b> Diagrama de bandas de una homounión n-p en equilibrio termodinámico. ....	19
<b>Figura 10.</b> Tipos de alineamientos de la banda de energía: (a) tipo I o abierta, (b) tipo II o escalonadas, (c) tipo III o rota. ....	20
<b>Figura 11.</b> Diagrama de bandas de una heterunión formada por la unión de dos piezas. ....	21
<b>Figura 12.</b> Las mejores eficiencias de celdas solares en investigación (Best Research-Cell Efficiency Chart, s. f.). .....	35
<b>Figura 13.</b> Estructura calcopirita Cu (In <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> ) (SySe <sub>1-y</sub> ) <sub>2</sub> . .....	36
<b>Figura 14.</b> Comparación del coeficiente de absorción entre diferentes materiales perovskita y calcopiritas con aplicación en celdas solares de película delgada [17]. .....	39
<b>Figura 15.</b> TFSC con capa absorbente de calcopirita. ....	40
<b>Figura 16.</b> Relación entre espectros de absorción y longitud de onda [34]. .....	44
<b>Figura 17.</b> Esquema de depósito de CIGSe por proceso de un solo paso [10]. .....	53
<b>Figura 18.</b> Esquema de depósito de CIGSe, proceso por Boeing o de dos pasos [13]. .....	53
<b>Figura 19.</b> Esquema de depósito de CIGSe, proceso de tres pasos [15]. .....	54
<b>Figura 20.</b> Ilustración gráfica del proceso CURO. τ representa los flujos de los elementos individuales [21]. .....	55
<b>Figura 21.</b> Esquema de la técnica de depósito de películas delgadas por rocío pirolítico. ....	59
<b>Figura 22.</b> Esquema de la estructura de una celda solar de película delgada basada en CIGSe. ....	65
<b>Figura 23.</b> Una imagen del equipo de pulverización de CC para Mo deposición de contacto posterior. ....	68

<b>Figura 24.</b> Técnica de pirólisis por pulverización neumática para la deposición de películas delgadas de $\text{In}_2\text{Se}_3$ .....	70
<b>Figura 25.</b> a) Equipo de proceso coevaporación, b) esquema del proceso de segunda y tercera etapa. ....	73
<b>Figura 26.</b> a) Horno de vacío MTI y b) proceso de selenización utilizado para películas delgadas CIGSe. ....	74
<b>Figura 27.</b> Esquema de la técnica de deposición por baño químico. ....	76
<b>Figura 28.</b> Patrones XRD de películas delgadas CIGSe depositadas a tres temperaturas de sustrato de primera etapa diferentes a) antes de la selenización y b) después de la selenización.....	79
<b>Figura 29.</b> Espectroscopia Raman de películas delgadas CIGSe depositadas a tres temperaturas de sustrato de primera etapa diferentes a) antes de la selenización y b) después de la selenización. .	80
<b>Figura 30.</b> Imágenes SEM de las películas delgadas CIGSe abc) antes de la selenización, def) después de la selenización a tres temperaturas diferentes de sustrato de primera etapa de 320, 320 y 340 °C. ....	81
<b>Figura 31.</b> Imágenes SEM de las películas delgadas CIGSe abc) antes de la selenización, def) después de la selenización a tres temperaturas diferentes de sustrato de primera etapa de 320, 320 y 340 °C. ....	83
<b>Figura 32.</b> Patrones XRD de películas delgadas de CdS a diferentes deposiciones a) temperaturas y b) tiempos.....	87
<b>Figura 33.</b> Espectros Raman de películas delgadas de CdS depositadas en diferentes condiciones de deposición a) temperaturas y b) tiempos.....	88
<b>Figura 34.</b> Imágenes SEM de películas delgadas de CdS depositadas a varias temperaturas a-d) de deposición e i-v) tiempos.....	90
<b>Figura 35.</b> Las imágenes 2D AFM ( $2 \times 2 \mu\text{m}$ ) de películas delgadas de CdS a diferentes temperaturas de deposición a-d) y tiempos i-v.....	91
<b>Figura 36.</b> Ejemplo de una malla típica en SILVACO ATLAS™.....	107
<b>Figura 37.</b> Estudios de eficiencia de CIGSe TFSC a través de la simulación Silvaco ATLAS™ con respecto a (a) Espesor $t_h$ , (b) ancho de banda prohibida ( $E_g$ ), (c) concentración de portadores ( $N_A$ ) y (d) afinidad electrónica ( $\chi_e$ ) de la capa absorbente de CIGSe. ....	115
<b>Figura 38.</b> Curva característica J-V para simulación ajustada (Se inserta una Tabla con los registros de los parámetros del funcionamiento del dispositivo y resultados simulados de CIGSe TFSC). ....	119
<b>Figura 39.</b> Curva de características J-V de simulación ajustada y parámetros experimentales de las películas delgadas CIGSe depositadas a 320, 330 y 340 °C.....	121
<b>Figura 40.</b> Curva J-V de CIGSe TFSC mediante la sustitución de parámetros de películas delgadas de CIGSe y CdS donde la celda solar se estudia en tres condiciones diferentes de CIGSe en condiciones para el depósito constante de películas delgadas de CdS.....	124



- Figura 41.** Curva de características J-V de CIGSe TFSC para simulación ajustada y después de intercambiar los resultados experimentales de películas delgadas de Mo, CIGSe, CdS, i-ZnO y ZnO:Al a la simulación optimizada..... 126
- Figura 42.** Curva de recombinación para CIGSe TFSC optimizado medido a 500 mV. .... 127
- Figura 43.** Curvas de recombinación para CIGSe TFSC después de reemplazar los parámetros experimentales de las películas delgadas de CIGSe depositadas a 320, 330 y 340 °C. .... 128
- Figura 44.** Curvas de recombinación de CIGSe TFSC después de reemplazar los parámetros experimentales de CIGSe y CdS (depositadas a 80 °C durante 20 minutos) películas delgadas. .... 129



## Índice de tablas

<b>Tabla 1</b> Ancho de banda prohibida y estructura cristalina para algunos elementos y compuestos semiconductores. ....	17
<b>Tabla 2</b> Propiedades eléctricas para películas delgadas CIGSe después de la Selenización a diferentes temperaturas del sustrato de la primera etapa. ....	84
<b>Tabla 3.</b> Resultados del estudio de EDS a las películas CIGSe posterior al proceso de selenización .	85
<b>Tabla 4.</b> Propiedades eléctricas de películas delgadas de CdS preparadas por el método CBD. ....	93
<b>Tabla 5.</b> Diseño de grupo de comandos y sentencias para un archivo Silvaco ATLASTM [38]. ....	104
<b>Tabla 6.</b> Parámetros de materiales utilizados en el estudio de simulación para CIGSe TFSC. ....	118
<b>Tabla 7.</b> Parámetros de cola y defectos profundos [10]. ....	118
<b>Tabla 8.</b> Parámetros del dispositivo de CIGSe TFSC después de reemplazar los parámetros experimentales de películas delgadas de CIGSe y CdS. ....	122



## Lista de acrónimos

GW	Giga Watts
AM	Air Mass
CdTe	Cadmium Telluride
a-Si	Amorphous Silicon
MJSC	Multi-Junction Solar Cells
GaAs	Gallium Arsenide
I <sub>d</sub>	Dark Current
I <sub>SH</sub>	Shunt Current
I <sub>sc</sub>	Short-Circuit Current
J <sub>sc</sub>	Short Circuit Current Density
V <sub>oc</sub>	Open-Circuit Voltage
E <sub>g</sub>	Energy Gap
CDs	Compact Disc
DVDs	Digital Video Disc
LED	Light Emitting Diode
SRH	Shockley-Read-Hall
TFSC	Thin Films Solar Cells
ODC	Ordered Defect Compounds
MoSe <sub>2</sub>	Molybdenum Diselenide
TCO	Transparent Conducting Oxide
DOS	Density Of States
CURO	Copper-Rich-Off
CSP	Chemical Spray Pyrolysis
PDT	Photodynamic Therapy
SLG	Soda-Lime Glass
PSP	Pneumatic Spray Pyrolysis
CBD	Chemical Bath Deposition
RF	Radio-Frequency



XRD

X-Ray Diffraction

SEM

Scanning Electron Microscopy

EDS

Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

AFM

Atomic Force Microscopy

# Capítulo 1.- Introducción

En el planeta se produce energía eléctrica en mayor proporción a partir de recursos no renovables como el carbón y el petróleo que presentan importantes emisiones del gas de efecto invernadero, generando un impacto ambiental negativo y aumentando la contaminación.

Por ello es imperativo, acercarnos cada vez más al uso de fuentes de energías renovables como una alternativa de solución, entre esas fuentes renovables, indudablemente destaca la energía fotovoltaica, debido a amplia gama de aplicaciones, su creciente demanda entre la sociedad y sus avances tecnológicos que nos brindan cada día mayores rendimientos a un mejor costo.

Los avances realizados en el campo de la electrónica aplicada y de la ciencias de los materiales han permitido desarrollar numerosas alternativas de solución para el uso de fuentes no convencionales de energía, como lo es la energía solar fotovoltaica, que según fuentes de la Asociación Mexicana de Energía Solar, México cuenta con un potencial para instalar cerca de 1800 GW. Es por ello que la Secretaría de Energía ha creado mecanismos que coadyuven en la búsqueda de alternativas y en la investigación en el tema de la energía fotovoltaica.

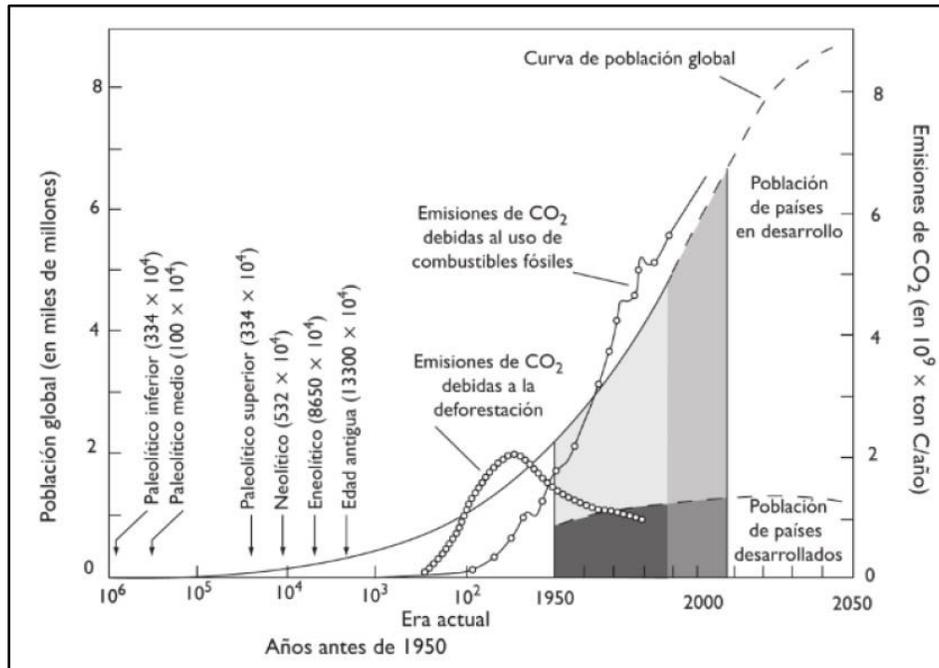
## 1.1 Energía

Todo lo que constituye al universo es energía; la cual se puede ver en diferentes formas como en trabajo y calor. De forma particular puede ser subdividida en: energía cinética, energía potencial, energía química, energía eléctrica, nuclear, etc. La energía se define como la capacidad de los cuerpos o conjuntos de éstos para desarrollar un determinado trabajo [1].

Desde las civilizaciones antiguas, se ha venido buscando fuentes de energía. Antiguamente sus mayores fuentes eran el sol y combustibles altamente flamables,

cuyo mayor fin era solo producir calor. No fue hasta finales del siglo XIX que dichos combustibles fueron utilizados en motores de combustión externa. En ese momento, comenzó un avance científico que permitió el descubrimiento de formas y medios en que transformar energía.

La segunda revolución industrial dio como resultado el uso de la energía eléctrica en la mayoría de las actividades cotidianas que realiza el ser humano. Esto ha conllevado a que la demanda energética y la producción de esta incrementen, poniendo en riesgo valiosos recursos naturales no renovable (petróleo, gas natural, etc.) así como al medio ambiente (Figura 1).



**Figura 1.** Curva de la población global a lo largo del último millón de años en correlación con la curva de emisión de CO<sub>2</sub> [3].

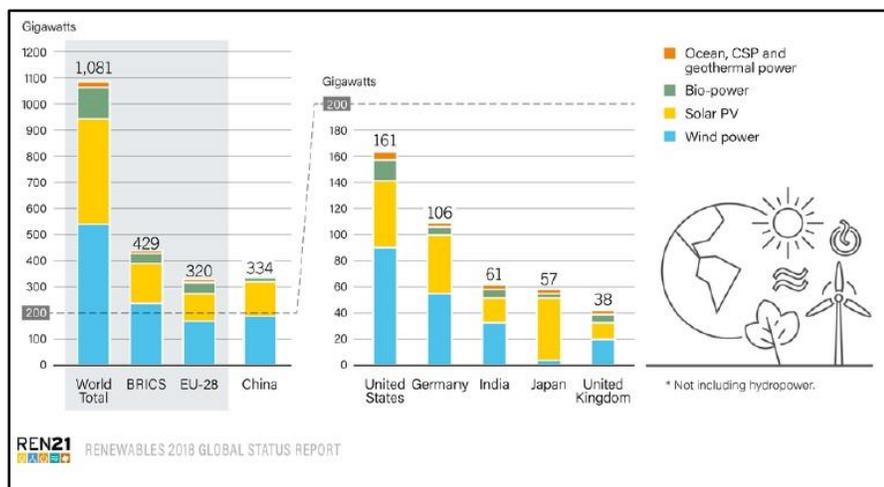
La problemática ambientalista sobre el uso desmesurado de hidrocarburos y sus consecuencias, han impulsado a la investigación sobre nuevas formas de satisfacer dicha demanda energética de forma amigable con el medio ambiente.

### 1.1.1 Energía renovable

Se le denomina energía renovable a aquella que utiliza fuentes inagotables, o bien fuentes que se renuevan. La principal fuente de energía renovable es la que proviene del sol.

La mayoría de la energía en nuestro planeta proviene de forma directa o indirecta del sol (las excepciones son: la nuclear, la geotermia). Por ejemplo; la biomasa necesita del sol para realizar fotosíntesis; la energía eólica se origina por el diferente calentamiento (debido a la radiación solar) de distas zonas de la atmósfera, creando masas de aire de diferentes densidades; el sol es parte del ciclo del agua, por lo que está involucrado en la energía hidráulica [2].

Durante el 2017, se añadió aproximadamente 178 *Giga Watts (GW)* de capacidad de energía renovable, el cual es el mayor incremento anual registrado. En total se alcanzó 1081 *GW* de capacidad de energía renovable en el mundo (ver Figura 2). A finales del 2017, la capacidad de energía renovable era suficiente para abastecer aproximadamente el 26.5% de la electricidad mundial, en conjunto con la energía hidráulica, que proporciona alrededor del 16.4% [3].



**Figura 2.** Capacidad de energía renovable en el mundo, Unión Europea (UE-28); Brasil, Federación Rusa, India, China y Sudáfrica (BRICS) y los sientes líderes, finales de 2015 [3].



Las energías renovables prometen ser la solución a ciertos problemas ambientales, al sustituir las energías convencionales de los hidrocarburos. Un ejemplo de estas es la energía fotovoltaica, la cual utiliza la radiación solar para producir energía sin generar residuos durante dicho proceso.

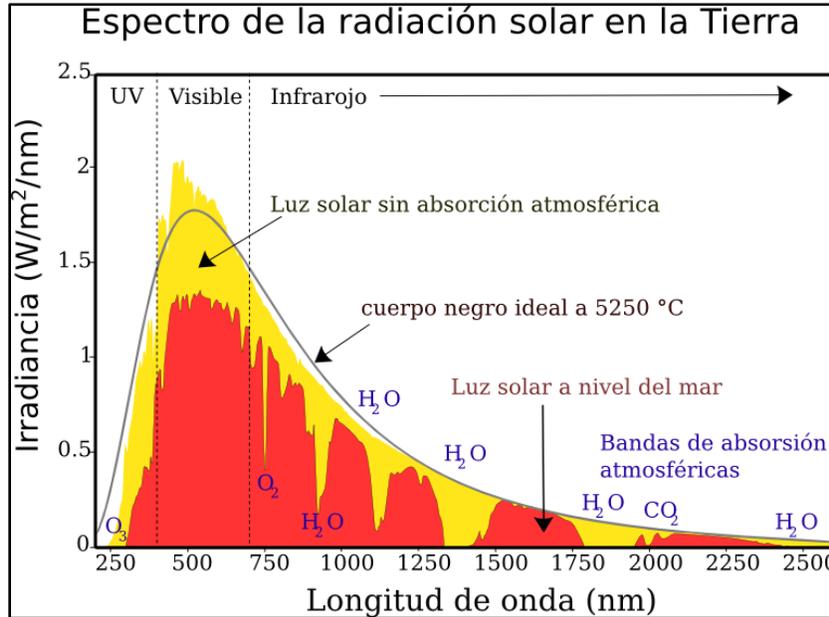
### **1.1.2 Energía solar**

El sol es nuestra principal fuente de energía por lo que la mayoría de nuestras actividades diarias se realizan en presencia de este astro. Debido a que la órbita de la tierra no es circular sino ovalada, la distancia del sol hacia esta varía según su posición. La distancia más cercana entre el sol y la tierra se llama perihelio y es de 147, 090,000 *km* y la más lejana se llama afelio y es de 152, 100,000 *km*. La irradiancia solar total que incide a la tierra es de 1365  $W/m^2$  (constante solar) debido a que el flujo de radiación solar que llega a la capa externa de la atmósfera es del 3% [4]. Sin embargo, cierta energía es absorbida por la atmósfera, permitiendo llegar a la biosfera terrestre 900-1000  $W/m^2$ .

### **1.1.3 Espectro solar**

La radiación que recibe la Tierra desde el Sol llega en forma de ondas electromagnéticas que se desplazan por el espacio. Este es un fenómeno físico vibratorio que se representa en forma de ondas, y como proviene del sol, se le denomina radiación solar. Esta radiación puede ser visible o no visible, ya que la gamas de radiaciones visibles para el ojo humano (espectro visible) abarca longitudes de onda entre 0.38-0.78  $\mu m$ . Es decir, dentro del espectro visible, las longitudes de onda menor y mayor corresponden a los colores de violeta y rojo, respectivamente (Figura 3). Por lo tanto, la luz blanca del Sol que nosotros percibimos es la superposición de todos los colores. Con longitudes de onda mayores que la del rojo, están los infrarrojos, los microondas y las ondas de radio.

Con longitudes de onda menores que la del violeta, están los ultravioleta, los rayos X y los rayos gamma [5]. La radiación que incide sobre la superficie terrestre tiene una longitud de onda de 300 *nm* a 2500 *nm*.



**Figura 3.** Distribución espectral de la luz solar [5].

Cada longitud de onda corresponde a una frecuencia y a una energía; las longitudes de ondas cortas tienen una frecuencia más alta y una mayor energía (UV), las longitudes de onda larga tienen un frecuencia y energía menor (IR) [4].

La absorción y dispersión dependen del tamaño de la trayectoria de la luz a través de la atmósfera, ángulo de incidencia, partículas de polvo y vapor de agua. Esta pérdida se puede calcular por la masa de aire (AM) (Ec.1) de acuerdo con el Zenith (Z) del lugar estudiado:

$$AM \approx \frac{1}{\cos Z} \tag{1}$$

Usualmente la masa de aire se toma de AM1.5, dando una irradiancia de 844 *W/m²*, Sin embargo para caracterizar las celdas solares se utiliza una irradiancia AM1.5 normalizada a 1000 *W/m²* [6].

## 1.2 Energía fotovoltaica

Las celdas fotovoltaicas transforman la energía de los fotones provenientes del espectro visible de la luz del sol en energía eléctrica. Estas celdas son hechas con materiales semiconductores, los cuales aumentan su conductividad cuando se les hace incidir fotones con suficiente energía para ser absorbidos por el material, transfiriendo energía a los electrones de valencia del semiconductor, creando así un flujo de electrones. A esto se le conoce como efecto fotovoltaico, descubierto experimentalmente por Henri Becquerel. Sus fundamentos teóricos aparecieron con la teoría cuántica de Max Planck y la explicación del efecto fotoeléctrico dado por Albert Einstein.

Desde el descubrimiento del efecto fotovoltaico en 1838, diversos científicos han buscado diferentes materiales, métodos y/o tratamientos para aumentar eficiencias. Las primeras celdas fueron hechas de selenio seguidas por las de silicio. Cuando se alcanzaron eficiencias significativas, se comenzó a instalar en pequeños dispositivos, tales como juguetes, relojes, radios, entre otras. Este pequeño mercado no permitía desarrollar ampliamente los paneles fotovoltaicos. No fue hasta que la NASA necesitó una fuente fiable de energía para los aparatos en los satélites espaciales, por lo que en 1958 lanzó un satélite con un panel fotovoltaico que producía 0.1W. Gracias a esto, las investigaciones en esta rama han ido creciendo, dando como resultados nuevos materiales y métodos para producir paneles fotovoltaicos.

La producción de energía fotovoltaica ha ido creciendo en los últimos 30 años. Sin embargo, el mayor avance se ha visto en los últimos 10 años (Figura 4). Actualmente existen diferentes materiales para elaborar celdas fotovoltaicas, tales como: silicio, arseniuro de galio y telurio de cadmio. Este último es utilizado para elaborar películas delgadas para el mismo fin, pero con la ventaja que se necesita menos material para su elaboración.

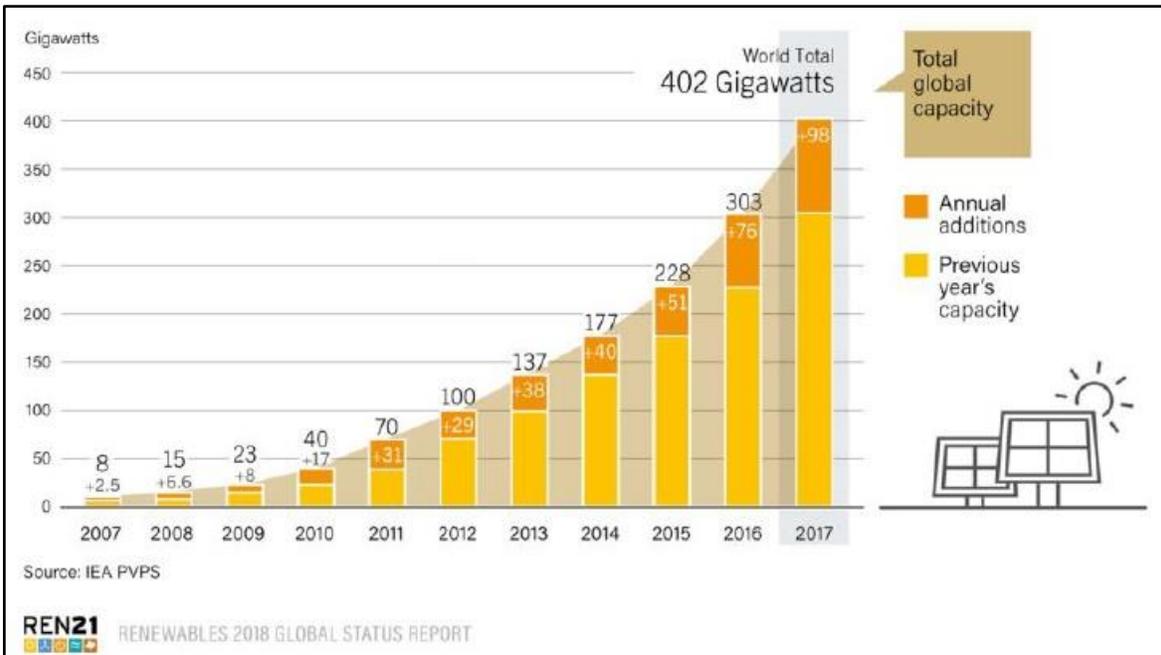


Figura 4. Capacidad y adicionales anuales de energía solar fotovoltaica desde 2007 a 2017 [3].

Las celdas más comerciales son las de silicio cristalino, con una eficiencia de 25.6%. Pero la tecnología de películas delgadas (llamada también de segunda generación), la cual incluye dispositivos basados en materiales tales como telurio de cadmio (*CdTe*), cobre-indio-galio-selenio (*CIGSe*) o silicio con estructura amorfa (*a-Si*), han ido ganando mucho terreno en temas de comercialización y sobre todo en temas de investigación y desarrollo tecnológico [7].

Estas celdas solares se caracterizan por su bajo costo de fabricación y recientemente han alcanzado una eficiencia máxima del 20.8% [8]. Actualmente, se vienen desarrollando celdas solares enfocadas sobre nuevos materiales semiconductores y modernas tecnologías, tales como, bandas intermedias, puntos cuánticos, portadores excitados, celdas termoelectricas, entre otras, denominadas celdas solares de tercera generación [9]. Entre ellas podemos mencionar también a otro tipo de celdas solares que vienen ganando terreno a pasos acelerados por su alta eficiencia y resistencia al daño por radiación, las denominadas celdas solares tipo tándem o multiuniones (MJSC). En particular, las MJSC basadas en



semiconductores compuestos III-V representan hoy en día el estado del arte de la tecnología solar fotovoltaica (por ejemplo: *GaInP/GaInAs/Ge* o *GaInP/GaAs/Ge*).

Recientemente han sido obtenidas eficiencias de conversión record por encima del 41% para 454 soles de iluminación [10]. Como fue comentado, el desarrollo de celdas solares ha mejorado su eficiencia aunque los costos de fabricación continúan siendo altos. Un enfoque interesante para drástica reducción de costos son los diseños que combinan las celdas solares con el uso de concentradores solares luminiscentes

### **1.2.1 Dispositivos solares fotovoltaicos**

Una celda solar es un dispositivo electrónico que básicamente tiene la función de convertir directamente la luz solar en electricidad. Esta luz que incide sobre la celda solar produce tanto una corriente como un voltaje, para que esto se lleve a cabo, se requiere de un material que absorba la luz de manera que eleve a un electrón a un estado de mayor energía provocando el movimiento de este desde la celda solar hacia un circuito externo y retornando nuevamente hacia la celda.

La generación de corriente en una celda solar es conocida como "corriente generada por luz", esta implica dos procesos. El primero es la absorción de fotones incidentes para crear pares electrón-hueco. Se generarán pares electrón-hueco en la celda solar siempre que el fotón incidente tenga una energía mayor que la del ancho de banda prohibida. Sin embargo, los electrones (en el material de *tipo p*) y los huecos (en el material de *tipo n*) son meta estables y solo existirán, en promedio, durante un período de tiempo igual al tiempo de vida del portador minoritario antes de recombinarse. Si el portador se recombina, entonces el par electrón-hueco generado por la luz se pierde y no se puede generar corriente ni energía.

Un segundo proceso, la recolección de estos portadores por la unión *pn*, evita esta recombinación mediante el uso de una unión *pn* para separar espacialmente el

electrón y el hueco. Los portadores están separados por la acción del campo eléctrico existente en la unión *pn*. Si el portador minoritario generado por la luz llega al cruce *pn*, el campo eléctrico lo barre a través de la unión, donde ahora es un portador mayoritario. Si el emisor y la base de la celda solar están conectados entre sí (es decir, si la celda solar está cortocircuitada), los portadores generados por la luz fluyen a través del circuito externo.

### 1.2.2 Parámetros eléctricos básicos de las celdas solares

Los dispositivos fotovoltaicos presentan un esquema de circuito eléctrico de la manera como se indica en la Figura 5.

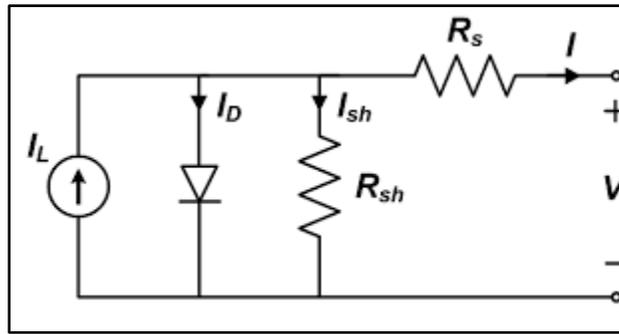


Figura 5. Circuito eléctrico de una celda solar fotovoltaica.

En donde la intensidad de salida del dispositivo está dada por:

$$I = I_L - I_D - I_{SH} \quad (2)$$

donde  $I_L$  es la corriente fotogenerada debido a la absorción directa de fotones,  $I_D$  es la corriente de diodo que se genera a partir de la recombinación hueco-electrón en la oscuridad (conocida como “dark current”) y la  $I_{SH}$  es la corriente de derivación (“shunt current”) que es resultado del cortocircuito de los contactos frontal y posterior de la recombinación durante la iluminación.

Esta corriente de deriva se define mediante:

$$I_{SH} = V_D / R_{SH} \quad (3)$$

Y la expresión para el voltaje de salida puede definirse también por:

$$V = IR_S - V_D \quad (4)$$

donde  $R_S$  es la resistencia en serie y  $V_D$  es el voltaje a través del diodo y  $R_{SH}$  es la resistencia de derivación.

Reordenando la ecuación (4) y sustituyendo en (3) obtenemos:

$$I_{SH} = IR_S - V / R_{SH} \quad (5)$$

Por otro lado en la unión p-n se genera un campo eléctrico que provoca que el dispositivo solar se comporte como un diodo, el cual presenta una corriente en la oscuridad ( $I_D$ ) que puede ser representada por la ecuación del diodo de Shockley:

$$I_D = I_0 \left( e^{\left( \frac{qV_D}{nk_B T} \right)} - 1 \right) \quad (6)$$

Donde  $I_0$  es la corriente de saturación (fuga de densidad de corriente del diodo en ausencia de luz),  $q$  es la carga del electrón,  $k_B$  es la constante de Boltzman,  $T$  es la temperatura absoluta,  $n$  es el coeficiente de emisión que depende del proceso de fabricación del diodo.

Si reordenamos la ecuación (4) y sustituimos en (6), obtenemos:

$$I_D = I_0 \left( e^{\left( \frac{q(IR_S - V)}{nk_B T} \right)} - 1 \right) \quad (7)$$

Si se sustituyen las ecuaciones (5) y (7) en la ecuación (2), la corriente de salida resulta ser una combinación de la corriente directa del diodo y la corriente generada por la celda solar al ser iluminada:

$$I = I_L - I_0 \left( e^{\left( \frac{q(IR_S - V)}{nk_B T} \right)} - 1 \right) - \left( \frac{R_S I - V}{R_{SH}} \right) \quad (8)$$

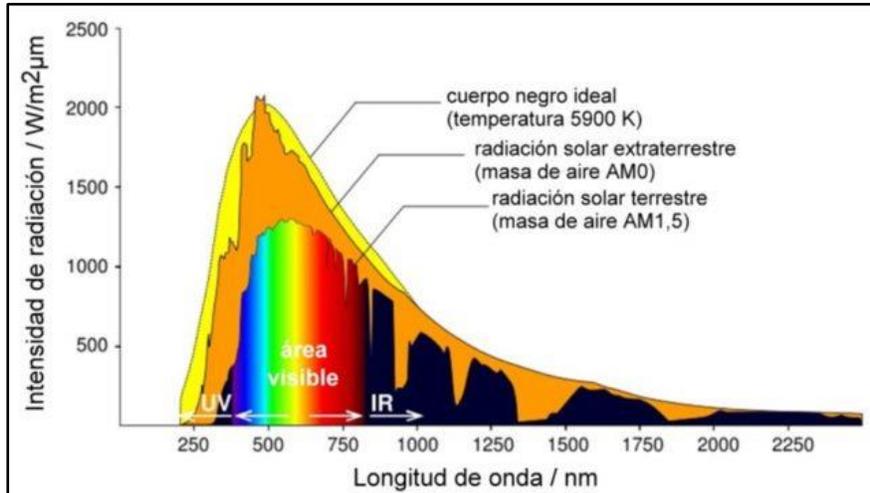
A partir de esta ecuación es posible derivar gran parte de los parámetros eléctricos característicos de los dispositivos de celdas solares, que a continuación se explican [9].

### 1.2.2.1 Corriente de corto circuito

Es la corriente a través de la celda solar, cuando el voltaje a través de esta misma es cero, es decir, cuando la celda solar está en corto-circuito. Para una celda solar ideal, la corriente de corto-circuito ( $I_{SC}$ ) y la corriente fotogenerada ( $I_L$ ) son idénticas. Por lo que la corriente de cortocircuito puede ser considerada la más grande corriente que se puede extraer de una celda solar.

Los factores de que depende son:

- Área de la celda solar. Para eliminar la dependencia del área de la celda solar, es común enumerar la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{SC}$  en  $mA/cm^2$ ) en lugar de la corriente de cortocircuito.
- Número de fotones  $I_{sc}$  (potencia de la fuente de luz incidente), de la celda solar es directamente dependiente de la intensidad de la luz.
- Espectro de la luz incidente. Para la mayoría de mediciones de celdas solares, el espectro está estandarizado para el espectro AM1.5. En la Figura 6 podemos ver la variación de la radiación terrestre en función del a masa de aire.
- Propiedades ópticas de la celda como la absorción y reflexión.
- La probabilidad de recolección, que depende principalmente de la pasivación de la superficie y la vida útil de los portadores minoritarios en la base.



**Figura 6.** Espectro solar bajo tres diferentes masas de aire (longitud relativa de la atmosfera que han de atravesar los rayos) [9].

### 1.2.2.2 Voltaje a circuito abierto ( $V_{OC}$ )

Es el voltaje máximo disponible de una celda solar y se produce cuando la corriente es cero. El voltaje a circuito abierto corresponde a la cantidad de polarización directa sobre la celda solar debido a la polarización de la unión de la celda solar con la corriente generada por la luz.

Si en la ecuación (8), la corriente neta ( $I$ ) se iguala a 0 y se hacen una serie de aproximaciones, el valor de  $V_{OC}$  se ajusta a:

$$V_{OC} = \frac{nk_B T}{q} \ln \left( \frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (9)$$

La ecuación (9) muestra la dependencia del  $V_{OC}$  con la corriente de saturación y la corriente de luz generada. El parámetro clave es la corriente de saturación ( $I_0$ ), ya que puede variar muchos órdenes de magnitud, mientras que  $I_{SC}$  (es decir  $I_L$ ) típicamente presenta una baja variación. Este parámetro  $I_0$ , depende de la recombinación en la celda solar, por lo que valores óptimos de  $V_{OC}$  pueden ser relacionados con bajos valores de recombinación hueco-electrón.

El  $V_{OC}$  encuentra una relación directa con el ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) de la capa absorbente. Varios experimentos realizados para estructuras  $C/Se$ ,  $CIGSe$  y  $CGS$  revelan que este voltaje aumenta linealmente con el incremento de  $E_g$  hasta cierto punto, cuando entonces empieza a no ser lineal, pero sigue aumentando con el ancho de banda prohibida [11]. La forma lineal se representa con la ecuación:

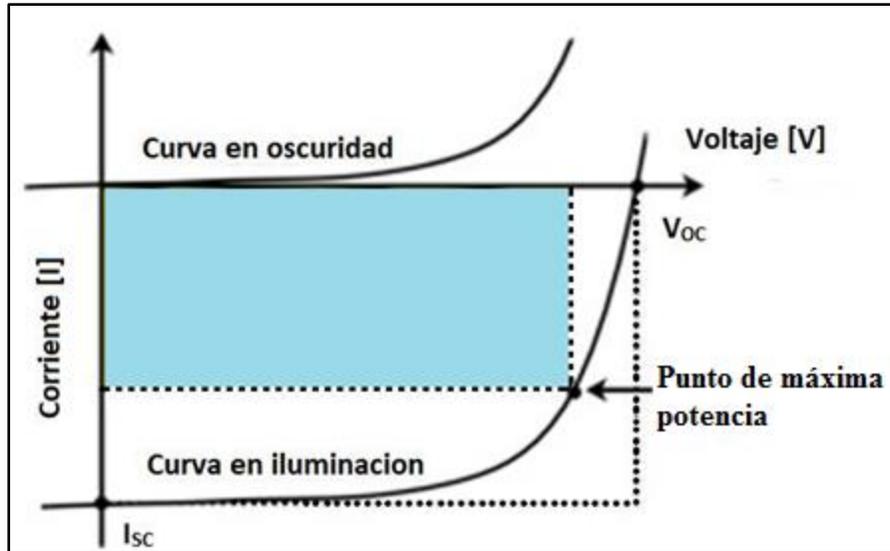
$$V_{OC} = E_g / (q - 0.55V) \quad (10)$$

Así pues, cuando el ancho de banda prohibida aumenta, el voltaje a circuito abierto también aumenta, pero la corriente a corto circuito se ve disminuida, debido al bajo volumen de fotones que llegan a la capa absorbente, lo que provoca la menor generación de corriente.

Tanto para  $CIGSe$  como  $CZTS$ , se ha observado que los valores de voltaje más altos se presentan con estructuras de anchos de bandas prohibidas superiores, es decir  $CuInGaSe_2$  ( $E_g = 1.7$  eV,  $V_{OC} = 905$  mV) [12] y  $Cu_2ZnSnS_4$  ( $E_g = 1.45$  eV,  $V_{OC} = 661$  mV) [13]. Asimismo, los dispositivos que han mostrado mayores valores de  $JSC$  han sido, tanto como para  $CIGSe$  como  $CZTS$ , los que presentan un ancho de banda prohibida menor ( $CuInSe_2$  y  $Cu_2ZnSnSe_4$ ) [12,14].

### 1.2.2.3 Curvas $I-V$

La curva  $I-V$  de una celda solar es la superposición de la curva  $I-V$  del diodo de la celda solar en la oscuridad con la corriente generada por la luz solar [15]. Ambas curvas, están representadas en la Figura 7. Como se observa en la imagen, la luz solar tiene el efecto de desplazar la curva  $I-V$  hacia abajo en el cuarto cuadrante, donde puede ser separada de la curva del diodo (curva  $I-V$  en la oscuridad).



**Figura 7.** Circuito eléctrico de una celda solar fotovoltaica.

La representación de esta curva  $I-V$  ( $J-V$  si definimos esta intensidad en función de un área determinada) se obtiene a partir de la ecuación característica de los dispositivos fotovoltaicos mostrada anteriormente (Ec. 8). A partir de esta curva se pueden obtener los valores característicos de una celda fotovoltaica como  $V_{OC}$  (cuando  $J=0$ ) o  $J_{SC}$  (cuando  $V=0$ ). En la curva también se observa el punto de máxima potencia ( $PMP$ ) que viene definido por  $V_m$  y  $J_m$  y es el punto donde el producto entre los parámetros de corriente e intensidad alcanza su mayor valor.

#### 1.2.2.4 Factor de llenado $FF$ (Fill Factor)

Se define como el cociente entre la potencia máxima ( $V_m \times J_m$ ) y el producto entre  $V_{OC}$  y  $J_{SC}$ :

$$FF = \frac{V_m \times J_m}{V_{OC} \times J_{SC}} \quad (11)$$

Este parámetro describe la curva  $J-V$  como un rectángulo color azul que se muestra en la Figura 7, es decir, que el dispositivo maximiza sus parámetros de corriente y voltaje. El valor de este parámetro se ve afectado por las resistencias en serie ( $R_S$ ) y paralelas ( $R_{SH}$ ).

### 1.2.2.5 Eficiencia

La eficiencia ( $\eta$ ) es el parámetro más comúnmente utilizado para cuantificar el rendimiento de la celda solar. Es definida como la relación entre la energía producida por la celda en función a la energía solar que incide sobre ella. La eficiencia total depende del espectro, la intensidad de la luz solar incidente y de la temperatura a la que se encuentra la celda. Las condiciones, en las cuales se mide la eficiencia se deben controlar cuidadosamente, con el fin de comparar el rendimiento de un dispositivo a otro. Así pues, las celdas solares terrestres se miden en las condiciones AM1.5 (Figura 6) a temperatura 25°C. Las celdas solares destinados a ser utilizadas en el espacio se miden en condiciones AM0. La eficiencia de una celda solar se determina como la fracción de potencia incidente que se convierte en electricidad y se define como:

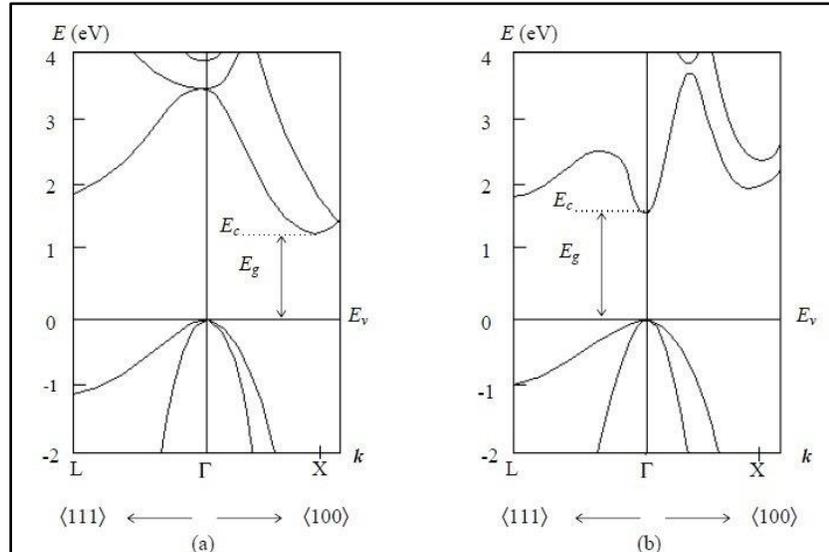
$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_m \times I_m}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \times I_{SC} \times FF}{P_{in}} \quad (12)$$

Donde  $P_{in}$  para las medidas en laboratorio de eficiencia suele ser considerada 1  $kW/m^2$  o 100  $mW/cm^2$ .

### 1.2.3 Materiales semiconductores de interés fotovoltaico

En una red cristalina de un sólido sus electrones presentan un problema que pueden ser resueltos a partir de la aproximación de los electrones no interactuantes, a través del planteo de la ecuación de Schrödinger con un potencial periódico (Teorema de Bloch). Como resultado de esta solución aparecen las bandas de estados de energías permitidas, conocidas también como bandas de energía prohibida o *anchos de bandas prohibidas* como ocurre para los aislantes y semiconductores

[16]. En la figura 8 se pueden observar dos casos diferentes de conformación de bandas, dependiente del tipo de estructura cristalina del semiconductor.



**Figura 8.** Estructura de bandas para dos semiconductores cristalinos, (a) Si y (b) GaAs [16].

En un semiconductor el *ancho de banda prohibida* es menor que para los aislantes (para el Si es de 1.12 eV a temperatura ambiente), de modo que algunos electrones de la banda de valencia pueden moverse por agitación térmica hacia el siguiente nivel de energía permitido en la banda de conducción, quedando huecos en la banda de valencia. Se puede pensar a los huecos como partículas que poseen carga positiva, que se mueven en la dirección opuesta a los electrones ante la presencia de un campo eléctrico aplicado.

Existe también una gran variedad de compuestos semiconductores, por ejemplo aquellos que se obtienen al combinar los elementos de las columnas III y V de la tabla periódica, los que presentan predominantemente ligadura covalente. Cristales semiconductores provenientes de las columnas II y VI poseen tanto componente iónico como covalente; estos se conocen como *semiconductores polares* (ZnSe, CdS, CdTe). En la Tabla I se presentan algunos elementos y compuestos semiconductores y sus propiedades [17].

**Tabla 1** Ancho de banda prohibida y estructura cristalina para algunos elementos y compuestos semiconductores.

	<b>Elemento o compuesto semiconductor</b>	<b>Estructura Cristalina</b>	<b>Eg (300 K) (eV)</b>
<b>Elemento</b>	Si	Diamante	1.12
	Ge		0.67
<b>Columnas II – VI</b>	CdS	Zincblenda	2.42
	CdTe		1.56
<b>Columnas III – V</b>	AlSb	Zincblenda	1.58
	GaAs		1.42
	GaP		2.26
	GaSb		0.72
	InAs		0.36
	InP		1.35
<b>Columna IV</b>	SiC	Wurtzite	2.996
<b>Columnas IV - VI</b>	PbS	Rock Salt	0.37
	PbTe		0.26

Para mejorar las propiedades electrónicas de un semiconductor, se deben incorporar impurezas con una concentración mucho menor que la del constituyente básico. Este proceso se denomina impurificación. Y al semiconductor se denominará semiconductor extrínseco.

Para el caso del Si, cuando las impurezas provienen de elementos de la columna V en la tabla periódica (*P, As, Sb, Bi*), las mismas aportan cuatro electrones para satisfacer los enlaces covalentes, dejando un quinto libre. Estas impurificaciones se



denominan donadores o dadores. El electrón libre tiene una energía de ionización muy baja ( $\sim 0.05$  eV) y, a bajas temperaturas ( $\sim 4$  K), permanece en órbita alrededor de su átomo. Pero a temperaturas más altas (en particular a temperatura ambiente) se ionizan y contribuye a la conductividad eléctrica, dejando atrás el ion positivo del átomo donador. A semiconductores impurificados con elementos donadores se los denomina semiconductores *tipo n*.

En cambio si la impureza pertenece al grupo III (*B, Al, Ga, In*), esto provoca que no se lleguen a completar los cuatro enlaces con los átomos vecinos de Si, requiriendo un electrón, que deja entonces un hueco positivo libre en la banda de valencia. Este semiconductor es de *tipo p* y a los átomos causantes de la conducción por huecos se los llama aceptores.

Existen también los materiales denominados de segunda generación, son los conocidos como tecnología de películas delgadas (thin film), estos exhiben una amplia gama de propiedades: tanto ópticas, eléctricas, magnéticas, magnetoeléctricas, etc. Sus aplicaciones en la Ciencia de los Materiales se pueden observar en: microelectrónica, recubrimientos resistentes al desgaste, recubrimientos ópticos, implantes biológicos, medios de almacenamiento de datos (CDs and DVDs), dispositivos de pantalla plana, celdas fotovoltaicas, sensores, etc. [18-20].

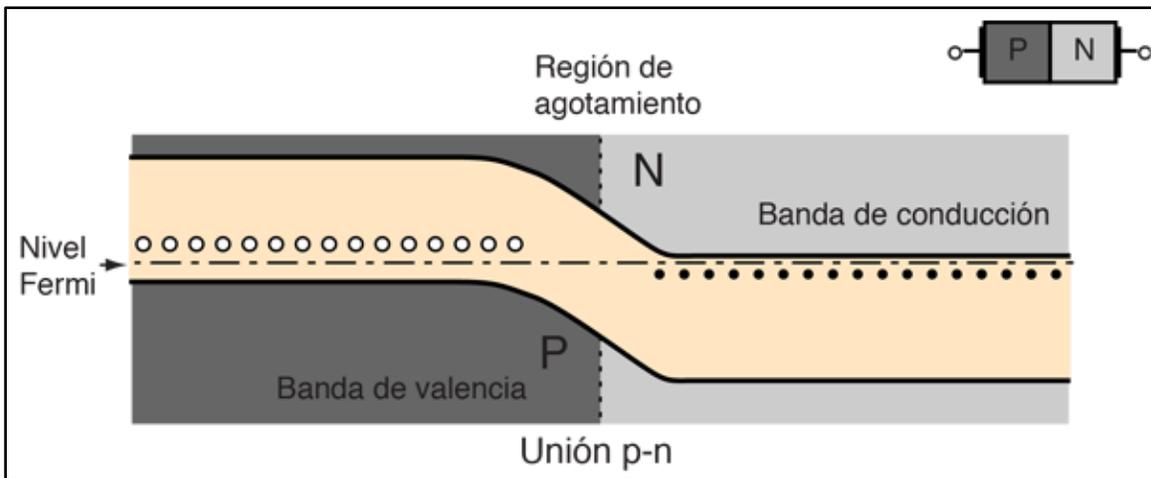
### 1.3 Interfaces en celdas solares

Existen varias interfaces posibles que pueden presentarse en un dispositivo fotovoltaico, las más importantes que se utilizan en celdas fotovoltaicas y de materiales son: homouniones (semiconductor-semiconductor) y heterouniones (semiconductor A – semiconductor B), semiconductor-vacío, metal-semiconductor.

### 1.3.1 Homouniones

Una celda solar convencional de Si, representa el ejemplo de una *homounión*, que consiste en la unión de dos regiones: una región frontal, el *emisor* y una región posterior, la *base*. Entre estas dos regiones neutrales, existe una región de transición, conocida como *juntura*, que presenta un vaciamiento de carga volumétrica espacial, formándose una barrera de potencial que da lugar a un campo eléctrico importante ( $>10^4$  V/cm).

En la Figura 9 se muestran algunos detalles típicos del diagrama de bandas de una homounión.

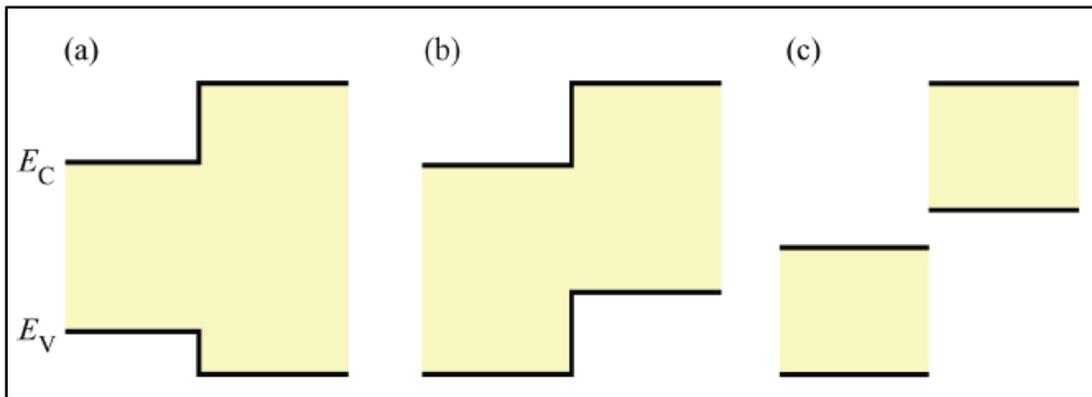


**Figura 9.** Diagrama de bandas de una homounión n-p en equilibrio termodinámico.

Físicamente se puede pensar que el potencial de difusión resulta de la transferencia mediante difusión de electrones (huecos) de la zona *n* (*p*) a la zona *p* (*n*), es decir desde una zona donde son mayoritarios a otra donde son minoritarios. El equilibrio se alcanza cuando el nivel de Fermi resulta constante.

### 1.3.2 Heterouniones

Es una unión formada por dos semiconductores distintos con diferente ancho de banda prohibida y afinidades electrónicas ( $X_s$ ). Una forma de obtener esta unión es a través del crecimiento epitaxial de un semiconductor sobre el otro. La energía de las bandas de valencia y de conducción presenta discontinuidades en la interfaz de una heteroestructura, debido a los diferentes valores del ancho de banda prohibida y de afinidad electrónica. Existen tres tipos de alineamiento de bandas [21] los cuales se observan en la Figura 10.

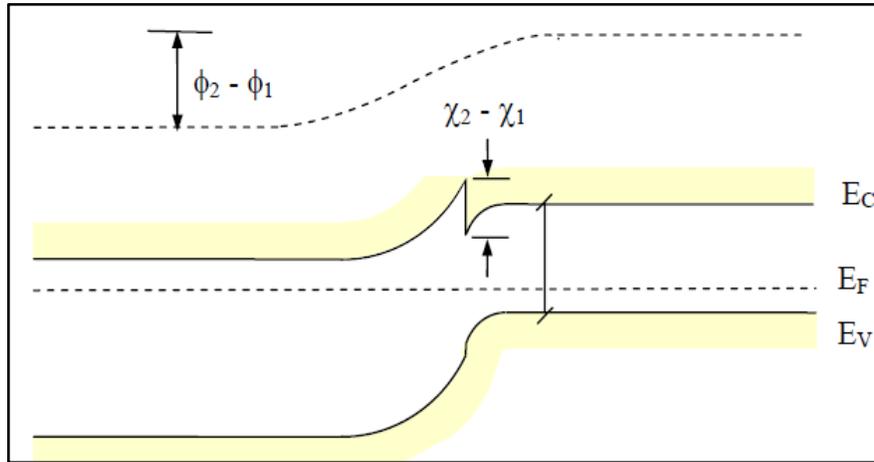


**Figura 10.** Tipos de alineamientos de la banda de energía: (a) tipo I o abierta, (b) tipo II o escalonadas, (c) tipo III o rota.

Los parámetros más relevantes en una heterunión son la función de trabajo ( $\Phi_s$ ) que es la diferencia entre el nivel de vacío y  $E_F$ , la afinidad electrónica y por supuesto el *ancho de banda prohibida*. En este tipo de uniones estos parámetros tienen cantidades totalmente diferentes, sin tomar en cuenta la impurificación.

El nivel de Fermi debe ser constante en todo el sistema en condiciones de equilibrio térmico para este tipo de uniones, este requerimiento permite la aparición de un potencial electrostático equivalente a la diferencia de las funciones de trabajo.

En las heteruniones suele formarse una discontinuidad en la banda de conducción en la unión equivalente a la diferencia de las afinidades de los materiales y otra discontinuidad en la banda de valencia debido a la diferencia entre el ancho de banda prohibida de ambos materiales, como se puede observar en la Figura 11.



**Figura 11.** Diagrama de bandas de una heterunión formada por la unión de dos piezas.

La barrera que se observa en la banda de conducción de la Figura 11 no es conveniente para dispositivos fotovoltaicos ya que puede bloquear los electrones que fluyen del material *tipo p* al material *tipo n*. Este puede dificultar a la región *p* su contribución a la fotocorriente. Afortunadamente, esta barrera puede ser evitada mediante una apropiada combinación de afinidades electrónica e impurificaciones [22].

Es importante tener en cuenta que pueden existir diferencias en la estructura cristalina de ambos semiconductores, formándose defectos a causa de este desajuste entre las constantes de las dos redes. Estos defectos introducen niveles en *el ancho de banda prohibida* que pueden actuar como centros de recombinación. Por lo tanto para obtener heterouniones con las mejores propiedades electrónicas es esencial utilizar semiconductores con estructura cristalina y parámetro de red similares.

## 1.4 Ecuaciones básicas en celdas solares

Las ecuaciones básicas que describen tanto el comportamiento estacionario como dinámico de los portadores en un dispositivo electrónico basado en semiconductores bajo la influencia de perturbaciones que provocan el apartamiento de las condiciones de equilibrio térmico, pueden clasificarse en tres modelos de ecuaciones: ecuaciones de Maxwell, ecuaciones de densidad de corriente y ecuaciones de continuidad [23].

- *Ecuaciones de Maxwell para materiales isótropos y homogéneos*

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (13)$$

$$\nabla \times H = \frac{\partial D}{\partial t} + J_{cond} = J_{tot} \quad (14)$$

$$\nabla \cdot D = \rho(x, y, z) \quad (15)$$

$$\nabla \cdot B = \mu_0 H \quad (16)$$

$$D = \epsilon_s E \quad (17)$$

donde  $E$  es el campo eléctrico,  $D$  es el vector desplazamiento eléctrico;  $B$  es el campo magnético,  $H$  el vector inducción;  $\epsilon_s$  es la permeabilidad y  $\mu_0$  la permeabilidad;  $\rho(x, y, z)$  es la densidad de carga total;  $J_{cond}$  es la corriente de conducción total y  $J_{tot}$  es la densidad de corriente total. La ecuación de *Poisson* (Ec. 15) determina las propiedades de la región de vaciamiento de la juntura  $p-n$ . Puesta en términos del potencial electrostático  $\Phi$  resulta:

$$\nabla^2 \Phi = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (18)$$

- *Ecuaciones de la densidad de corriente de electrones y huecos*

La densidad de corriente de electrones  $J_n$  y la densidad de corriente de huecos  $J_p$  están dadas por una componente de desplazamiento (*drift*) debido al campo

eléctrico ( $\mathbf{E}$ ) y otra de difusión debida al gradiente en la concentración de portadores ( $\nabla n, \nabla p$ ) [23]:

$$J_n = q\mu_n E + qD_n \nabla n \quad (19)$$

$$J_p = q\mu_p E + qD_p \nabla p \quad (20)$$

$$J_{cond} = J_n + J_p \quad (21)$$

donde  $D_n$  y  $D_p$  son los coeficientes de difusión de electrones y de huecos respectivamente. Para campos suficientemente altos, el término  $\mu_n \mathbf{E}$  o  $\mu_p \mathbf{E}$  debe reemplazarse por la velocidad de saturación  $v_s$ . Estas ecuaciones no incluyen los efectos de campos magnéticos externos aplicados. Si se aplican campos magnéticos se debe agregar una densidad de corriente  $\mathbf{J}_n \perp \tan \theta_n$  y  $\mathbf{J}_p \perp \tan \theta_p$  (donde  $\theta_n \equiv q\mu_n n R_H |\mathbf{B}|$ , siendo  $R_H$  la constante de Hall, similarmente se define  $\theta_p$ ) en las ecuaciones (Ec. 18) y (Ec. 19), respectivamente.

- *Ecuaciones de continuidad*

Las ecuaciones de continuidad representan la conservación de la carga eléctrica. Estas ecuaciones son [23]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - U_n + \frac{1}{q} \nabla \cdot \mathbf{J}_n \quad (22)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - U_p + \frac{1}{q} \nabla \cdot \mathbf{J}_p \quad (23)$$

Donde  $G_n$  y  $G_p$  son la *tasa de generación de electrones y de huecos*, respectivamente, en unidades de  $cm^{-3}s^{-1}$ , causadas por excitaciones ópticas con fotones de energía suficiente para producir transiciones banda-banda o por ionización por impacto debida a campos eléctricos intensos. Una vez que los pares electrón-hueco fueron generados, existen mecanismos físicos que hacen retornar al sistema al equilibrio produciendo eventualmente su recombinación.  $U_{n/p}$  es la tasa de recombinación de electrones/huecos en semiconductores *tipo p-n*.

### **1.4.1 Modelos de recombinación de pares electrón – hueco**

La Recombinación es un proceso inverso a la generación. Un electrón se *recombina* con un hueco y cede su energía para producir calor o luz. Los dispositivos que utilizan este fenómeno de manera optimizada para emitir luz, son los diodos emisores de luz (LED).

En general, celdas solares de películas delgadas de alta eficiencia de conversión están caracterizadas por tener altas movilidades, bajas densidades de estados asociados a trampas y centros de recombinación. Por consiguiente consideramos que es importante tomar en cuenta la influencia de la composición química sobre las densidades de estados asociados a trampas y centros de recombinación presentes en las películas delgadas, teniendo en cuenta que al día de hoy aún no se explica al detalle cómo realmente se forma una trampa en las películas delgadas para celdas solares [24].

El mecanismo de recombinación ocurre debido a que con el tiempo, los electrones que fueron excitados para brincar hacia la banda de conducción, pierden energía y se estabilizan de nuevo a la banda de valencia, recombinándose con un agujero. Existen tres tipos de recombinación; Radiactiva, Shockley-Read-Hall y Auger. Las recombinaciones Auger y Shockley Read-Hall dominan en las celdas solares basadas en silicio. Entre otros factores, la recombinación se asocia con la vida útil del material, y por lo tanto la de la celda solar.

#### **1.4.1.1 Recombinación radiactiva**

La recombinación radiactiva es el mecanismo de recombinación dominante en los semiconductores de banda prohibida de energía *directa*. La luz producida por un diodo emisor de luz (LED) es el ejemplo más evidente de recombinación radiactiva en un dispositivo semiconductor. Las celdas de concentración y espaciales se hacen típicamente de materiales de banda prohibida directa (GaAs, etc.) y, entonces, la recombinación radiactiva domina. Sin embargo, la mayoría de las celdas solares



terrestres están hechas de silicio, que es un semiconductor de banda prohibida *indirecta* y la recombinación radiactiva es extremadamente baja y generalmente despreciada. En la recombinación radiactiva, un electrón de la banda de conducción combina directamente con un agujero en la banda de valencia, liberando un fotón; y el fotón emitido tiene una energía similar a la banda prohibida y, por tanto, está sólo débilmente absorbido de manera que puede salir del semiconductor.

#### *1.4.1.2 Recombinación Shockley-Read-Hall*

La recombinación a través de defectos, también llamado Shockley-Read-Hall, no se produce en un material perfectamente puro, sin defectos. La recombinación SRH es un proceso de dos pasos.

- I. Un electrón (o hueco) queda atrapado por un estado de energía en la región prohibida que se introduce a través de defectos en la red cristalina. Estos defectos pueden introducirse involuntariamente o agregarse deliberadamente al material, por ejemplo, al impurificar el material.
- II. Si un hueco (o un electrón) asciende al mismo estado de energía antes de que el electrón vuelva a emitirse térmicamente en la banda de conducción, entonces se recombina.

La velocidad a la que un se mueve en el nivel de energía en la zona prohibida depende de la distancia del nivel de energía introducido desde cualquiera de los bordes de la banda. Por lo tanto, si una energía se introduce cerca de cualquiera de los bordes de la banda, la recombinación es menos probable ya que el electrón puede ser re-emitido al borde de la banda de conducción en lugar de recombinarse con un agujero que se mueve en el mismo estado de energía de la banda de valencia. Por esta razón, los niveles de energía cerca de mediados del ancho de banda prohibida son muy eficaces para la recombinación.

### 1.4.1.3 Recombinación Auger

La recombinación Auger implica tres portadores. Un electrón y un agujero se recombinan, pero en lugar de emitir la energía en forma de calor o como un fotón, la energía se da a un tercer portador, un electrón en la banda de conducción. Este electrón luego se termaliza de vuelta al borde de la banda de conducción.

La recombinación Auger es la más importante a altas concentraciones de portadores ocasionado por una impurificación alta o un alto nivel de inyección bajo luz solar concentrada. En las celdas solares basadas en silicio (la más popular), La recombinación Auger limita la vida útil y la eficiencia final. Cuanto más fuertemente impurificado está el material, más corto es el tiempo de vida de la recombinación Auger.

## 1.5 Tecnologías de celdas solares

Un sistema fotovoltaico es aquel que está constituido por un circuito de celdas solares las cuales se encargan de captar la radiación solar y transformarla en energía eléctrica, sin embargo no todas son iguales y se distinguen entre si debido a su composición y rendimiento en términos generales, pero para su estudio pueden clasificarse en tres generaciones distintas.

- Celdas Solares de primera generación

Conocidas como celdas en oblea pues en su diseño se emplean discos delgados de silicio que se asemejan en forma a una oblea. Este tipo de celdas se fabrican por un proceso de difusión y en los discos que las componen se colocan contactos eléctricos en ambas caras que generan un campo eléctrico. El campo eléctrico generado en los discos produce la energía que posteriormente es recolectada por un electrodo que recubre la cara de la oblea de silicio que esté expuesta a la

radiación solar. Hasta hace pocos años esta primera generación eran las únicas celdas que se empleaban en la producción comercial de paneles fotovoltaicos y las encontramos en los sistemas diseñados para autoconsumo.

- Celdas Solares de segunda generación

Para esta generación de celdas solares igual se pueden usar obleas de silicio pero su funcionamiento está basado en los depósitos epitaxiales, esto llevo al desarrollo de las celdas solares de película delgada. La tecnología de película delgada siempre había sido más barata pero menos eficiente, hasta hace unos años donde ha mejorado significativamente. La eficiencia de una celda solar de laboratorio para *CdT* y *CIGSe* ahora supera los 21 %, superando al Silicio multicristalino de primera generación. Las aplicaciones de la segunda generación solían ser más especializadas e incluso únicamente empleadas en el espacio exterior, pero con los avances en las investigaciones sobre nuevas técnicas de depósito de las capas y nuevos materiales para las películas de sus materiales, actualmente ocupan el lugar como la principal alternativa para sustituir a las celdas de Silicio.

- Celdas Solares de tercera generación

En la fabricación de celdas de tercera generación se emplean dispositivos semiconductores, nanotubos de carbono, nanocristales, polímeros, tintas sensibilizadas y celdas fotoelectroquímicas. Estas celdas tienen aplicaciones tanto terrestres como espaciales y por el tipo de materiales que implica su fabricación a la fecha aún son bastante costosas.



## 1.6 Planteamiento del problema

En la actualidad la creación de nuevos materiales para el desarrollo de celdas fotovoltaicas es de gran interés científico y tecnológico. La demanda de aplicaciones obliga al desarrollo de materiales que presenten mayor eficiencia, mayor resistencia física y un menor costo de producción y operación.

Las celdas solares CIGS presentan un área de oportunidad para la investigación científica y tecnológica de los materiales, ya que diversos estudios se han realizado en los cuales se han detectado incrementos en la eficiencia, que más adelante abordaremos, ya que en comparación con los procesos de fabricación de las celdas solares de Si, las celdas CIGSe suelen ser procesos menos costosos, en este estudio se abordara la síntesis de la celda mediante la técnica de 3 etapas denominada híbrida, el cual simplifica y reduce tiempos y costos en la producción de la celda.

Además un campo muy relevante para el estudio de las celdas fotovoltaicas es el de la simulación numérica, existen estudios de simulación en su mayoría teóricos y que idealizan parámetros para mejorar el funcionamiento de la celda y no toman en cuenta los defectos ocasionados por las impurezas del material, además de que muchos estudios de simulación son basados en una sola dimensión, por lo que este estudio profundizara en la simulación numérica en un orden superior, para determinar los parámetros como Voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), Corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), Factor de Forma (FF) y eficiencia ( $\eta$ ), y determinar de qué manera tienen influencia cada variables en el funcionamiento del dispositivo y que factor de la síntesis se relaciona con estos parámetros.



## 1.7 Objetivos

### 1.7.1 *Objetivo general*

Estudiar celdas solares de películas delgadas CIGS mediante simulaciones numéricas en 2D para el análisis del funcionamiento teórico-experimental, para coadyuvar el proceso de depósito de materiales y la fabricación de la celda fotovoltaica.

### 1.7.2 *Objetivos Específicos*

Analizar estructuras de celdas solares de películas delgadas CIGS, variando parámetros físicos para estudiar el comportamiento de las mismas.

Realizar un modelo de simulación con parámetros teóricos reportados para alcanzar los valores de eficiencia record y tomar como referencia en nuestro análisis.

Estudiar los procesos experimentales de depósitos de las películas delgadas denominado 3SH, así como otras técnicas de laboratorio para identificar los parámetros opto eléctricos de mayor influencia en el funcionamiento del dispositivo.

Analizar y estudiar a través de la simulación los efectos en la eficiencia, defectos y parámetros opto eléctricos de las películas delgadas obtenidos experimentalmente.

Coadyuvar el proceso experimental para realizar depósitos que nos permitan obtener los parámetros que optimicen el funcionamiento de la celda solar de película delgada CIGS.



## 1.8 Justificación

El presente trabajo pretende relacionar el estudio teórico a través de la simulación numérica y con el trabajo experimental de síntesis y caracterización de materiales semiconductores con aplicaciones fotovoltaicas, específicamente con películas delgadas de CIGSe utilizadas como capa absorbente en las celdas fotovoltaicas, además del análisis de la capa ventana de CdS en el dispositivo, para completar el análisis en la unión P-N del dispositivo. Se relacionaran estos dos campos de estudio a través de la generación de un modelo teórico de simulación en cual optimice el dispositivo e identifique la influencia de algunos parámetros en su funcionamiento, para luego relacionarlos en la obtención de los mismos a través de la síntesis experimental para lograr coadyuvar y proponer mejoras en la fabricación y depósito de las películas de la celda solar CIGSe.



## Referencias

- [1] J. R. Viloría, Fuentes de energía, España: Learning Paraninfo, 2008.
- [2] J. M. d. J. Sardón, Energía renovables para el desarrollo, España: Paraninfo, 2008.
- [3] S. d. REN21, «Reporte de la situación mundial Energías Renovable 2016,» París, 2016.
- [4] G. I. G. Alvarado, «Desarrollo de dispositivos del tipo TCO/CdS/CdTe con crecimiento de película delgada CdTe por CSS a presión cercana a la atmosférica,» 2015, p. 11.
- [5] P. R. Martínez, Energía Solar Térmica: Técnicas para su Aprovechamiento, Barcelona: Marcombo, 2010.
- [6] E. R. Pérez, Estudio del Proceso de Activación de Hetero-Unión en Celdas Solares de CdTe/CdS, Ciudad de México, 2012.
- [7] Guter, W. et al., “Current-matched triple-junction solar cell researching 41.1% conversion efficiency under concentrated sunlight” Applied Physics Letters 94, pp. 223504. 2009
- [8] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta y E. D. Dunlop, «Solar Cell Efficiency Tables (Version 45),» *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, nº 1, 2014.
- [9] [http://www.pvtech.org/news/zsw\\_achieves\\_record\\_lab\\_cigs\\_cel\\_efficiency\\_of\\_20.8](http://www.pvtech.org/news/zsw_achieves_record_lab_cigs_cel_efficiency_of_20.8)
- [10] López, A.C., Martí, A. y Luque, A., Next Generation of photovoltaics: New concepts Springer. 2012
- [11] Kodigala, S. R. (2011). *Cu (In<sub>1-x</sub>Gax) Se<sub>2</sub> Based thin film solar cells*. Academic Press.
- [12] A. Jehad, R. Noufi, S. Johnston, S. Ward, X. Wu, Improved performance in CuInSe<sub>2</sub> and surface-modified CuGaSe<sub>2</sub> solar cells, in: Photovoltaic Specialists Conference, 2005. Conference Record of the Thirty-first IEEE, 2005, pp. 299-302.



- [13] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, S.J. Chey, S. Guha, Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21 (2013) 72-76.
- [14] Y.S. Lee, T. Gershon, O. Gunawan, T.K. Todorov, T. Gokmen, Y. Virgus, S. Guha,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Thin-Film Solar Cells by Thermal Co-evaporation with 11.6% Efficiency and Improved Minority Carrier Diffusion Length, *Advanced Energy Materials*, 5 (2015).
- [15] F.A. Lindholm, J.G. Fossum, E.L. Burgess, Application of the superposition principle to solar-cell analysis, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 26 (1979) 165-171.
- [16] C. Kittel, "Introduction to solid state physics", John Wiley & Sons, (1996).
- [17] S.M. Sze, "Physics of semiconductor devices", John Wiley & Sons, (1981).
- [18] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Park, G. Stephenson, Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications, *Journal of Applied Physics*, 100 (2006) 051606.
- [19] L. Kazmerski, *Polycrystalline and amorphous thin films and devices*, Elsevier, 2012.
- [20] Y. Hamakawa, *Thin-film solar cells: next generation photovoltaics and its applications*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [21] Schubert, E. F. (2015). *Physical foundations of solid-state devices*. E. Fred Schubert.
- [22] W.D. Johnston Jr., W.M. Callahan, "High-performance solar cell material: n-AlAs/p-GaAs prepared by vapor phase epitaxy", *Applied Physics Letters* **28**, 150 (1976).
- [23] S.M. Sze, "Physics of semiconductor devices", John Wiley & Sons, (1981).
- [24] Guzmán Castiblanco, F. E. Estudio de trampas y centros de recombinación en películas delgadas de compuestos híbridos orgánico/inorgánicos con estructura Perovskita.

## Capítulo 2 Celdas solares de películas delgadas Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>

La necesidad de materiales y sistemas nuevos avanzados con nuevas propiedades condujo a la tecnología de película delgada. Esta nueva tecnología viene a sustituir a la primera generación de celdas solares, basadas en obleas de silicio, por ser más eficiente y rentable. Las celdas solares de película delgada son un desarrollo en el campo de las celdas fotovoltaicas que da una esperanza considerable para su uso generalizado en la producción de electricidad.

El problema más importante para la comunidad científica es que antes de la fabricación de sistemas comerciales utilizando ya sean las tecnologías de Si o las basadas en películas delgadas, se debe realizar una investigación profunda de los mecanismos de absorción y conversión de la energía solar. La calcopirita ha venido sustituyendo de manera importante en los últimos años al Si como absorbente para los sistemas fotovoltaicos, y se requiere investigación y desarrollo para optimizar las propiedades de la capa absorbente.

### 2.1 Celdas solares basadas en calcopiritas

Los dispositivos de celdas solares de capa delgada basan su actividad fotovoltaica al igual que la tecnología de silicio, en la presencia de un material de naturaleza semiconductor que permite absorber gran parte de los fotones procedentes de la luz solar, como es el caso de ciertos compuestos que cristalizan con la estructura calcopirita. Esta estructura ha sido estudiada desde 1970 como una alternativa que permita reducir costos de producción e incrementar el rendimiento de los dispositivos. La calcopirita es conocida como el mineral  $CuFeS_2$ . Los elementos que componen su estructura pueden variar. En los dispositivos fotovoltaicos se emplean principalmente los compuestos  $CISe$  ( $CuInSe_2$ ) y  $CIGSe$  ( $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ ).

Debido a que una alta eficiencia es el requisito más importante en los dispositivos de celdas solares, el mejor material para la tecnología fotovoltaica deben ser los elementos de película delgada, ya que tienen muchas ventajas sobre el silicio cristalino. El consumo de materiales es menor ya que el espesor requerido de la capa activa es de solo unos pocos micrómetros; por lo tanto, las impurezas y los defectos cristalinos llegan a ser aceptables en un grado mucho mayor que en el Silicio cristalizado. Estas películas delgadas se pueden depositar sobre sustratos baratos, como el vidrio, mediante varios métodos al vacío, mientras que se pueden usar sustratos doblados y flexibles, como láminas poliméricas, lo que hace que el dispositivo sea particularmente liviano. Los materiales candidatos para la fabricación de celdas solares de películas delgadas o TFSC (Thin Films Solar Cells) de bajo costo son el Si amorfo (*a-Si*), el *CdTe*, los materiales de calcopirita  $\text{CuInSe}_2$  (*CIS*) y sus aleaciones hechas agregando *Ga* o *S* ( $\text{CIGSe}_2$  o  $\text{CIGSe}_2\text{S}$ ). De estos materiales, en un principio el *a-Si* tuvo la mayor cuota de mercado fotovoltaica, con un coeficiente de absorción suficientemente superior al del *Si* cristalino y un ancho de banda prohibida directa de 1.5 eV, que se acerca al ideal. La principal desventaja es la disminución del rendimiento con relación al tiempo de exposición a la radiación solar.

A diferencia del *a-Si* los materiales semiconductores *CdTe*, *CISe* y *CIGSe*, utilizados en la fabricación de TFSC, no presentan problemas similares de inestabilidad y degradación tras la exposición a la luz solar. Sin embargo, las celdas solares basadas en materiales *CISe* han mostrado mejoras durante la exposición a la luz en condiciones normales de funcionamiento. Estos materiales son semiconductores de ancho de banda prohibida directa y tienen altos coeficientes de absorción. Las eficiencias de las celdas solares a nivel de investigación para casi todas las tecnologías existentes desde 1975 hasta la actualidad se muestran en la Figura 12. Es evidente que las celdas solares de calcopirita han superado el rendimiento del *Si* policristalino.

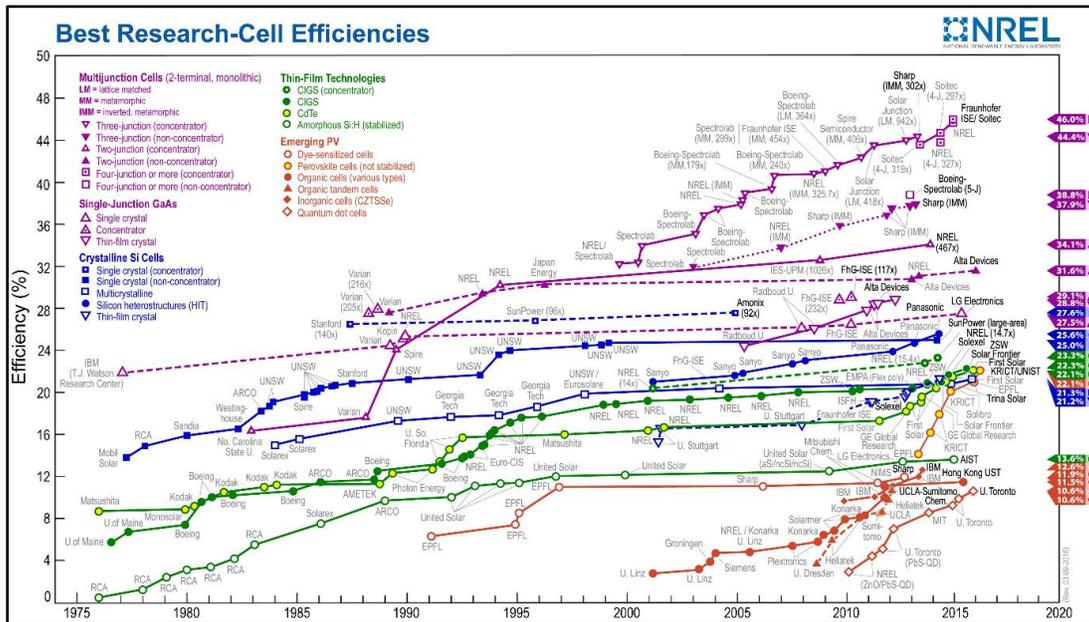


Figura 12. Las mejores eficiencias de celdas solares en investigación (Best Research-Cell Efficiency Chart, s. f.).

## 2.2 Estructura de la capa absorbente CIGSe

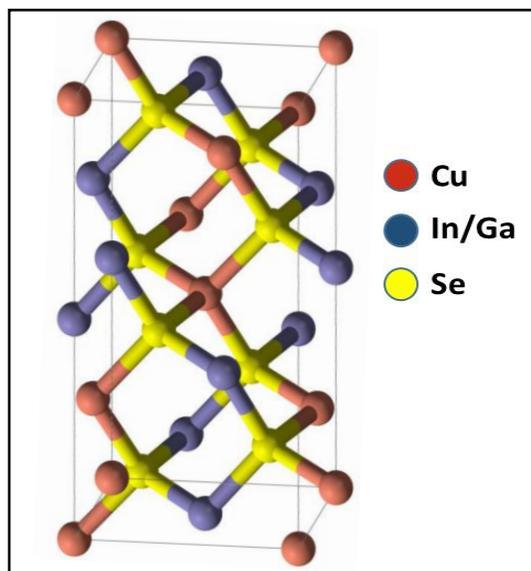
Los materiales se clasifican por la forma en que los átomos están dispuestos dentro del mismo. Los materiales sólidos en los que no existe ningún orden de largo alcance entre sus átomos se llaman amorfos. Pero en los materiales en los cuales los átomos se encuentran dispuestos en una estructura altamente ordenada se llaman cristalinos. Los materiales policristalinos se constituyen con pequeñas regiones cristalinas de orientación aleatoria llamadas granos, cuyas interfaces se denominan borde de grano. Los cristales se forman a medida que un material en estado líquido se enfría, ya que la proximidad de los átomos disminuye su energía [1].

Una estructura cristalina se entiende como aquella que está formada por una repetición periódica de un número infinito de átomos o grupos de átomos. En términos de una red, la estructura cristalina se puede definir como un grupo de

átomos ubicados en cada punto de la red cristalina. Este grupo de átomos se denomina base [2].

Los materiales con una estructura calcopirita son semiconductores de *tipo p*, cristalizan en el sistema tetragonal centrado en las caras y su grupo espacial es  $\bar{14}2d$ . Los elementos que forman la red presentan una distribución de tipo  $A^I B^{III} X_2^{VI}$ , donde cada átomo  $A^{1+}$  (*Cu, Ag*) y  $B^{3+}$  (*Al, Ga, Ta, In*) está tetraédricamente coordinado con 4 átomos de  $X^{2-}$  (*S, Se*) (Figura 13). A su vez, cada átomo *X* ocupa la mitad de los huecos tetraédricos y se encuentra coordinado tetraédricamente a 2 átomos de *A* y 2 átomos de *B* de forma ordenada.

Sus características ópticas son un ancho de banda prohibida directo y modulable (según la impurificación) que permite la captación de un elevado rango energético de los fotones irradiados sobre la superficie terrestre y una elevada absorción de los fotones a espesores reducidos de la capa, el compuesto más comúnmente estudiado es la disolución sólida  $Cu (In_{1-x}Ga_x) (S y Se_{1-y})_2$ , ( $x, y = 0-1$ ) [3,4].



**Figura 13.** Estructura calcopirita  $Cu (In_{1-x}Ga_x) (S y Se_{1-y})_2$ .

Los parámetros de red de una estructura calcopirita oscilan según los valores de  $x$  e  $y$ . Por tanto, para el compuesto  $CuInSe_2$  ( $CISe$ ) los parámetros reticulares son  $a=5.76 \text{ \AA}$  y  $c=11.59 \text{ \AA}$ , mientras que para  $CuGaSe_2$  ( $CGSe$ ) disminuyen ligeramente:  $a=5.61 \text{ \AA}$  y  $c=11.02 \text{ \AA}$ . La sustitución parcial del  $In$  por  $Ga$  en  $CISe$  da lugar a una estructura  $CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se_2$  con unos parámetros de red intermedios entre las dos estructuras  $a= 5.74 \text{ \AA}$  y  $c= 11.45 \text{ \AA}$  ( $r_{In}= 81 \text{ pm} > r_{Ga}= 62 \text{ pm}$  [5]). Esta última disolución sólida es la composición más ampliamente analizada ( $In = 70\%$  y  $Ga = 30\%$ ). Los parámetros de red en la estructura calcopirita se encuentra directamente relacionado en sentido inverso con sus valores de ancho de banda prohibida (ancho de banda prohibida  $\propto$  parámetro de red<sup>-1</sup>) [6]. Por tanto, los valores de ancho de banda prohibida están directamente ligados con la composición elemental de la estructura calcopirita (a mayor parámetro de red menor ancho de banda prohibida). Las ODC (“Ordered Defect Compounds”) son semiconductores de *tipo n* que forman una homounión p-n en la interfase con CIGS, lo que provoca incremento en la recombinación en el “bulk” y en consecuencia pérdidas en el dispositivo (menores huecos alcanzan la heterounión  $CIGSe-CdS$ ) [7]. Para minimizar estas fases ( $ODC$  y  $Cu-Se$ ) y optimizar los parámetros eléctricos, se han determinado estequiometrias como  $Cu/In+Ga = 0.9$  y  $Ga/In+Ga = 0.3$  [4].

## 2.3 Banda de energía prohibida o ancho de banda prohibida

Es necesario estudiar el comportamiento de los electrones (o portadores de carga) en estas redes cristalinas desde una perspectiva de la electrónica. Este problema se puede resolver a partir de encontrar la solución más próxima, de la Ecuación de *Schrödinger* aplicada a la red cristalina. Para ello se utilizan aproximaciones, por ejemplo la de electrones no interactuantes y un potencial periódico (existen varios modelos para este potencial: Modelo Kronig-Penney, primeros vecinos, etc.) a través del Teorema de Bloch. Como resultado se llega a que los electrones pueden situarse solo en bandas de estados de energía permitida, siendo las regiones de

energía no permitidas las llamadas bandas de energía prohibidas o anchos de bandas prohibidas [8].

El ancho de banda prohibida es una de las condiciones de mayor influencia en el funcionamiento de una celda solar que impacta directamente en la eficiencia del dispositivo. Según su valor de ancho de banda prohibida, el compuesto puede absorber fotones con mayor o menor longitud de onda. Según Shockley y Queisser, el límite de eficiencia teórico para un dispositivo fotovoltaico (límite Shockley-Queisser) con monounión p-n para un espectro solar con un coeficiente “*air mass*” AM1.5 se encuentra situado en 33.7% [9,10].

Para alcanzar valores de ancho de banda prohibida cercanos a la máxima eficiencia teórica, se ha estudiado la introducción de elementos como Se, S e impurificaciones con Ga en compuestos como CIS o C/Se. Se introduce S en  $CuInSe_2$ , sustituyendo parcialmente al Se, para aumentar los valores de ancho de banda prohibida, dando lugar a disolución sólida  $CuIn(S,Se)_2$  [11,12]. El Ga se adiciona para sustituir parcialmente al In, así pues se logran compuestos  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  [3,13] o  $Cu(In_{1-x}Ga_x)(S,Se)_2$  [13-15]. El material más ampliamente estudiado es el  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ , debido a la fácil introducción del Ga en su red cristalina y su estabilidad composicional. Este compuesto posee también el récord de eficiencia con 22.6% [4].

## 2.4 Coeficiente de absorción en semiconductores

Al trabajar con semiconductores con aplicaciones en celdas solares, es importante tener en cuenta la capacidad de éstas de absorber radiación electromagnética, ya que será su función primordial. La forma de caracterizar esta propiedad en un material es a través del coeficiente de absorción,  $\alpha = \alpha(\lambda)$  donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación en cuestión, la cual se define como la tasa relativa de

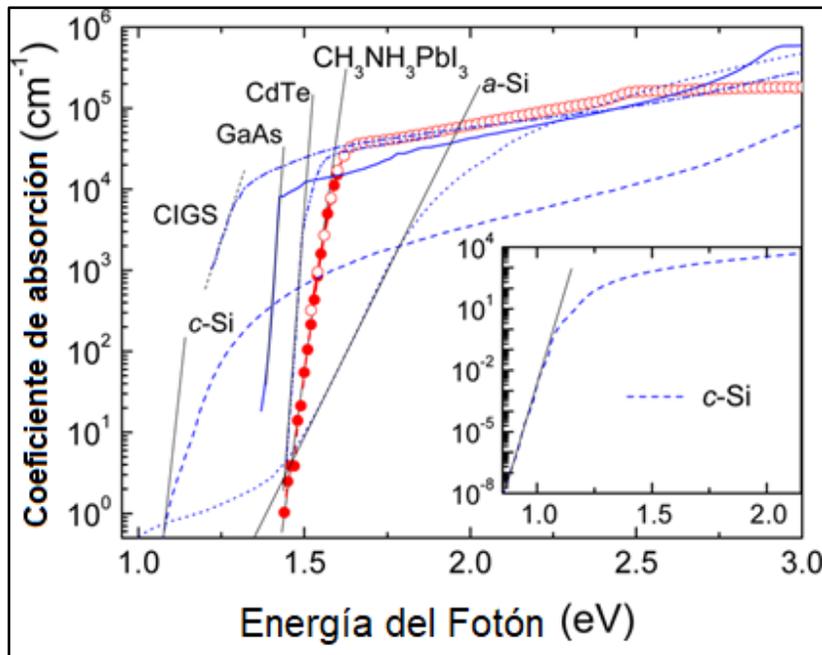
decrecimiento de la intensidad de la radiación  $I(\lambda)$  a lo largo de su camino de propagación [16]:

El coeficiente de absorción,  $\alpha$ , está relacionado con el coeficiente de extinción,  $k$ , por la siguiente fórmula:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (24)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda. Si  $\lambda$  es en  $nm$ , se multiplica por  $10^7$  para obtener el coeficiente de absorción en las unidades de  $cm^{-1}$ .

Los compuestos de calcopirita como es el caso del  $CIGSe$  presentan elevados valores del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) (Figura 14)  $\sim 10^5 cm^{-1}$  a los rangos energéticos, donde el espectro solar es mayoritario (300-1000  $nm$ ) [17]. Una de sus grandes ventajas es el poco espesor que necesita para alcanzar una elevada absorción del espectro solar ( $\sim 10^0 \mu m$ ), mientras que la tecnología de silicio cristalino necesitan espesores mayores ( $\sim 200-300 \mu m$ ), debido al ancho de banda prohibida indirecto que posee el material.



**Figura 14.** Comparación del coeficiente de absorción entre diferentes materiales perovskita y calcopiritas con aplicación en celdas solares de película delgada [17].

## 2.5 Estructura y características del dispositivo

La estructura más común y con el mejor funcionamiento de una celda solar basada en  $Cu(In,Ga)Se_2$  (Figura 15) es una serie de materiales apilados de películas delgadas. Como se observa en la Figura, lo que constituye a este dispositivo son el vidrio sodocálcico (sustrato), molibdeno (contacto posterior),  $Cu(In,Ga)Se_2$  (capa absorbente), sulfuro de cadmio (capa amortiguadora de  $CdS$ ), óxido de zinc (ventana de  $ZnO$ ) y los contactos. La estructura que se muestra en la Figura 13 ha sido de la más exitosa en cuanto a eficiencia de conversión, con informes que muestran 21.7%-22.6% [18,19].

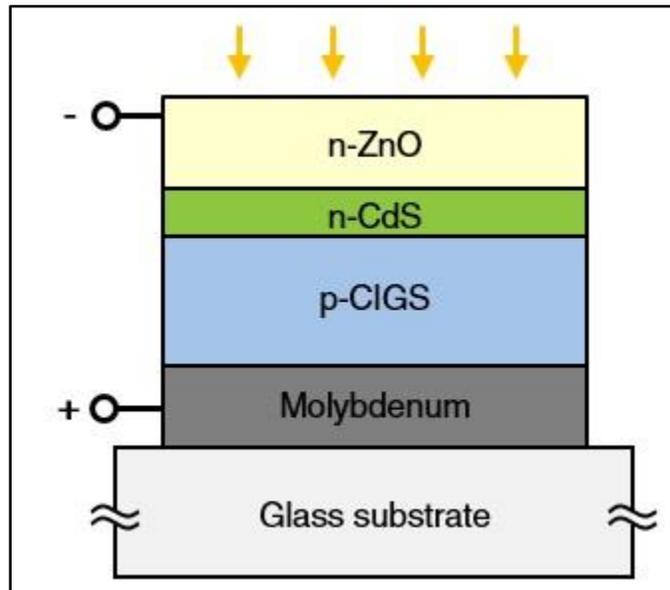


Figura 15. TFSC con capa absorbente de calcopirita.

### 2.5.1 Sustrato

En estos arreglos el sustrato más comúnmente utilizado suele ser un vidrio sodocálcico común. La introducción de  $Na$  del sustrato de cal sodada de vidrio durante el crecimiento de la capa absorbente contribuye a la calidad del material absorbedor. Aunque la función del mecanismo de difusión de  $Na$  no se entiende

completamente, su presencia en el crecimiento de la película absorbente es necesaria para que los dispositivos logren una alta eficiencia. Las especificaciones generales con que debe cumplir este sustrato son la estabilidad mecánica y la congruencia del coeficiente de dilatación térmica con la siguiente capa depositada. Los depósitos de la capa absorbente se logran a temperaturas que van desde los 350 °C hasta los 550 °C, temperaturas que este sustrato puede soportar sin volverse especialmente blando, aun así se han realizado experimentos en otros tipos de sustratos; sin embargo, el costo y la amplia variación en los coeficientes de expansión térmica siguen siendo factores restrictivos en uso de estos.

### **2.5.2 Contacto trasero de Molibdeno**

El contacto posterior de una celda solar basada en calcopirita como el *CIGSe* debe tener en cuenta cuatro factores principales. El primer factor, este contacto no puede degradarse en una atmósfera de *Se* a temperaturas del sustrato de hasta 600 °C. En segundo factor, el material que se seleccione debe formar un contacto de baja resistividad con la capa absorbente para poder extraer fácilmente los portadores de carga (agujeros), minimizando así la recombinación en esta interfaz. El tercer factor, este contacto debe poseer una excelente reflectividad para lograr minimizar las pérdidas ópticas en longitudes de onda largas ( $>700\text{ nm}$ ). Y el último factor, este material debe tener una muy buena adherencia tanto al sustrato de vidrio como a la capa absorbente. Entre muchos materiales (por ejemplo, *Au*, *Ni*, *W*) [20–22].

Por lo tanto la importancia de usar molibdeno como contacto radica en el comportamiento único de la interfaz que se forma con el *CIGSe*, debido a la formación de una barrera de Schottky para una interfaz *C/Se/Mo* [23]. Sin embargo, podría existir también la formación de contacto óhmico entre *Mo* y *C/Se* a través de la formación de *MoSe<sub>2</sub>* en la interfaz de ambos materiales [24-27]. Por lo tanto, la formación de una interfaz *CIGSe/MoSe<sub>2</sub>/Mo* se convirtió en un aspecto importante

de las celdas solares basadas en *CIGSe* de alta eficiencia, considerando que esto conduce a una mejor alineación de la banda de energía [27].

### **2.5.3 Capa absorbente *CIGSe***

Los materiales que cristalizan en la estructura cuadrática de la calcopirita, como lo son las aleaciones de los grupos I-II-IV de la tabla periódica, son los que brindan el mejor funcionamiento como capas absorbente en los dispositivos de celdas solares de película delgada, estas aleaciones generalmente son de  $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ . Este sistema de calcopiritas incluye una amplia gama de bandas prohibidas. El  $CuInSe_2$  tiene un ancho de banda prohibida relativamente baja de 1.04 eV, pero es capaz de ajustarse mejor al espectro solar reemplazando en su estructura parte de In con Ga y parte de Se con S. La composición química y porcentual de la calcopirita puede variar el ancho de banda prohibida de 1.04 eV para  $CuInSe_2$  a 1.53 eV para  $CuInS_2$  a 1.7 eV para  $CuGaSe_2$  (CGS), hasta 2.5 eV para  $CuGaS_2$ . Lo que nos logra dar un excelente rendimiento en eficiencia para una celda solar de calcopirita *CIGSe* hasta del 22.3%, como se puede ver en la Figura 11. De las principales ventajas para las capas absorbentes de esta categoría es el hecho de que no muestran toxicidad, en contraste con los absorbentes de *CdTe* (lo que los hace inaceptables). Además de una muy buena estabilidad en las propiedades eléctricas en todas las relaciones estequiométricas por las que se fabrican, sin embargo, el uso de materiales raros como *In* y *Ga* podría llegar a aumentar el costo de producción de todo el dispositivo.

### **2.5.4 Capa búfer *CdS***

El Sulfuro de Cadmio representado en su fórmula química como *CdS* es un compuesto inorgánico el cual posee un color amarillo en su representación física y un semiconductor con diversas aplicaciones opto-electrónicas. El *CdS* tiene un peso molecular de 144.47 y un peso atómico promedio de 72.74. Este material tiene la



posibilidad de crecimiento en una estructura Wurtzita ( $w\text{-CdS}$ ) o Sphalerite ( $c\text{-CdS}$ ). El  $w\text{-CdS}$  posee un ancho de banda prohibida de aproximadamente 2.5 eV a 300K, lo que lo vuelve llamativo para dispositivos ópticos no lineales y celdas solares heterogéneas [28].

La capa búfer en un dispositivo de celda solar, es un semiconductor de *tipo n*. Su función principal es la formación de una heterounión de semiconductores (heterounión p-n) con el absorbente (calcopirita) que genere las mínimas pérdidas por absorción y que sea capaz de conducir las cargas fotogenerada hacia el exterior del circuito con la menor recombinación hueco-electrón. En los dispositivos basados en  $\text{CIGSe}$  se emplea en su mayoría el compuesto sulfuro de cadmio ( $\text{CdS}$ ) como búfer [3,29]. Pero con el fin de evitar su toxicidad del material se han estudiado alternativas como, sulfuros binarios, óxidos y oxisulfuros, ejemplos como  $\text{ZnS}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$  o  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  [30,31].

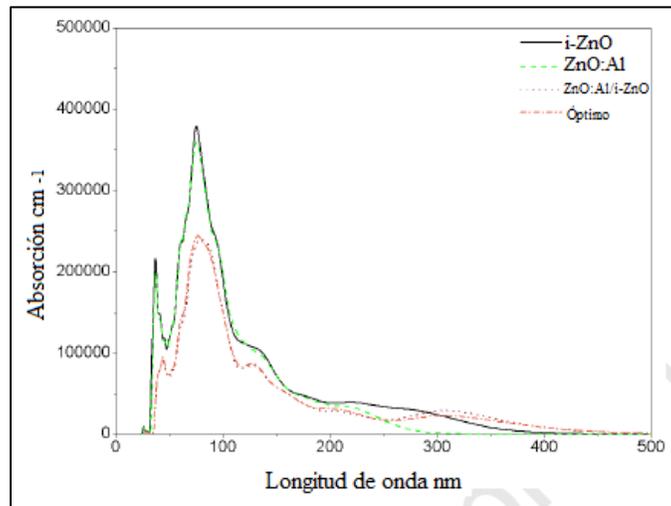
### **2.5.5 Capas ventana $\text{ZnO:i}$ y $\text{ZnO:Al}$**

Se utiliza un Oxido Conductor Transparente (TCO) como contacto frontal. Esta capa debe permitir el mayor porcentaje posible de fotones alcance la capa absorbente y es necesaria para una buena conductividad y alta transmitancia en luz visible. La conductividad dependerá de la concentración y movilidad de los portadores de carga, y su aumento se puede conseguir tras la mezcla con elementos como el Al. Sin embargo, estas mezclas o aleaciones conducen a la reducción de la permeabilidad de las películas a longitudes de onda largas. Por lo tanto, siempre será mejor lograr un aumento en la movilidad de los portadores mediante la mejora de la cristalinidad de la película. En la tecnología fotovoltaica, además de  $\text{ZnO}$  que se considera como el más competitivo en costo y propiedades, se han utilizado muchos TCO diferentes como ventanas transparentes de la celda. Estos son el óxido de indio-estaño (ITO), el óxido de indio-galio (IGO) y el  $\text{SnO}_2$ .

En la gran mayoría de dispositivos, se introduce previamente al contacto frontal entre este y la capa búfer una fina capa óxido de zinc intrínseco (*i-ZnO*), aunque su funcionamiento no es claramente comprendido. Se ha observado una mejora del  $V_{OC}$  en los dispositivos que introducen esta capa, además que genera protección al CdS con respecto al tratamiento de sputtering aplicado posteriormente [32].

### 2.5.5.1 Espectro de absorción de *i-ZnO* y *ZnO:Al*

El coeficiente de absorción de los materiales que conforman la celda solar de película delgada nos determina hasta qué punto una luz con longitud de onda particular puede penetrar el material antes de ser absorbido, existen casos donde los DOS revelan que la banda de valencia de la bicapa *ZnO:Al*/*i-ZnO* de -20 eV a -17 eV se ensancha, pero la banda de conducción se estrecha considerablemente. La función dieléctrica de esta bicapa se mueve ligeramente hacia las direcciones de energía más bajas (desplazamiento hacia el rojo), y su conductividad es mucho más baja en el rango de 7 eV ~35 eV. Además, hay poca diferencia en sus propiedades eléctricas y ópticas. Se puede inferir que la bicapa de TCO tiene un impacto adverso en los dispositivos de celdas solares y otros dispositivos optoelectrónicos [33].



**Figura 16.** Relación entre espectros de absorción y longitud de onda [34].



En la Figura 16 se muestra la relación entre los espectros de absorción o absorbancia el cual nos indica la cantidad de luz que fue absorbida por el material y la longitud de onda de *ZnO* puro, *ZnO:Al*, interfaz *ZnO:Al/i-ZnO* y bicapa *ZnO:Al/i-ZnO*. En comparación con otros, los espectros de absorción de la bicapa y la interface casi se mantienen sin cambios y ambos tienen un desplazamiento hacia el rojo en el rango de longitud de onda de 100-300 *nm*, además, la absorbancia de la bicapa y el interfaz son ambos mucho menor en comparación con *ZnO* [34].

## Referencias

- [1] J. Van Zeghbroeck, *Principles of Semiconductor Devices*. Prentice Hall, 2011.
- [2] R. H. Mari, “DLTS Characterisation of Defects in III-V Compound Semiconductors Grown by MBE”, Tesis Doctoral, University of Nottingham, 2011.
- [3] T.M. Friedlmeier, P. Jackson, A. Bauer, D. Hariskos, O. Kiowski, R. Wuerz, M. Powalla, Improved Photocurrent in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells: From 20.8% to 21.7%. Efficiency with CdS Buffer and 21.0% Cd-Free, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5 (2015) 1487-1491.
- [4] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 22.6%, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 10 (2016) 583-586.
- [5] R. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, 32 (1976) 751-767.
- [6] H.-T. Tung, I.-G. Chen, J.-M. Song, M.-G. Tsai, I.M. Kempson, G. Margaritondo, Y. Hwu, Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)S<sub>2</sub> nanocrystals and films: low-temperature synthesis with size and composition control, *Nanoscale*, 5 (2013) 4706-4710.
- [7] S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor, *Physical Review B*, 57 (1998) 9642-9656.
- [8] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. John Wiley & Sons, inc., 1996.
- [9] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *Journal of Applied Physics*, 32 (1961) 510-519.
- [10] R.J. Matson, Terrestrial solar spectra, solar simulation, and solar cell efficiency measurement, in: R.E. Bird, K. Emery (Eds.), *Solar Energy Research Institute*; Golden, Colo.: 1981.
- [11] W. Zhao, Y. Cui, D. Pan, Air-Stable, Low-Toxicity Precursors for CuIn(S<sub>2</sub>) Solar Cells with 10.1 % Efficiency, *Energy Technology*, 1 (2013) 131-134.
- [12] A.R. Uhl, J.K. Katahara, H.W. Hillhouse, Molecular-ink route to 13.0% efficient low-bandgap CuIn(S,Se)<sub>2</sub> and 14.7% efficient Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cells, *Energy & Environmental Science*, 9 (2016) 130-134.



- [13] R. Martí, L. Oliveira, T.S. Lyubenova, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J.B. Carda, Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> photovoltaic absorbers by an aqueous metal selenite co-precipitation route, *Journal of Alloys and Compounds*, 650 (2015) 907-911.
- [14] H. Yoon, S.H. Na, J.Y. Choi, M.W. Kim, H. Kim, H.S. An, B.K. Min, S. Ahn, J.H. Yun, J. Gwak, K. Yoon, S.S. Kolekar, M.F.A.M. van Hest, S.S. Al-Deyab, M.T. Swihart, S.S. Yoon, Carbon- and Oxygen-Free Cu(InGa)(SSe)<sub>2</sub> Solar Cell with a 4.63% Conversion Efficiency by Electrostatic Spray Deposition, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 8369-8377.
- [15] T.K. Todorov, O. Gunawan, T. Gokmen, D.B. Mitzi, Solution-processed Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> absorber yielding a 15.2% efficient solar cell, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21 (2013) 82-87.
- [16] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications, 1975.
- [17] De Wolf, S., Holovsky, J., Moon, S. J., Löper, P., Niesen, B., Ledinsky, M., & Ballif, C. (2014). Organometallic halide perovskites: sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *The journal of physical chemistry letters*, 5(6), 1035-1039.
- [18] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T.M. Friedlmeier, M. Powalla, Properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with new record efficiencies up to 21.7%, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 9 (2015) 28–31. doi:10.1002/pssr.201409520.
- [19] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 22.6%, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 4 (2016) 1–4. doi:10.1002/pssr.201600199.
- [20] R.J. Matson, O. Jamjoum, A.D. Buonaquisti, P.E. Russell, L.L. Kazmerski, P. Sheldon, R.K. Ahrenkiel, Metal contacts to CuInSe<sub>2</sub>, *Sol. Cells*. 11 (1984) 301–305. doi:10.1016/0379-6787(84)90019-X.
- [21] E. Moons, T. Engelhard, D. Cahen, Ohmic contacts to p-CuInSe<sub>2</sub> crystals, *J. Electron. Mater.* 22 (1993) 275–280. doi:10.1007/BF02661377.
- [22] K. Orgassa, H.W. Schock, J.H. Werner, Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells, *Thin Solid Films*. 431-432 (2003) 387–391. doi:10.1016/S0040-6090(03)00257-8.



- [23] P.E. Russell, O. Jamjoum, R.K. Ahrenkiel, L.L. Kazmerski, R.A. Mickelsen, W.S. Chen, Properties of the Mo-CuInSe<sub>2</sub> interface, *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982) 995–997. doi:10.1063/1.92955.
- [24] W.N. Shafarman, J.E. Phillips, Direct current-voltage measurements of the Mo/CuInSe<sub>2</sub> contact on operating solar cells, in: 25th IEEE Photovolt. Spec. Conf., 1996: pp. 917–919. doi:10.1109/PVSC.1996.564278.
- [25] S. Nishiwaki, N. Kohara, MoSe<sub>2</sub> layer formation at Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>/Mo Interfaces in High Efficiency Cu (In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> Solar Cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) 71–73. <http://iopscience.iop.org/1347-4065/37/1A/L71>.
- [26] L. Assmann, J.C. Bernède, A. Drici, C. Amory, E. Halgand, M. Morsli, Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties, *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 159–166. doi:10.1016/j.apsusc.2004.11.020.
- [27] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, T. Negami, Characterization of the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo interface in CIGS solar cells, *Thin Solid Films.* 387 (2001) 118–122. doi:10.1016/s0040-6090(00)01846-0.
- [28] L. Ward, in *Handbook of Optical Constants of Solid II*, Edited by E. D. Palik (Academic, Boston, 1991), p. 579
- [29] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19 (2011) 894–897.
- [30] T. Todorov, J. Carda, P. Escribano, A. Grimm, J. Klaer, R. Klenk, Electro deposited In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> buffer layers for CuInS<sub>2</sub> solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 (2008) 1274–1278.
- [31] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C.H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A.N. Tiwari, T. Törndahl, Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> based thin film photovoltaics: present status and current developments, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18 (2010) 411–433.
- [32] A.H. Jahagirdar, A.A. Kadam, N.G. Dhere, Role of i-ZnO in Optimizing Open Circuit Voltage of CIGS<sub>2</sub> and CIGS Thin Film Solar Cells, in: 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference, 2006, pp. 557–559.



- [33] Zúñiga Santiz, I. G. (2020). *Estudio de las densidades de estados de trampas en celdas solares de kesterita, por medio de la simulación en AMPS-1D* (Master's thesis, Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas).
- [34] Liu, Z., Yang, C., Ge, D., & Yang, P. (2020). Optoelectronic properties of AZO/ZnO bilayer. *Journal of Alloys and Compounds*, 816, 152531.

## Capítulo 3.- Procesos experimentales de depósitos de celdas solares de películas delgadas CIGSe<sub>2</sub>

Para la obtención de películas delgadas en compuestos de calcopirita se han desarrollado diversos métodos y técnicas experimentales que pueden ser divididos en dos grupos: técnicas de alto vacío o también denominadas rutas físicas y técnicas de no vacío o de igual manera denominadas rutas químicas.

Aunque antes de centrarse en cualquier método de deposición en particular, es muy importante señalar las características comunes de los métodos de depósitos de calcopirita que han resultado más exitosas. Con la excepción de algunos ejemplos, donde los polvos de monograno precristalizados se incrustan directamente en la estructura del dispositivo, [1,2] los métodos de deposición con mejores resultados en la calidad y rendimiento de las películas de la capa absorbente han cumplido las siguientes condiciones:

I) Los elementos que constituyen las películas se entregan al sustrato mediante técnicas de vacío o presión atmosférica. Independientemente de la técnica, se debe lograr un alto grado de uniformidad en la composición y el espesor para. Debe tenerse en cuenta que un solo defecto puede desviar una celda solar y afectar el rendimiento general de un módulo completo conectado en serie.

II) Un tratamiento térmico a alta temperatura (400–600 °C) transforma los elementos depositados en un material cristalino de la fase deseada. Los dispositivos C/S/CIGS de muy alta eficiencia en la conversión de energía, con excelente estructura de grano generalmente se demuestran con temperaturas de tratamiento térmico por encima del punto de fusión de los binarios de calcógeno de cobre seleccionados (520–530 °C). [3]



Si bien las técnicas de depósitos sin vacío pueden considerarse "de bajo costo", aun se dificulta la comparación directa de los costos de producción de instalaciones de vacío y sin vacío a gran escala. Está claro que los equipos de depósitos al vacío, de gran superficie y producidos en serie generarán un costo por área significativamente más bajo que las instalaciones piloto diseñadas [4,5]. En plantas de gigavatios, son relevantes otros factores como el rendimiento, la eficiencia y los costos de los materiales, la solidez del proceso, el consumo de energía, la seguridad y el gasto ambiental pueden tener un impacto significativo en el costo final.

### **3.1 Métodos de depósito de la capa absorbente al vacío**

A través de los procesos de depósitos de películas al vacío, se obtienen los dispositivos con mejores eficiencias de conversión energética, en particular con la técnica de coevaporación y pulverización catódica que son las que permiten lograr la mayor eficiencia de celdas solares basadas en *CIGSe* en laboratorio y a gran escala [6,7]. Estos procesos de depósitos al vacío se clasifican por el número de etapas requeridas (es decir, 1, 2, 3 etapas) y la presencia o la ausencia de una fase de cristalización o recristalización (es decir, exceso de cobre en algunas condiciones durante determinadas etapas de deposición).

#### ***3.1.1 Proceso de coevaporación***

Es una técnica de deposición térmica en vacío, la cual consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. El vapor del material termina condensándose en forma de lámina delgada sobre una superficie fría del sustrato y las paredes de la cámara de vacío. Normalmente la evaporación se hace a presiones reducidas, del orden de  $10^{-6}$  o  $10^{-5}$  Torr, con el objetivo de evitar la reacción del vapor con la atmósfera ambiente.

En las técnicas de evaporación térmica, el calentamiento del material puede llevarse a cabo por diferentes métodos. En los equipos disponibles en el laboratorio se utiliza

bien sea el calentamiento mediante resistencia (efecto Joule) o bien sometiendo el material a un bombardeo intenso de electrones de alta energía, generalmente varios *KeV*, procedentes de un cañón de electrones (calentamiento por haz de electrones).

La técnica de coevaporación es la más utilizada para depositar películas delgadas de  $Cu(In,Ga)Se_2$  con una alta calidad, lo que permite obtener las mejores eficiencias de los dispositivos de celdas solares. En el proceso de coevaporación el flujo total (es decir, los átomos por unidad de tiempo) de cada elemento depende de la presión del vapor en la fuente y la temperatura de la masa fundida. La temperatura del material fundido controla la tasa de evaporación (*R*) de las fuentes como se observa en la siguiente expresión:

$$\ln(R) \approx B + \frac{A}{T_s} \quad (25)$$

Donde  $T_s$  es la temperatura superficial, *A* y *B* son constantes. Esta ecuación funciona en el pequeño intervalo de tasas de evaporación utilizadas para el crecimiento de materiales con estructura de calcopirita como el *CIGSe* [8].

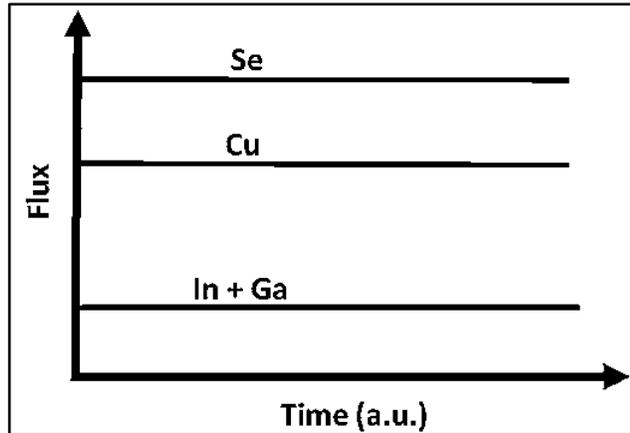
Cada fuente de evaporación tiene una constante *A* y *B* determinada por la medición de la tasa de evaporación (monitor de cristal de cuarzo) o el espesor de la película evaporada. La tasa de llegada de los átomos al sustrato depende principalmente de la distancia desde la fuente de evaporación y la forma del haz de flujo ( $\Phi$ ). Cuando un átomo evaporado llega al sustrato, este podría adsorberse (pegarse al sustrato) o re evaporarse. El coeficiente de adherencia (*Sc*) [9] es la relación entre los átomos utilizados en la formación de la capa *CIGSe* (absorbidos) y todos los átomos que llegan al sustrato.

### **3.1.2 Proceso de coevaporación de uno, dos y tres pasos.**

- *Proceso de un solo paso*

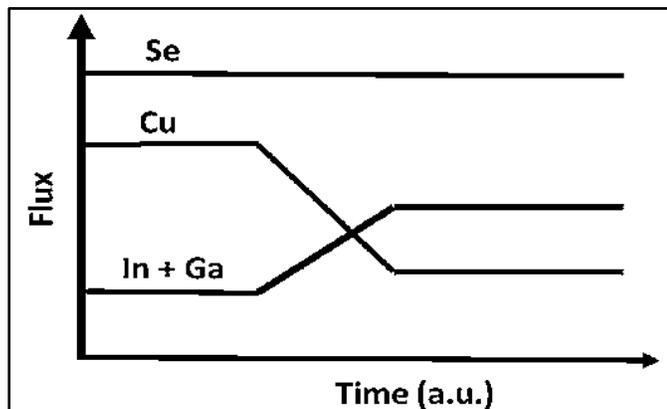
El proceso consiste en una evaporación simultánea como se ve en el diagrama de la Figura 17, de todos los elementos a tasas de evaporación fijas con una

temperatura constante del sustrato [10]. La morfología de las capas se distingue por un crecimiento de granos en columnas relativamente pequeños ( $<1 \mu m$ ) [11]. Las eficiencias de los dispositivos con capas absorbentes *CIGSe* obtenidas a través de este proceso están alrededor del 16% [10].



**Figura 17.** Esquema de depósito de *CIGSe* por proceso de un solo paso [10].

- *Proceso de dos pasos*
  - (i) El primer paso es el depósito de una capa *CIGSe* rica en cobre ( $y > 1$ ) a baja temperatura del sustrato ( $350^\circ C - 450^\circ C$ ).
  - (ii) El segundo paso consiste en disminuir el flujo de Cobre junto con el aumento del flujo de Indio y Galio a una temperatura alta del sustrato ( $550^\circ C - 600^\circ C$ ). Esta variación en los flujos disminuirá la composición final a un sub estequiométrico en cobre ( $y < 1$ ) [12].



**Figura 18.** Esquema de depósito de *CIGSe*, proceso por Boeing o de dos pasos [13].

En cuanto a la eficiencia de los dispositivos de celdas solares con capas absorbentes  $CIGSe$ , depositadas mediante estos procesos de dos pasos, permite obtener alrededor del 13% [13]. En la Figura 18 podemos observar el esquema de este proceso.

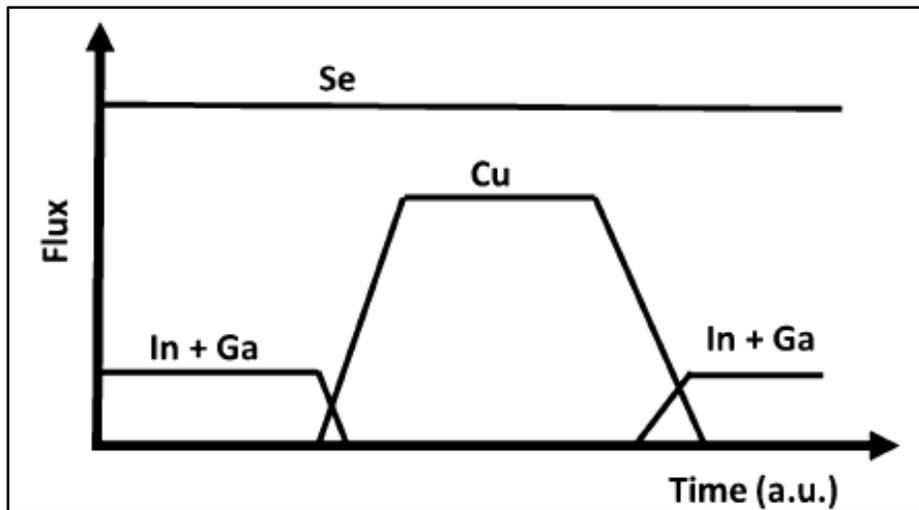
- *Proceso de tres pasos*

Las celdas solares basadas en calcopiritas de  $CIGSe$  han demostrado un mayor rendimiento en su funcionamiento [14,15] a través del llamado proceso de 3 etapas, el cual vemos ilustrado en la Figura 19. Este proceso en su forma básica de 3 etapas consiste en:

Paso 1. El crecimiento de una película delgada de  $(In,Ga)_2Se_3$  de  $1 \mu m$  de espesor a temperaturas de sustrato bastante bajas ( $250^\circ C - 400^\circ C$ ).

Paso 2. Las capas de  $(In,Ga)_2Se_3$  se utilizan como precursores durante la coevaporación de Cobre y Selenio a altas temperaturas del sustrato ( $550^\circ C - 600^\circ C$ ), donde se produce una película de Curich ( $y=[Cu]/([In]+[Ga]) > 1$ ).

Paso 3. El Indio, el Galio y el Selenio se coevaporan y la película evoluciona gradualmente a pobre en  $Cu$  ( $y < 1$ ) hasta que se alcanza la composición final ( $y \sim 0.9$ ) [16,17].

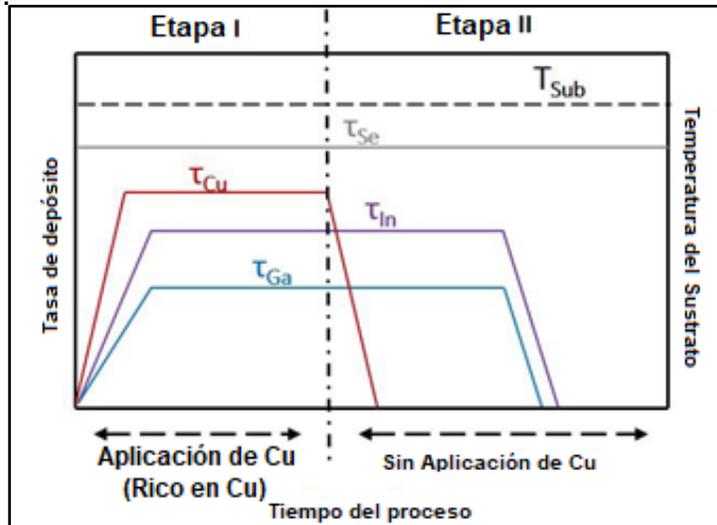


**Figura 19.** Esquema de depósito de  $CIGSe$ , proceso de tres pasos [15].

El flujo de Selenio debe ser constante durante todo el proceso de crecimiento de la película en las 3 etapas. De hecho, este flujo utilizado durante el crecimiento de películas delgadas de  $(In,Ga)_2Se_3$  y  $Cu(In,Ga)Se_2$  afecta sus propiedades morfológicas, estructurales y eléctricas [16–18]. Otro efecto en las películas  $CIGSe$  es la disminución de la densidad de orificios con la disminución del flujo de  $Se$ , probablemente relacionado con la formación de defectos puntuales similares a donantes (por ejemplo, vacantes de  $Se$ ) [18]. Como consecuencia de todos los cambios en la morfología, estructura y propiedades eléctricas de las películas  $CIGSe$ , también se observa un impacto en los parámetros de la celda solar, con un cambio sustancial en  $V_{OC}$  y  $FF$  [19,20].

### 3.1.3 Proceso CURO (Cu Rich/ Off)

El proceso de coevaporación de 2 etapas comienza con condiciones que favorecen un crecimiento de la película rica en  $Cu$ . Esto ayuda a que los tamaños de grano del  $CIGS$  sean más grandes. El proceso CURO se debe suministrar un flujo de  $Cu$  alto en relación con los flujos de  $In$  y  $Ga$ . Esto para formar una película rica en  $Cu$  en una primera etapa cuando las fuentes están abiertas y se dejan durante un tiempo preestablecido.



**Figura 20.** Ilustración gráfica del proceso CURO.  $\tau$  representa los flujos de los elementos individuales [21].

Para la segunda etapa, el flujo de *Cu* debe apagarse mientras que los flujos de *In* y *Ga* se mantienen constantes. Esto convertirá la película que era rica en *Cu* en una capa absorbente final pobre en *Cu*. Es por ello, que el proceso se llama CURO, ya que la película pasa de ser rica en *Cu* a ser pobre en *Cu*. Al inicio del proceso la riqueza en *Cu* da lugar a la formación de fases *Cu-Se* entre los cristales de la fase calcopirita. Esto resulta en una morfología relativamente tosca debido a una mezcla con *In* y *Ga* en la segunda etapa del proceso [21-22]. En este proceso se utiliza una temperatura de sustrato alta (500 – 600 °C) y se mantiene constante. Se emplea una sobrepresión de *Se* para garantizar la incorporación adecuada de *Se* en la película en crecimiento. La relación *Se-a-metal* es de ~5 para alcanzar un contenido de *Se* suficiente. Los flujos de *In* y *Ga* en la segunda etapa comienzan a consumir la fase *Cu-Se* (rica en *Cu*). Esto continúa hasta que la emisividad de la película comienza a disminuir hasta que todos los binarios de *Cu-Se* se han consumido dejando una película estequiométrica. Dado que los flujos de *In* y *Ga* todavía se dejan por un corto tiempo después de alcanzar la estequiometría, la película final es ligeramente pobre en *Cu*. El diagrama de este proceso podemos visualizarlo en la Figura 20.

### **3.1.4 Fenómeno de recristalización**

El mecanismo conocido como fenómeno de recristalización provoca una expansión en el tamaño del grano, esto ocurre cuando la película evoluciona de una composición pobre a rica en *Cu* al final de la segunda paso del método de crecimiento de 3 etapas [23,24]. La recristalización permite una reconstrucción de la capa inicial mediante un mecanismo de migración de límite de grano [25], que cambia su estructura de granos pequeños a grandes y minimiza los defectos cristalinos en los granos. Como consecuencia, las propiedades cristalinas y electrónicas de las capas *CIGSe* cambian drásticamente durante la recristalización.

La expansión repentina del tamaño medio de los granos, es esencial para lograr dispositivos de alta eficiencia y es un paso clave en el proceso de 3 etapas.



Teniendo en cuenta esa expansión, la transición de un material de baja a alta calidad cristalina que es consecuencia del proceso de la recristalización, sugiere la existencia de una amplia ventana de propiedades estructurales y eléctricas de las películas precursoras de  $(In_{1-x}Ga_x)_2Se_3$  que resultan de mejor calidad como capas absorbentes finales de  $Cu(In,Ga)Se_2$ .

### 3.2 Métodos de depósito de la capa absorbente sin vacío

Estos procesos están basados en un procedimiento de dos pasos principalmente, los cuales consisten en I) El depósito de una capa precursora a temperaturas bajas (desde temperatura ambiente hasta máximo 400 °C) realizado en condiciones atmosféricas y II) Un post tratamiento de recocido en atmosfera de Selenio a altas temperaturas (450 °C a 600 °C). Las ventajas que puede ofrecer este tipo de procedimiento son las siguientes:

- a) El equipo necesario reduce los costos de producción debido a su simplicidad, lo cual es un beneficio en producciones a gran escala.
- b) Los materiales utilizados tienen una alta eficiencia en su utilización, muy cercana al 100%
- c) En comparación con los métodos al vacío, estos son mucho menores en la intensidad energética durante el proceso, tomando en cuenta las temperaturas del sustrato, equipos de alto vacío, entre otros.
- d) Existe una facilidad para depositar los materiales sobre sustratos flexibles.

Los procesos de depósitos sin vacío de la película absorbente  $CIGSe$  pueden dividirse principalmente en tres categorías según el método de depósito y la mezcla de los materiales precursores:

- (1) Procesos electroquímicos, (2) partículas (p. ej., tintas de recubrimiento) y (3) procesos basados en soluciones (p. ej., rocío pirolítico, recubrimiento por rotación).

### **3.2.1 Proceso electroquímico**

El proceso electroquímico es una técnica de las más aplicables para la preparación de películas basadas en *C/Se* que incluyen el depósito del material en un solo paso, los depósitos de manera secuencial de los compuestos binarios así como el depósito de capas elementales están seguidas de un recocido bajo una atmósfera inerte o reactiva de *Se/H<sub>2</sub>Se* [26].

Esta técnica en un solo paso para la obtención de la película de *C/S* generalmente se lleva a cabo a temperatura ambiente a partir de soluciones acuosas que contienen compuestos simples de  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Cu}^{+}$  e  $\text{In}^{3+}$  [27].

Las reacciones que se llevan a cabo involucran algunos calcogenuros metálicos como *Cu<sub>2</sub>Se* e *In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>* y que son comparables a las reacciones que tienen lugar en la superficie del sustrato durante la coevaporación de *C/Se*. La posibilidad de incorporar Galio por electrodeposición tiende a ser un proceso aún más desafiante que lo que es para el Indio.

### **3.2.2 Proceso de solución**

Para este proceso, los materiales precursores tienen la posibilidad de disolverse completamente en el solvente, lo que forma una solución con los elementos requeridos totalmente mezclados a nivel molecular.

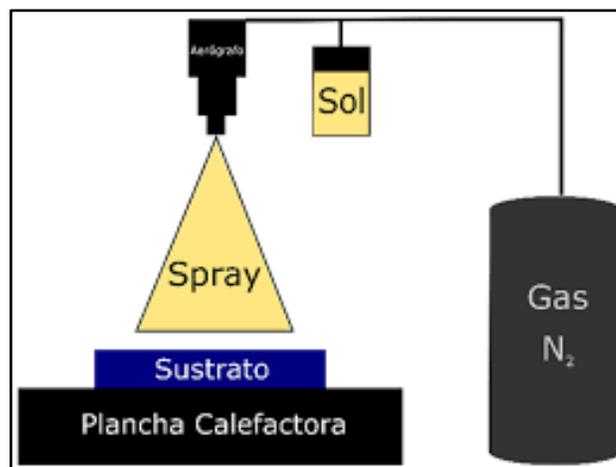
Estos precursores pueden clasificarse como: (a) sales metálicas (cloruros y nitritos), (b) organometálicos y (c) a base de hidracina. En este trabajo, uno de los procesos experimentales a través del cual se obtuvieron parámetros para nuestro modelo de simulación, incluía un depósito a base de sales metálicas, como la de rocío pirolítico.

### 3.2.3 Proceso por rocío pirolítico

Las películas preparadas por la técnica de pirólisis por pulverización se han utilizado en varios dispositivos, por ejemplo en celdas solares, sensores, recubrimientos anti reflectantes, recubrimientos térmicos, celdas de combustible de óxido sólido y muchos otros.

El depósito de películas delgadas utilizando la técnica de rocío pirolítico consiste en rociar una solución de sal metálica sobre un sustrato calentado (Figura 21). Las gotas impactan en la superficie del sustrato, se esparcen en una estructura en forma de disco y sufren descomposición térmica.

La forma y el tamaño del disco dependen del impulso y el volumen de la gota, así como de la temperatura del sustrato. En consecuencia, la película generalmente se compone de discos superpuestos de sal metálica que se convierte en óxido en el sustrato calentado [28].



**Figura 21.** Esquema de la técnica de depósito de películas delgadas por rocío pirolítico.

El depósito de la capa absorbente de *CIGSe* mediante el uso de una solución precursora de sales metálicas es considerado uno de los enfoques más sencillos de reproducir, dado que estas sales tienen una buena solubilidad en agua y alcohol.



Esta solución precursora puede usarse en un sistema de deposición por pirolisis por aspersión (p. ej., neumático, ultrasónico) para el depósito de las películas delgadas. Además el depósito de películas delgadas por pirolisis química por aspersión (*CSP*) tiene las ventajas de ser un equipo de bajo costo, utilización de energía bajas, fácil escalado, proceso de atomización simple y operación a temperatura moderada (por ejemplo, 100-500 °C).

Esta deposición se basa en la descomposición pirolítica de pequeñas gotas de una solución precursora sobre un sustrato calentado en condiciones atmosféricas [29]. El equipamiento más básico para realizar la técnica de *CSP* consta de un atomizador (boquilla), un calentador de sustrato, un gas portador, un controlador de temperatura y un contenedor de solución

### 3.3 Proceso híbrido por tres etapas

A lo largo de este capítulo se han descrito diferentes técnicas de depósito de materiales aplicables a los dispositivos de celdas solares de películas delgadas, el proceso híbrido por tres etapas es una técnica innovadora que pretende reducir los costos de producción y deposición de materiales, aprovechando las ventajas de las técnicas antes mencionadas, pero manteniendo una alta calidad, a través de la utilización de equipos de bajos costos y materiales precursores menos puros.

El método híbrido de depósito de la capa absorbente *CIGSe* se compone de tres etapas:

La primera etapa del método híbrido básicamente implica depositar *In-Ga-Se* mediante la técnica de pirólisis por pulverización neumática.

La segunda etapa del método híbrido tiene como objetivo a través de la técnica de depósito por co-evaporación lograr una transición de una composición pobre en cobre a una composición rica en cobre dentro de la película. Además del fenómeno de recristalización facilita la obtención de granos más grandes a través de la difusión



de elementos del grupo III dentro de la fase líquida o pseudolíquida de Cu-Se segregada en las superficies de los granos. Con el objetivo de que el número de límites de grano disminuya, lo que a su vez reduce el número de centros de recombinación en la película.

Finalmente, *In-Ga-Se* se co-evapora en la tercera etapa para obtener una composición levemente pobre en cobre a partir de composiciones ricas en cobre para permitir la formación de una capa absorbente de *tipo p*, que es necesaria para las celdas solares de alta eficiencia.

Por medio de un método novedoso para mejorar las propiedades de las celdas solares mediante el tratamiento posterior a la deposición (PDT) utilizando métodos sin vacío. Este método tiene como objetivo abordar los desafíos de las superficies *CIGSe* para mejorar las propiedades y la eficiencia de las celdas solares. También ofrece los atractivos de una fácil escalabilidad a superficies más grandes y métodos de costo relativamente bajo para aplicaciones industriales.



## Referencias

- [1] E. Mellikov, D. Meissner, T. Varema, M. Altosaar, M. Kauk, O. Volobujeva, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2009, 93, 65–68.
- [2] M. Altosaar, A. Jagomägi, M. Kauk, M. Krunks, J. Krustok, E. Mellikov, J. Raudoja, T. Varema, *Thin Solid Films* 2003, 431–432, 466–469
- [3] Binary Alloy Phase Diagrams (Eds.: T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennet, H. Baker), American Society for Metals, Materials Park, OH, 1986.
- [4] S. Hegedus, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 2006, 14, 393–411
- [5] M. Keshner, R. Arya, Study of potential cost reductions resulting from super-large-scale manufacturing of PV modules, NREL/SR-520–36846, 2004, available online at [www.nrel.gov/docs/fy05osti/36846.pdf](http://www.nrel.gov/docs/fy05osti/36846.pdf)
- [6] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 22.6%, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 10 (2016) 583-586.
- [7] Avancis, CIS technology, (2015). <http://www.avancis.de/en/cis-technology/cis-worldrecords/,2015>.
- [8] Wiley-VCH, ed., Ullmann’s Chemical Engineering and Plant Design, (2004) 1399.
- [9] W. Zhao, Y. Cui, D. Pan, Air-Stable, Low-Toxicity Precursors for CuIn(SeS)<sub>2</sub> Solar Cells with 10.1 % Efficiency, *Energy Technology*, 1 (2013) 131-134.
- [10] W.N. Shafarman, J. Zhu, Effect of substrate temperature and deposition profile on evaporated Cu(InGa)Se<sub>2</sub> films and devices, *Thin Solid Films*. 362 (2000) 473 477. doi:Gabor A 85 et al., *Appl. Phys. Lett.* 65, 198–200 (1994)
- [11] J. Kessler, C. Chityuttakan, J. Lu, J. Schöldström, L. Stolt, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films grown with a Cu-poor/rich/poor sequence: Growth model and structural considerations, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 11 (2003) 319–331. doi:10.1002/pip.495.
- [12] W.S. Chen, J.M. Stewart, B.J. Stanbery, W.E. Devaney, R.A. Mickelsen, Development of thin film polycrystalline CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells, in: 19<sup>th</sup> Photovolt. Spec. Conf., 1987: pp. 1445–1447.
- [13] J.R. Tuttle, M. Contreras, A. Tennant, D. Albin, R. Noufi, High efficiency thin-film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based photovoltaic devices: progress towards a universal approach to absorber fabrication, NREL (1993).



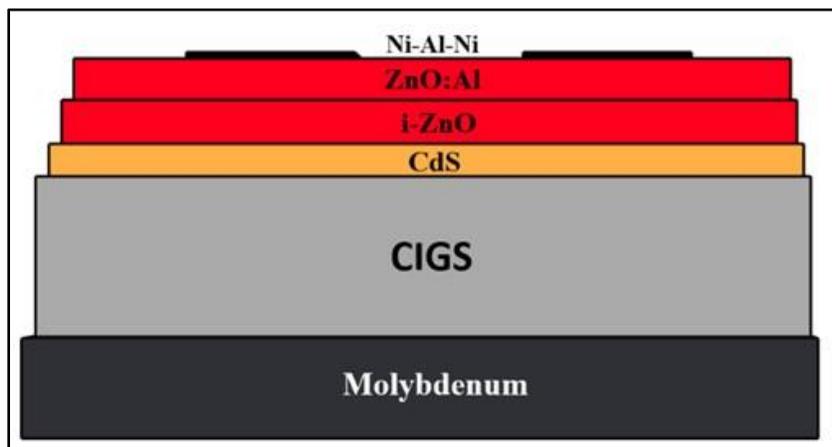
- [14] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T.M. Friedlmeier, M. Powalla, Properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with new record efficiencies up to 21.7%, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 9 (2015) 28–31. doi:10.1002/pssr.201409520.
- [15] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, M. Powalla, Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 20.8%, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 8 (2014) 219–222. doi:10.1002/pssr.201409040.
- [16] A.M. Gabor, J.R. Tuttle, D.S. Albin, M.A. Contreras, R. Noufi, A.M. Hermann, High efficiency CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells made from (In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> precursor films, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 198–200. doi:10.1063/1.112670.
- [17] S. Nishiwaki, T. Satoh, S. Hayashi, Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films from In-Ga-Se precursors for high-efficiency solar cells, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 4514–4520. doi:10.1557/JMR.1999.0613.
- [18] S. Ishizuka, A. Yamada, P. Fons, S. Niki, Texture and morphology variations in (In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films grown with various Se source conditions, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 21 (2013) 544–553. doi:10.1002/pip.1227.
- [19] K.H. Kim, K.H. Yoon, J.H. Yun, B.T. Ahn, Effects of Se Flux on the Microstructure of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Film Deposited by a Three-Stage Co evaporation Process, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A382. doi:10.1149/1.2208011.
- [20] S. Chaisitsak, A. Yamada, M. Konagai, Preferred Orientation Control of Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> (x ≈ 0.28) Thin Films and Its Influence on Solar Cell Characteristics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41(2002) 507–513. doi:10.1143/JJAP.41.507.
- [21] J. Schulte, “Investigations of the reactive co-sputtering deposition of Cu (In, Ga)(S, Se) 2 absorber layers for thin film solar cells,” 2014.
- [22] J. Kessler, C. Chityuttakan, J. Lu, J. Schöldström, and L. Stolt, “Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> thin films grown with a Cu-poor/rich/poor sequence: growth model and structural considerations,” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 11, no. 5, pp. 319–331, 2003.
- [23] H. Rodriguez-Alvarez, N. Barreau, C.A. Kaufmann, A. Weber, M. Klaus, T. Painchaud, H.W. Schock, R. Mainz, Recrystallization of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films studied by X-ray diffraction, *Acta Mater.* 61 (2013) 4347–4353. doi:10.1016/j.actamat.2013.04.006.
- [24] H. Rodriguez-Alvarez, A. Weber, J. Lauche, C.A. Kaufmann, T. Rissom, D. Greiner, M. Klaus, T. Unold, C. Genzel, H.W. Schock, R. Mainz, Formation of CuInSe<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub> thinfilms deposited by three-stage thermal co-evaporation: A real-time X-



- ray diffraction and fluorescence study, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 1381–1387. doi:10.1002/aenm.201300339.
- [25] N. Barreau, T. Painchaud, F. Couzinié-Devy, L. Arzel, J. Kessler, Recrystallization of CIGSe layers grown by three-step processes: A model based on grain boundary migration, *Acta Mater.* 58 (2010) 5572–5577. doi:10.1016/j.actamat.2010.06.025.
- [26] R.N. Bhattacharya, K. Rajeshwar, Electrodeposition of CuInX (X=Se,Te) thin films, *Sol. Cells.* 16 (1986) 237–243. doi:10.1016/0379-6787(86)90087-6.
- [27] M. GANCHEV, K. KOCHEV, Investigation of the electrodeposition process in the Cu-In-Se system, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 31 (1993) 163–170. doi:10.1016/0927-0248(93)90048-8.
- [28] Perednis, D. (2003). *Thin film deposition by spray pyrolysis and the application in solid oxide fuel cells* (Doctoral dissertation, ETH Zurich). <https://doi.org/10.3929/ethz-a-004637544>
- [29] J.B. Mooney, S.B. Radding, Spray Pyrolysis Processing, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 12 (1982) 81–101. doi:10.1146/annurev.ms.12.080182.000501.

## Capítulo 4.- Proceso y resultados experimentales

El concepto básico para el diseño de las celdas solares se basa en la combinación de dos semiconductores, el primero que es una capa absorbente de *tipo p* y el segundo será una capa ventana de *tipo n* de banda ancha superior al de la película absorbente. Dado que el dispositivo TFSC (“Thin Film Solar Cell”) basado en *CIGSe* contiene en sus capas o películas varios materiales apilados, la estructura de la celda es bastante compleja. Los materiales de los cuales se compone la celda *CIGSe* pueden reaccionar entre sí dependiendo de la temperatura a la que son expuestos. En una celda solar *CIGSe* típica (ver Figura 22), la luz del sol entra desde un óxido conductor transparente (TCO) que en nuestro caso de estudio es Óxido de Aluminio impurificado con Aluminio ( $ZnO:Al$ ) y Óxido de Zinc intrínseco ( $i-ZnO$ ), pasa a través de la capa amortiguadora o ventana ( $CdS$ ), es absorbida por la capa absorbente (*CIGSe*) y finalmente llega al contacto posterior (Mo). Todos los TFSC basados en *CIGSe* tienen la misma estructura básica mencionada anteriormente [1]. Sin embargo, existen algunas investigaciones documentadas sobre dispositivos que contienen capas de búfer libres de  $CdS$ .



**Figura 22.** Esquema de la estructura de una celda solar de película delgada basada en *CIGSe*.

## 4.1 Técnicas de fabricación del dispositivo completo de la celda solar

Antes de depositar los materiales, es importante una buena selección del sustrato para el proceso para depositar la películas de material, esta selección debe estar basada en algunas características significativas, como lo es la estabilidad térmica, el coeficiente de expansión térmica y una buena estabilidad química. La estabilidad térmica nos permitirá realizar el depósito de películas delgadas a altas temperaturas. En el caso del coeficiente de expansión térmica, tener un pequeño desajuste entre el sustrato, nos permitirá tener una tensión térmica en las películas depositadas. El sustrato con alta estabilidad química puede evitar la interdifusión de elementos del sustrato y la película depositada.

El sustrato de vidrio sodocálcico (SLG) tiene todas las cualidades mencionadas anteriormente para fabricar celdas solares basadas en *CIGSe*. Aquí, los materiales de película delgada se cultivan sobre sustrato SLG (coming No 2947, 75 × 25 × 1 *mm*<sup>2</sup>). Las películas depositadas deben adherirse efectivamente al sustrato para un mejor crecimiento de las películas delgadas. Por lo tanto, los sustratos deben limpiarse adecuadamente antes de usarlos en la fabricación de celdas solares.

### **4.1.1 Deposito de la capa de Molibdeno como contacto trasero**

El material que cumple la función de contacto posterior es nuestra primera capa depositada sobre el sustrato, este tiene la función de recoger los portadores de carga de la capa absorbente *CIGSe*. Los materiales metálicos idóneos para realizar esta función, deben cumplir con características como, tener una buena adherencia al sustrato, un coeficiente de expansión térmica equivalente a la del sustrato y a la capa absorbente *CIGSe*, alta conductividad para minimizar la recombinación de los portadores de carga generados, excelente reflectividad para mejorar la absorción

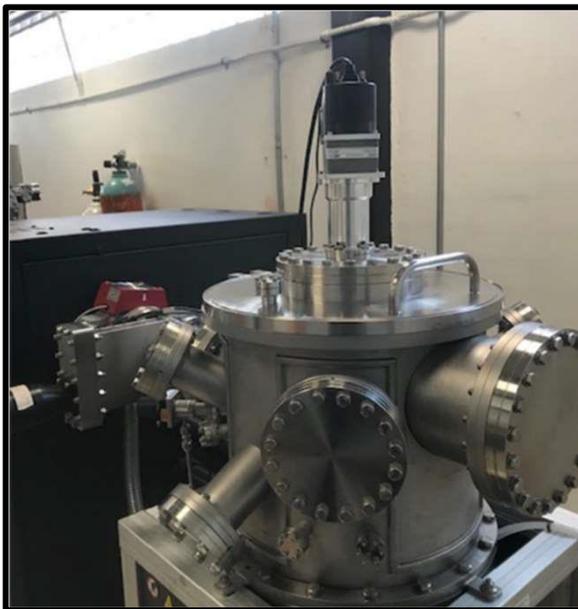


de fotones de longitud de onda larga, alta química y estabilidad mecánica con elementos de *CIGSe* (*Cu*, *In*, *Ga* y *Se*) y de costo relativamente bajo [2,3].

Se han estudiado varios materiales metálicos como posible contacto posterior para las celdas solares de película delgada, con capa absorbente *CIGSe*, estos metales son el tungsteno (*W*), oro (*Au*), tantalio (*Ta*), cromo (*Cr*), niobio (*Nb*), titanio (*Ti*), manganeso (*Mn*), vanadio (*V*), níquel (*Ni*), molibdeno (*Mo*), etc. [3,4]. Entre estos materiales metálicos, el *Mo* puede cumplir con todos los requisitos mencionados anteriormente y se considera un contacto posterior adecuado para las celdas solares de película delgada *CIGSe*.

Durante la síntesis de las películas delgadas podría llegar el caso de producirse una capa intermedia entre el contacto posterior (*Mo*) y la capa absorbente (*CIGSe*), esta capa es de *MoSe<sub>2</sub>* la cual promueve la formación de un contacto óhmico en lugar del contacto Schottky que mejora la recolección de portadores de carga [2,5]. Pero se debe tener en cuenta que una capa intermedia de *MoSe<sub>2</sub>* muy gruesa podría deteriorar el rendimiento del dispositivo al generando problemas mecánicos en las celdas solares [5]. Por lo tanto, el *Mo* es un contacto posterior muy favorable en el desarrollo y fabricación de celdas solares de película delgada *CIGSe*. El espesor óptimo requerido para la película de *Mo* es de alrededor de 1  $\mu\text{m}$ , se deposita principalmente mediante la técnica de pulverización catódica de corriente continua con magnetrón (Figura 23).

El *Mo* posee una buena estabilidad química para funcionar como capa absorbente en una celda solar de *CIGSe* y un punto de fusión relativamente alto, con un coeficiente de expansión térmica ( $5.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) cercano a *C/Se* ( $9.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [6,7], haciéndolo susceptible a varias técnicas de deposición de película delgada [8–14]. Sin embargo, su alto punto de fusión (2896 K) y su baja presión de vapor (3.47 Pa a 3000 K) lo hacen ideal para la pulverización catódica [13].



**Figura 23.** Una imagen del equipo de pulverización de CC para Mo deposición de contacto posterior.

Para este estudio se consideraron parámetros de la capa de contacto posterior de Mo con aplicaciones de celdas solares optimizados y depositados sobre SLG mediante pulverización catódica de corriente continua (cc) realizados con diferentes potencias de pulverización (100 a 800 W) y presiones (5 a 20 mTorr). Considerando depósitos durante 10 minutos. La distancia entre el objetivo y el sustrato es de 5.5 cm para la pulverización catódica de CC, con el magnetrón inclinado a unos 55°. La presión base mantenida para todos los depósitos a temperatura ambiente fue de  $\sim 4.0 \times 10^{-6}$  Torr con una rotación del sustrato de alrededor de 0.05 rpm para garantizar la uniformidad de la película [15].

#### **4.1.2 Deposito de la capa absorbente CIGSe por el proceso híbrido**

La capa absorbente CIGSe fue depositada utilizando el nuevo método de depósito híbrido. Este método de deposición híbrida propuesto se asemeja a un proceso de coevaporación de 3 etapas, donde la primera etapa se lleva a cabo en la técnica de pirólisis por pulverización neumática (PSP). La combinación de la técnica PSP y el

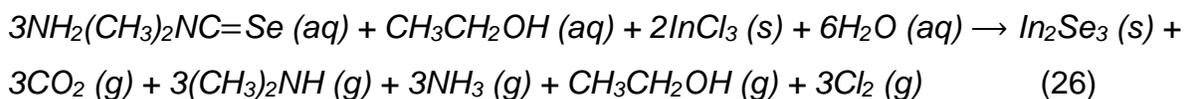
método de coevaporación al vacío se realizan principalmente para mejorar la relación entre la eficiencia y el costo de las celdas solares. El método de deposición híbrida puede reducir el costo de fabricación de *CIGSe* al utilizar materiales precursores menos puros y de bajo costo, así como al reducir el desperdicio de materiales puros (especialmente en el método de coevaporación). La primera etapa del método de deposición híbrida consiste en depositar películas delgadas de seleniuro de indio mediante la técnica PSP [16]. La segunda y tercera etapa se lleva a cabo en el método de co-evaporación al vacío [17,18]. El cobre y el selenio se coevaporan en la segunda etapa. Finalmente, la tercera etapa consiste en la co-evaporación de indio, galio y selenio para formar las películas delgadas *CIGSe*.

#### *4.1.2.1 Deposito de los precursores por rocío pirolítico (primera etapa)*

Durante el proceso del depósito de la capa absorbente para nuestro estudio, se realizó mediante el antes mencionado proceso híbrido de 3 etapas, nuestra primera etapa consta de la técnica de pirólisis por pulverización neumática (PSP), o también conocida como “spray pirolisis”, basa su funcionamiento en una descomposición pirolítica de pequeñas gotas de una solución precursora sobre un sustrato que está siendo calentado. En la Figura 24 se muestran los equipos para llevar a cabo la técnica PSP para el depósito de los materiales Seleniuro de Indio ( $In_2Se_3$ ). Estas películas de  $In_2Se_3$  son depositadas sobre el sustrato SLG que está siendo calentado en un baño de estaño fundido en una plancha calentadora. La solución precursora es preparada con los materiales, cloruro de indio ( $InCl_3$ ) a una concentración de 0.0015 M, N N-dimetil-selenourea ( $NH_2(CH_3)_2NCSe$ ) a una concentración de 0.005 M, en una combinación de etanol (20% en volumen) y agua (80% en volumen).

Los materiales que se usan como precursores deben tener la característica de solubilidad en etanol para poder lograr un crecimiento de manera uniforme como película delgada en el sustrato SLG al estar siendo calentado. El etanol es un

solvente adecuado en esta técnica ya que es capaz de disolver completamente los materiales precursores con solo un 20% de volumen y es de naturaleza no flamable con la temperatura. Como el selenio mostró una naturaleza volátil con la temperatura, se aplica una mayor cantidad de N,N-dimetil-selenourea que de cloruro de indio en la solución para mantener un alto contenido de selenio dentro de la película. El contenido en exceso de selenio en la película permite la formación de la fase gamma- $\gamma$  ( $\gamma$ - $In_2Se_3$ ), que es una fase más estable que otras. Los parámetros de deposición optimizados para películas delgadas de  $In_2Se_3$  mediante la técnica PSP, como el caudal de solución, el caudal de gas, la temperatura del sustrato, el tiempo de deposición y la distancia entre la boquilla y el sustrato son 5 ml/min, 4000 ml/min, 320-340 °C, 90 minutos y 26 cm, respectivamente. Se encuentra un espesor de alrededor de 1  $\mu$ m para la película delgada de  $In_2Se_3$ . Las reacciones químicas que pueden ocurrir en la técnica PSP para el depósito de selenuro de indio se explican a continuación.



**Figura 24.** Técnica de pirólisis por pulverización neumática para la deposición de películas delgadas de  $In_2Se_3$ .

#### 4.1.2.2 Deposito de los precursores por coevaporación (segunda y tercera etapa)

El método de coevaporación es un proceso de vacío en el que los elementos se evaporan y condensan a cierta distancia de la fuente de evaporación en una cámara de vacío. En la segunda etapa del proceso de depósito de nuestros materiales para crear la capa absorbente del dispositivo, el Cobre y el Selenio se coevaporan sobre la capa precursora de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  depositada en la primera etapa por rocío pirolítico. La presión base de la cámara de evaporación se debe mantener en  $5 \times 10^{-6}$  Torr para lograr depositar los materiales precursores sin perturbaciones. La temperatura del sustrato se mantuvo a  $500^\circ\text{C}$  para difundir el cobre dentro de las películas y tener reacciones químicas de los compuestos para formar un solo compuesto. En el proceso de evaporación se utilizó una fuente de temperatura de Cobre de  $1300^\circ\text{C}$

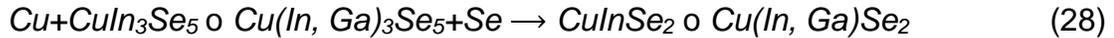
Se empleó una cantidad excesiva de Selenio debido a su bajo coeficiente de adherencia que otros elementos (es decir, cobre, galio, indio), así como a su naturaleza altamente volátil a temperaturas más altas. Esta idea tiene como objetivo obtener una transición de la fase  $\text{C/Se/CIGSe}$  rica en  $\text{Cu}$  de su composición atómica. Este fenómeno se denomina fenómeno de recristalización, donde el tamaño de grano de la capa aumenta y, posteriormente, mejora la calidad del material. Durante esta etapa, la deposición tiene como objetivo alcanzar una estequiometría ( $y = [\text{Cu}] / ([\text{In}] + [\text{Ga}])$  o  $([\text{Cu}] / [\text{In}]) = 1$ ) o fuera de la estequiometría rica en  $\text{Cu}$  ( $y > 1$ ). Luego, la evaporación del cobre se suspende rápidamente con la finalización del tiempo de deposición de 60 minutos.

Las posibles reacciones químicas durante la segunda etapa se mencionan a continuación [19].

Reacciones químicas al inicio de la segunda etapa:



Reacciones químicas a la mitad de la segunda etapa:



Reacciones químicas al final de la segunda etapa:

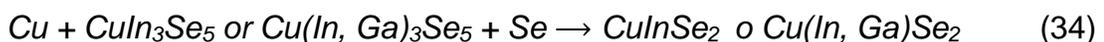


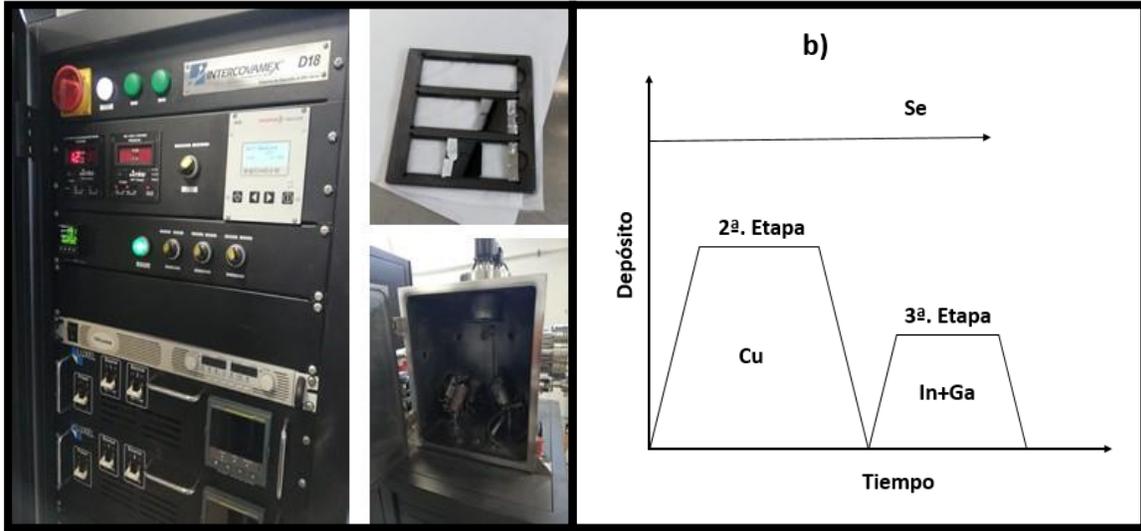
Para culminar el proceso de depósito de la capa absorbente (*CIGSe*), realizamos la tercera etapa mediante la coevaporación de *In+Ga+Se* (para *CIGSe*) hasta que la composición nominal vuelve a la composición ligeramente pobre en Cu. Los valores ligeramente subestequiométricos ( $y < 1$ ) (es decir, de 0.85 a 0.95) y el exceso de Selenio permiten la formación de material *CIGSe* de *tipo p*, que son los requisitos de las celdas solares de película delgada. La temperatura de la fuente fue de 850 °C para el Indio y de 950 °C para el Galio que se utilizaron en el proceso de deposición. En la Figura 25 se muestra una breve descripción del proceso de coevaporación. Las posibles reacciones químicas durante la tercera etapa se describen nuevamente a continuación [19].

Reacciones químicas al inicio de la tercera etapa:



Reacciones químicas al finalizar la tercera etapa:

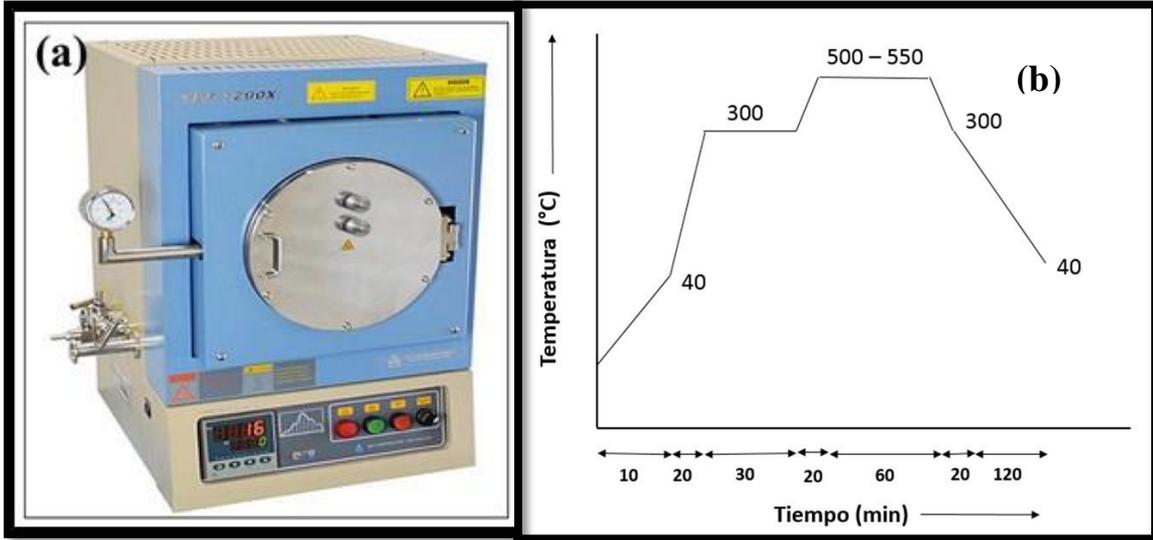




**Figura 25.** a) Equipo de proceso coevaporación, b) esquema del proceso de segunda y tercera etapa.

Después de haber realizado la tercera etapa y obtener la película para la capa absorbente a través del proceso híbrido, se lleva a cabo un pos proceso de selenización para completar la síntesis de la capa absorbente  $C/IGSe$ . Este proceso de selenización tiene como objetivo principal obtener una composición uniforme de los elementos dentro de la película y mejorar el tamaño de grano de esta misma. Cuanto mayor sea el tamaño de grano de las películas, menor será el número de límites de grano donde se recombinan los portadores de carga generados y se reduce la eficiencia de la celda solar.

Para nuestro estudio, el proceso de selenización fue en dos pasos y se realizó en el horno de vacío MTI a presión atmosférica con gas argón [20]. El primer paso consiste en la selenización a una temperatura más baja de  $300^{\circ}C$  durante 30 minutos y el último paso consiste en la selenización a la temperatura más alta (es decir, la temperatura de reacción) de  $500-550^{\circ}C$  durante 60 minutos. Posteriormente, las muestras ya selenizadas se enfriaron en la cámara durante varias horas para estabilizar la película. El proceso completo de selenización se muestra gráficamente en la Figura 26.



**Figura 26.** a) Horno de vacío MTI y b) proceso de selenización utilizado para películas delgadas CIGSe.

### 4.1.3 Deposito de la capa búfer de CdS

Las películas delgadas de CdS utilizadas como capa amortiguadora en las celdas solares de película delgada CIGSe se depositan mediante el método de deposición por baño químico (CBD) [21]. Para este trabajo de investigación, se aplica el método CBD con la variación de algunos parámetros de deposición, como el tipo de material precursor y su concentración, tiempo y temperatura, para analizar el mecanismo del proceso de crecimiento y optimizar el material CdS como capa amortiguadora en el sistema de celdas solares de película delgada CIGSe. Se lleva a cabo una investigación sistemática sobre el efecto del contenido de amoníaco, y el efecto de la temperatura y el tiempo de deposición sobre las propiedades físicas de las películas delgadas de CdS. Para la deposición de la película de CdS se utilizan varios materiales precursores, como acetato de cadmio (fuente de cadmio), tiourea (fuente de azufre), hidróxido de amonio (agente complejante) y acetato de amonio (reactivo catalítico). El método CBD se basa principalmente en la liberación lenta de iones de cadmio e iones de azufre dentro del baño químico y luego la condensación



de las películas delgadas de  $CdS$  en el sustrato. El diagrama esquemático del método CBD para la deposición de películas delgadas de  $CdS$  se muestra en la Figura 27. En primer lugar, las películas delgadas de  $CdS$  se depositan en varias proporciones de hidróxido de amonio de 1:1 a 5:1 en comparación con el acetato de cadmio y la tiourea. Después de eso, se fabrican películas delgadas de  $CdS$  en diferentes temperaturas de baño (70, 75, 80 y 85 °C) a un tiempo constante de 30 min y diferentes tiempos (20, 30, 40, 50 y 60 *min*) a una temperatura constante de 80 °C. Los sustratos se montan verticalmente con la ayuda de soportes de teflón dentro de la solución. La solución precursora se prepara disolviendo 0.033 *M* de acetato de cadmio (como fuente de catión ( $Cd^{2+}$ )), 0.07 *M* de tiourea (como fuente de anión ( $S^{2-}$ )), 3 *M* de hidróxido de amonio y 1 *M* de acetato de amonio en 200 *ml* de agua des ionizada. La acción de agitación dentro del baño ayuda a interactuar entre el sustrato y los reactivos, lo que también es importante para una deposición uniforme. Cuando se mezclan todas las soluciones precursoras, comienzan las reacciones químicas entre los iones de cadmio y los iones de azufre y el color de la solución cambia a un color amarillo que indica la formación de material  $CdS$ . Después de la deposición, los sustratos se extraen de la solución y luego se enjuagan ultrasónicamente con agua des ionizada durante 2 a 3 minutos para eliminar las partículas de  $CdS$  sueltas. Finalmente, las películas se lavan con agua corriente des ionizada y se secan con gas nitrógeno para eliminar la humedad. La película del lado posterior del sustrato se elimina con la ayuda de la solución de *HCl* para caracterizar la película.

El amoníaco se utiliza como agente complejante que controla la concentración de iones metálicos de cadmio libres y produce iones de cadmio libres ( $Cd^{2+}$ ) a través de la reacción de disociación. El acetato de amonio se aplica como solución tampón para controlar la concentración de cadmio y la velocidad de reacción. El amoníaco y el acetato de amonio combinados con agua liberan los iones hidroxilo ( $OH^-$ ) que reaccionan con el acetato de cadmio dando hidróxido de cadmio y con la tiourea proporcionando iones de azufre libres. El hidróxido de cadmio en presencia de hidróxido de amonio produce iones complejos de tetra amina de cadmio e iones

hidroxilo. Los iones de hidroxilo producidos sirven para mantener un valor de pH constante ( $\text{pH} = 10$ ) del baño. Además, un aumento de  $\text{OH}^-$  tiende a acelerar el proceso de crecimiento, favoreciendo la reacción de hidrólisis y consecuentemente disminuyendo el tiempo de formación de la capa deseada. Finalmente, los iones complejos mezclados con iones de azufre forman un compuesto de sulfuro de cadmio. Las posibles reacciones que ocurren en este proceso de crecimiento se muestran en las siguientes ecuaciones [22–24].

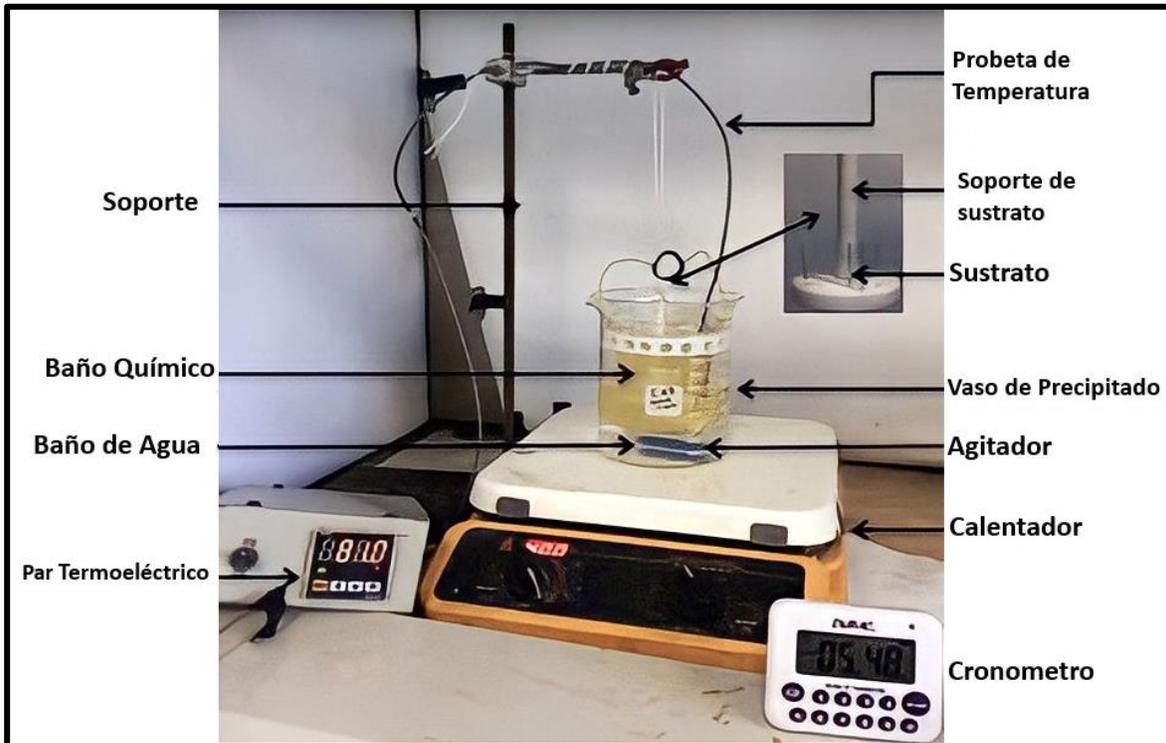


Figura 27. Esquema de la técnica de deposición por baño químico.

#### 4.1.4 Capas ventana de ZnO y contactos

Las películas delgadas de  $i\text{-ZnO}$  se depositaron en una cámara de vacío. La distancia entre el objetivo y el sustrato se fijó en  $5.5 \text{ cm}$ . La cámara fue evacuada a una presión base de  $5.5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  mediante una bomba turbo molecular antes de

ser depositada para eliminar los gases residuales presentes en el interior de la cámara. Se usó gas Ar como gas de trabajo. Los sustratos no se calentaron intencionalmente durante el proceso de deposición. Las películas delgadas se depositaron a una potencia de RF constante de 100 W durante 12 min a una presión de trabajo de 2, 5 y 8 mTorr y durante 10 min a una presión de trabajo de 10, 25 y 30 mTorr [25].

La pulverización por RF también se utiliza para depositar películas delgadas de ZnO:Al [26,27]. Finalmente, el contacto frontal se deposita sobre el ZnO:Al TCO para reducir la resistencia en serie de las celdas solares. El contacto frontal para CIGSe TFSC consta de contactos trimetálicos con una capa apilada de níquel, aluminio y níquel (Ni/Al/Ni), que normalmente se deposita mediante el método de evaporación térmica. Por lo tanto, la calidad de los contactos frontales depende del espacio entre estos contactos trimetálicos [28,29]. Se aplica la mínima sombra de los contactos trimetálicos para permitir la máxima penetración de la luz solar en la capa absorbente. El metal de aluminio representa el contacto óhmico de las celdas solares, y el metal de níquel protege contra la oxidación del metal de aluminio y conecta las celdas solares a los dispositivos electrónicos.

## **4.2 Caracterización de las películas que forman la unión P-N**

La caracterización de los materiales es un paso vital en el desarrollo y las aplicaciones tecnológicas. Las propiedades de los materiales básicas como estructurales, morfológicas, compositivas, ópticas, eléctricas, etc., son información esencial del mismo material que puede usarse en diferentes áreas en función de estas mismas propiedades. La caracterización de los materiales nos permite optimizar los parámetros de crecimiento en los métodos de depósitos para materiales semiconductores. Esta sección presentamos una breve descripción de las técnicas que se utilizaron en la caracterización de nuestros materiales semiconductores para formar nuestra unión P-N de nuestro dispositivo de celda

solar de película delgada *CIGSe*, como la medición del espesor de la película, la difracción de rayos X (XRD), la espectroscopia Raman, la microscopía electrónica de barrido (SEM), la espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS), la microscopía de fuerza atómica (AFM) , propiedades ópticas, medición de propiedades eléctricas.

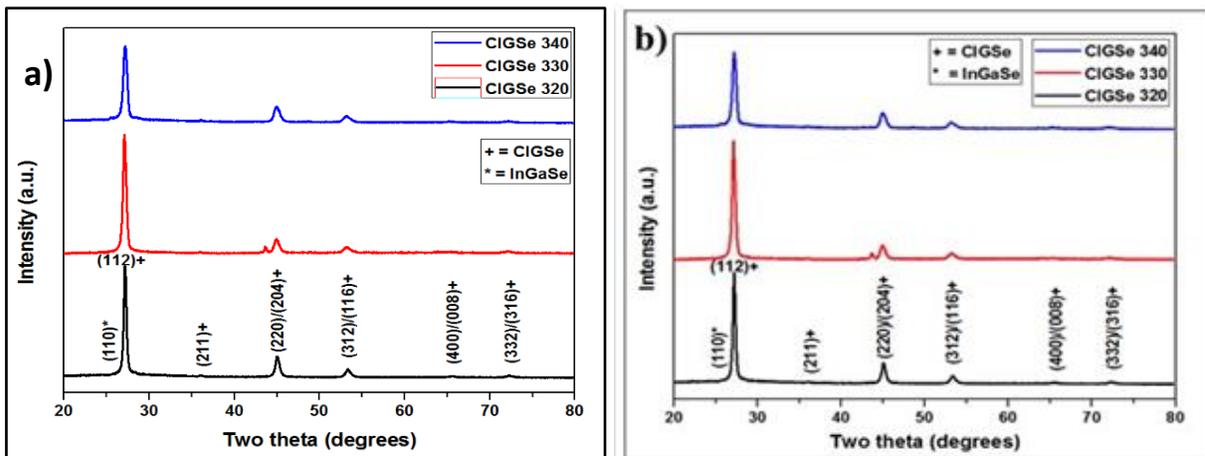
#### **4.2.1 Caracterización de la capa absorbente *CIGSe***

El objetivo de este trabajo es encontrar las mejores condiciones para el depósito de la capa absorbente *CIGSe* de una celda solar de película delgada *CIGSe* depositada a través del método híbrido. Después de optimizar las mejores condiciones de selenización para películas delgadas *CIGSe*, las películas delgadas *CIGSe* se enfocaron en las diversas temperaturas de la primera etapa que van desde 320 a 340 °C. Las películas delgadas de *CIGSe* antes y después de la selenización se caracterizan para comparar las propiedades materiales de las películas delgadas de *CIGSe* antes y después de la selenización.

##### **4.2.1.1 Estudio XRD**

La Figura 28 muestra el patrón XRD para películas delgadas *CIGSe* a diferentes temperaturas de sustrato para el depósito por método híbrido en su primera etapa de 320, 330 y 340 °C y con temperaturas comunes para la segunda y tercera etapa de 500 °C. Antes y después de la selenización, en ambos casos, las películas delgadas de *CIGSe* indicaron una orientación preferencial del plano (112), que está relacionado con la estructura cristalina de calcopirita. Las diferentes intensidades y orientaciones de los planos cristalográficos (es decir, (112), (204)/(220), (312)/(116), (008)/(400) y (316)/(332)) para todas las muestras se confirma la formación de naturaleza policristalina de *CIGSe* [29-36]. Las fases secundarias como  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , Se y  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  se ven en películas delgadas de *CIGSe* antes de la selenización. Sin embargo, las películas delgadas de *CIGSe* mostraron muy pocas fases secundarias después de la selenización. Estas fases secundarias están involucradas en la

reacción química durante el proceso de selenización, obteniendo solo películas delgadas intensas de *CIGSe*. Se verificó el sistema tetragonal de planos de red de películas delgadas *CIGSe* antes y después de la selenización. La fase *CuSe* también está presente dentro de las películas delgadas *CIGSe* que pueden mejorar el tamaño de grano de la película a través del fenómeno de recristalización [37]. La película delgada de *CIGSe* depositada a la temperatura de la primera etapa de 320 °C mostró una naturaleza cristalina más alta que otras muestras, lo que sugiere el valor óptimo de temperatura del sustrato para el depósito de la primera capa. La capa precursora de baja calidad a una temperatura más baja de la primera etapa (es decir, 300 °C) y un contenido más bajo de Se dentro de la capa precursora a una temperatura más alta de la primera etapa (es decir, 340 °C) podrían degradar las propiedades cristalinas y los tamaños de los cristalitas de la película delgada *CIGSe* final.

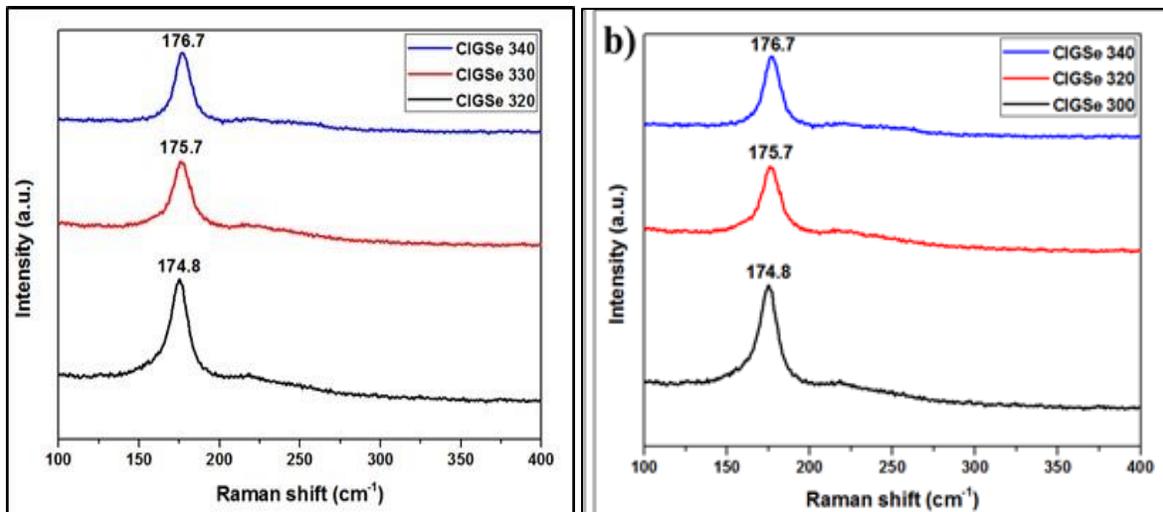


**Figura 28.** Patrones XRD de películas delgadas *CIGSe* depositadas a tres temperaturas de sustrato de primera etapa diferentes a) antes de la selenización y b) después de la selenización.

#### 4.2.1.2 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman para películas delgadas de *CIGSe* revelan un modo vibratorio A1 intenso (alrededor de 170  $cm^{-1}$  para *CuInSe<sub>2</sub>* y 185  $cm^{-1}$  para *CuGaSe<sub>2</sub>*) ubicado en el rango de 170 a 176  $cm^{-1}$ , que se debe a la vibración simétrica de los átomos

de Se con átomos de *Cu*, *In* y *Ga* [38–41]. Los resultados para las películas delgadas de *CIGSe*, antes y después de la Selenización se muestran en la Figura 29. Este resultado prueba la formación de la estructura de calcopirita de *CIGSe*. Dado que no hay otros picos cerca del modo A1 de *CIGSe*, lo que confirma la formación de una fase *CIGSe* policristalina y estable. La fase cuaternaria pura de *CIGSe* se encuentra porque los otros picos que coinciden con el modo B<sub>2</sub>/E de las películas delgadas de *C/Se*, la fase ODC y la fase *Cu<sub>x</sub>Se* son insignificantes. La posición del pico del modo A1 en los espectros Raman se desplaza del valor más bajo (es decir, alrededor de 170 *cm*<sup>-1</sup>) al valor más alto (es decir, aproximadamente 175 *cm*<sup>-1</sup>) después de la selenización. Este incremento podría deberse al cambio en la composición elemental (especialmente cobre y galio) de las películas delgadas de *CIGSe* después de la selenización. Hay varios estudios que indican que el pico del fonón del modo A1 depende de la composición de los elementos de las películas delgadas *CIGSe* [38, 39,42]. Este comportamiento mono modo del modo A1 de *CIGSe* es consistente con varias publicaciones [33,38–42].

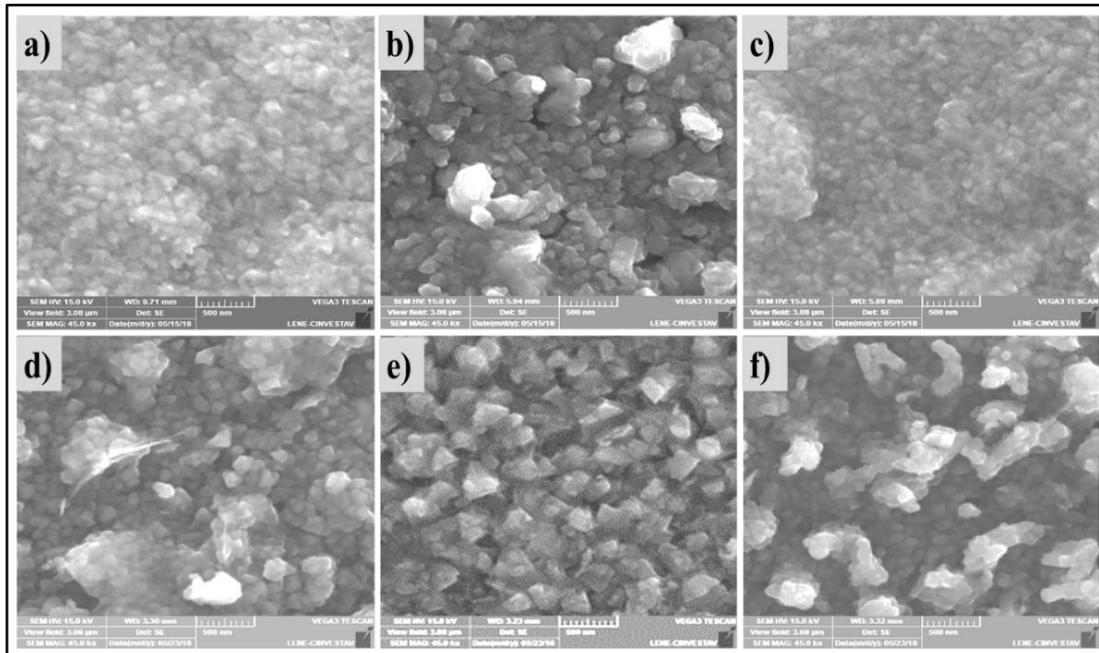


**Figura 29.** Espectroscopia Raman de películas delgadas *CIGSe* depositadas a tres temperaturas de sustrato de primera etapa diferentes a) antes de la selenización y b) después de la selenización.

#### 4.2.1.3 Estudio de SEM

La Figura 30 muestra la imagen SEM de la capa absorbente *CIGSe* antes y después de la selenización a diferentes temperaturas de la primera etapa de 320, 330, 340 °C.

La micrografía SEM revela el tamaño de grano suave y pequeño de las películas delgadas *CIGSe* compuestas de partículas más pequeñas ( $<100\text{ nm}$ ) y más grandes ( $>500\text{ nm}$ ). La morfología de la película delgada *CIGSe* también depende de la composición elemental (particularmente con cobre y galio) de la película [37, 42,43]. El tamaño de grano de las películas *CIGSe* aumenta después de la selenización. Este incremento puede deberse a la distribución uniforme de elementos dentro de la película. Como se mencionó anteriormente, el tamaño de grano de la película delgada *CIGSe* mejoró después de la deposición de la segunda etapa a través del fenómeno de recristalización obtenido de la fase pobre en *Cu* a la fase rica en *Cu*. Se ven muchos vacíos en la micrografía SEM de *CIGSe*, que están relacionados con la interdifusión de la fase *Cu-Se* mediante un mecanismo de vacantes en la fase *In-Se* [44,45]. Los granos uniformes y más grandes se encuentran para las muestras de *CIGSe* depositadas a  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$  que en otras condiciones, mostrando condiciones de deposición adecuadas para usar en celdas solares como capa absorbente.



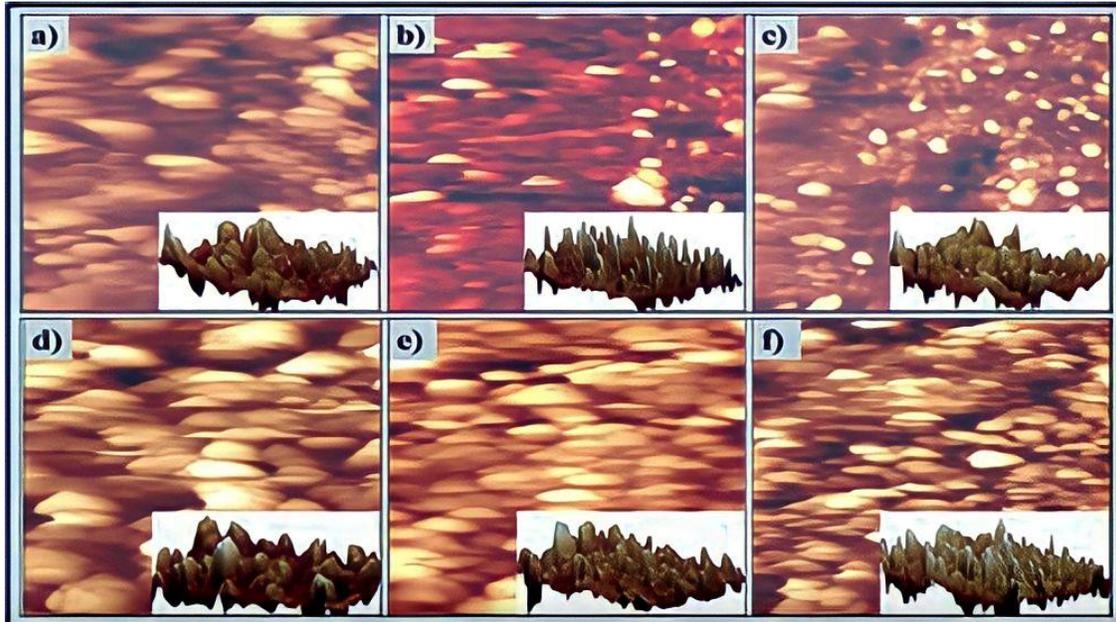
**Figura 30.** Imágenes SEM de las películas delgadas *CIGSe* abc) antes de la selenización, def) después de la selenización a tres temperaturas diferentes de sustrato de primera etapa de  $320$ ,  $320$  y  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.2.1.4 Estudio de AFM

La morfología de la superficie, la topografía, el tamaño de grano, la rugosidad, la asimetría y la curtosis de las películas delgadas de *CIGSe* antes y después de la selenización a tres temperaturas diferentes de la primera etapa se analizaron a partir de la medición de AFM. La Figura 31 muestra las imágenes 2D AFM insertadas con imágenes 3D AFM de películas delgadas *CIGSe* antes y después de la selenización depositadas a tres temperaturas diferentes de sustrato de primera etapa de 320, 330 y 340 °C. A partir de las imágenes AFM, las películas delgadas de *CIGSe* están compuestas por granos de estructura laminar con formas irregulares y tamaños que van desde 0.1 a 1  $\mu\text{m}$ . Los granos también se distribuyen uniformemente en toda el área.

El tamaño de grano promedio, rugosidad RMS y rugosidad promedio, son más altos para películas delgadas *CIGSe* después de la selenización que antes de la selenización. El incremento de esos parámetros para las películas delgadas de *CIGSe* después de la selenización podría deberse a la mayor segregación de elementos en las películas delgadas de *CIGSe* en comparación con la segregación elemental antes de la selenización [20].

La distribución de altura simétrica de los granos se generaliza a partir de valores positivos y pequeños (cerca de cero) de asimetría para películas delgadas *CIGSe* antes y después de la selenización. Los valores de curtosis (superiores a 3) para películas delgadas *CIGSe* demostraron más picos que valles en la superficie de la película [17].



**Figura 31.** Imágenes SEM de las películas delgadas CIGSe abc) antes de la selenización, def) después de la selenización a tres temperaturas diferentes de sustrato de primera etapa de 320, 320 y 340 °C.

#### 4.2.1.5 Estudio de las propiedades eléctricas.

Las propiedades eléctricas de las películas delgadas de CIGSe fueron determinadas a través del método de Hall-van der Pauw con un campo magnético de 0.55 T. Las propiedades eléctricas se ven influenciadas principalmente por los métodos de depósitos, la cristalinidad, la morfología, el tamaño de grano, la composición elemental y la química de películas delgadas que pueden afectar los parámetros de la celda solar CIGSe [46-49]. Estas propiedades eléctricas, especialmente la resistividad y la concentración de portadores, varían con la composición elemental de las películas delgadas CIGSe. El CIGSe puede ser un semiconductor *tipo p* o *tipo n*, que depende de la relación de cobre ( $Cu/(In+Ga)$ ), la relación de galio ( $Ga/(In+Ga)$ ) y la relación de selenio ( $Se/(Cu + In+Ga)$ ) [48,49].

La relación de cobre menor que la unidad y la relación de selenio mayor que la unidad pueden ofrecer un semiconductor de *tipo p*. Por el contrario, el semiconductor de *tipo n* puede observarse en el caso inverso (es decir, rico en Cu y deficiencia de selenio). Aquí, las propiedades eléctricas de las películas delgadas de *CIGSe* solo se analizan ya que las películas delgadas de *CIGSe* después de la selenización mostraron mejores propiedades materiales que las películas delgadas de *CIGSe* antes de la selenización. Los datos de resistividad, movilidad, concentración de portadores y coeficiente de Hall para películas delgadas *CIGSe* después de la selenización depositadas a tres temperaturas diferentes de primera etapa se presentan en la tabla 2, de los cuales posteriormente utilizaremos en el análisis a través de la simulación eléctrica. A partir de los resultados donde la resistividad más baja es de 8.95  $\Omega\text{cm}$  y la concentración de portador más alta de  $8.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  se observan para las muestras *CIGSe* depositadas a  $330^\circ\text{C}$ .

Este resultado puede deberse al mayor contenido de galio en *CIGSe*  $330^\circ\text{C}$  que en otras muestras, lo que mejora las propiedades materiales de las películas delgadas de *CIGSe* [29, 34,50]. Los valores positivos de la concentración de portadores y del coeficiente de Hall demostraron el desarrollo del semiconductor de *tipo p*. Este resultado es consistente con las composiciones elementales de las películas delgadas *CIGSe*.

**Tabla 2** Propiedades eléctricas para películas delgadas *CIGSe* después de la Selenización a diferentes temperaturas del sustrato de la primera etapa.

Parámetros Ejemplos	Resistividad $\rho$ , ( $\Omega \text{ cm}$ )	Movilidad $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Coef de Hall $R_H$ , ( $\text{cm}^3/\text{C}$ )	Concentración $p$ , ( $\text{cm}^{-3}$ )	Ga/Ga+In	$E_g$ (eV)
<i>CIGSe</i> 320 post Se	21.70	6.90	148.62	4.2E16	0.37	1.24
<i>CIGSe</i> 330 post Se	8.95	8.37	75.21	8.3E16	0.44	1.28
<i>CIGSe</i> 340 post Se	18.00	13.87	249.68	2.5E16	0.36	1.23

Como se puede observar en la tabla 2, el ancho de banda prohibida mantiene una relación con la concentración de Galio en la capa absorbente CIGSe a través de la siguiente función [40]:

$$E_g = (1 - x)E_g^{CIS} + xE_g^{CGS} - bx(1 - x) \quad (35)$$

donde:

$x = Ga/(Ga + In)$  es la relación de concentración entre galio e indio en la capa absorbente.  $E_g^{CIS} = 1.04$  eV y  $E_g^{CGS} = 1.68$  eV valores del ancho de banda prohibida para los materiales CIGSe y CGSe respectivamente y b es el coeficiente de curvatura que establece el rango para el material CIGSe [40].

Los resultados de la concentración de galio en la capa absorbente CIGSe después de la selenización fueron obtenidos a través de un estudio de fluorescencia de rayos X por energía dispersa (EDS), en la que se toman 10 puntos aleatorios de la película delgada CIGSe [12], los resultados arrojados en este estudio se pueden observar en la tabla 3.

**Tabla 3.** Resultados del estudio de EDS a las películas CIGSe posterior al proceso de selenización

Elementos	CIGS 320 Post Se (%)	CIGS 330 Post Se (%)	CIGS 340 Post Se (%)
Galio (Ga)	9	10.3	8.4
Indio (In)	14.7	13	15
Selenio (Se)	55.3	56.4	54.6
Cobre (Cu)	21	20.3	22

### **4.2.2 Caracterización de la capa búfer CdS**

La tasa de nucleación y crecimiento de las películas llega a depender de la naturaleza de la energía aplicada para la formación de la película. Las propiedades físicas de las películas delgadas, como el efecto de tamaño cuántico y el color de la película, se basan en el grosor. La tasa de crecimiento de la película aumenta con el aumento de la temperatura del baño, así como con el tiempo de deposición que podría deberse a la mejora cinética de las reacciones con un aumento en la movilidad de los iones durante la deposición [51].

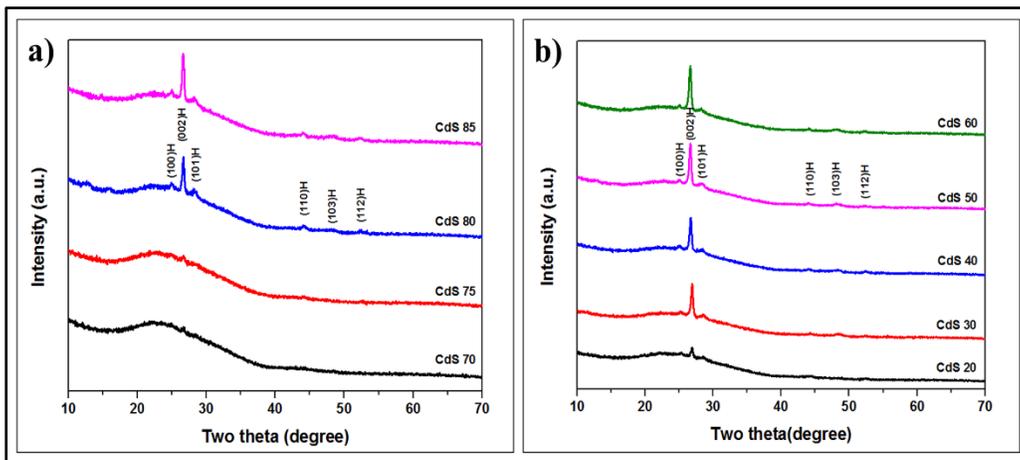
La tasa de crecimiento de la película también puede verse afectada por los tipos de sustratos utilizados que proporcionan sitios de nucleación en los que se puede formar la película en crecimiento. La mayor cantidad de iones de cadmio y concentraciones de iones de sulfuro dentro del baño químico se forman a medida que aumentamos la temperatura y el tiempo de deposición. Como se pudo observar y se describe anteriormente en el proceso de depósito, a partir de los datos, la tasa de deposición mínima se encontró alrededor de  $1 \text{ nm/min}$  para un valor más bajo de temperaturas y tiempos de deposición y se observó una tasa de crecimiento de más de  $5 \text{ nm/min}$  a temperaturas y tiempos de deposición más altos.

#### **4.2.2.1 Estudio XRD**

La orientación de las películas delgadas de CdS se ve influenciada por el compuesto fuente, el proceso de nucleación y los parámetros de crecimiento de varios métodos de depósitos. En la mayoría de los trabajos de investigación, los estudios XRD del depósito físico de vapor revelan que las películas delgadas de CdS depositadas tienen una estructura hexagonal dominante, y el depósito de crecimiento en solución tiene una estructura cristalina hexagonal dominante o cúbica dominante o mixta (cúbica + hexagonal) [52]. La cristalinidad de la película de CdS fue diferente para los diferentes procesos de fabricación, lo que puede

deberse a las diferentes tasas de nucleación y crecimiento para los distintos métodos de deposición [53]. Para las celdas solares de película delgada, se prefiere una capa amortiguadora con estructura hexagonal a la cúbica debido a su naturaleza estable y mayor ancho de banda prohibida óptica [54].

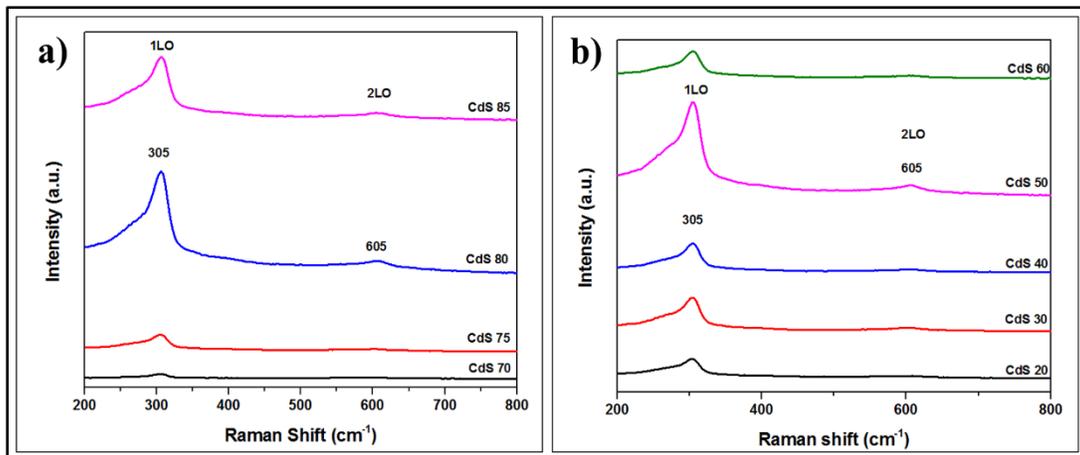
El análisis XRD se realizó en el rango de ángulo dos-theta que se encuentra entre 10 y 70° para encontrar el tamaño de los cristalitas y también para estudiar las propiedades estructurales de las películas delgadas de CdS (Figura 32). En ambos casos, los resultados de XRD muestran la reflexión principal de (002) ubicada en el valor 2θ de alrededor de 26.7° que corresponde a la estructura cristalina hexagonal de CdS. La presencia de reflexiones menores como (100), (101), (110), 103 y (112) son compatibles con la estructura hexagonal de las películas delgadas de CdS [55]. Los picos de difracción fuertes y agudos del plano (002) aumentan al aumentar el tiempo y la temperatura de deposición; esto es consecuencia del aumento del espesor debido a la descomposición de los reactivos y la producción de iones que muestra la formación de películas bien cristalizadas. El sistema hexagonal de planos reticulares de películas delgadas de CdS se verificó con el sistema de difracción de polvo del comité conjunto (número de PDF (ICDD) JCPDS: 01-074-9664 con constantes reticulares,  $a=4.1002\text{Å}$ ,  $c= 6.6568\text{Å}$  y  $c/a=1.62$  y espacio entre planos ( $d$ ) =  $3.3284\text{ Å}$ ), que coincide bien con el valor calculado.



**Figura 32.** Patrones XRD de películas delgadas de CdS a diferentes deposiciones a) temperaturas y b) tiempos.

#### 4.2.2.2 Espectroscopia Raman

Para los resultados de la espectroscopia, tanto en la variación de los tiempos como en de las temperaturas de depósito (Figura 33), la dispersión de primer orden del fonón óptico longitudinal (1LO) se observó a  $305\text{ cm}^{-1}$ , y la dispersión de segundo orden del fonón óptico longitudinal (2LO) se encontró a  $605\text{ cm}^{-1}$ . Los picos 1LO y 2LO desplazados a valores más bajos en los métodos basados en vacío pueden deberse al efecto del tamaño o al efecto del modo de fonón superficial y al estrés mecánico en la interfaz. La estructura hexagonal de wurtzita de las películas delgadas de CdS pueden observarse en la lectura de estos dos picos (1LO y 2LO) generados por los fonones ópticos longitudinales [56–58]. Las variaciones en el cambio de Raman y la intensidad máxima dependen principalmente de la composición de los elementos, la variación en el tamaño de los cristalitos, así como la presencia de impurezas (es decir, la incorporación de oxígeno en la red) dentro de la película [59]. Aquí, la intensidad del pico 1LO de películas delgadas de CdS aumenta a un valor más alto de temperaturas y tiempos de deposición que significan la mejora de la estructura cristalina de las películas. También se pueden encontrar resultados similares de espectros Raman en varias investigaciones científicas [60,61].

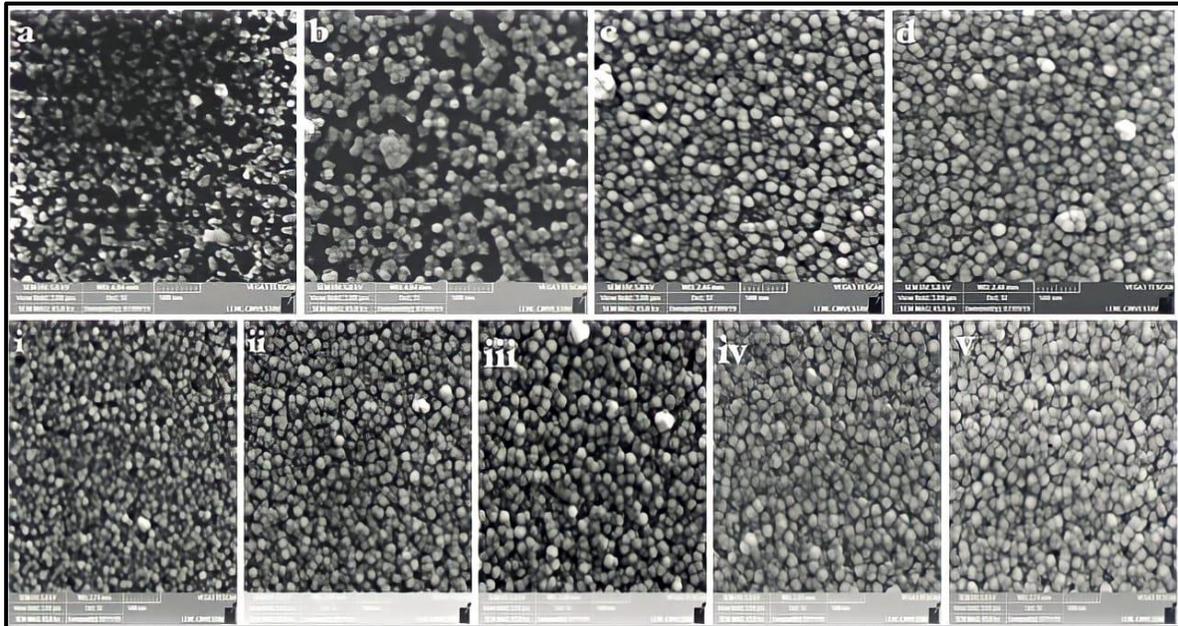


**Figura 33.** Espectros Raman de películas delgadas de CdS depositadas en diferentes condiciones de deposición a) temperaturas y b) tiempos.

#### 4.2.2.3 Estudio de SEM

Nuestra película exhibe una estructura de cristal hexagonal que de manera invariable creció con una estructura de columna a lo largo del eje  $c$  es decir perpendicular al sustrato, lo que provoca la menor introducción de límites de grano paralelos a la unión que pueden restringir el flujo del exceso de portadores fotogenerados a la rejilla [62]. Las micrográficas SEM de películas delgadas de  $CdS$  preparadas con varias temperaturas y tiempos de deposición se muestran en la Figura 34, lo que confirma que la microestructura de las películas delgadas cambia con diferentes condiciones.

En las imágenes se ve que las partículas tienen características distintas compuestas por una estructura similar a una esfera con una distribución de tamaño de grano en un rango de 10 a 20  $nm$ . La muestra depositada a baja temperatura muestra la distribución no uniforme de partículas aglomeradas con un gran número de poros en ellas. Por lo tanto, las películas preparadas a bajas temperaturas y tiempo mostraron un mayor número de densidades de borde de grano, menor cristalinidad y mayor resistividad. La película homogénea continúa y densa sin grietas, la superficie lisa, la estructura esférica fina sin huecos se pueden observar a una temperatura y un tiempo de deposición más altos debido a la tasa de deposición lenta y al mecanismo de formación de película ion-by-ion. La formación de gránulos esféricos en la imagen escaneada podría deberse a la estructura esferoide de los iones de azufre. Las películas delgadas de  $CdS$  que crecieron a una tasa de deposición lenta condujeron a la formación de una película uniforme, menos perforaciones y una buena adhesión al sustrato que la deposición a una tasa alta [63].

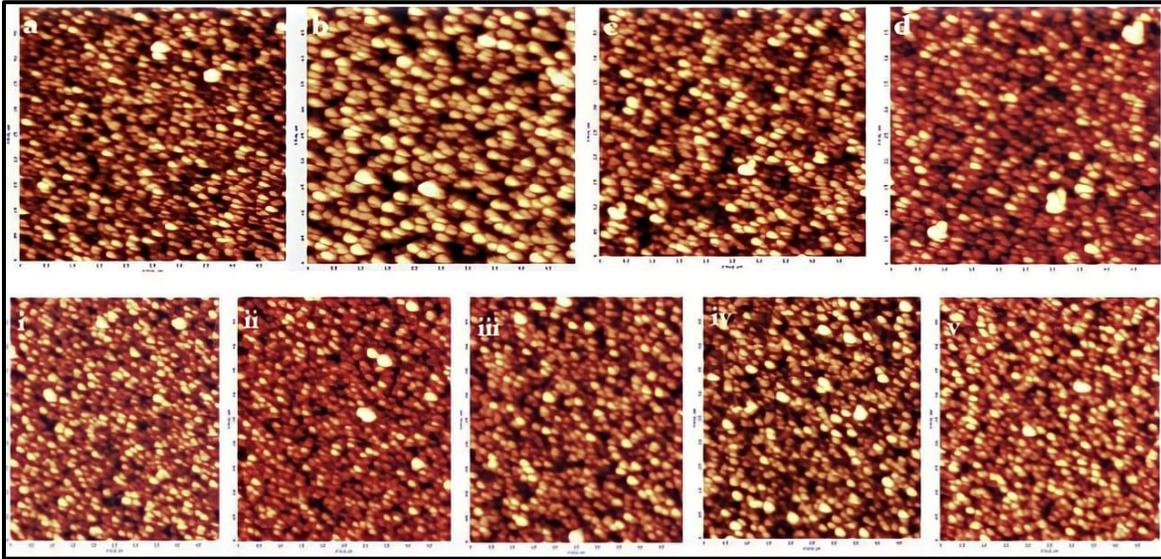


**Figura 34.** Imágenes SEM de películas delgadas de CdS depositadas a varias temperaturas a-d) de deposición e i-v) tiempos.

#### 4.2.2.4 Estudio de AFM

El análisis topográfico de las películas delgadas de CdS se realizaron utilizando microscopía de fuerza atómica (AFM), donde las muestras se pueden analizar a través de la imagen de la convolución de la punta del voladizo. El modo de operación AFM sin contacto se utilizó para analizar la superficie de las muestras [64]. Se observa, a partir de la Figura 35, que las partículas se distribuyen uniformemente sobre la superficie de la película y también las superficies están compuestas por granos de tamaño nanométrico con un tamaño aproximado de 80 a 110 *nm*. En ambas condiciones, las películas delgadas de CdS estaban compuestas por partículas de forma esférica, granos muy bien conectados y sin fisuras que presentaban una superficie compacta no homogénea. Los granos se agruparon para formar grandes racimos con un tamaño promedio de alrededor de 200 a 400 *nm*. La rugosidad de la superficie de las películas se encuentra en el rango de 6 a 15 *nm* significa la formación de granos suaves y bien conectados en las películas.

El valor de la asimetría fue positivo, así como un valor pequeño, cercano a cero, lo que representa que la superficie tiene más picos que valles y la distribución de la altura es casi simétrica [65]. Esta información también puede ser verificada por los datos de curtosis, que fue mayor al valor de 3.



**Figura 35.** Las imágenes 2D AFM ( $2 \times 2 \mu\text{m}$ ) de películas delgadas de CdS a diferentes temperaturas de deposición a-d) y tiempos i-v.

#### 4.2.2.5 Estudio de las propiedades eléctricas.

La conductividad, el grado de conducción de la electricidad, de las películas delgadas de CdS se estimó a partir del recíproco de las mediciones de resistividad. La principal preocupación de las mediciones eléctricas como el coeficiente de Hall (tipo de semiconductores), la conductividad, la movilidad y la concentración de portadores de películas delgadas de CdS medidas a temperatura ambiente y sus propiedades de correlación se muestran en la tabla 3. Las películas depositadas a temperaturas más altas tienen una conductividad más alta, lo que puede deberse al mayor grosor de las películas (es decir, un número reducido de orificios) donde las distribuciones de iones son uniformes.



Las propiedades como el estrechamiento del ancho de banda prohibida, la disminución de la densidad de los límites de grano y la densidad de dislocaciones, y un aumento en el tamaño de grano de las películas se deben al aumento de la concentración de portadores [66]. El método de Hall-van der Pauw no pudo calcular los parámetros eléctricos de las películas de  $CdS$  depositadas a una temperatura más baja (menos de  $75\text{ }^{\circ}C$ ), mostrándose más resistivas debido a la presencia de poros dentro de las películas.

La naturaleza conductora de *tipo n* de las películas delgadas de  $CdS$  se verificó por la presencia de valores negativos del coeficiente de Hall. Impurificando las impurezas (es decir,  $Na$ ,  $K$ , etc.) y permitiendo que los intersticiales de cadmio o las vacantes de azufre ayuden a mejorar la conductividad de las películas delgadas de  $CdS$  [67,68]. Cuando la película delgada de  $CdS$  se utiliza como capa amortiguadora en celdas solares de película delgada, el alto valor de conductividad de la película de  $CdS$  ayuda a separar los portadores de carga generados de manera efectiva durante la conversión de energía fotovoltaica y, en consecuencia, aumenta la eficiencia de la celda solar.

**Tabla 4.** Propiedades eléctricas de películas delgadas de CdS preparadas por el método CBD.

Parámetros Muestras	Coficiente de Hall (cm <sup>3</sup> /C)	Conductividad (σ) (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Movilidad (μ) (cm <sup>2</sup> /V-s)	Concentración de portadores n (cm <sup>-3</sup> )
CdS 70°C 30 min	-	-	-	-
CdS 75°C 30 min	-	-	-	-
CdS 80°C 30 min	-329	5.16E-2	-17	1.9E16
CdS 85°C 30 min	-75	8.00E-2	-6	8.3E16
CdS 80°C 20 min	-13888	8.35E-3	-116	4.5E14
CdS 80°C 30 min	-160	9.37E-2	-15	3.9E16
CdS 80°C 40 min	-868	3.57E-2	-31	7.2E15
CdS 80°C 50 min	-11160	6.63E-3	-74	5.6E14
CdS 80°C 60 min	-625	2.56E-2	-16	1.0E16



## Referencias

- [1] S. H. Antonio Luque, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Second. John Wiley & Sons, 2011.
- [2] Pablo Itzam Reyes Figueroa, “Deposition and characterization of Cu(In<sub>1-x</sub>Gax)Se<sub>2</sub> films by multiple deposition techniques,” 2016.
- [3] A. A. Kadam, “Preparation of efficient CuIn<sub>1-x</sub>GaxSe<sub>2-y</sub>Sy/CdS thin film solar cells by optimizing the molybdenum back contact and using diethylselenide as selenium precursor,” University of Central Florida, 2006.
- [4] S. A. Pethe, “Optimization Of Process Parameters For Reduced Thickness CIGSEs Thin Film Solar Cells STARS Citation,” 2010.
- [5] G. Regmi et al., “Perspectives of chalcopyrite-based CIGSe thin-film solar cell: a review,” J. Mater. Sci. Mater. Electron., vol. 31, no. 10, pp. 7286–7314, 2020.
- [6] J.A. Shields, Applications of Molybdenum Metal and its Alloys, 2013. [www.imoa.info](http://www.imoa.info) (accessed May 2, 2020).
- [7] S. Bini, B. Spataro, A. Marcelli, S. Sarti, V.A. Dolgashev, S. Tantawi, A.D. Yeremian, Y. Higashi, M.G. Grimaldi, L. Romano, F. Ruffino, R. Parodi, G. Cibin, C. Marrelli, M. Migliorati, C. Caliendo, Molybdenum sputtering film characterization for high gradient accelerating structures, Chinese Phys. C. 37 (2013) 097005. <https://doi.org/10.1088/1674-1137/37/9/097005>.
- [8] N. Lifshitz, Selective Molybdenum Deposition by LPCVD, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 2061. <https://doi.org/10.1149/1.2100820>.
- [9] T.J. Morley, L. Penner, P. Schaffer, T.J. Ruth, F. Bénard, E. Asselin, The deposition of smooth metallic molybdenum from aqueous electrolytes containing molybdate ions, Electrochem. Commun. 15 (2012) 78–80. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.11.026>.
- [10] W. Zhu, T. Low, Y.-H. Lee, H. Wang, D.B. Farmer, J. Kong, F. Xia, P. Avouris, Electronic transport and device prospects of monolayer molybdenum disulphide grown by chemical vapour deposition, Nat. Commun. 5 (2014) 3087. <https://doi.org/10.1038/ncomms4087>.
- [11] A.T.T. Mostako, A. Khare, Molybdenum thin films via pulsed laser deposition technique for first mirror application, Laser Part. Beams. 30 (2012) 559–567. <https://doi.org/10.1017/S0263034612000560>.



- [12] D.H. Kwon, Z. Jin, S. Shin, W.-S. Lee, Y.-S. Min, A comprehensive study on atomic layer deposition of molybdenum sulfide for electrochemical hydrogen evolution, *Nanoscale*. 8 (2016) 7180–7188. <https://doi.org/10.1039/C5NR09065B>.
- [13] A. Morán, O. Nwakanma, S. Velumani, H. Castaneda, Comparative study of optimized molybdenum back-contact deposition with different barriers (Ti, ZnO) on stainless steel substrate for flexible solar cell application, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 31 (2020) 7524– 7538. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03058-7>.
- [14] O. Nwakanma, P. Reyes, S. Velumani, Electrical, structural, and topographical properties of direct current (DC) sputtered bilayer molybdenum thin films, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 29 (2018) 15671 15681. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9165-2>.
- [15] Nwakanma, O. M. (2021). Preparation and characterization of device grade films for CIGSe-based solar cells= Preparación y caracterización de capas delgadas grado dispositivo para celdas solares basadas en CIGSe.
- [16] A. Ashok, G. Regmi, and S. Velumani, “Growth of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  Thin Films Prepared by the Pneumatic Spray Pyrolysis Method for Thin Film Solar Cells Applications,” 2020 17th Int. Conf. Electr. Eng. Comput. Sci. Autom. Control. CCE 2020, pp. 2–7, 2020.
- [17] Valencia, D., Conde, J., Ashok, A., Meza-Avendaño, C. A., Vilchis, H., & Velumani, S. (2021). Optimization of Cu (In, Ga)  $\text{Se}_2$  (CIGSe) thin film solar cells parameters through numerical simulation and experimental study. *Solar Energy*, 224, 298-308.
- [18] T. Klinkert, “Comprehension and optimisation of the co-evaporation deposition of Cu ( In , Ga )  $\text{Se}_2$  absorber layers for very high efficiency thin film solar cells Torben Klinkert To cite this version : cellules solaires en couches minces à très haut rendement Présentée,” 2015.
- [19] H. Rodriguez-Alvarez, R. Mainz, and S. Sadewasser, “A one-dimensional Fickian model to predict the Ga depth profiles in three-stage  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 20, 2014.
- [20] G. Regmi and S. Velumani, “Impact of selenization temperature on the performance of sequentially evaporated  $\text{CuInSe}_2$  thin film solar cells,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 137, no. May 2021, p. 106215, 2022.
- [21] A. Ashok, G. Regmi, A. Romero-Núñez, M. Solis-López, S. Velumani, and H. Castaneda, “Comparative studies of CdS thin films by chemical bath deposition



- techniques as a buffer layer for solar cell applications,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 10, pp. 7499–7518, 2020.
- [22] H. Moualkia, S. Hariech, M. S. Aida, N. Attaf, and E. L. Laifa, “Growth and physical properties of CdS thin films prepared by chemical bath deposition,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 13, 2009.
- [23] F. Ouachtari, A. Rmili, B. Elidrissi, A. Bouaoud, H. Erguig, and P. Elies, “Influence of Bath Temperature, Deposition Time and S/Cd Ratio on the Structure, Surface Morphology, Chemical Composition and Optical Properties of CdS Thin Films Elaborated by Chemical Bath Deposition,” *J. Mod. Phys.*, vol. 02, no. 09, pp. 1073–1082, 2011.
- [24] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films*. 2002.
- [25] Regmi, G., Rohini, M., Reyes-Figueroa, P., Maldonado, A., de la Luz Olvera, M., & Velumani, S. (2018). Deposition and characterization of ultrathin intrinsic zinc oxide (i-ZnO) films by radio frequency (RF) sputtering for propane gas sensing application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(18), 15682-15692.
- [26] O. Nwakanma, V. Subramaniam, and A. Morales-Acevedo, “Properties of Ultra-Thin Radio-frequency Sputtered Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films for Solar Cell Applications,” 2020 17th Int. Conf. Electr. Eng. Comput. Sci. Autom. Control. CCE 2020, no. 2947, 2020.
- [27] H. Park et al., “Influence of working pressure on the structural, optical and electrical properties of sputter deposited AZO thin films,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 37, pp. 29–36, 2015.
- [28] U. P. Singh and S. P. Patra, “Progress in polycrystalline thin-film Cu(In,Ga) Se<sub>2</sub> solar cells,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2010, 2010.
- [29] W. E. Devaney, W. S. Chen, J. M. Stewart, and R. A. Mickelsen, “Structure and Properties of High Efficiency ZnO/CdZnS/CuInGaSe<sub>2</sub> Solar Cells,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 37, no. 2, pp. 428–433, 1990.
- [30] C. Adel, B. M. Fethi, and B. Brahim, “Optical and electrical characterization of CIGS thin films grown by electrodeposition route,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 127, no. 8, pp. 4118–4122, 2016.
- [31] H. Rodriguez-Alvarez et al., “Recrystallization of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films studied by X-ray diffraction,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 12, pp. 4347–4353, Jul. 2013.



- [32] S. Velumani, B. J. Babu, B. Vidhya, P. Reyes, A. Angeles, and R. Asomoza, "Preparation, deposition of  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  nanopowder thin films by non-vacuum processes and its characterization," *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, no. June, pp. 000440–000445, 2011.
- [33] B. J. Babu, B. Egaas, and S. Velumani, "Selenization of CIS and CIGS layers deposited by chemical spray pyrolysis," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 18, pp. 15369–15375, 2018
- [34] M. Latha, R. Aruna-Devi, S. Velumani, B. Murali, J. Santoyo-Salazar, and F. De Moure-Flores, "Solution based synthesis of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  microcrystals and thin films," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 60, pp. 35197–35208, 2019.
- [35] L. Zhang, F. F. Liu, F. Y. Li, Q. He, B. Z. Li, and C. J. Li, "Structural, optical and electrical properties of low-temperature deposition  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$  thin films," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 99, pp. 356–361, 2012
- [36] D. Zhao et al., "Solution-deposited pure selenide CIGSe solar cells from elemental Cu, In, Ga, and Se," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 38, pp. 19263–19267, 2015
- [37] M. Nishitani, T. Negami, and T. Wada, "Composition monitoring method in  $\text{CuInSe}_2$  thin film preparation," *Thin Solid Films*, vol. 258, no. 1–2, pp. 313–316, 1995.
- [38] Y. M. Shin, D. H. Shin, J. H. Kim, and B. T. Ahn, "Effect of Na doping using  $\text{Na}_2\text{S}$  on the structure and photovoltaic properties of CIGS solar cells," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 1 SUPPL., pp. S59–S64, 2011.
- [39] M. Beres, K. M. Yu, J. Syzdek, and S. S. Mao, "Improvement in the electronic quality of pulsed laser deposited  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  thin films via post-deposition elemental sulfur annealing process," *Thin Solid Films*, vol. 608, pp. 50–56, 2016.
- [40] Z. Jehl et al., "Insights on the influence of surface roughness on photovoltaic properties of state of the art copper indium gallium diselenide thin films solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 11, 2012.
- [41] S. S. Schmidt et al., "Adjusting the Ga grading during fast atmospheric processing of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cell absorber layers using elemental selenium vapor," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 25, no. 5, pp. 341–357, 2017.
- [42] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, and I. P. Address, "Properties of  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Properties of  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis," vol. 4997, 1999



- [43] M. Ishii, K. Shibata, and H. Nozaki, "Anion distributions and phase transitions in  $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0-1$ ) studied by raman spectroscopy," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 105, no. 2, pp. 504–511, 1993.
- [44] C. Lei, A. Rockett, I. M. Robertson, W. N. Shafarman, and M. Beck, "Void formation and surface energies in  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ ," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 7, 2006.
- [45] M. GREEN et al., "Solar cell efficiency tables (version 40)," *Ieee Trans Fuzzy Syst*, vol. 20, no. 6, pp. 1114–1129, 2012.
- [46] N. M. Shah, C. J. Panchal, V. A. Kheraj, J. R. Ray, and M. S. Desai, "Growth, structural and optical properties of copper indium diselenide thin films deposited by thermal evaporation method," *Sol. Energy*, vol. 83, no. 5, pp. 753–760, 2009.
- [47] H. M. Pathan and C. D. Lokhande, "Chemical deposition and characterization of copper indium diselenide (CISE) thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 245, no. 1–4, pp. 328–334, 2005
- [48] B. M. Palve, C. V. Jagtap, V. S. Kadam, C. D. Lokhande, and H. M. Pathan, "Chemically deposited  $\text{CuInSe}_2$  thin films and their photovoltaic properties: A review," *Eng. Sci.*, vol. 12, pp. 52–78, 2020.
- [49] B. J. Babu, S. Velumani, A. Morales-Acevedo, and R. Asomoza, "Properties of  $\text{CuInGaSe}$  thin films prepared by chemical spray pyrolysis," *Progr. Abstr. B. - 2010 7th Int. Conf. Electr. Eng. Comput. Sci. Autom. Control. CCE 2010*, no. September, pp. 582–586, 2010.
- [50] B. J. Babu, S. Velumani, A. Kassiba, R. Asomoza, J. A. Chavez-Carvayar, and J. Yi, "Deposition and characterization of graded  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  thin films by spray pyrolysis," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 162, pp. 59–68, 2015.
- [51] N. G. Dhere, D. L. Waterhouse, K. B. Sundaram, O. Melendez, N. R. Parikh, and B. Patnaik, "Studies on chemical bath deposited cadmium sulphide films by buffer solution technique," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 6, no. 1, pp. 52–59, 1995.
- [52] A. Ashok, G. Regmi, and S. Velumani, "Comparative studies of CdS thin films by chemical bath deposition techniques as a buffer layer for solar cell applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, pp. 7499–7518, 2020.
- [53] F. Lisco et al., "The structural properties of CdS deposited by chemical bath deposition and pulsed direct current magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 323–327, 2015.

- [54] K. Subba Ramaiah, R. D. Pilkington, A. E. Hill, R. D. Tomlinson, and A. K. Bhatnagar, "Structural and optical investigations on CdS thin films grown by chemical bath technique," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 68, no. 1–3, pp. 22–30, 2001
- [55] D. Abou-Ras, G. Kostorz, A. Romeo, D. Rudmann, and A. N. Tiwari, "Structural and chemical investigations of CBD- and PVD-CdS buffer layers and interfaces in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 118–123, 2005.
- [56] A. J. Khimani, S. H. Chaki, T. J. Malek, J. P. Tailor, S. M. Chauhan, and M. P. Deshpande, "Cadmium sulphide (CdS) thin films deposited by chemical bath deposition (CBD) and dip coating techniques - A comparative study," *Mater. Res. Express*, vol. 5, no. 3, 2018.
- [57] J. H. Kwon, J. S. Ahn, and H. Yang, "Chemical bath deposition of CdS channel layer for fabrication of low temperature-processed thin-film-transistors," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 1, pp. 84–89, 2013.
- [58] S. R. Meher, D. K. Kaushik, and A. Subrahmanyam, "Native defects in sol-gel derived CdS buffer layers for photovoltaic applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 8, pp. 6033–6046, 2017.
- [59] S. Aksay, M. Polat, T. Özer, S. Köse, and G. Gürbüz, "Investigations on structural, vibrational, morphological and optical properties of CdS and CdS/Co films by ultrasonic spray pyrolysis," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 23, pp. 10072–10077, 2011.
- [60] R. Sathishkumar, E. Devakirubai, A. D. J. David, S. Tamilselvan, and S. Nithiyantham, "Structural and Optical Studies of Cadmium Sulfide (CdS) Thin Film by Chemical Bath Deposition (CBD)," *Mater. Focus*, vol. 6, no. 1, pp. 41–46, 2017.
- [61] J. Trajić et al., "Raman spectroscopy of optical properties in cds thin films," *Sci. Sinter.*, vol. 47, no. 2, pp. 145–152, 2015.
- [62] M. A. Martínez, C. Guillén, and J. Herrero, "Morphological and structural studies of CBD-CdS thin films by microscopy and diffraction techniques," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 136, no. 1–2, pp. 8–16, 1998.
- [63] O. Savadogo, "1-s2.0-S092702489700247X-main.pdf," vol. 52, 1998.
- [64] M. C. Baykul and A. Balcioglu, "AFM and SEM studies of CdS thin films produced by an ultrasonic spray pyrolysis method," *Microelectron. Eng.*, vol. 51, pp. 703–713, 2000.



- [65] Y. Al-Douri and U. Hashim, “Chalcogenide nanostructures: Topography, synthesis, properties, and applications,” *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 6, no. 1, 2014.
- [66] K. Subba Ramaiah, R. D. Pilkington, A. E. Hill, R. D. Tomlinson, and A. K. Bhatnagar, “Structural and optical investigations on CdS thin films grown by chemical bath technique,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 68, no. 1–3, pp. 22–30, 2001.
- [67] S. A. Al Kuhaimi, “Influence of preparation technique on the structural, optical and electrical properties of polycrystalline CdS films,” *Vacuum*, vol. 51, no. 3, pp. 349–355, 1998.
- [68] L. Raniero and C. L. Ferreira, “Optical and morphological properties of annealed PbS thin films obtained from a chemical solution,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 455–456, pp. 128–131, 2004.



## **Capítulo 5.- Simulación eléctrica de dispositivos para celdas solares de películas delgadas**

La simulación numérica ayuda a interpretar los comportamientos y los fenómenos físicos de los dispositivos semiconductores porque los parámetros del dispositivo bien controlados están disponibles en los simuladores para optimizar el rendimiento de la celda. Los simuladores de tecnología de diseño asistido por computadora (TCAD) pueden realizar varios estudios sobre dispositivos semiconductores [1-3]. Analizando algunos efectos como túneles, recolección de luz óptica, flujo de calor y otras características. Los simuladores están diseñados para resolver las ecuaciones básicas de semiconductores (es decir, la ecuación de Poisson y las ecuaciones de continuidad) para portadores de carga y producir ecuaciones no lineales que modelan celdas solares. El estudio simulado es más económico y rápido que el trabajo experimental [4] y presenta algunos análisis de parámetros de materiales semiconductores, que es difícil o imposible de medir experimentalmente. El software Silvaco ATLAS sigue siendo uno de los simuladores preferidos para analizar el rendimiento y optimizar el diseño de las celdas solares. Puede ofrecer diseños de semiconductores 2D o 3D y calcular las características ópticas y eléctricas. Últimamente se han encontrado varias publicaciones importantes de Silvaco ATLAS sobre varios dispositivos semiconductores [4-8], lo que demuestra que el uso de la simulación puede ser muy prometedor para diseñar y optimizar las celdas solares.

### **5.1 Panorama general del software de simulación**

La fabricación de dispositivos electrónicos con aplicaciones en celdas solares de manera experimental es el principal proceso seguido por la mayoría de los centros de investigación y fabricantes de celdas fotovoltaicas. Aunque es el procedimiento más confiable para evaluar el rendimiento de una celda, sigue siendo muy costoso y requiere mucho tiempo en horas hombre y horas laboratorio. Por otro lado, el



modelado mediante un software proporciona una forma rápida, consistente y relativamente económica de diseñar celdas solares. El modelado y la simulación nos permiten investigar miles de combinaciones físicas en estructura y materiales antes de la fabricación de ejemplos reales. El enfoque de esta tesis es el uso del software de simulación Silvaco ATLAS™ para modelar una celda *CIGSe* y evaluar el rendimiento para diferentes variaciones de los parámetros teóricos y otros obtenidos de manera experimental en diferentes capas de la estructura de la celda. La optimización del diseño se logró alterando por separado el espesor y parámetros ópticos de la capa búfer *CdS* y la capa absorbente *CIGSe* de la celda.

## 5.2 Entorno general del software SILVACO – ATLAS™

La simulación de dispositivos electrónicos y semiconductores con aplicaciones para una celda fotovoltaica en ATLAS™ se debe realizar a través de una plataforma de entrada de texto denominada DeckBuild, esta plataforma es un entorno de tiempo de ejecución en el que se definen los diferentes parámetros físicos de la estructura, propiedades y composición de la celda.

La definición de nuestra estructura es la parte de mayor relevancia para la simulación, ya que no solo contiene las dimensiones físicas y los espesores de las diferentes capas de la celda, sino que también construye una malla para la celda a través de una división más fina en las áreas de interés. La importancia de la definición de las mallas es que en los puntos de las uniones de los elementos, llamados nodos, se resuelven un conjunto de ecuaciones diferenciales con el fin de simular el transporte de los portadores de la celda y permitir el estudio del comportamiento óptico eléctrico de la celda.

La definición de las propiedades y parámetros de su composición también es importante ya que ATLAS™ es una herramienta que podemos utilizar para simular dispositivos para celdas solares basándose en la física de semiconductores. Una vez que se especifican las estructuras físicas, las declaraciones de condiciones de



composición y polarización llevan a ATLAS™ a hacer predicciones de las características opto eléctricas de la celda.

En la construcción de una malla bien definida sobre la cual se construye la celda, la resolución de la simulación está determinada por la densidad de los numerosos triángulos de la malla construida y designa el tiempo necesario para las iteraciones del programa y la precisión de la representación de las celdas.

Este mallado en forma triangular es dividido en regiones a las cuales se asignan diferentes materiales en cada una de esas regiones. Luego asignamos los electrodos para obtener las características eléctricas para el dispositivo o para cualquier región requerida. A continuación, cada material definido debe asociarse con una impurificación y, en la medida de lo posible, las propiedades del material deben declararse para la simulación más precisa, en esta parte, nuestro estudio toma una importancia significativa, ya que haremos usos de parámetros no solo teóricos, si no también experimentales. El siguiente paso es elegir entre diferentes modelos, encontrando el más adecuado para evaluar la estructura y lograr un mejor esquema para la simulación de celda específica.

Una especificación de un haz de luz ilumina la celda como en condiciones reales, simulando diferentes regiones del espectro solar, dependiendo del haz elegido. Asimismo, es necesaria la selección de un método, entre los diferentes que ofrece la librería ATLAS™, para la resolución de las ecuaciones diferenciales a través de las cuales surgen las características de funcionamiento de la celda. Estas características de la simulación pueden guardarse en un archivo de registro y usarse para crear gráficos usando la función TONYPLOT que se encuentra en el paquete de análisis y gráficos interactivos incluidos en el programa.

El análisis anterior de acumulación de las celdas se ilustra en la tabla 4.



**Tabla 5.** *Diseño de grupo de comandos y sentencias para un archivo Silvaco ATLASTM [38].*

Grupo		Declaraciones
Especificaciones de la estructura	_____	Mesh Region Electrode Doping
Especificaciones del Material y Modelos	_____	Material Models contacts Interface
Selección del método numérico	_____	Method
Especificación de la solución	_____	Log Solve Load Save
Análisis de resultados	_____	Extract Tonyplot

### 5.3 Diseño y construcción básica del dispositivo

La primera línea que el programa debe reconocer cuando se ejecuta ATLAS™ usando la aplicación DeckBuild es el comando GO ATLAS, el cual nos manda a



llamar el módulo de ese nombre. Después de eso, la estructura de las declaraciones debe seguirse en la secuencia que se muestra en la tabla 4. Una declaración ATLAS™ se compone de una palabra clave y un conjunto de parámetros, que no distinguen entre mayúsculas y minúsculas, en el siguiente formato:

<DECLARACIÓN> <PARÁMETRO>=<VALOR>.

Por ejemplo, la sintaxis de ATLAS™ para definir las propiedades del material, se puede describir de la siguiente forma:

```
MATERIAL MATERIAL=CdS EG300=2.45 PERMITTIVITY=10 \ AFFINITY=4.28  
MUN=25 MUP=10 NC300=2.2e18 NV300=1.8e19.
```

La declaración es 'MATERIAL' y se utiliza para establecer parámetros de material básicos relacionados con la estructura de la banda y parámetros para ciertos modelos de estadísticas de movilidad, recombinación o portadores. Los parámetros son MATERIAL, EG300 PERMITTIVITY, AFFINITY, MUN, MUP, NC, NV. Hay cuatro grupos de parámetros: real, entero, carácter y lógico. El parámetro 'MATERIAL' es de tipo 'carácter', que es cualquier cadena de caracteres. Todos los demás parámetros utilizados en este ejemplo son del tipo "real", lo que significa que deben ser valores reales, no imaginarios. Los parámetros enteros pueden tomar valores enteros, mientras que los parámetros lógicos implican una condición verdadera o falsa.

Existe una explicación interesante sobre el uso de la barra invertida '\' al final de una línea de código. Con esta barra se informa al programa que la siguiente línea de código debe considerarse una continuación de la línea de código en la que se ha introducido este símbolo [9].

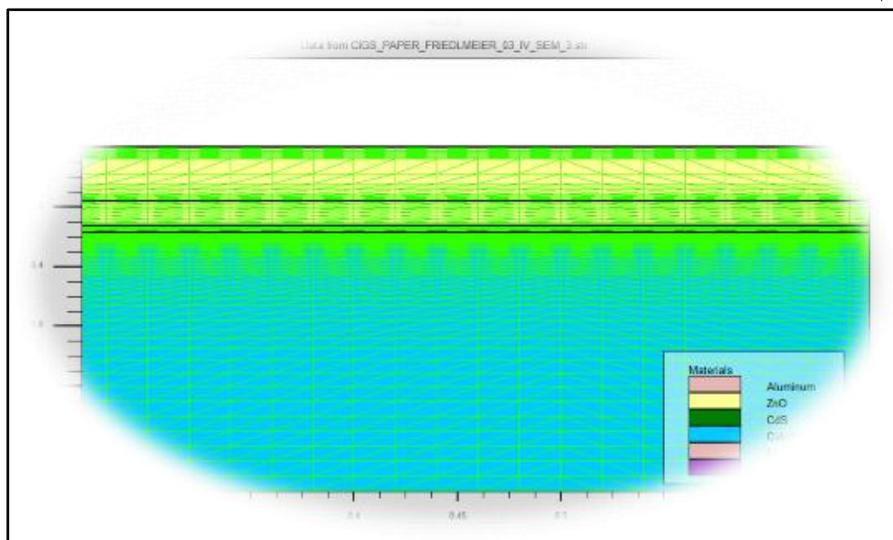
### 5.3.1 Malla

La cuadrícula que forma el malleo consta de líneas horizontales y verticales para este estudio que fue realizado en 2D con una distancia entre ellas que es definida por el usuario. Esta malla limita el área física de la celda creando una serie de triángulos en los que se llevará a cabo la simulación. La especificación de malla también implica un equilibrio entre la precisión y la eficiencia numérica. Una malla que se define “fina” conducirá a resultados más precisos aunque con una mayor demanda de la capacidad de cómputo y, por otro lado, una malla “gruesa” que minimice el número total de puntos de la cuadrícula conducirá a una mayor eficiencia numérica. Cabe resaltar que la creación de la malla es a consideración de las necesidades de análisis y del fenómeno físico al que será sometido el modelo, ya que de igual manera se puede crear un modelo y ser mallado en 3D.

La malla se crea con las siguientes declaraciones:

```
MESH SPACE.MULT =<VALOR>;  
X.MESH LOCATION =<VALOR> SPACING =<VALOR>;  
Y.MESH LOCATION =<VALOR> SPACING =<VALOR>.
```

El valor predeterminado para el factor de escala de malla es uno, pero se puede cambiar a voluntad. Los valores más pequeños que los predeterminados crean una cuadrícula más fina, que contiene suficientes puntos para ser precisos. Por el contrario, los valores más grandes crean una cuadrícula tosca, especialmente en los límites y uniones de los materiales, lo que genera resultados menos precisos. La división de malla vertical y horizontal, en micras, se especifica con los comandos X.MESH e Y.MESH y su espaciado asociado. En la Figura 36 se muestra un ejemplo de mallas finas y gruesas diseñadas en ATLAS™.



**Figura 36.** Ejemplo de una malla típica en SILVACO ATLAS™.

### 5.3.2 Regiones

Para definir una región, se dividirán y enumerarán las áreas de todas las ubicaciones de la malla, donde cada una estará asociada con un material específico de la biblioteca ATLAS™. Las regiones se crean con las siguientes instrucciones:

REGION number =<entero> material= <tipo de material> <x, y>=<posición>.

El número asignado a cada región es representativo de esta zona, que ahora se puede llamar y señalar por este número. Determinar la posición de cada región atestigua que los límites de la región no excederán los límites de la cuadrícula, que son los límites físicos de la celda.

### 5.3.3 Electrodo

Los electrodos especifican las ubicaciones y los nombres de los electrodos en la malla definida previamente. Esta ubicación puede ser cualquier región específica, y para los propósitos de la investigación de esta tesis, se asignó solo un par de



electrodos, uno de cátodo y otro de ánodo en la celda individual que forma la celda CIGSe. El formato para definir los electrodos es:

ELECTRODE NAME = <nombre del electrodo> <x, y>= <posición>.

Las declaraciones BOTTOM y TOP especifican que el electrodo se coloca a lo largo de la parte inferior o superior del dispositivo, respectivamente. De lo contrario, se deben especificar los límites de posición mínimos y máximos mediante las declaraciones X.MIN, X.MAX, Y.MIN, Y.MAX. En nuestro análisis utilizamos los límites mínimos y máximos para definir nuestros electrodos.

### **5.3.4 Impurezas**

La función DOPING especifica los perfiles de impurificación para la estructura del dispositivo, ya sea de una forma analítica o desde un archivo de entrada. La declaración de DOPING es:

DOPING <tipo de distribución> <tipo de impurificación> <REGION>=<parámetros de posición>.

Se pueden utilizar distribuciones uniformes, gaussianas o no estándar (definidas por el usuario a partir de un archivo personalizado) para generar el perfil de impurificación. Posteriormente debemos definir el tipo y la concentración del impurificación, así como la región que deseamos impurificar.

### **5.3.5 Material**

Cuando ya definimos la región previamente y se ha impurificado, esta debe asociarse con materiales específicos, sus propiedades y parámetros físicos se pueden seleccionar de la base de datos ATLAS<sup>TM</sup>, entre una serie de elementos, compuestos y aleaciones. El usuario especifica el material y sus propiedades utilizando el formulario de declaración general:

MATERIAL <localización> <definición de material>.

Un ejemplo específico utilizado en esta tesis es:

MATERIAL MATERIAL=CIGS EG300=1.275 PERMEABILIDAD=13.6 \  
AFINIDAD=4.1 MUN=100 MUP=25 NC300=2.2e18 NV300=1.8e19.

En este ejemplo, el material utilizado es el *CIGSe* con ancho de banda prohibida igual a 1.275 eV, permisividad dieléctrica igual a 13.6 *F/m* y afinidad electrónica igual a 4.1 eV. Más propiedades incluyen la movilidad de electrones y huecos de campo bajo, en unidades  $cm^2/Vs$ , igual a diez y uno, respectivamente. Además, las densidades de las bandas de conducción y valencia a 300 K son iguales a  $2.2 \times 10^{18} cm^{-3}$  y  $1.8 \times 10^{19} cm^{-3}$ , respectivamente.

Estas propiedades del material y los parámetros físicos se definen para cada región que consta del material específico. El usuario puede cambiar las propiedades del material solo en una región reemplazando el segundo MATERIAL del ejemplo anterior con una instrucción REGION que describe esta región específica.

### 5.3.6 Modelos

Una vez que se encuentra definidos los perfiles de malla, geometría e impurificación, podemos modificar las características de los electrodos, cambiar los parámetros de material predeterminados, que para el caso de nuestro estudio en una segunda etapa sustituimos por parámetros experimentales, para después elegir qué modelos físicos utilizará ATLAS™ durante la simulación del dispositivo. Los modelos físicos se agrupan en cinco clases: movilidad, recombinación, estadísticas de portadores, ionización por impacto y tunelización, y los detalles de cada modelo se encuentran en el manual del usuario de ATLAS™. [9]. La declaración general de MODELOS es:

MODELS material= <material> <modelos>



Los modelos físicos se pueden habilitar material por material. Esto es útil para la simulación de dispositivos de heterouniones y otras simulaciones donde se definen varias regiones de semiconductores y pueden tener diferentes características.

### **5.3.7 Métodos de solución**

Los métodos numéricos que se utilizan para resolver las ecuaciones y los parámetros asociados con estos algoritmos están determinados por la sentencia METHOD. Dentro de la biblioteca de ATLAS™ encontramos varios métodos numéricos, pero hay tres tipos principales usados con mayor frecuencia. El método GUMMEL se usa para ecuaciones de sistemas débilmente acoplados, con solo convergencia lineal. El método NEWTON se usa para ecuaciones de sistemas fuertemente acoplados, con convergencia cuadrática, lo que requiere que ATLAS™ dedique más tiempo a resolver cantidades que son esencialmente constantes o débilmente acopladas. Para obtener y asegurar la convergencia, se necesita una aproximación más precisa del sistema. Finalmente, el método BLOCK proporciona simulaciones más rápidas cuando el método NEWTON no puede proporcionar una solución confiable [9].

### **5.3.8 Haz de luz**

Un haz óptico se modela como una fuente colimada usando la instrucción BEAM de la forma:

BEAM num=<real> <x, y>= <posición> <parámetros>.

El origen del haz está definido por los parámetros X.ORIGIN e Y.ORIGIN, el parámetro ANGLE especifica la dirección de propagación del haz en relación con el eje x, mientras que ANGLE=90 describe una iluminación vertical desde la parte superior del dispositivo.

El haz se divide automáticamente en una serie de rayos para que la suma de los rayos cubra todo el ancho de la ventana de iluminación. Cuando se divide el haz, ATLAS™ resuelve automáticamente las discontinuidades a lo largo de los límites de la región del dispositivo. Los rayos también se dividen en las interfaces entre las regiones en un rayo transmitido y un rayo reflejado [9].

Para efectos del estudio de esta tesis, la fuente es el sol, y se utiliza el espectro AM1.5 para simular la energía que recibe una celda solar en una aplicación terrestre.

### **5.3.9 Especificaciones de la solución**

ATLAS™ puede calcular CC, señales pequeñas de CA y soluciones transitorias. La obtención de soluciones es similar a la configuración de equipos de prueba paramétricos para pruebas de dispositivos. El usuario debe definir los rangos de voltajes en cada electrodo en el dispositivo. Para que ATLAS™ luego calcule la corriente a través de cada electrodo y las cantidades internas, como las concentraciones de portadores y los campos eléctricos en todo el dispositivo.

En todas las simulaciones, el dispositivo comienza con polarización cero en todos los electrodos. Las soluciones se obtienen escalonando las polarizaciones de los electrodos a partir de esta condición de equilibrio inicial. Para obtener la convergencia de las ecuaciones utilizadas, el usuario debe proporcionar una buena estimación inicial de las variables que se evaluarán en cada punto de sesgo. El solucionador ATLAS™ utiliza esta suposición inicial e itera a una solución convergente. La especificación de la solución se puede dividir en cuatro partes: LOG, SOLVE, LOAD y SAVE.

Los archivos de registro almacenan las características del terminal calculadas por ATLAS™. Estas son las corrientes y voltajes para cada electrodo en simulaciones de CC. Por ejemplo, la declaración:



### LOG OUTF=<NOMBRE DE ARCHIVO>

Se utiliza para abrir un archivo de registro, y las características del terminal de todas las sentencias SOLVE posteriores a la sentencia LOG se guardan en este archivo. Los archivos de registro contienen solo las características del terminal y, por lo general, se visualizan en TONYPLOT.

La declaración SOLVE sigue a una declaración LOG e instruye a ATLAS™ para realizar una solución para uno o más puntos de sesgo especificados.

Las declaraciones LOAD y SAVE se usan juntas para ayudar a crear mejores conjeturas iniciales para los puntos de sesgo. La declaración SAVE guarda los resultados de la simulación en archivos para su visualización o uso futuro como una suposición inicial, y después de eso, la declaración LOAD carga un archivo de solución siempre que sea necesario para ayudar en la solución.

#### **5.3.10 Extracción de resultados**

Extraer los datos y trazarlos es la sección final de la plataforma de entrada. La instrucción EXTRACT se proporciona dentro del entorno DeckBuild. Tiene una sintaxis flexible que permite al usuario extraer parámetros del dispositivo y construir rutinas EXTRACT específicas. De forma predeterminada, las declaraciones EXTRACT funcionan en el archivo de registro abierto actualmente, generalmente distinguen entre mayúsculas y minúsculas y operan en el archivo de estructura o curva resuelta anterior. Todos los gráficos en ATLAS™ se realizan guardando un archivo y cargándolo en TONYPLOT. Los archivos de registro producidos por ATLAS™ y la característica de celda de corriente-voltaje se pueden trazar y observar en TONYPLOT.

### **5.4 Resultados de la simulación**

Las herramientas de simulación sin duda nos ayudan a generar grandes ahorros en tiempo y materiales en la búsqueda de la optimización de sistemas y dispositivos,



la confiabilidad y validez de sus resultados debe acompañarse y reforzarse en estudios experimentales. De lo contrario, los resultados de simulación obtenidos se socavan y cuestionan, y no es posible ni factible reutilizarlos en la construcción de celdas reales. Además, cuando usamos parámetros reales aplicados en una simulación y modelado por computadora, nos sirve como un punto de referencia necesario y útil.

La construcción de la estructura del dispositivo de celda solar como modelo de simulación para el estudio de esta tesis y la confirmación de los resultados se realizó utilizando datos publicados de diferentes esfuerzos de investigación [10]. En [11-13] en los cuales se informa sobre el modelado numérico y la simulación para una variedad de parámetros basados en el rendimiento de la celda *CIGSe*, utilizando diferentes softwares de simulación y herramientas de análisis.

#### ***5.4.1 Análisis del comportamiento del dispositivo en función de parámetros teórico***

Los diferentes parámetros básicos de los cuales se ven con mayor influencia en el funcionamiento del dispositivo de celda solar de película delgada *CIGSe* son similares en cada uno de los estudios analizados de la bibliografía. Para nuestro estudio en esta tesis el primer análisis lo enfocamos en idealizar parámetros de una celda *CIGSe* de película delgada, en función del espesor de la capa absorbente ( $th$ ) de la ancho de banda prohibida ( $E_g$ ), la afinidad electrónica ( $X_e$ ) y la concentración de aceptores ( $N_A$ ).

El software Silvaco ATLAS™ se utilizó para modelar una celda *CIGSe* utilizando los parámetros de celda requeridos publicados antes mencionados.

La celda simulada Silvaco ATLAS™ mostró características de salida, que se compararon con los resultados publicados de las diferentes investigaciones de modelado y simulación. El objetivo de este análisis era igualar el funcionamiento de

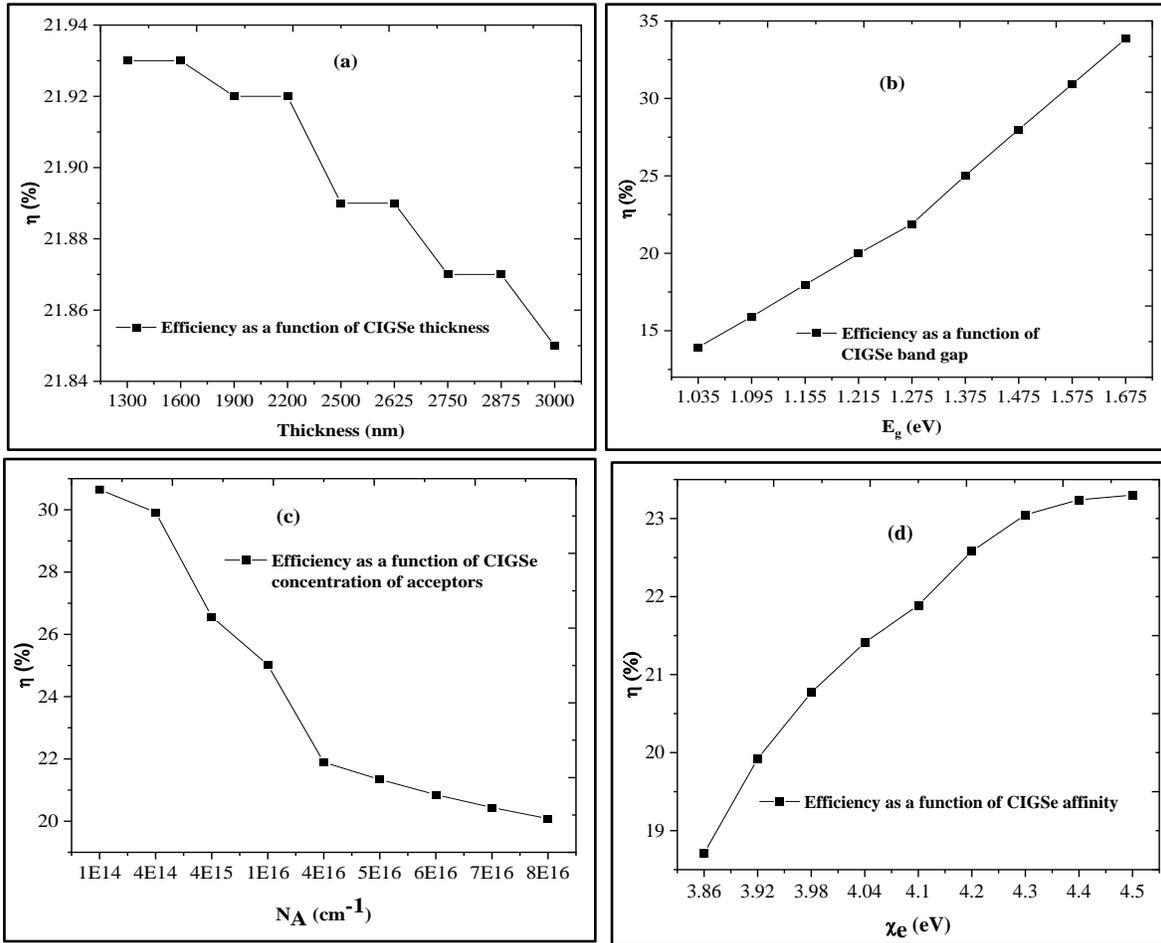


una celda con un record de eficiencia de 21.7% [10] en función de los parámetros antes mencionados, esto siendo obtenido a través de iteraciones en la simulación y la comprensión del funcionamiento de la celda en función de la ancho de banda prohibida, la afinidad y la concentración de aceptores. Se ve en la Figura 37 que la eficiencia del dispositivo no se ve afectada significativamente por el espesor de la capa absorbente *CIGSe*.

La eficiencia del *CIGSe* TFSC aumenta con el aumento del ancho de banda prohibida de la capa absorbente del *CIGSe* (Figura 37b). Esta mejora se debe al aumento del voltaje de circuito abierto del dispositivo de celda solar [14]. La eficiencia cae del 30 al 20% (Figura 37c) cuando la concentración de portadores de la capa absorbente *CIGSe* aumenta de  $1 \times 10^{14}$  a  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Este resultado concuerda con los resultados observados en [15], donde la concentración de portadores de *CIGSe* influye sistemáticamente en los parámetros del dispositivo.

La eficiencia de *CIGSe* TFSC mejoró con el aumento del valor de afinidad electrónica y observó más del 23% de eficiencia para un valor de afinidad electrónica de 4.5 eV. Estos resultados obtenidos son comparables con investigaciones publicadas anteriormente por simulación Silvaco ATLAS™ en *CIGSe* TFSC [16–20].

Los parámetros del material de la capa absorbente *CIGSe* se optimizaron para lograr la máxima eficiencia posible a partir de los resultados de la simulación numérica.



**Figura 37.** Estudios de eficiencia de CIGSe TFSC a través de la simulación Silvaco ATLAS™ con respecto a (a) Espesor  $th$ , (b) ancho de banda prohibida ( $E_g$ ), (c) concentración de portadores ( $N_A$ ) y (d) afinidad electrónica ( $\chi_e$ ) de la capa absorbente de CIGSe.

### 5.4.2 Obtención del modelo de simulación de eficiencia record

Las capas CIGSe TFSC simuladas utilizando el software Silvaco ATLAS™ consisten en una capa absorbente de tipo  $p$ , una capa de amortiguamiento de CdS de tipo  $n$  que forma una heterounión  $n\text{-CdS}/p\text{-CIGSe}$ , una capa de ventana de tipo  $n$  de ancho de banda prohibida y una pila completa siendo  $\text{Mo}/\text{CIGSe}/\text{CdS}/i\text{-ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$ . El tándem  $\text{Ni}/\text{Al}/\text{Ni}$  sirve como contacto frontal para el dispositivo simulado. Los parámetros de celda solar definidos incluyen ancho de banda prohibida ( $E_g$ ), constante dieléctrica ( $\epsilon$ ), afinidad electrónica ( $\chi$ ), el DOS en las

bandas de conducción y valencia ( $N_C$  y  $N_V$ ), movilidades de electrones y huecos ( $\mu_n$  y  $\mu_p$ ), coeficiente de recombinación óptica, y cola y defectos profundos. Todos los procesos de simulación utilizaron espectro solar AM 1.5G (correspondiente a la densidad de energía luminosa de  $1000 \text{ W/m}^2$ ) a temperatura ambiente.

Otros parámetros del modelo físico en las simulaciones incluyen movilidad de campo paralelo, recombinación (recombinación Auger, recombinación banda-banda, recombinación Shockley-Read-Hall (SRH)), estática del portador, ionización por impacto y tunelización. El software ATLAS<sup>TM</sup> generalmente adopta diferentes ecuaciones y modelos de Poisson y de continuidad para determinar el rendimiento de la celda solar [9]. Las tasas de recombinación de portadores calculadas utilizando el modelo de recombinación SRH dependen del DOS, la velocidad térmica y las secciones transversales de captura de los portadores de carga [16].

Todas las capas contienen un gran número de defectos variables debido a su naturaleza policristalina [21]. La densidad de estados de defectos ( $g(E)$ ) que predice el comportamiento de la concentración de portadores produce los estados de defectos del donante para la capa absorbente de *CIGSe* y los estados de defectos del aceptor para la capa intermedia de *CdS*. Estos parámetros están relacionados por la ecuación [22-24].

$$g(E) = g_A(E) + g_D(E) \quad (36)$$

$$g_A(E) = N_{TA} \exp\left(\frac{E-E_c}{W_{TA}}\right) + N_{GA} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\frac{E-E_{GA}}{W_{GA}}\right]^2\right\} \quad (37)$$

$$g_D(E) = N_{TD} \exp\left(\frac{E_V-E}{W_{TD}}\right) + N_{GD} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\frac{E-E_{GD}}{W_{GD}}\right]^2\right\} \quad (38)$$

Donde  $E$  es el estado de energía,  $g_A(E)$  y  $g_D(E)$  son las densidades de estados defectuosos de tipo aceptor y de tipo donante por unidad de volumen por unidad de energía para  $E$  en el ancho de banda prohibida. La densidad de estado (DOS) para



una distribución de cola exponencial se describe por sus densidades de intersección de borde de banda de valencia y conducción ( $N_{TA}$  y  $N_{TD}$ ) y por su energía de decaimiento característica ( $W_{TA}$  y  $W_{TD}$ ). El DOS para las distribuciones gaussianas se describe mediante la densidad total de estados de tipo aceptor y tipo donante ( $N_{GA}$  y  $N_{GD}$ ), la energía de decaimiento característica ( $W_{GA}$  y  $W_{GD}$ ) y la posición de energía máxima ( $E_{GA}$  y  $E_{GD}$ ).

Los parámetros simulados (tabla 5) considerados incluyen espesor ( $t$ ), ancho de banda prohibida ( $E_g$ ), constante dieléctrica ( $\epsilon_r$ ), movilidades ( $\mu_e$  y  $\mu_h$ ), concentraciones de portadores ( $N_D$  y  $N_A$ ), densidad efectiva de estados en conducción y banda de valencia. ( $N_C$  y  $N_V$ ), y tiempos de vida de recombinación ( $\tau_e$  y  $\tau_h$ ).

Los parámetros de defectos de cola y defectos profundos extraídos para distribuciones de cola exponencial y distribuciones gaussianas (tabla 6) se obtuvieron de la literatura [21,22,25-27] y lo calculado según [28-29].

Los parámetros de salida simulados (densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ), voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), factor de llenado (FF) y eficiencia de conversión ( $\eta$ ) se ajustaron para ajustarse a los resultados récord de celdas solares  $CIGSe$  [8,10,30].

Posteriormente, los resultados de los experimentos de las distintas capas se sustituyeron en la simulación para obtener el PCE potencial del dispositivo simulado.

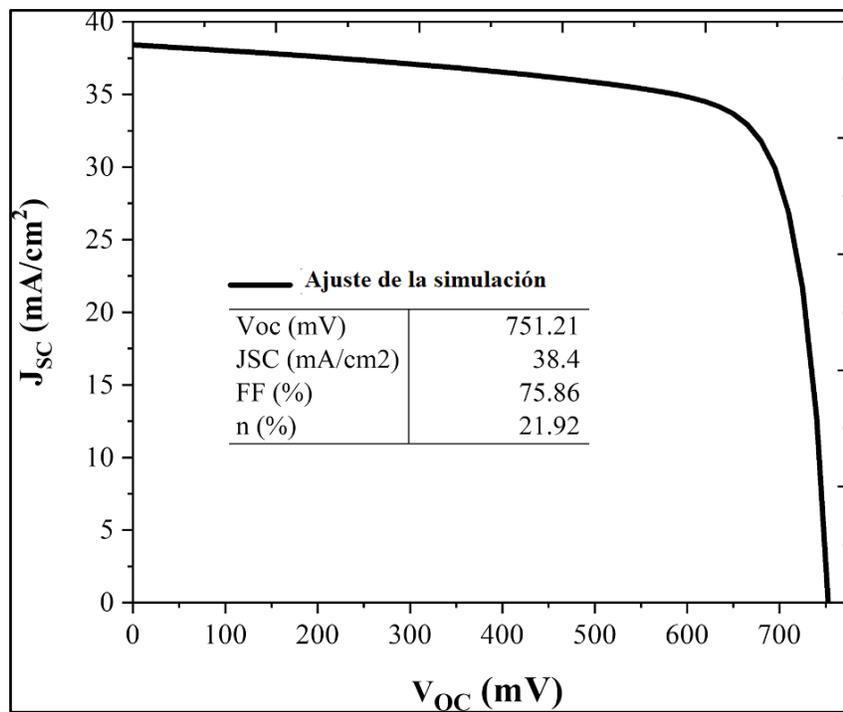
**Tabla 6.** *Parámetros de materiales utilizados en el estudio de simulación para CIGSe TFSC.*

Parámetros	CIGSe	CdS	i-ZnO [10]	ZnO:Al [10]
t (nm)	1300-3000 [17]	23 [10]	85	180
$E_g$ (eV)	1.035-1.675 [10]	2.45 [10]	3.25	3.5
$\chi_e$ (eV)	3.86-4.5 [10]	4.28 [10]	4.55	4.5
$\epsilon_r$	13.6 [10]	10 [10]	9	9
$N_{CB}$ (cm <sup>-3</sup> )	2.2E18	2.2E18	2.2E18	2.2E18
$N_{VB}$ (cm <sup>-3</sup> )	1.8E19	1.8E19	1.75E19	1.9E19
$\mu_e$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	100 [10]	25 [22]	25	100
$\mu_h$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	25 [10]	5 [22]	5	31
$N_D$ (cm <sup>-3</sup> )	1E16	1E16	1E17	1E20
$N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	1E14-8E16	0	1E17	0
$\tau_e$ (s)	1E-7	1E-9	1E-9	1E-9
$\tau_h$ (s)	1E-9	1E-9	1E-9	1E-9

**Tabla 7.** *Parámetros de cola y defectos profundos [10].*

	CIGSe	CdS	i-ZnO	ZnO:Al
<b>Donadores</b>				
$N_{TD}$ (cm <sup>-3</sup> eV <sup>-1</sup> )	1E13	-	5E18	5E18
$N_{GD}$ (cm <sup>-3</sup> eV <sup>-1</sup> )	2E16	-	1E12	1E12
$E_{GD}$ (eV)	0.04	1.2	1.7	1.7
$W_{TD}$ (eV)	0.02	0.01	0.01	0.01
$W_{GD}$ (eV)	0.1	0.1	0.1	0.1
SIGTDE (cm <sup>2</sup> )	5E-13	1E-17	4E-15	4E-15
SIGTDH (cm <sup>2</sup> )	1E-15	1E-17	4E-15	4E-15
SIGGDE (cm <sup>2</sup> )	5E-13	1E-17	4E-15	4E-15
SIGGDH (cm <sup>2</sup> )	1E-15	1E-17	4E-15	4E-15
<b>Aceptores</b>				
$N_{TA}$ (cm <sup>-3</sup> eV <sup>-1</sup> )	1E13	9.8E19	1E18	1E18
$N_{GA}$ (cm <sup>-3</sup> eV <sup>-1</sup> )	1E17	1E12	1E12	1E12
$E_{GA}$ (eV)	0.01	1.2	1.7	1.7
$W_{TA}$ (eV)	0.02	0.1	0.05	0.05
$W_{GA}$ (eV)	0.1	0.1	0.25	0.25
SIGTAE (cm <sup>2</sup> )	5E-13	1E-17	4E-15	4E-15
SIGTAH (cm <sup>2</sup> )	1E-15	1E-17	4E-15	4E-15
SIGGAE (cm <sup>2</sup> )	5E-13	1E-17	4E-15	4E-15
SIGGAH (cm <sup>2</sup> )	1E-15	1E-17	4E-15	4E-15

La curva característica J-V de *CIGSe* TFSC para el ajuste de la simulación de un dispositivo de celda solar de película delgada con eficiencia record, derivadas de los valores de los parámetros del dispositivo como  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$ ,  $\eta$  (Figura 38), arrojaron una eficiencia del dispositivo del 21.92%. La eficiencia simulada es ligeramente inferior a la eficiencia récord más alta reportada (22.9%) [31] para la estructura de celdas solares *CdS/CIGSe*. Varios estudios sobre el rendimiento de la simulación *CIGSe* TFSC por Silvaco ATLAS™ muestran una buena concordancia con este resultado [32-38]. Al comparar los valores mencionados anteriormente de los parámetros de los materiales utilizados en la estructura *CIGSe* TFSC con el trabajo informado anteriormente, estos parámetros también son estrechamente compatibles con los parámetros optimizados de nuestro trabajo.



**Figura 38.** Curva característica J-V para simulación ajustada (Se inserta una Tabla con los registros de los parámetros del funcionamiento del dispositivo y resultados simulados de *CIGSe* TFSC).

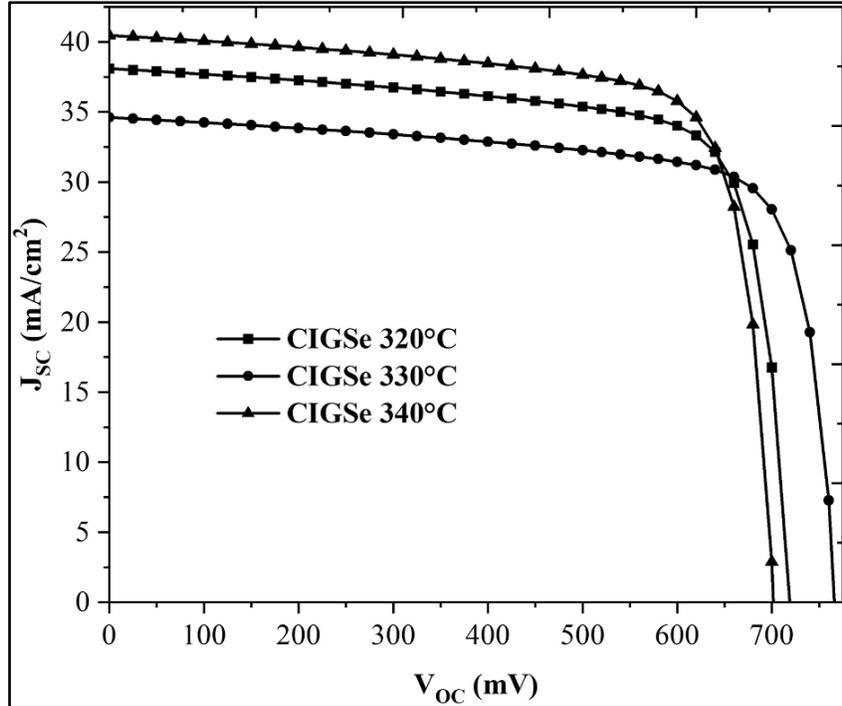
### **5.4.3 Análisis del dispositivo en función de parámetros experimentales de la película CIGSe**

Posteriormente en la simulación optimizada del TFSC sustituimos los parámetros experimentales de películas CIGSe depositadas a 320, 330 y 340 °C con espesores que oscilan entre 1.3 y 2.5  $\mu\text{m}$ . Las eficiencias de CIGSe TFSC obtenidas después de reemplazar los parámetros experimentales de la capa absorbente de CIGSe son ligeramente menores que la eficiencia de la simulación ajustada a la eficiencia record. La disminución en la eficiencia de CIGSe TFSC (menos del 1%) podría deberse a la baja movilidad de orificios de las películas delgadas de CIGSe depositadas experimentalmente y a otros factores, incluida la segregación de Cu o Ga en CIGSe a granel, la rugosidad promedio, la distribución del tamaño de grano, el alto contenido de portador concentración en la banda de valencia [39,40].

Aunque el rendimiento del dispositivo mejora con un aumento en el espesor de la capa absorbente CIGSe observado en diversas publicaciones, no hay mucha diferencia en la eficiencia para 1.3 y 2.5  $\mu\text{m}$ , como se mostró en la Figura 37a, lo que demuestra que después de optimizar los parámetros para diferentes capas, el espesor de la capa absorbente no afecta significativamente. En cambio los parámetros obtenidos de la caracterización eléctrica de la capa absorbente muestran la mayor influencia sobre el funcionamiento del dispositivo, los parámetros eléctricos experimentales utilizados en este segundo caso de estudio fueron los descritos en la tabla 2.

Las capas de CIGSe depositadas con una temperatura de sustrato de 340 °C en la primera etapa producen eficiencias más altas comparables que cualquier otra muestra (Figura 39). La mejora es consistente con la observación en difractograma de rayos X y otra caracterización de parámetros cristalinos mejorados con una temperatura de sustrato de 340 °C. Los parámetros experimentales de otras capas

en las capas de estructura CIGSe TFSC en la simulación numérica permiten una interpretación mejor y más concisa del rendimiento del dispositivo.



**Figura 39.** Curva de características J-V de simulación ajustada y parámetros experimentales de las películas delgadas CIGSe depositadas a 320, 330 y 340 °C.

#### **5.4.4 Análisis del dispositivo en función de parámetros experimentales en la unión de los semiconductores P-N**

Otro estudio de simulación que se realizó en la elaboración de este estudio, fue que se consideraron parámetros experimentales de depósitos de películas de CdS a través de la técnica de baño químico [41], en el cual se obtuvieron diferentes espesores, bandas prohibidas y concentraciones de portadores. La caracterización opto eléctrica de estas películas depositadas, y los parámetros que ahora se incluyen en la simulación se encuentran descritas en el capítulo 4 en la tabla 3. La película delgada de CdS depositada a una temperatura de 80 °C durante 20 min ofreció una excelente condición experimental para lograr el alto rendimiento del dispositivo después de analizar los resultados simulados y confirmar aún más el

papel esencial de esta capa amortiguadora en el rendimiento del dispositivo. Está claro a partir de la tabla 7 que el espesor tiene un efecto sobre  $J_{sc}$  y  $FF$  y no tiene un impacto sobre  $V_{oc}$ . El  $J_{sc}$  y el  $FF$  disminuyen con el aumento del espesor de la capa tampón de  $CdS$  y, en consecuencia, reduce la eficiencia de conversión.

**Tabla 8.** Parámetros del dispositivo de  $CIGSe$  TFSC después de reemplazar los parámetros experimentales de películas delgadas de  $CIGSe$  y  $CdS$ .

$CIGSe$	320°C	330°C	340°C	320°C	330°C	340°C	320°C	330°C	340°C	320°C	330°C	340°C
$CdS$	$V_{oc}$ (mV)			$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )			$FF$ (%)			$\eta$ (%)		
80°C 20 min	722.63	771.23	706	30.59	27.97	32.5	63.97	68.57	60.03	14.14	14.79	13.77
80°C 30 min	722.15	776.63	511.28	20.38	19.46	---	48.4	47.86	---	7.12	7.23	---
80°C 40 min	528.78	779.17	714.64	---	17.08	16.11	---	53.14	52.87	---	7.07	6.09
80°C 50 min	726.78	778.09	713.97	19.08	19.37	18.53	57.31	58.12	56.63	7.95	8.76	7.49
80°C 60 min	737.31	586.6	723.76	9.6	---	9.3	53.83	---	53.93	3.81	---	3.69

Al incrementar los espesores de las películas de  $CdS$  en los dispositivos, la mayoría de los fotones con longitudes de onda más cortas son absorbidos lejos de la región de carga espacial [2]. Los fotones generados se recombinan antes de llegar a la unión  $CdS/CIGSe$  debido a los centros de recombinación que se encuentran en la película delgada de  $CdS$  que reducen la vida útil de los portadores minoritarios.

La densidad de corriente de cortocircuito cae a un valor más bajo a mayor espesor de  $CdS$ . Por lo tanto, se prefiere una capa intermedia de  $CdS$  más delgada dentro del  $CIGSe$  TFSC para mejorar la absorción óptica. La eficiencia de conversión de la celda solar también depende de la concentración de portadores de la capa de amortiguamiento de  $CdS$  que afecta la colección de portadores fotogenerados.



Aunque la concentración de portador de película delgada de  $CdS$  depositada a  $80^{\circ}C$  durante 20 min es más baja que en otras condiciones del depósito, la eficiencia de conversión de la simulación numérica es el valor más alto.

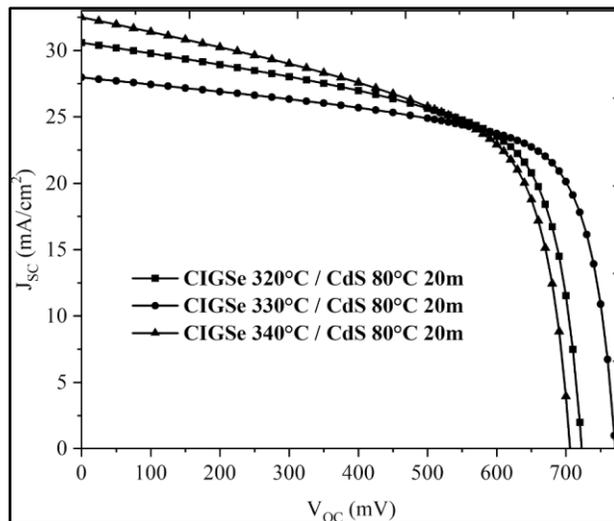
Por lo tanto, el rendimiento fotovoltaico de  $CIGSe$  TFSC puede mejorar manteniendo el espesor adecuado de la capa de amortiguamiento de  $CdS$ .

Las curvas características J-V (Figura 40) para películas delgadas de  $CIGSe$  y  $CdS$  exploran diferentes películas delgadas de  $CdS$  depositadas en diferentes condiciones. La muestra con película delgada de  $CIGSe$  depositada a la temperatura de la primera etapa de  $330^{\circ}C$  y la capa amortiguadora de  $CdS$  a  $80^{\circ}C$  durante 20 min arrojó una mayor eficiencia (14.79%) que otras muestras. El rendimiento simulado mejorado también puede deberse a un mayor contenido de galio en la capa absorbente y, en consecuencia, a un ancho de banda prohibida y una concentración de portadores superiores (tabla 3).

La concentración de portadores de la capa amortiguadora de  $CdS$  afecta la colección de portadores fotogenerados, este parámetro debe ser mayor que en la capa absorbente  $CIGSe$  para mejorar los resultados. Esto se debe a que cuando los electrones desde N o los huecos desde P son inyectados en las regiones opuestas, la concentración de dichos portadores en el límite con la región espacial de carga de la nueva región, donde estos ahora son portadores minoritarios, es mucho menor que la concentración de portadores mayoritarios en el equilibrio en dicha región. En otras palabras, la concentración de portadores mayoritarios en los contactos con las zonas neutras no sufre cambio apreciable por el hecho de aplicar una polarización. Por lo que se considerarán inexistentes los procesos de recombinación y de generación de portadores en la región espacial de carga. En consecuencia, las corrientes de huecos y de electrones serán constantes a lo largo de la región espacial de carga.

. Los fotones se absorben en la capa intermedia de CdS si aumenta el grosor del material de CdS, lo que podría actuar como centros de recombinación y reducir el rendimiento de la celda solar. Por lo tanto, el espesor y la concentración de portadores de la capa amortiguadora de CdS y el contenido de galio de la capa absorbente de CIGSe afectan significativamente el rendimiento del dispositivo.

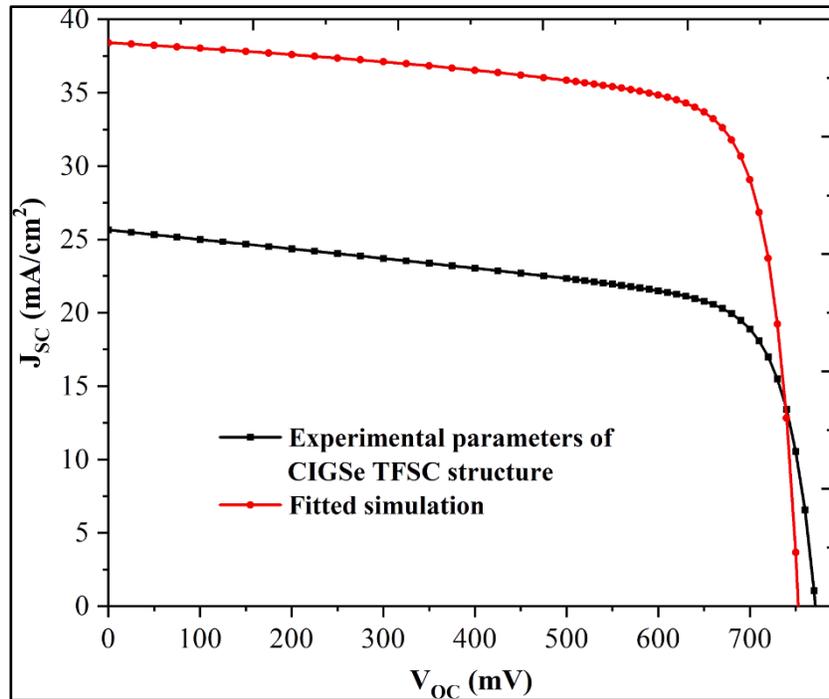
La muestra de CdS depositada a 80°C y 60 min contenía la concentración de portador más alta, la movilidad más baja y el espesor grueso, lo que muestra una mala condición experimental de CdS para CIGSe TFSC como capa amortiguadora. Estos resultados concuerdan con otros trabajos que comprenden altas densidades de defectos encontradas en condiciones de deposición de mayor temperatura y tiempo de las películas de CdS producidas por CBD [42].



**Figura 40.** Curva J-V de CIGSe TFSC mediante la sustitución de parámetros de películas delgadas de CIGSe y CdS donde la celda solar se estudia en tres condiciones diferentes de CIGSe en condiciones para el depósito constante de películas delgadas de CdS.

#### **5.4.5 Simulación de resultados experimentales de Mo, CIGSe, CdS, i-ZnO y ZnO:Al**

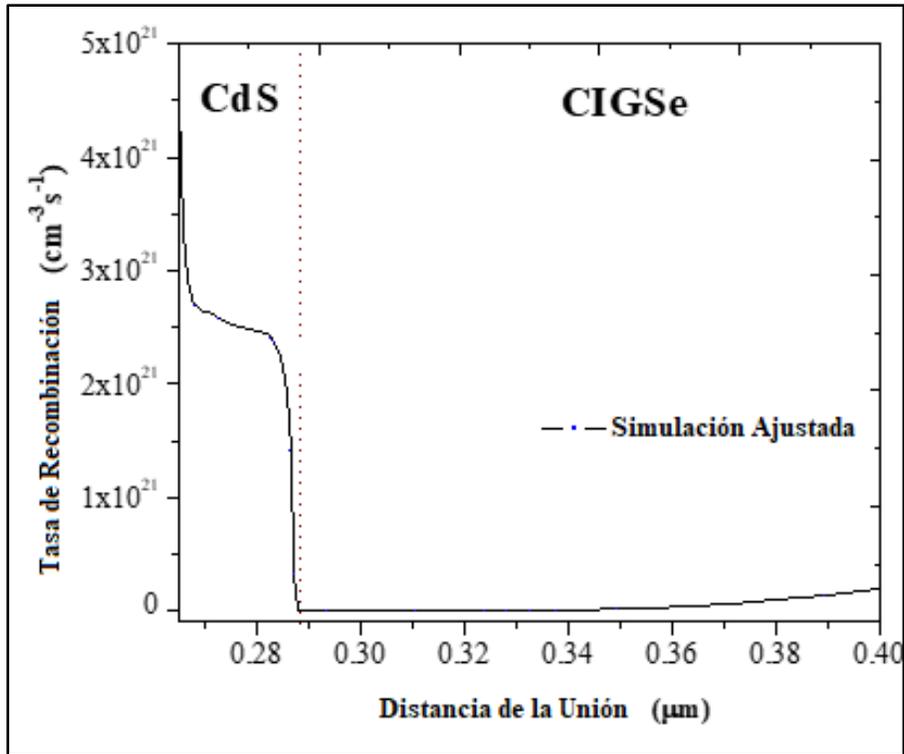
Este estudio simula el rendimiento fotovoltaico con resultados experimentales optimizados para películas delgadas de *Mo*, *CIGSe*, *CdS*, *i-ZnO* y *ZnO* impurificado con Al (Figura 41), los parámetros experimentales fueron tomados de resultados publicados en otros estudios relacionados con el equipo de trabajo MREB Group (Materials for Renewable Energy and Biomedical Applications) [41,43,44]. La eficiencia de conversión del 15.01 % para *CIGSe* TFSC después de reemplazar los parámetros experimentales de *CIGSe* TFSC se encontró a partir de la simulación, que es un valor más bajo que la simulación optimizada. Los valores de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$  son 771.41 mV, 28.85 mA.cm<sup>2</sup>, 67.47%, respectivamente. El  $V_{oc}$  de *CIGSe* TFSC obtenido de la simulación Silvaco ATLAS™ es mayor que su valor de eficiencia récord. Sin embargo, los valores de  $J_{sc}$  y  $FF$  son comparativamente más bajos que los valores de registro para la estructura *CdS/CIGSe* TFSC. La densidad de corriente de cortocircuito, también denominada densidad de corriente fotogenerada, disminuirá si se dispone de un camino diferente en una celda solar para la corriente absorbida. Además, el valor de  $J_{sc}$  depende del ancho de banda prohibida de las capas absorbente y ventana. El factor de llenado del dispositivo se ve afectado por el grosor de cada capa de *CIGSe* TFSC es por todo lo anterior que se observa una gran diferencia en el rendimiento y los parámetros de salida entre el dispositivo de eficiencia record y el dispositivo simulado en nuestro modelo con parámetros experimentales, lo que dará pauta a predecir el funcionamiento experimental del dispositivo con las síntesis que se han trabajado hasta el momento. Aunque la eficiencia de conversión por el método de depósito híbrido contiene un valor más bajo en comparación con un método basado en vacío, el método de depósito híbrido tiene el potencial de alcanzar una mayor eficiencia de conversión (15.01%) que los métodos que no están basados en vacío (~10%) [45].



**Figura 41.** Curva de características J-V de CIGSe TFSC para simulación ajustada y después de intercambiar los resultados experimentales de películas delgadas de Mo, CIGSe, CdS, i-ZnO y ZnO:Al a la simulación optimizada.

#### 5.4.6 Obtención y análisis de las tasas de recombinación del dispositivo

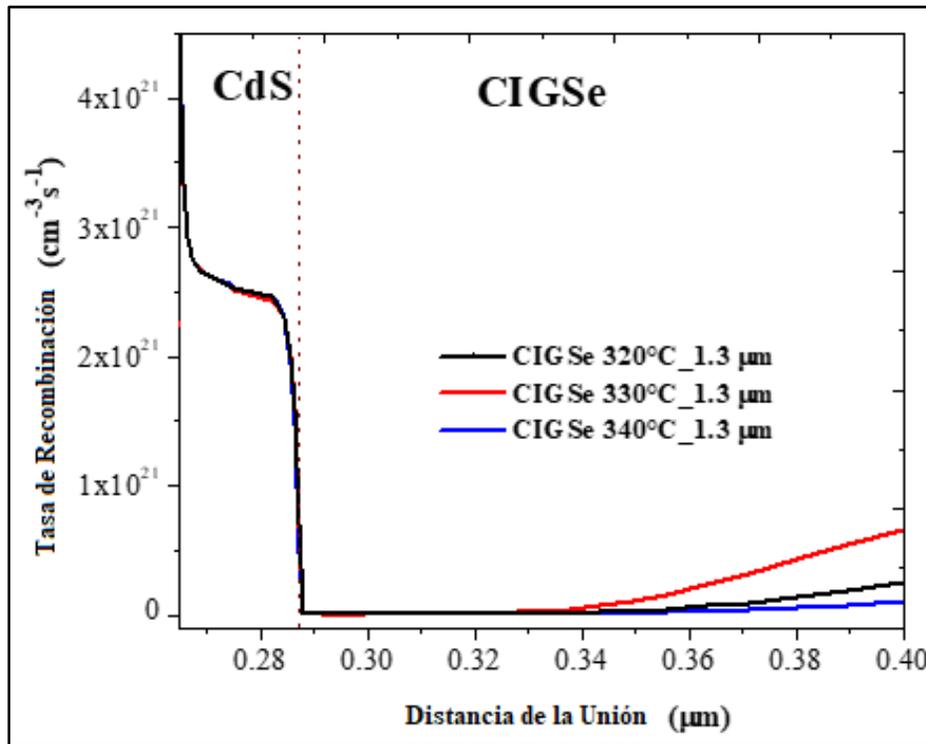
Dentro de este estudio se obtuvieron los resultados de las variaciones en las tasas de recombinación en las diferentes condiciones y de la fabricación del dispositivo, la tasa de recombinación de TFSC depende de la calidad de cada capa utilizada en el dispositivo. Se ve en la Figura 42 que la tasa de recombinación mejoró fuertemente cuando aumentó el espesor de CdS. Este crecimiento de la tasa de recombinación en el alto espesor de la capa amortiguadora de CdS se debe principalmente al aumento de la resistencia en serie con el aumento del espesor de CdS [16]. La tasa de recombinación en la capa absorbente CIGSe permaneció casi constante y disminuyó hasta  $0.35 \mu\text{m}$  lejos de la unión. La tasa de recombinación comienza a mejorar ligeramente cuando el portador de carga absorbe una distancia de más de  $0.35 \mu\text{m}$  lejos de la unión. El aumento de la recombinación lejos de la unión podría deberse a la recombinación de la superficie posterior.



**Figura 42.** Curva de recombinación para CIGSe TFSC optimizado medido a 500 mV.

Las curvas de recombinación para CIGSe TFSC después de reemplazar los parámetros experimentales de películas delgadas de CIGSe se representaron en la Figura 43. De manera similar, la tasa de recombinación aumentó a mayor espesor de la capa de amortiguamiento de CdS [12].

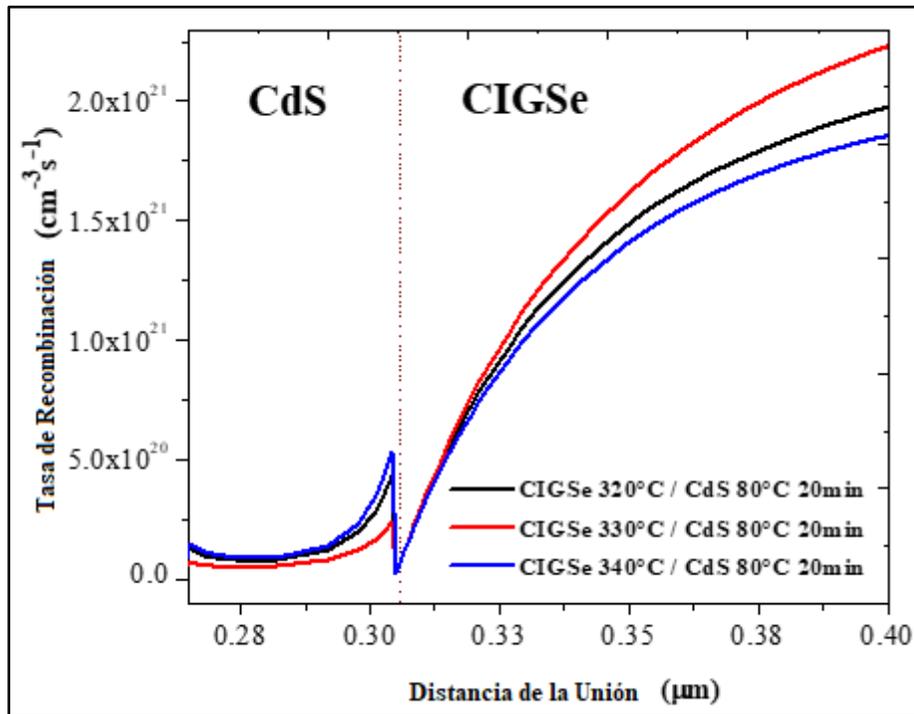
La tasa de recombinación mejoró en la capa absorbente de CIGSe después de una distancia de 0.34 μm desde la unión. La tasa de recombinación fue muy alta para la muestra CIGSe 330°C, lo que demuestra que las muestras que tienen un alto contenido de galio contienen una tasa de recombinación alta.



**Figura 43.** Curvas de recombinación para CIGSe TFSC después de reemplazar los parámetros experimentales de las películas delgadas de CIGSe depositadas a 320, 330 y 340 °C.

La Figura 44 muestra las curvas de recombinación de CIGSe TFSC después de reemplazar los parámetros experimentales de CIGSe y CdS (depositadas a 80°C durante 20 minutos) de películas delgadas. Se encontró que la tasa de recombinación es muy baja en la capa de búfer de CdS muestra que se necesita una capa de búfer de CdS más delgada para un mejor rendimiento. La tasa de recombinación mejoró con el aumento de la distancia desde la unión [12].

Aunque la tasa de recombinación de CIGSe 330°C aumentó a mayor distancia de la unión, CIGSe 330°C proporciona un mejor resultado debido a la alta calidad del material. Mediante el estudio de estas propiedades en la simulación se puede orientar hacia el trabajo experimental.



**Figura 44.** Curvas de recombinación de CIGSe TFSC después de reemplazar los parámetros experimentales de CIGSe y CdS (depositadas a 80 °C durante 20 minutos) películas delgadas.

## Referencias

- [1] Chung, I. Y., Jang, H., Lee, J., Moon, H., Seo, S. M., & Kim, D. H. (2012). Simulation study on discrete charge effects of SiNW biosensors according to bound target position using a 3D TCAD simulator. *Nanotechnology*, 23(6), 065202.
- [2] Maiti, C. K. (2017). *Introducing Technology Computer-Aided Design (TCAD): Fundamentals, Simulations, and Applications*. Jenny Stanford Publishing.
- [3] Tobbeche, S., & Amar, H. (2014). Two-dimensional modelling and simulation of CIGS thin-film solar cell. *Journal of New Technology and Materials*, 277(1747), 1-5.
- [4] Belarbi, M., Beghdad, M., & Mekemeche, A. (2016). Simulation and optimization of n-type interdigitated back contact silicon heterojunction (IBC-SiHJ) solar cell structure using Silvaco Tcad Atlas. *Solar Energy*, 127, 206-215.
- [5] Dabbabi, S., Garcia-Loureiro, A., Ajili, M., Nasr, T. B., & Kamoun, N. (2019). Experimental and simulation studies on FTO/ZnO: Co/CuO hetero-junction structure for solar cell application. *Materials Research Express*, 6(10), 1050b6.
- [6] Rifat, M. A., Khan, M. I. M., & Alam, K. (2016, December). Simulation study on the effects of changing band gap on solar cell parameters. In *2016 9th International Conference on Electrical and Computer Engineering (ICECE)* (pp. 86-89). IEEE.
- [7] Conde, J., Cerdeira, A., Pavanello, M., Kilchytska, V., & Flandre, D. (2011). 3D simulation of triple-gate MOSFETs with different mobility regions. *Microelectronic engineering*, 88(7), 1633-1636.
- [8] Tinedert, I. E., Saadoune, A., Bouchama, I., & Saeed, M. A. (2020). Numerical modelling and optimization of CdS/CdTe solar cell with incorporation of Cu<sub>2</sub>O HT-EBL layer. *Optical Materials*, 106, 109970.
- [9] Ghorbani, T., Zahedifar, M., Moradi, M., & Ghanbari, E. (2020). Influence of affinity, band gap and ambient temperature on the efficiency of CIGS solar cells. *Optik*, 223, 165541.
- [10] T.M. Friedlmeier, P. Jackson, A. Bauer, D. Hariskos, O. Kiowski, R. Wuerz, M. Powalla, Improved Photocurrent in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells: From 20.8% to 21.7%. Efficiency with CdS Buffer and 21.0% Cd-Free, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5 (2015) 1487-1491.



- [11] M. Y. Hsieh et al., “Optimization of CdS buffer layer on the performance of copper indium gallium selenide solar cells,” [Online]. Available:  
<http://research.cgu.edu.tw/ezfiles/14/1014/img/651/1138P.pdf>.
- [12] N. Amin, M. Tang, K. Sopian “Numerical modeling of the copper-indium-selenium (CIS) based solar cell performance by AMPS-1D,” *2007 SCOReD 54th Student Conf. on Research and Development*, Malaysia, December 11–12, 2007.
- [13] F. Troni, F. Dodi, G. Sozzi, R. Menozzi, “Modeling of thin-film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells,” *2010 Int. Conf. on Simulation of Semiconductor Processes and Devices*, Bologna, Italy, September 6–8, 2010. [Online]. Available:  
<http://in4.iue.tuwien.ac.at/pdfs/sispad2010/pdfs/03-A.2.pdf>.
- [14] Mara, U.T.: Optimization of Baseline Parameters and Numerical Simulation for Cu ( In , Ga ) Se 2 Solar Cell. 209–213 (2018)
- [15] Song, J., Anderson, T.J., Li, S.S.: Material parameter sensitivity study on CIGS solar cell performance. *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.* 15–18 (2008).  
<https://doi.org/10.1109/PVSC.2008.4922545>
- [16] Dabbabi, S., Nasr, T. Ben, Kamoun-turki, N.: Results in Physics Parameters optimization of CIGS solar cell using 2D physical modeling. 7, 4020–4024 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.06.057>
- [17] Khadir, A.: Simulation of Effects of Defects and Layers Thickness on the Performance of CIGS Solar Cells. 137, 1128–1134 (2020).  
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.137.1128>
- [18] Benmir, A., Aida, M.S.: Analytical modeling and simulation of CIGS solar cells. *Energy Procedia*. 36, 618–627 (2013).  
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.071>
- [19] Heriche, H., Rouabah, Z., Bouarissa, N.: High-efficiency CIGS solar cells with optimization of layers thickness and doping. *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.09.071>
- [20] Guirdjebaye, N., Ouédraogo, S., Ngoupo, A.T., Tcheum, G.L.M., Ndjaka, J.M.B.: Opto-Electronics Review Junction configurations and their impacts on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based solar cells performances. *Opto-Electronics Rev.* 27, 70–78 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2019.02.001>



- [21] Ghorbani, T., Zahedifar, M., Moradi, M., Ghanbari, E.: Influence of affinity, band gap and ambient temperature on the efficiency of CIGS solar cells. *Optik (Stuttg)*. 223, 165541 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165541>
- [22] Conde, J., Zuñiga, I., Vilchis, H., Hernández-Como, N., Pola-Albores, F., Pantoja, J.: Trap density simulations on CZTSSe solar cells with AMPS-1D. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29, 15445–15451 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9075-3>
- [23] Elbar, M., Tobbeche, S.: Numerical Simulation of CGS/CIGS Single and Tandem Thin-film Solar Cells using the Silvaco-Atlas Software. *Energy Procedia*. 74, 1220–1227 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.766>
- [24] Shafarman, W.N., Zhu, J.: Effect of substrate temperature and deposition profile on evaporated Cu(InGa)Se<sub>2</sub> films and devices. *Thin Solid Films*. 361, 473–477 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00844-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00844-5)
- [25] Pandey, S.K.: Enhanced performance and defect analysis of mgzno based CIGS solar cell. *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 11, 649–655 (2016). <https://doi.org/10.1166/jno.2016.1937>
- [26] Jrad, A., Ben Nasr, T., Ammar, S., Turki-Kamoun, N.: Effect of ZnS, iZnO, dZnO and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thickness on the performance of simulated Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/ZnS/iZnO/dZnO solar cell. *Opt. Quantum Electron.* 51, 1–11 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11082-019-1983-9>
- [27] Tobbeche, S., Kalache, S., Elbar, M., Kateb, M.N., Serdouk, M.R.: Improvement of the CIGS solar cell performance: structure based on a ZnS buffer layer. *Opt. Quantum Electron.* 51, 1–13 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11082-019-2000-z>
- [28] Conde, J., Mejia, I., Aguirre-Tostado, F. S., Young, C., and Quevedo-Lopez, M.A.: *Semicond. Sci. Technol.* (2014) doi:10.1088/0268-1242/29/4/045006.
- [29] Wager, J. F. (2017). Real-and reciprocal-space attributes of band tail states. *AIP Advances*, 7(12), 125321. <https://doi.org/10.1063/1.5008521>
- [30] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, M. Powalla, Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 20.8%, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 8 (2014) 219–222. doi:10.1002/pssr.201409040.



- [31] Kodigala, S. R. (2011). *Cu (In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>) Se<sub>2</sub> Based thin film solar cells*. Academic Press.
- [32] W.S. Chen, J.M. Stewart, B.J. Stanbery, W.E. Devaney, R.A. Mickelsen, Development of thin film polycrystalline CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells, in: 19<sup>th</sup> Photovolt. Spec. Conf., 1987: pp. 1445–1447.
- [33] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, M. Powalla, Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 20.8%, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 8 (2014) 219–222. doi:10.1002/pssr.201409040.
- [34] K.H. Kim, K.H. Yoon, J.H. Yun, B.T. Ahn, Effects of Se Flux on the Microstructure of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Film Deposited by a Three-Stage Co evaporation Process, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A382. doi:10.1149/1.2208011.
- [35] S. Chaisitsak, A. Yamada, M. Konagai, Preferred Orientation Control of Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> ( $x \approx 0.28$ ) Thin Films and Its Influence on Solar Cell Characteristics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41(2002) 507–513. doi:10.1143/JJAP.41.507.
- [36] J. Schulte, “Investigations of the reactive co-sputtering deposition of Cu (In, Ga)(S, Se) 2 absorber layers for thin film solar cells,” 2014.
- [37] H. Rodriguez-Alvarez, A. Weber, J. Lauche, C.A. Kaufmann, T. Rissom, D. Greiner, M. Klaus, T. Unold, C. Genzel, H.W. Schock, R. Mainz, Formation of CuInSe<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub> thinfilms deposited by three-stage thermal co-evaporation: A real-time X-ray diffraction and fluorescence study, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 1381–1387. doi:10.1002/aenm.201300339.
- [38] N. Barreau, T. Painchaud, F. Couzinié-Devy, L. Arzel, J. Kessler, Recrystallization of CIGSe layers grown by three-step processes: A model based on grain boundary migration, *Acta Mater.* 58 (2010) 5572–5577. doi:10.1016/j.actamat.2010.06.025.
- [39] Kim, B., Min, B.K., 2018. Strategies toward highly efficient CIGSe thin-film solar cells fabricated by sequential process. *Sustain. Energy Fuels.* 2 (8), 1671–1685. <https://doi.org/10.1039/C8SE00158H>.
- [40] Heise, S.J., López Salas, J.F., 2017. Charge separation effects in time-resolved photoluminescence of Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells. *Thin Solid Films.* 633, 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.11.031>.
- [41] A. Ashok, G. Regmi, A. Romero-Núñez, M. Solis-López, S. Velumani, and H. Castaneda, “Comparative studies of CdS thin films by chemical bath deposition



- techniques as a buffer layer for solar cell applications,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 10, pp. 7499–7518, 2020.
- [42] Boukortt, N.E.I., Patané, S., Abdulraheem, Y.M.: Numerical investigation of CIGS thin-film solar cells. *Sol. Energy.* 204, 440–447 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.05.021>
- [43] Regmi, G., Rohini, M., Reyes-Figueroa, P., Maldonado, A., de la Luz Olvera, M., & Velumani, S. (2018). Deposition and characterization of ultrathin intrinsic zinc oxide (i-ZnO) films by radio frequency (RF) sputtering for propane gas sensing application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(18), 15682-15692.
- [44] Nwakanma, O., Reyes, P., Velumani, S., 2018. Electrical, structural, and topographical properties of direct current (DC) sputtered bilayer molybdenum thin films. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (18), 15671–15681. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9165-2>.
- [45] Septina, W., Kurihara, M., Ikeda, S., Nakajima, Y., Hirano, T., Kawasaki, Y., Harada, T., Matsumura, M., 2015. Cu(In, Ga)(S, Se)<sub>2</sub> thin film solar cell with 10.7% conversion efficiency obtained by selenization of the Na-doped spray-pyrolyzed sulfide precursor film. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7, 6472–6479. <https://doi.org/10.1021/am507684x>.

## Conclusiones

En este trabajo se enfocó en el estudio de dispositivos de celdas solares de película delgada, depositadas a través del novedoso método híbrido de 3 etapas, además estudiar sus características de depósito, así como la variación de algunos parámetros opto eléctricos de acuerdo a las condiciones de depósito y su influencia en el funcionamiento del dispositivo a través de un estudio teórico de simulación.

La simulación se llevó a cabo con el software Silvaco ATLAS para optimizar la estructura CIGSe TFSC. Se pudo concluir y demostrar la influencia de varios parámetros, como el grosor, la banda prohibida y la concentración de portadores de cada capa utilizada en CIGSe TFSC, que se estudiaron y optimizaron para lograr un alto rendimiento. El PCE optimizado para CIGSe TFSC fue del 21.92 %.

Se lograron parámetros experimentales obtenidos de la caracterización de la capa absorbente y capa buffer de las películas delgadas CIGSe y CdS respectivamente, las cuales se reemplazaron a las condiciones optimizadas. El rendimiento del dispositivo y la tasa de recombinación se investigaron y plasmaron en resultados. Se pudo observar que no existe variación significativa en el rendimiento del dispositivo después de reemplazar algunos parámetros experimentales específicos como el espesor y movilidad de CIGSe solamente, lo que concluye que es en la interacción con la capa buffer la que determina el funcionamiento del dispositivo.

El PCE de CIGSe TFSC se degradó drásticamente a alrededor del 14.79 %, lo que indica que los que la optimización de los parámetros del material debe darse en todas las capas del dispositivo para controlar el rendimiento del dispositivo. La tasa de recombinación aumenta enormemente si aumenta el espesor de CdS. Y la tasa de recombinación es alta en la capa absorbente CIGSe a mayor distancia de la unión debido al efecto de pasivación que se genera en la parte posterior de la capa absorbente debido al volumen del material.



Al analizar el rendimiento del dispositivo y la tasa de recombinación, la simulación puede optimizar los parámetros de los materiales para un alto rendimiento. Este estudio puede proporcionar información para realizar trabajos prácticos.

Con ayuda de una herramienta como el software Silvaco-Atlas™, se logró demostrar que la simulación numérica de fenómenos físicos es de gran ayuda en el diseño y optimización de dispositivos electrónicos, como lo son las películas delgadas para celdas solares. Con ayuda de esta poderosa herramienta se logró predecir el funcionamiento de las celdas antes de exponerlas de manera experimental, lo que nos permitió ahorrar costos y horas hombre en el proceso de la optimización del dispositivo.

Se logró obtener el registro de los derechos de autor como desarrollo de software para nuestro modelo de celda solar idealizada, en el cual se obtuvo resultados en el funcionamiento del dispositivo muy similares a los de las celdas record (eficiencia de 21.7%) reportadas en la bibliografía consultada, lo cual nos sirvió de referencia para predecir el funcionamiento de los dispositivos con parámetros experimentales, los cuales obtuvimos a través de la experimentación.

Estos resultados dieron pie a que nuestra película absorbente depositada mediante el proceso híbrido, en nuestra primera etapa (Spray pirolisis) debemos considerar una temperatura del sustrato de 330 °C y un en nuestra capa búfer un depósito a 80 °C de la sustancia durante 20 *min*. Estas condiciones nos brindaron los mejores resultados del funcionamiento con una eficiencia de 14.79%, resultados que nos dan la pauta para definir condiciones experimentales para la obtención de mejores dispositivos.

## Perspectivas hacia el futuro

Nuestro estudio presenta los resultados de la simulación de dispositivos de celdas solares de película delgada *CIGSe*. En esta tesis también se introduce resultados experimentales de películas absorbentes basadas en *CIGSe* por el método de deposición híbrida y películas amortiguadoras de *CdS* por un método de deposición por baño químico. La simulación numérica demostró ser de gran apoyo en procesos experimentales y de diseño de dispositivos como en el método de deposición híbrida para la película absorbente *CIGSe* el cual pretende reducir el costo al utilizar equipos y materiales menos puros. El trabajo de simulación también puede proporcionar una idea para mejorar el trabajo experimental y ayudar a reducir el desperdicio de material durante el proceso de optimización del material. Las siguientes estrategias, son opciones para continuar con la mejora de las celdas solares de película delgada basada en *CIGSe* para el futuro.

1. Estudiar y optimizar películas de *Mo*, *i-ZnO* y *ZnO:Al* para fabricar las celdas solares de película delgada completas basadas en *CIGSe*.
2. Optimizar las condiciones del método de depósito híbrido para mejorar las propiedades del material para las películas absorbentes basadas en *CIGSe*.
3. Ampliar el horizonte de estudio hacia celdas solares de películas delgadas basadas en *CIS* y *N-bicapa*.
4. Fabricación física de celdas solares de película delgada *C/Se*, *CIGSe* y *CIGSe-bicapa* y comparación de los resultados experimentales con modelos teóricos.
5. Estudiar la celda solar de unión múltiple en el modelado teórico y optimizar el diseño de la celda solar a través de simulación numérica para mejorar la eficiencia de la celda solar.
6. Estandarizar el equipo para la producción de celdas solares en grandes áreas y en gran escala.



## Anexos



A continuación se anexa el código del programa para nuestro modelo del dispositivo de celda solar de película delgada *CIGSe*, con el cual se obtiene un funcionamiento igual al de las celdas solares *CIGSe* record reportadas en la bibliografía, cabe destacar que nuestro código está protegido a través del Certificado del Registro Público del Derecho de Autor, expedido por el Instituto Nacional del Derecho de Autor, con el número de registro *03-2022-011812303800-01*.

```

go atlas
mesh auto width=1
x.mesh location=0 spacing=0.02
x.mesh location=1 spacing=0.02
y.mesh location=0          Spacing=0.005
y.mesh location=0.04      Spacing=0.05
y.mesh location=0.18      Spacing=0.00075
y.mesh location=0.2       Spacing=0.01
y.mesh location=0.24      Spacing=0.01
y.mesh location=0.265     Spacing=0.00075
y.mesh location=0.275     Spacing=0.01
y.mesh location=0.282     Spacing=0.01
y.mesh location=0.288     Spacing=0.00075
y.mesh location=0.85      Spacing=0.05
y.mesh location=1.90      Spacing=0.05
y.mesh location=2.1       Spacing=0.05
y.mesh location=2.5       Spacing=0.025
y.mesh location=2.788     Spacing=0.0025
region num=1 material=Aluminum      x.min=0    x.max=1    y.max=0
region num=2 material=ZnO           x.min=0    x.max=1    y.min=0    y.max=0.18
region num=3 material=ZnO           x.min=0    x.max=1    y.min=0.18 y.max=0.265
region num=4 material=CdS           x.min=0    x.max=1    y.min=0.265 y.max=0.288
region num=5 material=CiGS          x.min=0    x.max=1    y.min=0.288 y.max=2.788
region num=6 material=Molybdenum    x.min=0    x.max=1    y.min=2.788
electrode name=Cathode              x.min=0    x.max=1    y.min=0
electrode name=Anode                x.min=0    x.max=1    y.min=2.788
doping uniform concentration=1e20 n.type region=2
doping uniform concentration=1e17 n.type region=3
doping uniform concentration=1e18 n.type region=4
doping uniform concentration=4e16 p.type region=5
contact name=cathode                workfunction=4.25
contact name=anode                  workfunction=5.75

```



```

material material=ZnO eg300=3.25 nc300=2.2e18 nv300=1.75e19 permittivity=9 \
    affinity=4.55 mun=25 mup=5 taun0=1e-9 taup0=2e-12 copt=1.6e-23
defects mat=ZnO nta=1e18 ntd=5e18 wta=0.05 wtd=0.01 \
    nga=1e12 ngd=1e12 ega=1.7 egd=1.7 wga=0.25 wgd=0.1 \
    sigtae=4e-15 sigtah=4e-15 sigtde=4e-15 sigtdh=4e-15 \
    siggae=4e-15 siggah=4e-15 siggde=4e-15 siggdh=4e-15 \
    tfile=defzno_252_I_LT_STR.log continuous
material region=2 eg300=3.25 nc300=2.2e18 nv300=1.9e19 permittivity=9 \
    affinity=4.5 mun=100 mup=31 taun0=1e-8 taup0=2e-11 copt=1.6e-23
defects mat=ZnO nta=1e18 ntd=5e18 wta=0.05 wtd=0.01 \
    nga=1e12 ngd=1e12 ega=1.7 egd=1.7 wga=0.25 wgd=0.1 \
    sigtae=4e-15 sigtah=4e-15 sigtde=4e-15 sigtdh=4e-15 \
    siggae=4e-15 siggah=4e-15 siggde=4e-15 siggdh=4e-15 \
    tfile=defznoAl_252_I_LT_STR.log continuous
material material=CdS eg300=2.45 nc300=2.2e18 nv300=1.8e19 permittivity=10
affinity=4.28 \
    mun=25 mup=5 taun0=1e-9 taup0=1e-13 copt=1.6e-23
defects mat=CdS nta=0 ntd=0 wta=1 wtd=1 \
    nga=1E18 ngd=0 ega=1.2 egd=1.2 wga=0.1 wgd=1 \
    sigtae=1e-17 sigtah=1e-17 sigtde=1e-17 sigtdh=1e-17 \
    siggae=1e-17 siggah=1e-17 siggde=1e-17 siggdh=1e-17 continuous
material material=CiGS eg300=1.275 nc300=2.2e18 nv300=1.8e19 permittivity=13.6 \
affinity=4.1 mun=100 mup=25 copt=1.6e-23 taun0=9.1e-6 taup0=1e-7
defects mat=CIGS nta=1e13 ntd=1e13 wta=0.02 wtd=0.02 \
    nga=2e16 ngd=2e16 ega=0.01 egd=0.04 wga=0.1 wgd=0.1 \
    sigtae=5e-13 sigtah=1e-15 sigtde=5e-13 sigtdh=1e-15 \
    siggae=5e-13 siggah=1e-15 siggde=5e-13 siggdh=1e-15 \
    tfile=defcigs_inter_252_I_LT_STR.log continuous
models material=ZnO srh fermi auger inc.ion optr bgn print
models region=2 srh fermi auger inc.ion optr bgn print
models material=CdS srh fermi auger inc.ion optr bgn print
models material=CiGS srh fermi ni.fermi inc.ion optr auger bgn print
method itlimit=40 maxtraps=10
output con.band val.band flowline
beam num=1 x.o=0.5 y.o=-1 AM1.5 angle=90
solve bl=1.0
log outf=CIGS_RECORD_252_I_LT_STR_01.log
solve vanode=0.0 name=anode vstep=0.025 vfinal=0.5
structure outfile=CIGS_RECORD_252_I_LT_STR_05.str
solve vanode=0.5 name=anode vstep=0.0125 vfinal=0.65
structure outfile=CIGS_RECORD_252_I_LT_STR_065.str
    
```



```

solve vanode=0.65    name=anode vstep=0.0125 vfinal=0.75
structure outfile=CIGS_RECORD_252_I_LT_STR_065.str
solve vanode=0.75    name=anode vstep=0.025 vfinal=0.85
structure outfile=CIGS_RECORD_252_I_LT_STR_85.str
extract init infile="CIGS_RECORD_252_I_LT_STR_01.log"
extract name="Isc" y.val from curve(v."anode", i."cathode") where x.val=0.0
extract name="Jsc" $Isc*1e08*1e03
extract name="Voc" x.val from curve(v."anode", i."cathode") where y.val=0.0
extract name="P"      curve(v."anode",      (v."anode"      *      i."cathode"))
outf="CIGS_RECORD_252_I_LT_STR_03.log"
extract name="Pm" max(curve(v."anode", (v."anode" * i."cathode")))
extract name="Vm" x.val from curve(v."anode", (v."anode"*i."cathode") ) \
extract name="Im" $"Pm"/$"Vm"
extract name="FF" ($"Pm"/($"Isc"*$"Voc"))*100
extract name="Eff_without" (1e8*$Pm/0.1)*100
extract name="Opt_int" max(beam."1")
set area=1e-8
extract name="Eff" (abs($Pm)/($Opt_int*$area))*100
tonyplot CIGS_RECORD_252_I_LT_STR_01.log
quit

```