

Síntesis y Caracterización de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ y sus Propiedades

Fotovoltaicas

Por

Emzon Enrique Murga Torres

Tesis sometida como requisito parcial para la obtención del grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS

en

FÍSICA

UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO

RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ

2018

Aprobado por:

Héctor Jiménez González, Ph.D.
Presidente, Comité Graduado

Fecha

Félix Fernández, Ph.D.
Miembro, Comité Graduado

Fecha

Armando Rúa de la Asunción, Ph.D.
Miembro, Comité Graduado

Fecha

Bryan O. Rivera Pérez, M.A.
Representante de Estudios Graduados

Fecha

Rafael A. Ramos, Ph.D.
Director del Departamento

Fecha

Abstract

In this work we have studied materials suitable to be used as an absorbing layer in thin-film solar cells. Photovoltaic materials based in $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)}\text{Se}_2$ (CIGS) are now conventionally used the solar panel industry. They have a low toxicity and are more abundant in nature compared to the most common materials in the photovoltaic industry. In this work we have made contributions related to the synthesis of the compound used in thin films of $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)}\text{Se}_2$ by the spin-coating technique, varying the concentration x of Ga. At the same time, we carried out structural, optical and morphological characterizations of the material using techniques like: X-ray diffraction (XRD), Fourier transform spectroscopy (FTIR), UV-Visible Spectro-photometry (UV-Vis), and Scanning Electron Microscopy (SEM).

Finally, we determined the efficiency of the absorbing-layer $\text{CuIn}_{(0.5)}\text{Ga}_{(0.5)}\text{Se}_2$ solar cell through the use of the J - V curve, arriving at the value of 0.6%. This is smaller than the efficiencies measured in previous works. We attribute this result to the presence of trap states on the absorbing layer, which impede the transfer of electrons to the external circuit.

Resumen

En este trabajo, se ha hecho investigación en materiales que poseen propiedades adecuadas para ser usados como capa absorbente de celdas solares fabricadas en forma de películas delgadas. Los materiales fotovoltaicos basados en $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)}\text{Se}_2$ (CIGS) son utilizados de forma convencional en la industria de módulos solares. Estos poseen baja toxicidad y son más abundantes en la naturaleza comparados con los que se usan actualmente en la industria fotovoltaica. En este trabajo se han hecho aportes en la síntesis del compuesto para películas delgadas de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)}\text{Se}_2$ depositadas por la técnica “spin coating”, variando la concentración (x) en el compuesto. A su vez, se realizó la caracterización estructural, óptica y morfológica de estos materiales usando técnicas tales como: Difracción de Rayos- X (DRX), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (IRTF), Espectrofotometría Ultravioleta-visible (UV-Vis) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Finalmente se encontró la eficiencia de la celda solar de capa absorbente de $\text{CuIn}_{(0.5)}\text{Ga}_{(0.5)}\text{Se}_2$ con ayuda de la curva J - V , obteniéndose un valor de 0.6% lo que resultó ser menor en comparación a trabajos realizados anteriormente. Hemos atribuido este resultado a posibles niveles trampas creadas en la película absorbente, dificultando así la transición de electrones al circuito externo.

Dedicatoria

*A mis padres
Maribel y Holmer*

*In Memoriam
Para mi Abuelita María.*

Agradecimientos

A mi familia, por haber de alguna u otra forma, inculcarme en el camino de las ciencias y en mi educación académica, por su incondicional apoyo, son muy pequeñas las palabras para agradecerles todo lo que han hecho por mí.

A mi asesor Dr. Héctor J. Jiménez González, por aceptarme trabajar bajo su mando, para realizar este trabajo bajo su dirección. Su apoyo, confianza, capacidad para guiar mis ideas y a su vez su exigencia ha sido un aporte invaluable, no solamente durante el desarrollo de este trabajo, sino también en mi formación en la investigación. A la vez agradezco también el haberme facilitado siempre los medios teóricos suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de este trabajo.

A los miembros del jurado, por haber aceptado de alguna u otra manera involucrarse en este trabajo de investigación.

Al Dr. Luis Angelats Silva, por facilitarme los equipos para caracterizar mis muestras durante el proceso de este trabajo, agradecimiento especial para el LABINM – Trujillo – Perú.

A mis amigos peruanos los cuales de alguna u otra manera compartieron tiempo, conocimientos y compañerismo. No menciono nombres a fin de no ser injusto.

Con todos aquellos que durante este tiempo compartimos series de momentos buenos y malos.

Tabla de contenido

Abstract.....	ii
Resumen	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de tablas	viii
Lista de figuras	ix
1. CAPITULO I: INTRODUCCIÓN	1
1.1. Trasfondo	7
1.1.1 Energía solar fotovoltaica.....	7
1.1.2 Partes y propiedades principales de las celdas solares	9
1.1.3 Funcionamiento de una celda solar	13
1.1.4 Parámetros eléctricos básicos de las celdas solares.....	16
1.2. Motivación	22
2. CAPITULO II: ANTECEDENTES	23
2.1. CuInGaSe ₂ como película absorbente en celdas solares.....	23
2.2. Objetivo general	25
2.3. Objetivo específico	25
3. CAPITULO III: MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL	26
3.1. Materiales.....	26
3.2. Síntesis de la tinta de CuIn _(1-x) Ga _(x) Se ₂	26
3.3. Deposición de la capa ventana (TiO ₂)	28
3.4. Deposición de la capa absorbente de CuIn _(1-x) Ga _(x) Se ₂	29
3.5. Deposición del contacto posterior.....	30
3.6. Caracterización de propiedades físicas de las muestras.....	31
3.6.1. Difracción de Rayos X (DRX)	31
3.6.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	32
3.6.3. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-vis).....	33
3.6.4. Espectroscopia Raman.....	34
3.6.5. Microscopia Electrónica de Barrido	34
3.6.6. Caracterización de las celdas solares medición de la curva característica J-V y su eficiencia.	35
4. CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
4.1. Difracción de Rayos X en películas delgadas de CIGS	36
4.2. Caracterización por Espectroscopia IRTF	37

4.3.	Caracterización por Espectroscopia UV-vis	39
4.4.	Caracterización por Espectroscopia Raman.....	40
4.5.	Caracterización por Microscopia electrónica de Barrido.....	41
4.6.	Medición de la eficiencia mediante Curva J-V para la celda solar.....	42
5.	CAPITULO V: CONCLUSIONES.....	44
6.	REFERENCIAS	46

Lista de tablas

Tabla 1: a) Resultados “Top 10” confirmados para celdas y módulos, medidos con el espectro global AM 1,5 (1000 Wm^{-2}) a 25°C (IEC 6904-3; ASTM G-173-03 Global).	5
Tabla 2: b) Mejores Resultados confirmados para celdas y módulos operando bajo concentrador solar, medidos con el espectro ASTM G-173-03 AM 1,5 a 25°C , temperatura de celda 25°C	6
Tabla 3: Modos de Vibración observados en el espectro IR ¡Error! Marcador no definido.	

Lista de figuras

Figura 1. 1 Producción global de energía primaria para el 2012	2
Figura 1. 2: Evolución de las eficiencias para distintas tecnologías en celdas solares, actualizado con datos de NREL y ZSW	5
Figura 1. 3: Estructuras representativas de dispositivos en película delgada: a) celda de CdTe en configuración superestrato , b) celda de Cu(In,Ga)Se ₂ en configuración substrato , c) tandem de triple unión de -Si:H	9
Figura 1. 4: Estructura típica de la interconexión de una celda de película delgada.....	12
Figura 1. 5: Formación de la región p-n mediante difusión de electrones y huecos.....	14
Figura 1. 6: Estructura típica de la interconexión de una celda de película delgada.....	15
Figura 1. 7: Proceso optoelectrónico en una celda solar operando	16
Figura 1. 8: Esquema general de una celda solar	17
Figura 1. 9: Curva característica I-V de una celda solar.	18
 Figura 3. 1: Esquema experimental del procedimiento realizado	27
Figura 3. 2: Procedimiento experimental: a) Síntesis de la solución CuCl, InCl ₃ , GaCl ₃ en oleilamina. b) Síntesis de la solución a base de Selenio. c) Solución final mezclada por inyección en caliente.	28
Figura 3. 3: Representación esquemática del dispositivo fotovoltaico	30
 Figura 4. 1 Difractogramas de Rayos X de las películas de CIGS correspondientes a diferentes concentraciones.	36
Figura 4. 2 Espectro de Transmisión IRTF para concentraciones x =0.3-0.5.	38
Figura 4. 3 Espectro de Absorbancia UV-vis para concentraciones x =0.3-0.5.....	40
Figura 4. 4 Espectro Raman para concentraciones x =0.3-0.5.	41
Figura 4. 5: Micrografía MEB de la película delgada CIGS (x=0.5): a) magnificación de 10 kx y b) magnificación de 20 kx.....	42
Figura 4. 6 Curva J-V para la Celda Solar de CIGS (x=0.5).....	43

1. CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la búsqueda de nuevos materiales semiconductores han generado gran interés en la investigación con el fin de desarrollar dispositivos, que puedan ser útiles en la fabricación de una celda solar, utilizando técnicas que sean factibles para la preparación de estos materiales y a la vez, proteger el medio ambiente.

En este capítulo se presenta la justificación del trabajo de investigación, los conceptos de energía solar, celda solar, y su importancia. Además, algunos de los aspectos básicos de síntesis, técnica de deposición en películas delgadas y fabricación de la celda solar, adicionalmente se presentan las propiedades de los materiales utilizados en este trabajo, así como las características del compuesto $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)}\text{Se}_2$.

Los retos frente al cambio climático son inevitables e inaplazables. Según la comunidad internacional, es preciso que todo país reduzca, de forma unida y decidida, la emisión de gases y compuestos producidos por el efecto invernadero para evitar así que se agraven las condiciones en las que vivimos. Esto conlleva distintas dificultades sociales, económicas y ambientales, las cuales ya están afectando a la población, infraestructura, sistemas productivos y ecosistemas. Lamentablemente, la evidencia científica concluye que la gran variedad de estos cambios vistos en el sistema climático provienen de las actividades humanas, en especial de la quema de combustibles fósiles y en gran medida de la deforestación.(REN 21, 2017)

Ya que el uso de combustibles fósiles conlleva la contaminación del medio ambiente, además de ser limitadas, es importante ir tras la búsqueda de otras fuentes alternativas de energía que pueden suplir las antes mencionadas, y puedan compensar la demanda energética que se precisa.

En la figura 1.1 se puede apreciar la contribución de diferentes fuentes ya sea renovables como no renovables en la producción global de energía primaria.(Ryan, 2004; U.S. EIA, 2012) , podemos observar que la contribución solo es de 13.2% para las energías renovables. Cabe mencionar que, dentro de estas, la fuente que contribuye más a la generación de la electricidad es la hidráulica, en segundo lugar, la energía eólica, en tercer lugar, la generación a través de biomasa, en cuarto lugar, las pequeñas centrales hidroeléctricas (PCHs); en quinto lugar, se encuentra el sector emergente del etanol combustible y en lugares posteriores la energía geotérmica y la solar fotovoltaica. (U.S. EIA, 2012; U.S. Energy Information Administration, 2015).

Los esfuerzos progresivos de los países para producir energía que no contamine el medio ambiente a partir de fuentes renovables, excluyendo la generación por hidroeléctricas, plantea un incremento del 20% para el 2030. (U.S. Energy Information Administration, 2015).

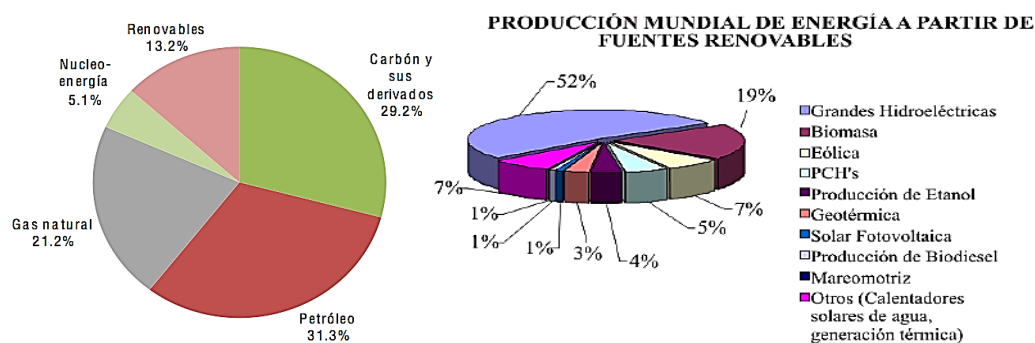


Figura 1. 1 Producción global de energía primaria para el 2012 (Ryan, 2004; U.S. EIA, 2012)

La generación fotorvoltaica posee hoy en día restricciones ya que el kWh generado es más costoso que el que se genera de forma convencional. Actualmente están en ejecución investigaciones que prometen, a mediano plazo, que reducirían el costo de la

energía generada de forma fotovoltaica. Esto incluye, la reducción de costos mediante aumento de la capacidad de producción de módulos soportada por un aumento de la demanda mundial impulsada por la adopción de subsidios gubernamentales, además de la implementación de políticas de incentivo a la demanda a través del apoyo a instituciones gubernamentales para la compra de sistemas “ecológicos” de generación de energía (*Green purchasing*). (Pearce, 2008) y por la incorporación de nuevas normas regulatorias que dan tratamiento económico privilegiado a la generación no convencional, aún con programas de retroventa de energía a la red convencional. Otra de las estrategias de reducción de costos es la incorporación de nuevas tecnologías para la fabricación de módulos, que permiten mejorar significativamente la relación eficiencia/costo en comparación con la obtenida usando la tecnología dominante que es la de silicio. (Luque & Hegedus, 2011; Markvart, 2000)

La generación de electricidad de forma fotovoltaica se lleva a cabo a través de módulos o paneles solares fabricados con dos tecnologías diferentes. Primeramente, la que se denomina tecnología de silicio mono - y policristalino (conocida como de *primera generación*). La segunda es la denominada tecnología de películas delgadas (también conocida como de *segunda generación*) que ha sido muy exitosa mediante la fabricación de módulos basados en tres tipos diferentes de materiales: $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS), CdTe y silicio con estructura amorfa (a-Si). El mercado dominante mundial de módulos es el de tecnología de primera generación de silicio cristalino y policristalino (Goetzberger, Hebling, & Schock, 2003), sin embargo la tecnología de película delgada está incrementando actualmente con mayor velocidad que la de silicio, esto debido a su bajo costo en comparación con la tecnología de primera generación.

Dentro de la tecnología de celdas de película delgada, el CIGS es el material más ampliamente investigado debido a que sus constantes de red y brecha de energía prohibida E_g que se pueden modificar, variando el contenido de Ga en la capa de CIGS, lo cual se realiza fácilmente variando la relación entre la masa de Ga y la masa de $(In + Ga)$ que se usa en la preparación de las películas. La razón de modificar las propiedades físicas, en específico la brecha de energía prohibida E_g , radica en el hecho que la eficiencia máxima que se puede obtener con una celda solar depende del valor de E_g (Wicks, 1993). Los resultados más destacados obtenidos hasta el momento en celdas de película delgada se obtuvieron con celdas solares que usan CIGS como capa absorbente. El récord mundial en eficiencia es del 20.4%, el cual se obtuvo con celdas basadas en CIGS, según el centro *Stuttgart Railway Station ZSW* con sede en Stuttgart y reportado por *National Renewable Energy Laboratory NREL* (Repins et al., 2008). Por otro lado, por razones medioambientales, recientemente se iniciaron investigaciones en sustituir la capa buffer de sulfuro de cadmio CdS, por otros materiales menos tóxicos tales como el sulfuro de zinc, seleniuro de zinc ZnS,Se (Gudage, Deshpande, Sagade, & Sharma, 2009; Hariskos, Spiering, & Powalla, 2005), In_2Se_3 (Gordillo & Calderón, 2003) y ZnSe (Gordillo & Calder, 2003) sin deteriorar significativamente la eficiencia de los dispositivos. Se muestra en la Figura 1.2, la evolución en el tiempo (durante los últimos 30 años) de la eficiencia de conversión de los diferentes tipos de celdas solares que se han desarrollado con las tecnologías antes señaladas. En la figura 1.2 también se presentan los centros de investigación que mayor aporte han hecho para la consecución de estos resultados.

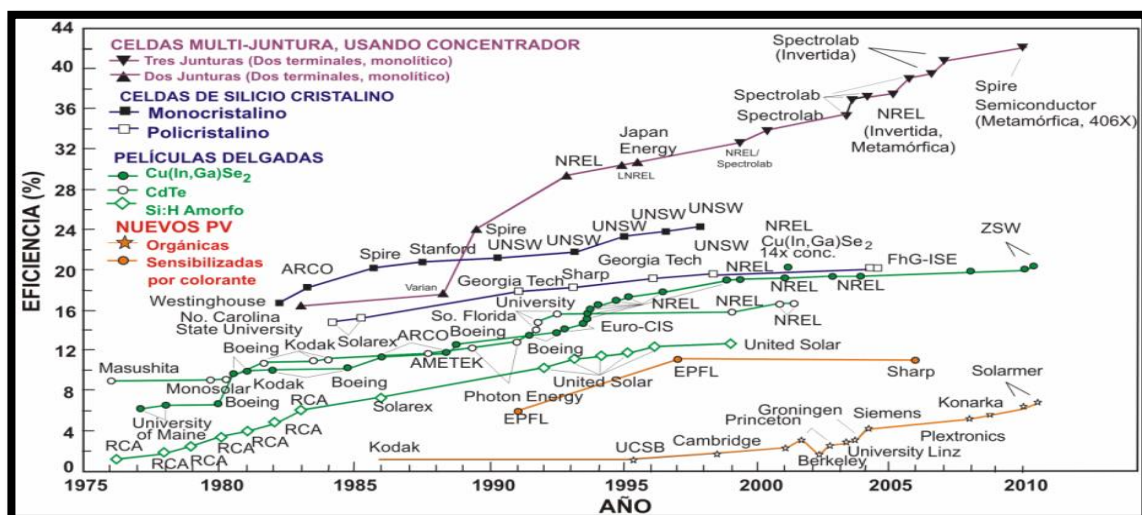


Figura 1. 2: Evolución de las eficiencias para distintas tecnologías en celdas solares, actualizado con datos de NREL y ZSW(Surek, 2005) .

En la tabla 1 se muestran los valores de la máxima eficiencia de conversión alcanzada hasta el momento con celdas solares y módulos fotovoltaicos, fabricados con las tecnologías de primera y segunda generación existentes. (Green, Emery, Hishikawa, & Warta, 2011)

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

CLASIFICACIÓN	Eficiencia (%)	Área (cm2)	VOC (V)	JSC (mA/cm2)	FF (%)	Centro de prueba (Fecha)
CELDS DE SILICIO						
Si MCZ (Monocrystalino)	24,7 ± 0,5	4,0	0,704	42,0	83,5	Sandia (7/99)
Si (Área mediana)	23,9 ± 0,5	22,1	0,704	41,9	81,0	Sandia (8/96)
Si (FZ, Área grande)	22,0 ± 0,7	147,4	0,677	40,3	80,6	FhG-ISE (3/06)
Si (CZ, Área grande)	22,5 ± 0,6	100,5	0,725	39,2	79,1	AIST (7/07)
Si (Policristalino, Área grande)	18,7 ± 0,6	217,4	0,639	37,7	77,6	AIST (2/08)
OTRAS CELDS						
GaInP/GaInAs/GaInAs (Tándem)	33,8 ± 1,5	0,25	2,960	13,1	86,8	NREL (1/07)
CIGS	19,9 ± 0,6	0,419	0,692	35,7	81,0	NREL (05/08)
a-Si/a-Si/a-SiGe (Tándem)	12,1 ± 0,7	0,27	2,297	7,56	69,7	NREL (10/96)
DSSC	11,2 ± 0,3	0,219	0,737	21,0	72,2	AIST (3/06)
Orgánica	5,4 ± 0,3	0,096	0,856	9,67	65,3	NREL (7/07)

Tabla 2: b) Mejores Resultados confirmados para celdas y módulos operando bajo concentrador solar, medidos con el espectro ASTM G-173-03 AM 1,5 a 25 °C, temperatura de celda 25°C.

CLASIFICACIÓN	Eficiencia (%)	Área(cm2)	Intensidad (Soles) _a	Centro de prueba (Fecha)
CELDAS CONVENCIONALES				
GaAs	28,2 ± 1,0	0,203	213	Sandia (7/99)
Si	27,6 ± 1,0	1,000	92	Sandia (8/96)
CIGS (Película Delgada)	21,8 ± 1,5	0,102	14	FhG-ISE (3/06)
CELDAS MULTI-JUNTURA				
GaInP/GaAs/Ge (Dos Terminales)	40,7 ± 2,4	0,267	240	AIST (2/08)
GaInP/GaAs/ GaInAs (Dos Terminales)		40,8 ± 2,4	0,0976	140
SUBMÓDULOS				
GaInP/GaAs/ Ge	27,0 ± 1,5	34	10	NREL (1/07)
MÓDULOS				
Si	25,5 ± 0,8	1875	79	NREL (1/07)
EXCEPCIONES NOTABLES				
GaAs/GaSb (Cuatro Terminales)	32,6 ± 1,7	0,053	100	NREL (10/07)
InP/GaInAs (Tres Terminales)	31,7 ± 1,6	0,063	50	NREL (10/96)
GaInP/GaInAs (Dos Terminales)	30,2 ± 1,2	0,133	300	AIST (3/06)
GaAs (Alta Concentración)		26,6 ± 1,0	0,203	1000
Si (Área Grande)	21,7± 0,7	20	100	NREL (7/07)

1.1. Trasfondo

1.1.1 Energía solar fotovoltaica

La energía solar fotovoltaica es una tecnología que permite generar corriente continua, por medio de semiconductores cuando éstos son iluminados por un haz de fotones. Mientras la luz incidente cae sobre la célula solar, nombre otorgado al elemento fotovoltaico individual, se genera potencia eléctrica. Cuando la luz se extingue la electricidad desaparece. (Fallis, 2013). La potencia de la radiación varía según el momento del día, debido a las condiciones atmosféricas y la latitud. Se puede asumir que en buenas condiciones de irradiación el valor es de aproximadamente 1000 W/m² en la superficie terrestre. A esta potencia se la conoce como irradiancia.

El efecto fotovoltaico

El efecto fotovoltaico es el proceso mediante el cual una célula fotovoltaica (FV) transforma la luz solar en electricidad la cual está compuesta por fotones, o partículas energéticas, las cuales poseen diferentes energías, correspondientes a sus longitudes de onda del espectro solar. Cuando los fotones inciden sobre una célula FV, pueden ser reflejados o absorbidos, pero exclusivamente solo los fotones que son absorbidos generan electricidad.

Cuando es absorbido un fotón, la energía de éste se transfiere a un electrón de un átomo de la célula. Con esta nueva energía, el electrón es capaz de escapar de su posición asociada a un átomo para formar parte de una corriente en un circuito eléctrico externo.

Las partes más importantes de la célula solar son las capas de semiconductores, ya que es donde se crea la corriente de electrones. Estos semiconductores son especialmente tratados para formar dos capas diferentes dopadas (*tipo p y tipo n*) para formar un campo eléctrico, positivo en una parte y negativo en otra. Cuando la luz solar incide en la célula se liberan electrones que pueden ser atrapados por el campo eléctrico, formando una corriente eléctrica. Es por esto, por lo que estas células se fabrican partir de este tipo de materiales, es decir, materiales que actúan como aislantes a baja temperatura y como conductores cuando se aumenta la energía.

La eficiencia de conversión, es decir, la proporción de luz solar que la célula convierte en energía eléctrica es fundamental en los dispositivos fotovoltaicos, ya que el aumento del rendimiento hace de la energía solar FV acople energía más competitiva con otras fuentes. Estas células conectadas unas con otras, encapsuladas y montadas

sobre una estructura soporte o marco, conforman un módulo fotovoltaico [18] . La corriente originada depende del nivel de insolación. La estructura del módulo protege a las células del medio ambiente y son muy durables y fiables. Aunque un módulo puede ser suficiente para muchas aplicaciones, dos o más módulos pueden ser conectados para formar un generador FV. Los generadores o módulos fotovoltaicos producen corriente continua y pueden ser conectados en serie o en paralelo para poder producir cualquier combinación de corriente y tensión. Un módulo o generador FV por sí mismo no bombea agua o ilumina una casa durante la noche. Para ello es necesario un sistema FV completo que consiste en un generador FV junto a otros componentes, conjuntamente conocidos como “resto del sistema” o *BOS (balance of system)*. Estos componentes varían y dependen del tipo de aplicación o servicio que se quiere proporcionar. Los sistemas fotovoltaicos se pueden clasificar como autónomos o conectados a la red eléctrica. En definitiva y cómo podemos ver, nos encontramos ante una fuente de energía, que además de renovable se nos presenta como una clara apuesta de futuro de cara al planteamiento energético en los próximos años.

1.1.2 Partes y propiedades principales de las celdas solares

1.1.2.1 Estructuras

Se han investigado estructuras de celdas solares, las cuales se basan en homouniones, heterouniones o barreras Schottky, utilizando dispositivos de una sola unión o tándem multiunión con materiales que de diferentes conductividades. No obstante, los módulos con mejor eficiencia que se han conseguido son las que presentan configuración en sustrato o en superestrato como se muestran en la figura 1.3 (Razykov et al., 2011)

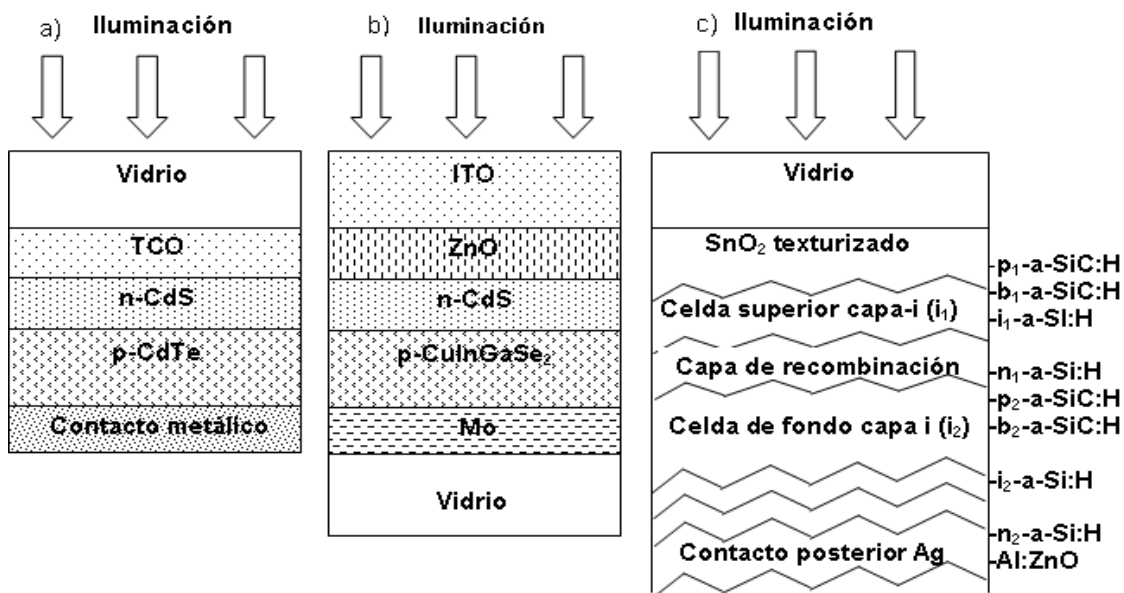


Figura 1. 3: Estructuras representativas de dispositivos en película delgada: a) celda de CdTe en configuración superestrato [20], b) celda de Cu(In,Ga)Se₂ en configuración sustrato [21], c) tándem de triple unión de a-Si:H (Lin et al., 2011).

1.1.2.2 Sustratos

Los sustratos son unidades pasivas o inactivas, las cuales deben ser estables a nivel mecánico, además de tener un coeficiente de dilatación similar al de las capas depositadas y a su vez ser inerte químicamente durante el proceso de fabricación. Éste puede ser de un

metal o una capa metálica depositada sobre un vidrio o un polímero que actúan como contacto posterior.

1.1.2.3 Capa de óxido conductor transparente

Las capas de óxido conductor son generalmente semiconductores tipo-n con elevados niveles de dopaje (degenerados), con gran conductividad eléctrica (permitiendo realizar contactos con baja resistencia de contacto) y alta transmitancia en el rango visible del espectro (para asegurar así que gran parte de la luz incidente alcance la capa absorbidora). Lo primero es lograr un aumento de la movilidad en esta capa, sin embargo, es preferible mejorar su cristalinidad en vez de aumentar la concentración de portadores, ya que esto ayuda a disminuir su transmitancia. Entre estos óxidos, los más investigados son “*flúor tin oxide*” (FTO), “*tin dioxide*” SnO_2 , o “*zinc oxide doped indium*” (ZnO:In), que presentan resistividades del orden de $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ y transmitancia superiores al 80%.

1.1.2.4 Capa ventana

La capa ventana cumple el rol de emisor en una unión p-n de una celda, con el detalle de no absorber radiación para que la luz alcance la zona de la unión y la capa absorbidora. Por tanto, en esta capa no se produce corriente foto generada. Por ello, la energía de banda prohibida (E_g) de esta capa ventana debe ser muy alta como sea posible (esto para disminuir su absorción óptica) además que su espesor debe ser muy delgado para no incrementar la resistencia en serie. En cuanto a la unión, es de suma importancia que no se presente saltos o discontinuidades (o ser reducidos en lo posible) en la banda de conducción al formar una heteroestructura ya que esto ayuda a mejorar las propiedades de transporte de los portadores.

1.1.2.5 Capa absorbente

La capa absorbente representa la unión p-n de la celda, su función principal es la de absorber fotones de la radiación solar, convirtiendo la energía electromagnética en generación de pares electrón-hueco. Los requerimientos de estos materiales utilizados como capa absorbedora deben ser:

(1) La energía de banda prohibida del material debe coincidir con la región espectral en la que se espera que la celda opere.

(2) El coeficiente de absorción óptico de la capa absorbente debe tener un valor alto con el fin de retener la mayor parte de la radiación solar dentro de la película delgada. El valor de la energía de banda prohibida (E_g) en semiconductores con transiciones indirectas, es en general, menor en comparación a materiales con E_g de transición directa, por lo general, muestran mucha menor absorción óptica y requieren un esquema complicado de luz-atrapamiento. Los semiconductores tipo calcopirita para aplicaciones en celdas solares como **CuInGaSe₂** y **CuInSe₂** (CIS) son semiconductores que presentan transiciones directas, por lo que coeficientes de absorción grandes se pueden lograr con este tipo de materiales.

(3) Se requieren tiempos de vida y longitudes de difusión altos para los portadores de carga minoritarios para lograr celdas solares con buenas eficiencias. Si bien estos requisitos no son tan estrictos para celdas de película delgada en comparación con las de granel (bulto), debido a una distancia mucho menor a los portadores tienen que difundirse a través de la celda. Con el fin de lograr una mayor difusión del portador, se deben evitar defectos e impurezas cristalinas, lo cual podría producir niveles de recombinación cerca de la mitad de la banda prohibida y también puede disminuir la movilidad del portador.

(4) Debería ser posible evitar degeneración en el material, independientemente de los defectos, ya que, de otra manera, impurezas arbitrarias conducirán a que el semiconductor degenerado presente fenómenos de tunelamiento a través de estrecha región de carga espacial, causando cortocircuito en la estructura. En condiciones de producción realistas, ninguna degeneración puede ser alcanzada sólo si el nivel de Fermi es fijado en la energía de banda prohibida cerca del borde de la banda. Esta condición está en la competición con la anterior, limitando la elección de materiales convenientes considerablemente (Konovalov, 2004).

1.1.2.6 Contacto posterior

Con el fin de formar un buen contacto óhmico, se requiere que el metal utilizado tenga una función de trabajo mayor que la del semiconductor tipo-p. En el caso del CIGS en configuración en sustrato, se ha utilizado platino debido a su naturaleza inerte y al buen contacto óhmico resultado de la formación de una capa intermedia de MoSe_2 . Para configuraciones en superestrato se suele utilizar películas de Ti para el contacto (Energ, 2008).

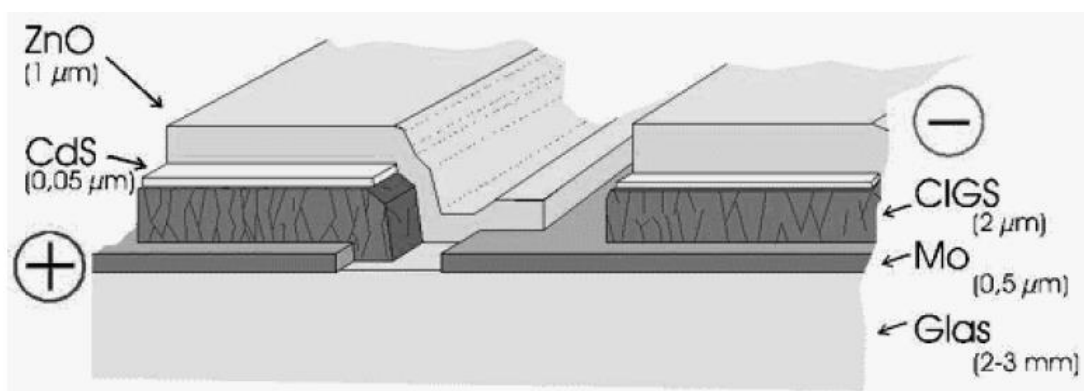


Figura 1. 4: Estructura típica de la interconexión de una celda de película delgada. (Shadai Lugo Loredó, 2014)

1.1.3 Funcionamiento de una Celda Solar

Una celda solar está hecha en general de silicio, en los cuales se forma un campo eléctrico con un lado positivo (lado posterior) y el otro lado negativo, hacia el sol. Una vez que la energía solar (fotones) llega a la celda solar, los electrones absorben la energía de los fotones incidentes y son arrancados de los átomos en el semiconductor, creando así pares electrón-hueco. Si los conductores eléctricos son fijados a los lados positivo y negativo, para formar un circuito eléctrico, los electrones son capturados en forma de corriente eléctrica, nombrada fotocorriente (I_{ph}). A partir de esta descripción, en la oscuridad, la celda solar no está activa y se comporta como un diodo, es decir, una unión p-n descrita más adelante, la cual no produce ninguna corriente o voltaje.

Si la celda es conectada a una fuente de alimentación externa, se genera una corriente, llamado corriente de diodo (I_D) (Luque & Hegedus, 2011).

La corriente que se genera en una celda solar, conocida como la "corriente fotogenerada", implica dos procesos. El primero es la absorción de fotones incidentes para crear pares electrón-hueco. Estos pares electrón-hueco serán generados en la celda solar siempre que los fotones incidentes tengan una energía igual o mayor que la del '*band gap*'. Sin embargo, los electrones (en el material tipo p), y los huecos (en el material tipo n) son metaestables y sólo existirán, en promedio, durante un período de tiempo igual al tiempo de vida de los portadores minoritarios antes de que se recombinen. Si los portadores llegan a recombinarse, entonces el par electrón-hueco fotogenerado se pierde y no hay corriente o potencia que pueda ser generada.

Si un semiconductor tipo-p y uno tipo-n se ponen en contacto, se crea la denominada unión p-n. Debido a los diferentes portadores mayoritarios, los electrones se difunden de la región-n a la región-p, y los huecos de la región-p a la región-n (Figura 1.5).

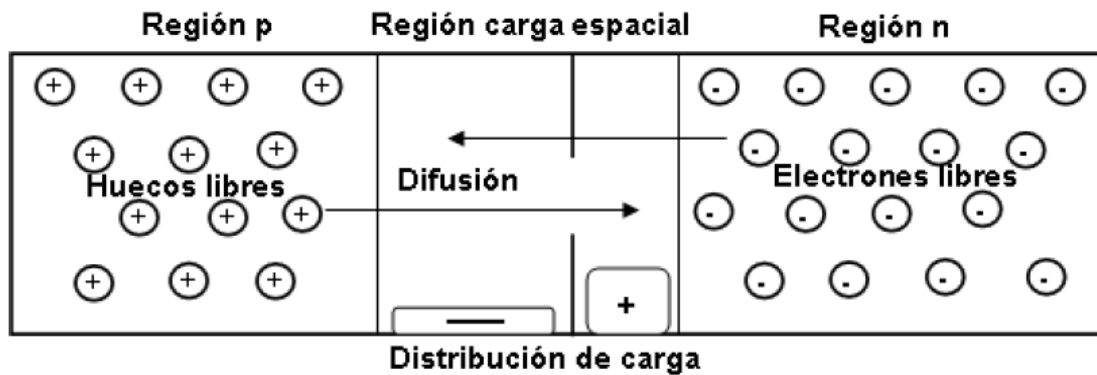


Figura 1. 5: Formación de la región p-n mediante difusión de electrones y huecos.(Zimmer, 2013)

En la frontera emerge una zona con muy pocos portadores de cargas libres. Cuando se difunden los electrones en la región-p, átomos ionizados positivamente permanecen. Estos crean una región de carga espacial positiva. Así cuando los huecos se han difundido en la región-n, átomos ionizados negativamente permanecen y crean una región de carga espacial negativa, creando así un campo eléctrico entre la región-n y la región-p, compensando los portadores de carga y por lo tanto la difusión no puede seguir de manera indefinida. Por lo tanto, se forma un voltaje V_{bi} que se denomina “built-in”.

Cuando son llevados los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, por lo tanto, liberados del átomo en la zona de carga espacial, el campo eléctrico tendrá que arrastrarlos a la región-n. De igual forma, los huecos generados se trasladarán a la región-p. Esto se puede ser explicado en el modelo de banda de energía por la banda de flexión en la región de carga espacial (Figura 1.6).

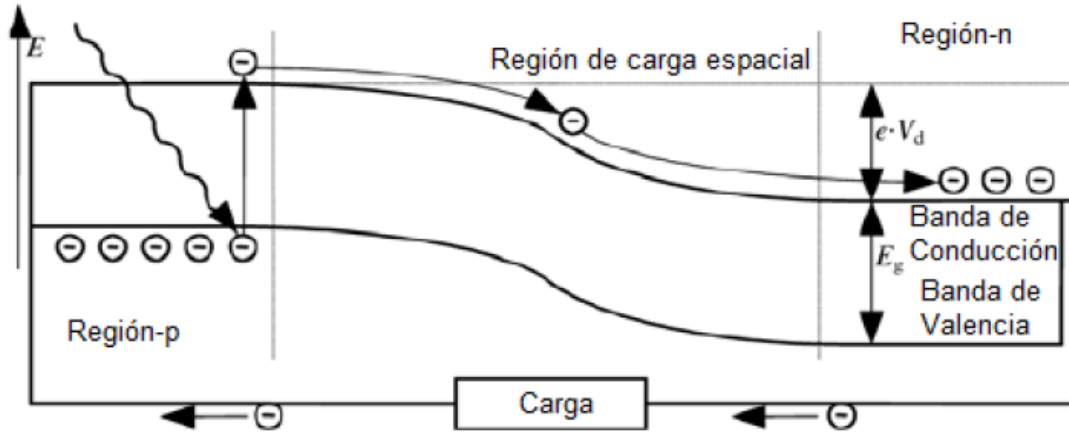


Figura 1. 6: Estructura típica de la interconexión de una celda de película delgada. (Zimmer, 2013)

Un segundo proceso, la colección de estos portadores por la unión p-n, impide esta recombinación mediante el uso de ésta para separar espacialmente el electrón y el hueco. El campo eléctrico existente causa separación en los portadores de carga en la unión p-n. Si los portadores minoritarios fotogenerados alcanzan a la unión, se hace circular por el campo eléctrico, donde actualmente se encuentra un portador mayoritario. Si el emisor y la base de la celda solar están conectados entre sí (es decir, si la celda solar está en cortocircuito), los portadores fotogenerados fluyen a través del circuito externo (PVEducation, 2015).

La celda solar sólo convierte una parte de la energía de los fotones incidentes, en corriente eléctrica. En caso de valores más pequeños de energía del fotón que el intervalo de la banda de energía, la energía no será suficiente para arrancar un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. Este es el caso de longitudes de onda por encima de:

$$\lambda_{max} = \frac{h*c}{E_g} = \frac{1.24 \mu m*eV}{E_g} \quad (1.1)$$

Donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz y la E_g es la energía de banda prohibida del semiconductor.

Pero no toda la energía de los fotones con longitudes de onda cercanas a la banda de energía se convierte en electricidad porque la superficie de la celda solar refleja una parte de la luz entrante, y alguna se transmite a través de la celda solar. Además, los electrones pueden recombinarse con los huecos. Es decir, pueden caer de nuevo a la banda de valencia antes de ser convertidos en electricidad (Quaschnig, 2005). La Figura 1.7 describe los procesos mencionados.

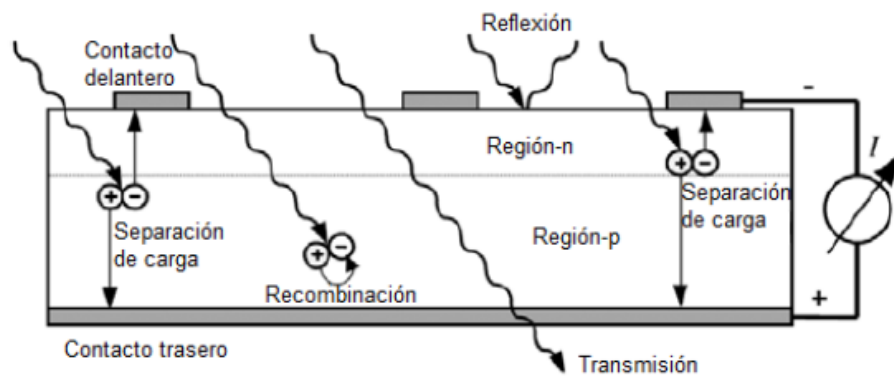


Figura 1. 7: Proceso optoelectrónico en una celda solar operando. (Shadai Lugo Loredó, 2014)

1.1.4 Parámetros eléctricos básicos de las Celdas Solares

Generalmente una celda solar se representa por un modelo eléctrico equivalente a un diodo, presentado en la Figura 1.8. Dicho circuito se puede utilizar para una celda particular, un módulo se construye a partir de un número determinado de celdas, y una matriz consiste en varios módulos (Kalogirou, 2014.).

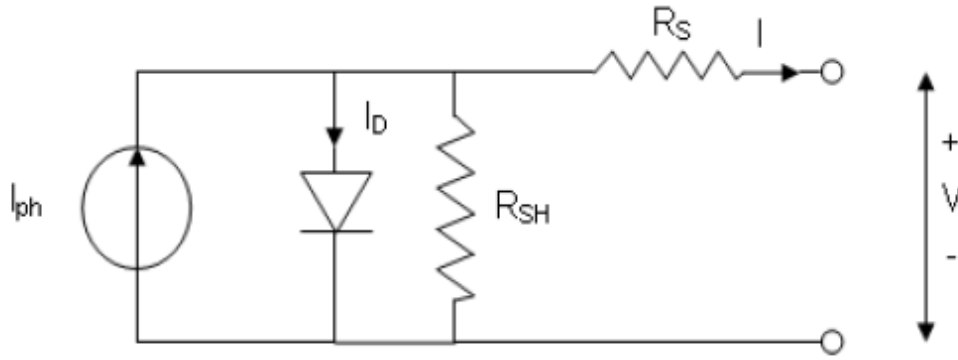


Figura 1. 8: Esquema general de una celda solar.

En la Figura 1.8 se muestra el modelo que contiene una fuente de corriente I_{ph} , un diodo, y una resistencia en serie R_s , que representa la resistencia de cada celda; el diodo también posee una resistencia en paralelo de derivación interna. La corriente neta es la diferencia entre la fotocorriente, I_{ph} y la corriente de diodo normal I_D , dada por la ecuación (1.2):

$$I = I_{ph} - I_D = I_{ph} - I_0 \left\{ \exp \left[\frac{e(V + IR_s)}{KT_C} \right] - 1 \right\} - \frac{V + IR_s}{R_{SH}} \quad (1.2)$$

Donde:

k = constante de Boltzmann= 1.381×10^{-23} J/K.

T_C = temperatura absoluta de la celda (K).

e = carga del electrón= 1.602×10^{-19} J/V.

V = voltaje externo impuesto a la celda (V).

I_0 = corriente de saturación en oscuridad.

R_s = resistencia de la celda.

R_{SH} = resistencia de derivación interna.

Se debe aclarar que la resistencia en paralelo es por lo general mucho más grande que la resistencia en serie, de modo que menos energía se disipa internamente dentro de la celda.

La corriente neta es la diferencia entre la fotocorriente (I_{ph}) y la corriente del diodo normal (I_D) dado por:

$$I = I_{ph} - I_D = I_{ph} - I_0 \left[\exp \left(\frac{eV}{KT_C} \right) - 1 \right] \quad (1.3)$$

En la Figura 1.9 se muestra la curva característica I-V de una celda solar para una determinada irradiación (G_t) a una temperatura de la celda fija (T_C). La corriente de una celda fotovoltaica (FV) depende de la cantidad de luz solar que incide sobre la celda. Cuando la celda se pone en cortocircuito, la corriente es máxima (corriente de cortocircuito, I_{SC}), y el voltaje a través de la celda es 0. Cuando la celda FV está en circuito abierto, es decir el voltaje es máximo (voltaje de circuito abierto, V_{OC}) y la corriente es 0.

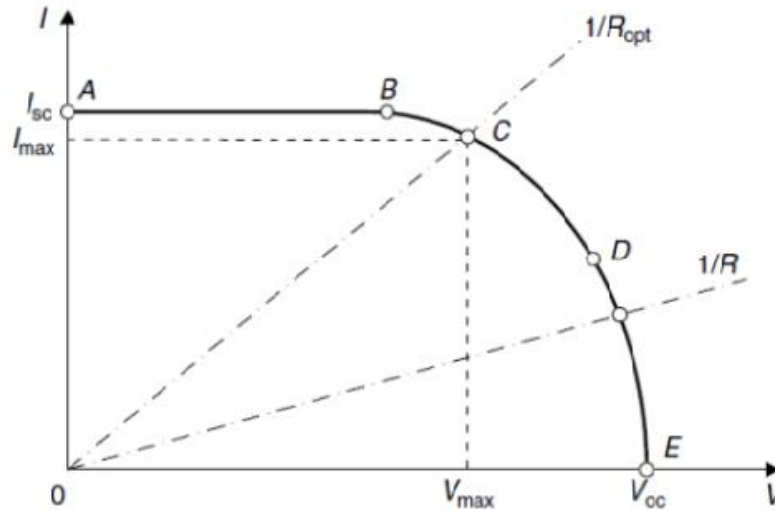


Figura 1. 9: Curva característica I-V de una celda solar.

Entre circuito abierto y cortocircuito, la potencia de salida es mayor que 0. Como se muestra en la Figura 1.9 para una carga resistiva, la característica de esta carga es una

línea recta con una pendiente de $1/V = 1/R$. Si la resistencia de carga es pequeña, la celda opera en la región AB de la curva, donde la celda se comporta como una fuente de corriente constante, casi igual a la corriente de cortocircuito. Por otro lado, si la resistencia de carga es grande, la celda opera en la región DE, de la curva, donde la celda se comporta más como una fuente de voltaje constante, casi igual a la del voltaje de circuito abierto. La potencia puede ser calculada por el producto de la corriente y el voltaje. La potencia máxima pasa de un punto de máxima potencia (punto C en la Figura 1.9), a un punto en el cual la resistencia de carga es óptima (R_{opt}), y la potencia disipada en la carga resistiva es máxima y está dada por:

$$P_{max} = I_{max}V_{max} \quad (1.4)$$

El punto C es también llamado el punto de máxima potencia, que es el punto de funcionamiento $P_{max}, I_{max}, V_{max}$ en el que se maximiza la potencia de salida. Dado P_{max} , un parámetro adicional, llamado el factor de llenado (FF), se puede calcular de manera que:

$$P_{max} = I_{SC}V_{OC}FF \quad (1.5)$$

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{SC}V_{OC}} = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{SC}V_{OC}} \quad (1.6)$$

El factor de llenado es una medida de la verdadera característica $I - V$. Las buenas celdas, poseen un valor de **FF** mayor que 0.7. El factor de llenado disminuye cuando aumenta la temperatura de la celda.

Otros parámetros primordiales que se pueden obtener a partir de la Figura 1.9 son la corriente de cortocircuito y el voltaje de circuito abierto. La corriente de cortocircuito I_{SC} , es el mayor valor de la corriente generada por la celda y se obtiene bajo condiciones de cortocircuito, igual a I_{ph} . El voltaje de circuito abierto corresponde a la caída de voltaje a

través del diodo cuando es atravesado por la fotocorriente I_{ph} , que es igual al I_D , cuando la corriente generada es $I = 0$. Este es el voltaje de la celda durante la oscuridad y se puede obtener de la ecuación 1.3:

$$\exp\left(\frac{eV_{oc}}{KT_c}\right) - 1 = \frac{I_{sc}}{I_0} \quad (1.7)$$

Que puede ser resuelto para el V_{oc} :

$$V_{oc} = \frac{KT_c}{e} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1\right) = V_t \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1\right) \quad (1.8)$$

Donde V_t es el voltaje térmico, dado por:

$$V_t = \frac{KT_c}{e} \quad (1.9)$$

La potencia de salida (P), a partir de una celda fotovoltaica está dada por:

$$P = IV \quad (1.10)$$

La potencia de salida depende también de la resistencia de carga, R, y considerando que $V = IR$, resulta:

$$P = I^2 R \quad (1.11)$$

Sustituyendo la ecuación 1.3 en la de 1.10 se obtiene:

$$P = \left\{ I_{sc} - I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{KT_c}\right) - 1 \right] \right\} V \quad (1.12)$$

La ecuación 1.12 se puede diferenciar con respecto a V. Al establecer la derivada igual a 0, la tensión externa V_{max} , que da la potencia de salida máxima de la celda que puede ser obtenida:

$$\exp\left(\frac{eV_{max}}{KT_c}\right) \left(1 + \frac{eV_{max}}{KT_c}\right) = 1 + \frac{I_{sc}}{I_0} \quad (1.13)$$

Esta ecuación explícita del voltaje V_{max} , maximiza la potencia en función de la corriente de cortocircuito ($I_{SC} = I_{ph}$), la corriente de saturación en oscuridad (I_0), la cual se presenta por la generación aleatoria de electrones y huecos que son arrastrados por el campo eléctrico, y la temperatura absoluta de la celda, T_c . Si los valores de estos tres parámetros se conocen, el V_{max} , se puede obtener a partir de la ecuación anterior.

La corriente de carga, I_{max} que maximiza la potencia de salida, se puede encontrar sustituyendo la ecuación 13 en la ecuación 3:

$$I_{max} = I_{SC} - I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{KT_c}\right) - 1 \right] = I_{SC} - I_0 \left[\frac{1 + \frac{I_{SC}}{I_0}}{1 + \frac{eV_{max}}{KT_c}} - 1 \right] \quad (1.14)$$

Que resulta en:

$$I_{max} = \frac{eV_{max}}{KT_c + eV_{max}} (I_{SC} + I_0) \quad (1.15)$$

Sustituyendo la ecuación (1.15) en la ecuación 1.4:

$$P_{max} = \frac{eV_{max}^2}{KT_c + eV_{max}} (I_{SC} + I_0) \quad (1.16)$$

La eficiencia se define como la máxima salida de potencia eléctrica (P_{max}) dividida por la potencia de la radiación incidente (P_{in}). La eficiencia se reporta para la celda PV a una temperatura de 25 °C y la luz incidente con una intensidad de 1000 W/m^2 con un espectro ‘*air mass coefficient*’ AM1.5, que define la longitud del camino óptico directo a través de la atmósfera de la Tierra

Una mejora en la eficiencia de la celda está relacionada directamente a la reducción de costos en los sistemas fotovoltaicos.

$$\eta_{max} = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{SC} V_{oc}}{A G_t} \quad (1.17)$$

Donde A es el área de la celda (m^2) (Kalogirou, 2014.)

1.2. Motivación

Actualmente las celdas solares a base de silicio cristalino son una de las soluciones exploradas para resolver la crisis de la energía mundial, sin embargo, el silicio al ser un material muy abundante, el procesamiento de alta calidad necesario para las celdas solares eficientes aún sigue siendo muy costoso lo que conlleva a estimar grandes cantidades de tiempo y energía. Los materiales que son directos competidores del silicio deben ser menos costosos en forma de película delgada un ejemplo de estos es la específicamente de calcopirita: diselenuro de cobre indio galio.

Estas celdas solares a base de calcopirita, que pertenecen a la familia $I\text{-III-VI}_2$ de los semiconductores tienen por su parte, ciertas ventajas comparadas con las de silicio cristalino, debido a sus propiedades como materiales optoelectrónicos, en particular una energía de banda prohibida directa y un elevado coeficiente de absorción (10^5 cm^{-1}). Películas delgadas de calcopirita de menos de $1 \mu\text{m}$ de espesor pueden absorber una fracción sustancial de los fotones incidentes viables con energías mayor o igual a la brecha de banda óptica ($1.05 \leq E_g \leq 1.63 \text{ eV}$).

2. CAPITULO II: ANTECEDENTES

En este capítulo se presentan los antecedentes del presente trabajo de investigación, en el cual se muestran los trabajos más relevantes de los materiales utilizados como capa absorbadora en estudio como lo son el CuInSe_2 , CuInGaSe_2 y el AgInS_2 en película delgada, además, se analiza la relevancia de este trabajo con los ya reportados. El capítulo finaliza con el planteamiento de los objetivos y alcances del presente trabajo de investigación realizado.

Los compuestos ternarios del grupo I-III-VI₂ de la tabla periódica son una clase importante de materiales semiconductores de gran interés por su potencial en el campo de las celdas solares, dispositivos emisores de luz, pigmentos, entre otros (Sahal, Marí, & Mollar, 2009). Su aplicación en forma de película delgada en estructuras fotovoltaicas constituye la parte activa. Entre los compuestos semiconductores ternarios más estudiados se encuentran el CuInSe_2 , CuInS_2 y AgInS_2 , (Olvera, Maldonado, & Asomoza, 1999). Estos son materiales prometedores para aplicaciones fotovoltaicas, debido a sus propiedades ópticas y eléctricas (Sahal et al., 2009).

2.1. CuInGaSe_2 como película absorbente en celdas solares

El CuGaInSe_2 es un semiconductor que presenta una energía de banda prohibida directa de $1,04 \text{ eV}$, donde el coeficiente de absorción de luz del CuGaInSe_2 excede el valor de silicio cristalino en dos órdenes de magnitud ($\text{CuInGaSe}_2 \alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$, $\text{Si} \alpha \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$), lo que hace a este material interesante para aplicaciones fotovoltaicas (Kanayama et al., 2013). Recientemente, celdas solares utilizando el CuGaInSe_2 como capa absorbadora han producido eficiencias de hasta el 19,5% (Meglali et al., 2014), ya que han demostrado una

buena estabilidad térmica y el rendimiento del dispositivo estable. Además, para módulos se ha obtenido eficiencias del 16 % (Kushiya, 2012) lo cual lleva a seguir buscando llegar a la eficiencia teórica calculada alrededor del 25%(Abdullah & Habibi, 2013).

En el 2012 Mahaprasad Kar, Hugh W. Hillhouse y Rakesh Agrawal depositaron películas delgadas de CuInGaSe_2 y CuInGa(S,Se)_2 con temperaturas de depósito de 300 °C. Las películas precursoras de Cu_xSe o Cu_yS depositadas se hicieron reaccionar con InCl_3 y Se en oleilamina ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$) para formar el CIGSe o el CIGSSe. Las estructuras que se formaron fueron de $\text{Cu}_x\text{Se}/\text{Mo}/\text{Vidrio de soda lima (SLG, por sus siglas en inglés)}$ obteniendo una eficiencia de 1.97 % y para la estructura $\text{Cu}_y\text{S}/\text{Mo}/\text{SLG}$ se obtuvo una eficiencia de 2.02 % (Kar, Agrawal, & Hillhouse, 2011).

N. Touafek, M. S. Aida y R. Mahamdi calcularon la eficiencia de las celdas solares de CuInSe_2 (CIGSe)/CdS, observando la influencia del espesor y la energía de banda prohibida (E_g) del CdS y del CIGSe. Los resultados obtenidos indicaron que la eficiencia de la celda solar se puede mejorar reduciendo el espesor de CdS o aumentando el espesor de la capa CIGSe. Observando que la tasa de eficiencia se incrementa 0.01%/nm y 0.5%/nm para el espesor de la película de CdS y CuInSe_2 , respectivamente. Con los cálculos obtenidos llegaron a la conclusión de que una eficiencia de 27% puede lograrse en celdas solares con CIGSe de $E_g=1.2$ eV y espesor de 2 μm y con 50 nm de espesor de la capa de CdS (Touafek, Aida, & Mahamdi, 2012).

2.2. Objetivo general

Elaborar celdas solares de película delgada, usando como capa absorbadora CIGS y estudiar sus propiedades fotovoltaicas utilizando materiales precursores de calcogenuros, para aplicaciones en dispositivos de células solares; optimizando la capa absorbadora.

2.3. Objetivo específico

- Sintetizar la “tinta” estable, de CuInGaSe_2 usando el método solvotermal, usando como precursores: cobre, indio, galio anhidros y polvo de selenio con un solvente particular que actúa como agente reductor.
- Optimizar la calidad de las películas delgadas de CIGS, evaluando factores externos en el laboratorio para obtener características adecuadas.
- Depositar películas delgadas de CIGS en sustratos de Vidrio/FTO por la técnica de spin coating.
- Caracterizar las propiedades estructurales y ópticas de las películas delgadas de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)}\text{Se}_2$ mediante Difracción de Rayos X, Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier , Espectroscopia RAMAN y Espectrofotometría UV visible.
- Caracterizar la morfología de las películas delgadas de CIGS mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

3. CAPITULO III: MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1. Materiales

Para la síntesis de la “tinta” de CIGS los productos químicos fueron: Cloruro de cobre (I) (CuCl , anhidro > 99,0%), cloruro de indio (III) (InCl_3 anhidro 99,99%), cloruro de galio (III) (GaCl_3 , anhidro > 99,0%) selenio elemental en polvo (99,5%), oleilamina (OLA, 70%), etanol (99.8%), hexano (>95%), isopropóxilo de titanio (TiO_2 , 97%), ácido clorhídrico (HCl , 37%). Todos estos reactivos fueron de grado analítico y se usaron como se compraron sin más purificación.

Todos los materiales empleados fueron adquiridos de Sigma Aldrich.

3.2. Síntesis de la tinta de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)}\text{Se}_2$

(a) En el proceso de síntesis (Figura 3.1), 0.25 mmol de InCl_3 , 0.25 mmol de GaCl_3 y 0.25 mmol de CuCl , fueron añadidos en primer lugar a 5 ml de oleilamina contenidas en un “*beaker*” de 25 ml para ser calentados a 80°C durante más de 10 horas acompañado de agitación magnética intensa para que las sales pudiesen disolverse por completo. En este proceso, se pudo observar que la solución mezclada obtuvo un color azul claro intenso durante los primeros minutos y al finalizar se observó un color azul oscuro.

(b) Se añadió 0.5 mmol de Se en polvo en 30 ml de oleilamina, contenidos en un matraz de tres bocas, con el fin de controlar temperatura y colocar un sistema de reflujo. Se calentó a 270°C con agitación magnética durante 30 minutos. Durante este proceso se pudo notar que el color transparente, propio del solvente, se va convirtiendo en un color amarillo pálido, lo cual refleja que el selenio se ha disuelto por completo.

(c) La solución que contiene las sales mezcladas de InCl_3 , GaCl_3 y CuCl , fue puesta en la solución caliente basada en Se (inyección en caliente), la temperatura de toda la solución mezclada se dejó enfriar hasta 70°C naturalmente.

Después de esto, la temperatura se incrementó rápidamente a 200°C . Luego de 1 hora de reacción, el producto final se recogió en tubos de centrifugar de 50 ml, para ser lavados y enjuagados con abundante etanol utilizando la centrifuga con el fin de arrancar los residuos de solvente que pueden quedar contenidos en la muestra. Finalmente fue dispersado en hexano para conformar la ‘tinta’. Todo el procedimiento se realizó dentro de una campana extractora de gases.

Los experimentos se realizaron variando la concentración (x) en el compuesto, mientras que los parámetros de síntesis, tales como la temperatura y el tiempo de reacción permanecieron constantes.

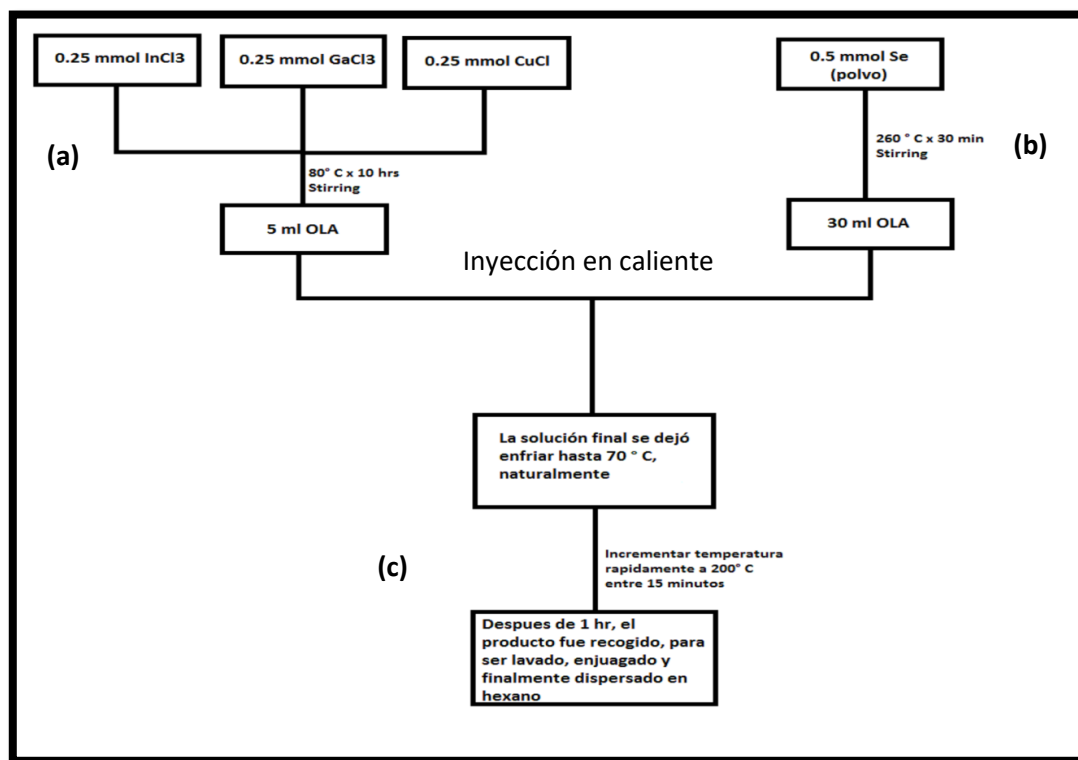


Figura 3. 1: Esquema experimental del procedimiento realizado

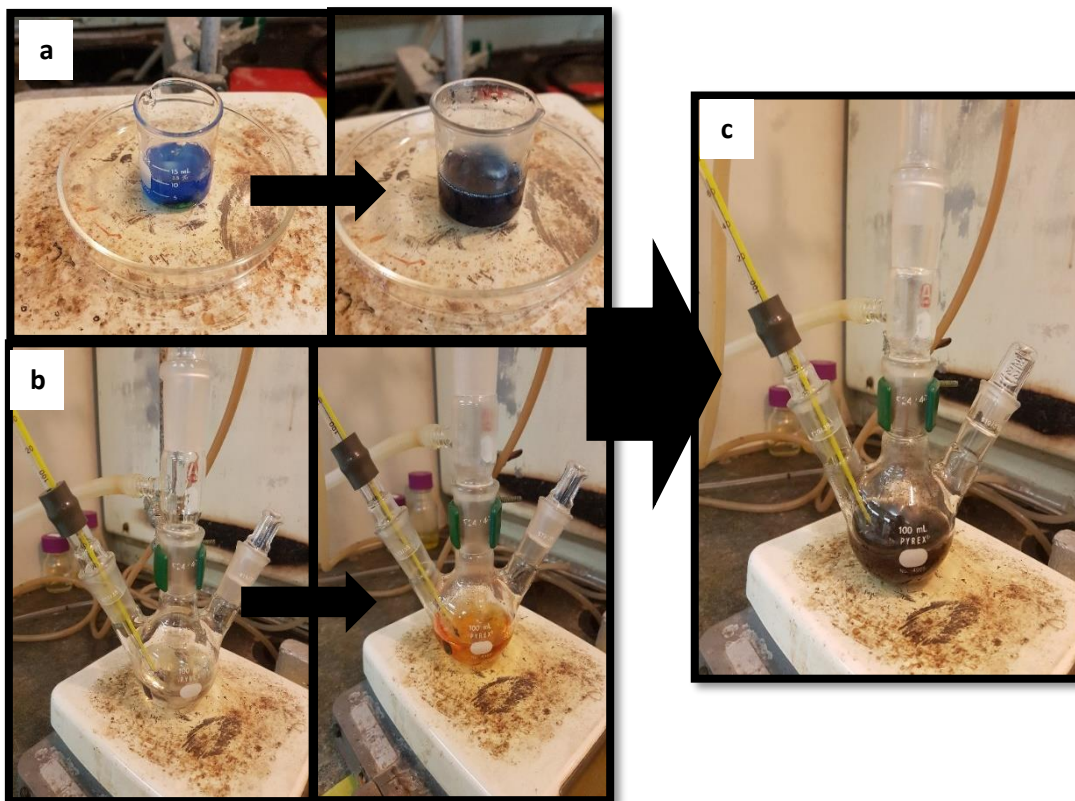


Figura 3. 2: Procedimiento experimental: a) Síntesis de la solución CuCl , InCl_3 , GaCl_3 en oleilamina. b) Síntesis de la solución a base de Selenio. c) Solución final mezclada por inyección en caliente.

3.3. Deposición de la capa ventana (TiO_2)

Para la preparación de la solución de TiO_2 , se utilizó 369 μl de isopropóxido de titanio en un “beaker” con 2.5 ml de etanol, el cual fue puesto bajo agitación magnética durante 20 minutos.

Se preparó en otro “beaker”, 2.53 ml de etanol y 35 μl HCl a 2M. Transcurrido los 20 minutos, se procedió a verter gota a gota la solución que contiene etanol y HCl , en la solución de puesta en agitación magnética. Finalmente, la reacción fue dejada durante una hora bajo agitación magnética.

Realizado esto y con la técnica de “spin coating”, se procedió a depositar la solución sobre el sustrato de flúor tin oxide (FTO). Se vertieron 3 gotas sobre él y se procedió a

rotar a 3000 rpm. Al cabo de 30 segundos se retiró el sustrato y se puso al horno a una temperatura de 450° C por una hora. Finalmente se dejó enfriar en el mismo horno hasta llegar a temperatura ambiente.(Qin et al., 2017)

3.4. Deposición de la capa absorbente de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

El depósito de las películas de CIGS, se realizó sobre sustrato de vidrio/FTO, a los cuales ya se les depositaron la capa de TiO_2 , cuyas dimensiones fueron de 1cm^2 . Éstos a su vez, pasaron un proceso de limpieza que consistió en lavarlos y enjuagarlos con acetona por 10 minutos haciendo uso del equipo de ultrasonido. Luego de estos procesos, los sustratos fueron secados a temperatura ambiente.

Para realizar el depósito de las capas de “tinta” de CIGS, se usó el método de “*spin-coating*” el cual consistió en aplicar uniformemente tres capas de CIGS en los sustratos antes mencionados. En el proceso, se deposita un par de gotas de la tinta encima del sustrato y se rota éste a una velocidad de 2000 rpm para distribuir uniformemente esta capa por fuerza centrífuga. La rotación continúa hasta que el fluido se desplaza hasta los bordes del sustrato. El solvente utilizado fue oleilamina, normalmente es volátil y se evapora quedando la capa de material deseada en el sustrato, el espesor va a depender de la velocidad de giro, el material depositado.

Las muestras se colocaron en una placa Petri, para ser secadas a temperatura ambiente por un periodo de un día.

3.5. Deposición del contacto posterior de platino

Se procedió a depositar el contacto superior, esto se realizó por la técnica de “sputtering”, el cual consiste en bombardear por iones energéticos, una placa llamada blanco o cátodo que son generados en un plasma situados justo frente al blanco, este proceso implica arrancar átomos del blanco, los cuales pueden ser condensados en un sustrato como película delgada, para nuestro caso se llevó a cabo haciendo un pequeño escalón en el dispositivo, esto con la ayuda de un pequeña cinta transparente delgada, que fue retirada al instante de colocar el contacto de platino.

Para realizar este contacto se utilizó un “sputtering” DC – 40W, el blanco fue platino y se trabajó a una presión de 15 mTorr y a temperatura ambiente, el gas usado fue Argón y el tiempo de deposición fue de dos minutos. El espesor fue de aproximadamente 75 nm.

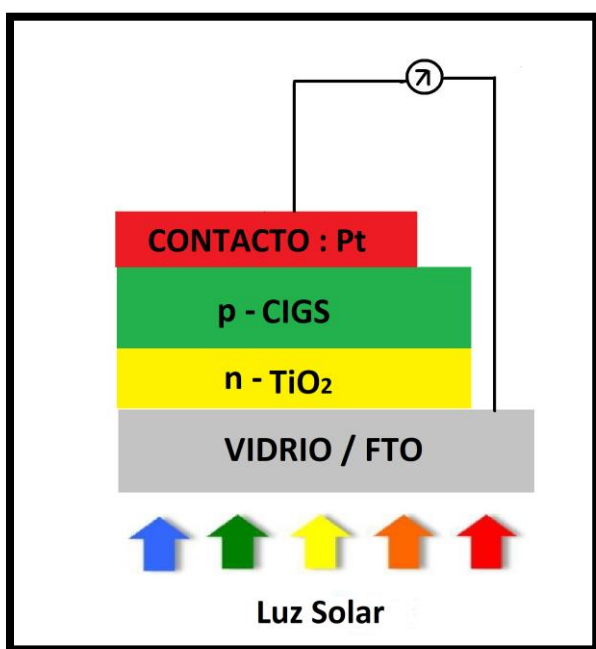


Figura 3. 3: Representación esquemática del dispositivo fotovoltaico

3.6. Caracterización de Propiedades Físicas de las muestras

En nuestro estudio, se realizaron diferentes técnicas de caracterización para evaluar las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de las películas delgadas de CIGS. De particular interés fue la determinación de la estructura cristalina del compuesto, mediante el uso de difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia IRTF y Espectroscopia Raman.

Los aspectos más relevantes del análisis de las técnicas antes mencionadas son discutidos brevemente en las siguientes secciones.

3.6.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para la identificación de fases de un material cristalino y proporciona información de las dimensiones de la celda unitaria. Para nuestro análisis se utilizó un difractómetro de rayos X Rigaku Ultima III para caracterizar las muestras con $x=0.1$ y 0.2 y para el resto de las muestras, esto es, $x=0.3$ a 0.6 se caracterizó en un difractómetro Bruker D8 Advance Eco.

La difracción de rayos X se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para reducir la radiación monocromática, colimados para concentrarse y dirigidos hacia la muestra.

La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva y un rayo difractado cuando las condiciones satisfacen la Ley de Bragg (Ec. 3.1)

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.1)$$

La ley de Bragg (Smekal, 1923), relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciado reticular en una muestra

cristalina. La conversión de los picos de difracción en espaciamiento ‘‘d’’ permite la identificación del material porque cada material tiene un conjunto de espaciamiento único. Los rayos X se generan en un tubo de rayos catódicos calentando un filamento para producir electrones, acelerando los electrones hacia un blanco mediante la aplicación de un voltaje, y bombardear el material objetivo con electrones. Cuando los electrones tienen energía suficiente para desalojar los electrones del caparazón interior del material objetivo, se producen espectros de rayos X característicos. Estos espectros constan de varios componentes. La longitud de onda específica es característica del material objetivo (Cu, Fe, Mo y Cr). (Ibitoye & Afonja, 2008)

El cobre es el material objetivo más común para la difracción de un solo cristal, con radiación $\text{CuK}\alpha$ igual a 1.541 Å. Estos rayos X se colocan en colimación y se dirigen a la muestra. La colimación se realiza con conos o colimadores (colimadores de múltiples hojas o diafragmas iris) que se unen directamente en frente del tubo de rayos X. A medida que se rotan la muestra y el detector, se registra la intensidad de los rayos X reflejados. Cuando la geometría de los rayos X inciden en la muestra satisface la ecuación de Bragg, se produce una interferencia constructiva y se produce un pico de intensidad. Un detector registra y procesa esta señal de rayos X y convierte la señal en una tasa de conteo que luego se envía a un dispositivo como una impresora o un monitor de computadora.

3.6.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja se usa para la identificación y el estudio de los grupos funcionales de las moléculas que componen el material a analizar. Para

nuestro análisis se utilizó un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet IS50 ($\lambda_{laser} = 1064\text{ nm}$ – Rango 400 cm^{-1} a 4000cm^{-1}).

Un espectrómetro infrarrojo funciona con una pequeña muestra que es colocada en una celda, donde es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de onda de 4000 cm^{-1} hasta 600 cm^{-1} . La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida por la muestra sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de muestra, lo que se conoce como el espectro infrarrojo de absorción de la muestra.

En la región infrarroja del espectro, las frecuencias de resonancia (vibración) de una molécula se deben a la presencia de grupos funcionales moleculares. Un grupo funcional es simplemente un grupo de dos o más átomos, enlazados de una manera específica.

3.6.3. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-vis)

Esta técnica se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la longitud de onda.(Skoog, Holler, & Crouch, 2018). La absorción en el rango visible afecta directamente el color percibido de las sustancias químicas implicadas. En esta región del espectro electromagnético, átomos y moléculas experimentan transiciones electrónicas.

Para nuestro análisis se hizo uso de un Espectrofotómetro UV-vis Analytic Jena Specord Plus 250 (Rango: $190\text{-}1100\text{ nm}$ - Lámpara: Halógeno y Deuterio).

3.6.4. Espectroscopía Raman

Esta técnica se basa en los fenómenos de dispersión inelástica (dispersión Raman) de luz monocromática en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano. La luz dispersada inelásticamente presenta cambios de energía respecto a la luz incidente o las dispersiones elásticas, los cuales están relacionados con los modos de baja frecuencia de las moléculas como los vibratorios, rotatorios, y otros. Estos son característicos de los materiales analizados e independientes de la frecuencia de la luz incidente.

Permite identificar las estructuras cristalinas de nuestras muestras mediante sus modos de vibración y es de gran utilidad para distinguir compuestos.

Se ha empleado para diferenciar la fase de interés (CIGS) de las fases secundarias más frecuentes. Para ello utilizamos un Espectrómetro Thermo Scientific Nicolet IS50 ($\lambda_{laser} = 1064\text{ nm}$ – Rango 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}).

3.6.5. Microscopia Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido es utilizado para la caracterización de muestras sólidas y es capaz de producir imágenes de alta resolución (3 nm) y elevada profundidad de campo de la superficie utilizando las interacciones electrón-materia.

Esta interacción haz-muestra, arranca electrones de la muestra (electrones secundarios) que son captados por detectores situados en la columna del microscopio.

A partir de la información proporcionada por estos detectores, el sistema de control del microscopio elabora una imagen en escala de grises de la superficie de la muestra. Normalmente para visualizar las muestras en MEB se puede trabajar a bajos kV, dependiendo de la muestra a observar, de igual forma, el equipo tiene la capacidad de

realizar análisis químico de la muestra por medio de un detector de energía dispersiva (EDX) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar varios análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies, en este caso se trabajar con voltajes mayores, entre 15 y 30 kV. (Prin, Hernández, & Rojas De Gáscue, 2010)

Se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales presentes en las muestras a estudio.

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido Tescan Vega 3 LMU (Resolución: 3.0 nm en 30 kV / 2.0 nm en 30 kV) Magnificación $2.5 \times 10^6 \times$)

3.6.6. Caracterización de las celdas solares: medición de la curva característica J-V y su eficiencia.

Las celdas solares que fueron desarrolladas en este trabajo de investigación se caracterizaron mediante la técnica de curvas de intensidad de corriente frente al voltaje (I - V) para así poder calcular el porcentaje de eficiencia cuántica externa (EQE) en función de la longitud de onda (λ), esta técnica es usada solo para las celdas.

De la curva J - V puede extraerse parámetros característicos que definen el funcionamiento de una celda solar, como son la corriente de cortocircuito (I_{sc}), voltaje a circuito abierto (V_{oc}), el factor de forma (FF) y la eficiencia de conversión (η), estos parámetros fueron descritos en la sección 1.1.4.

Para esta medición fue utilizado un Solar Simulator ABET Technologies Sun 3000.

4. CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados, de las películas delgadas de CIGS obtenidas por spin coating variando la concentración en el compuesto.

4.1. Difracción de Rayos X en películas delgadas de CIGS

La película de CIGS fue usada como capa absorbente en la celda solar, éstas fueron crecidas sobre sustrato de Vidrio/FTO utilizando esta capa sin tratamiento térmico. La figura 4.1 muestra los difractogramas de rayos X de las películas delgadas a diferentes concentraciones, esto es, variando “x” de 0.1 a 0.6 en el compuesto.

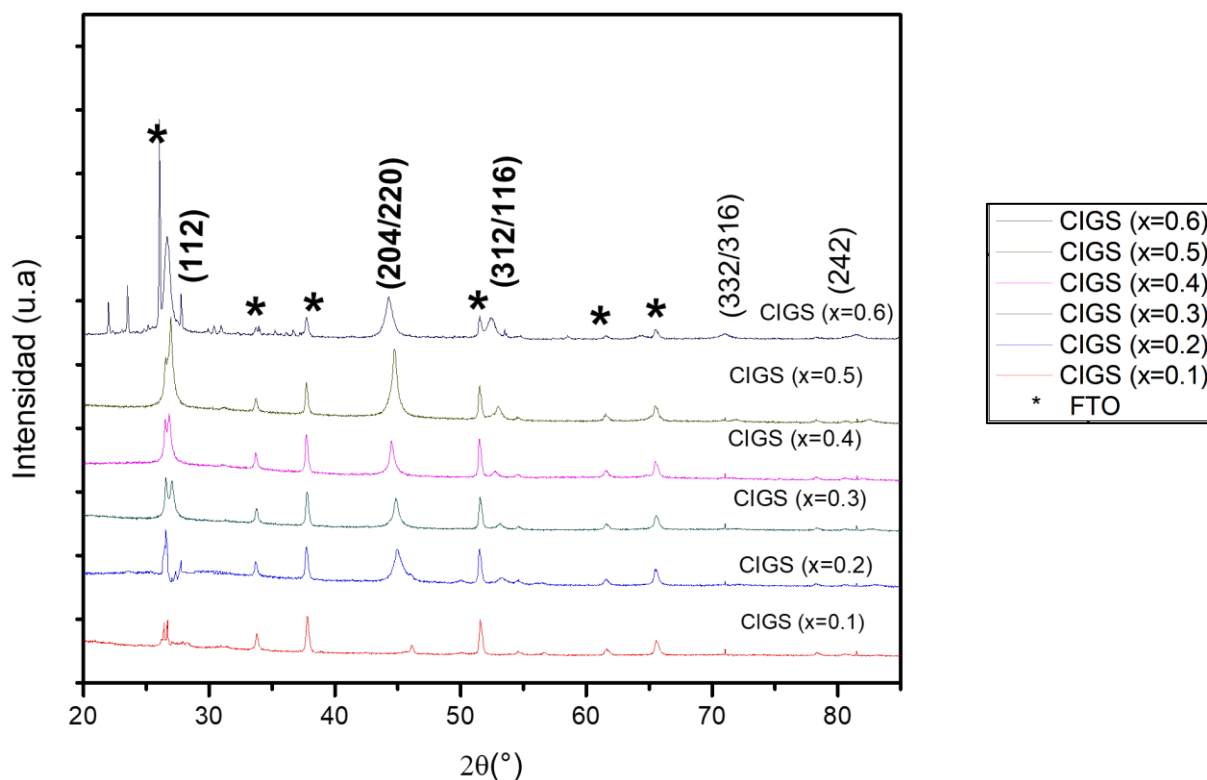


Figura 4. 1 Difractogramas de Rayos X de las películas de CIGS correspondientes a diferentes concentraciones.

Se puede apreciar tres picos característicos que se observan en **26.7°, 44.8°, 52.8°**, los cuales corresponden a los planos **(112), (220/204), (312/116)** característicos de una estructura tetragonal calcopirita.(Jhon, Vequizo, Wang, & Ichimura, 2011; Konan, Saraka, Gbaha, Konan, & Hadjoudja,2011)

Como los patrones de difracción obedecen la Ley de Bragg ($\lambda = 2 d \sin \theta$), el incremento del ángulo es equivalente a la disminución del espaciamento “**d**” o los parámetros de red.

Además, se aprecia una preferencia en orientación en la dirección (112), seguido del pico en la orientación de los planos (220/204) y con menor intensidad en los planos (312/332).(Lee, Park, & Kim, 2011; Ramakrishna Reddy & Chalapathy, 1999)

A medida que aumenta la porción de Ga, se superponen los picos, el pico (220) / (204) y el pico (116) / (312), pero se observan en dos picos individuales, respectivamente. Dicho efecto está asociado a una disminución del volumen de la celda unidad ($r_{Ga} < r_{In}$), confirmando así la inserción del Ga en la red cristalina.

De todas estas muestras se ha elegido continuar con las concentraciones de $x=0.3 - 0.5$.

4.2. Caracterización por Espectroscopia IRTF

La espectroscopía IRTF se utilizó para identificar los grupos funcionales presentes en los subproductos que se formaron en la fase líquida durante la reacción.

En la figura 4.2, se presenta la comparación entre 3 diferentes concentraciones de dopaje en el compuesto, mostrando así diferentes modos de vibración de los enlaces correspondientes a los grupos funcionales descritos posteriormente.

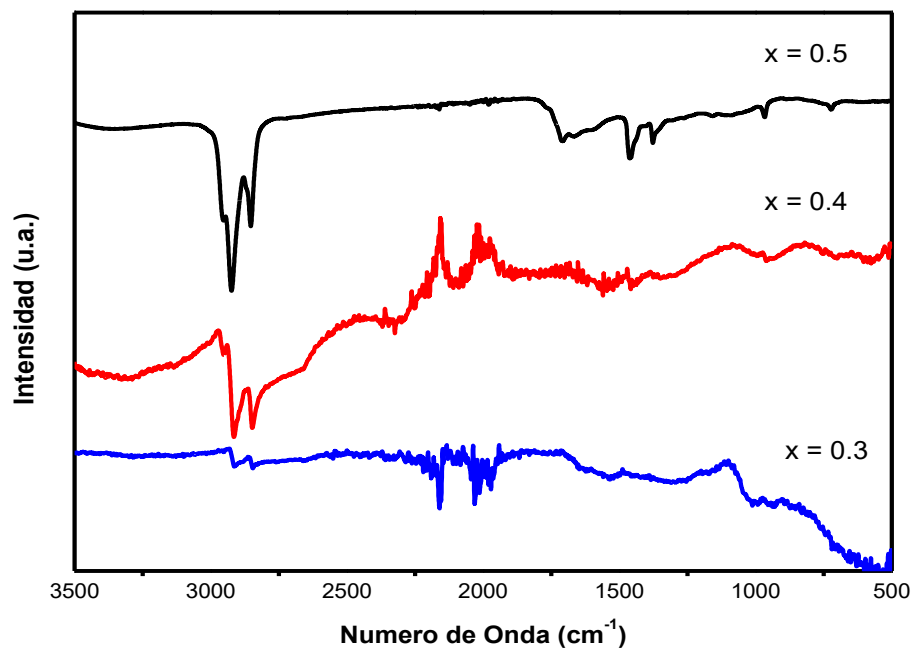


Figura 4. 2 Espectro de Transmisión IRTF para concentraciones $x = 0.3-0.5$.

En la Tabla 3, se muestra los números de onda correspondientes a los modos de vibración (ν indica los modos de estiramiento y δ los modos de deformación, donde los subíndices "s" y "a" simbolizan modos de vibración simétrica y asimétrica correspondientemente) de la función de grupos identificados en la Figura 4.2.

Tabla 3: Modos de Vibración observados en el Espectro IR [42–44]

Número de onda (cm^{-1})	Modos de Vibración
3337	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3005	<i>cis</i> ν_s (-CH=)
2955	ν_a (CH_3)
2922	ν_a (CH_2)
2852	ν_s (CH_2)
2164	<i>no identificado</i>
1652	ν (C=C)
1566	δ_s (NH_2)
1466	δ_s (NH_2)
1378	δ_s (CH_3)
966	<i>trans</i> δ_s (-CH=)
794	δ (NH_2)
722	δ (CH_2)
661	ν (C-Cl)

4.3. Caracterización por Espectroscopia UV-vis

Esta técnica fue utilizada, para determinar en qué rango de longitudes de onda absorbe la película delgada de CIGS, en función de las concentraciones utilizadas (0.3, 0.4, 0.5), encontrándose una longitud de onda en 591.8 nm, 592 nm y 610 nm respectivamente, observada en la Figura 4.3.

Además, podemos aseverar que la película delgada absorbe dentro del rango visible. (García, 2013.)

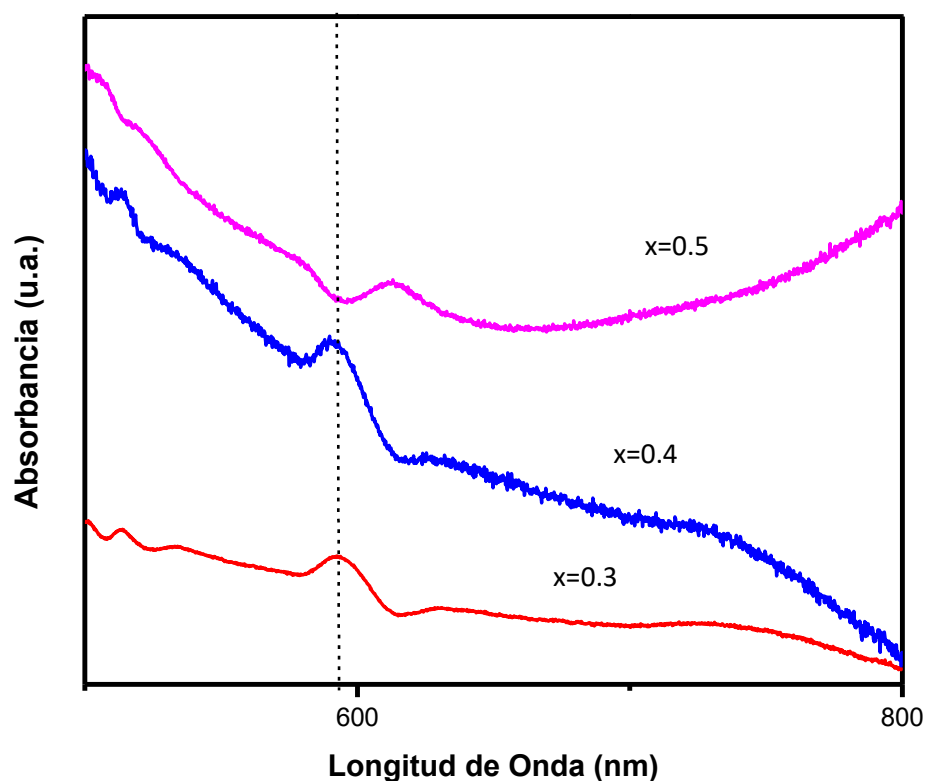


Figura 4. 3 Espectro de Absorbancia UV-vis para concentraciones $x = 0.3-0.5$.

4.4. Caracterización por espectroscopia Raman

Esta técnica fue utilizada para estudiar la estructura de las películas delgadas de CIGS y las fases de separación, las cuales no se pueden apreciar por DRX.

La Figura 4.4 muestra los picos correspondientes a los espectros Raman para las 3 concentraciones de $x = 0.3, 0.4, 0.5$. Todos estos espectros presentan un pico de fonón de modo característico, esto es, 169.16 cm^{-1} , 172 cm^{-1} y 173 cm^{-1} .

Estos desplazamientos pueden relacionarse con el modo A_1 de vibración del compuesto CIGS. Este modo es el dominante habitualmente en calcopirita y corresponde a la

vibración entre aniones Se-Se (Palm, Jost, Hock, & Probst, 2007) lo que permite confirmar los datos obtenidos por DRX.

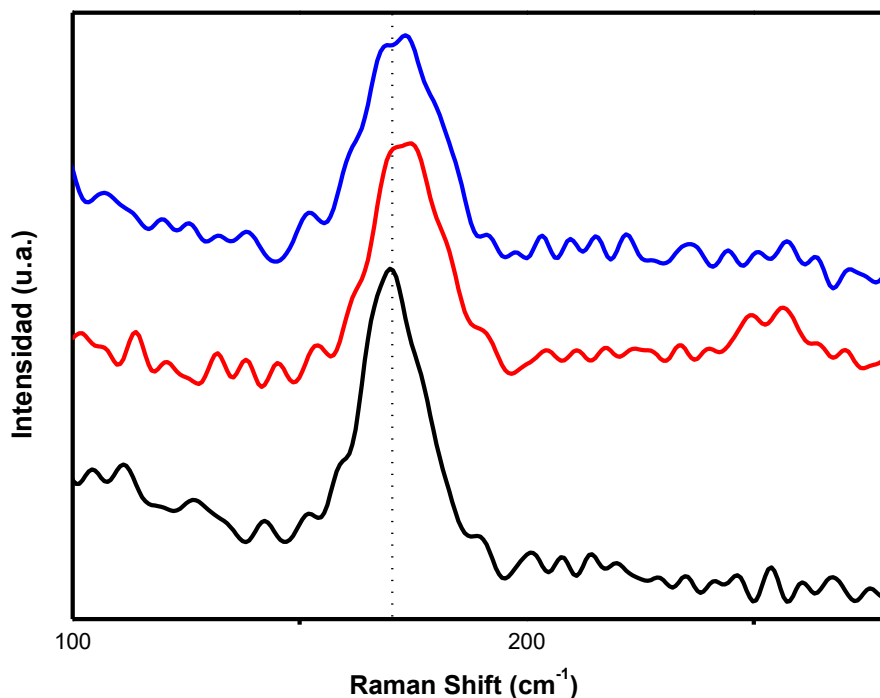


Figura 4. 4 Espectro Raman para concentraciones $x = 0.3-0.5$.

4.5. Caracterización por Microscopia electrónica de Barrido.

La morfología superficial se presenta en la Figura 4.5, la cual fue medida de la muestra de $\text{CuIn}_{(0.5)}\text{Ga}_{(0.5)}\text{Se}_2$. Donde se describe una morfología formada por aglomeraciones de partículas pequeñas cercanas a $1\mu\text{m}$ e inclusive menores a 500 nm . (Figura 4.5-a). Al hacer una magnificación mayor a la anterior (Figura 4.5-b) se puede apreciar que las aglomeraciones están en un orden aleatorio; esto es justificado por lo que la película delgada presenta una naturaleza amorfa debido al uso de la técnica de spin coating, la cual no garantiza en gran medida una buena uniformidad en la muestra.

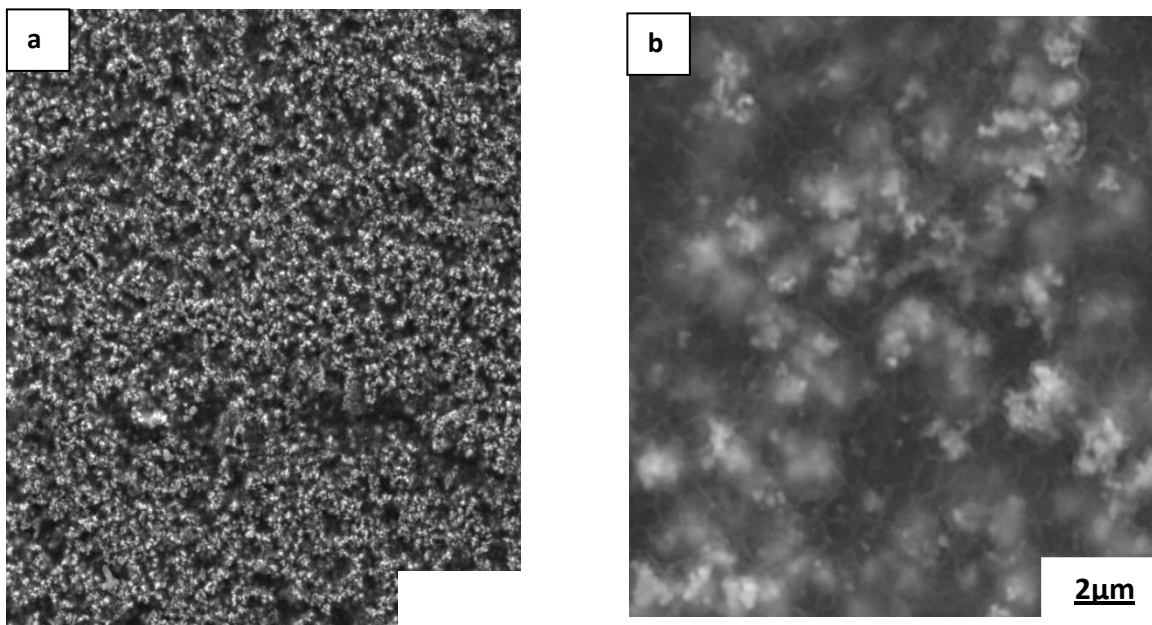


Figura 4. 5: Micrografía MEB de la película delgada CIGS ($x=0.5$): a) Tomada a una magnificación de 10 kx y b) Tomada a una magnificación de 20 kx.

4.6. Medición de la eficiencia mediante curva J-V para la celda solar.

La celda solar de CIGS ($x=0.5$) es mostrada en la figura 4.6.a, la cual posee sobre su superficie varios contactos de platino. Por medio de una cámara del equipo de simulador solar se puede apreciar en magnificación dichos contactos, en los cuales se ponen los terminales del simulador, haciendo pasar voltaje (de $-0.2V$ a $0.2V$) registrando diferentes valores de corriente. Se muestra la curva $J-V$ en la figura 4.6.b. en oscuridad e iluminación de la estructura fotovoltaica: Vidrio/FTO/ TiO_2 / $CuIn_{(0.5)}Ga_{(0.5)}Se_2$ /Pt; a partir de estos datos se puede hacer el cálculo de la corriente máxima y voltaje máximo para hallar la potencia ($P=J_{max} * V_{max}$) determinando así el punto máximo de potencia de la celda. Para el cálculo de la eficiencia se ha tenido en cuenta que el filtro usado fue de $AM\ 1.5$ (Gueymard, 1995) , lo que representa un Sol y el área iluminada fue de $1\ cm^2$ con una irradiancia con un valor de $1000\ W/m^2$.

Se obtuvo los parámetros básicos de eficiencia de la celda de $V_{oc}=0.62$ V, $J_{sc}=1.23$ mA/cm², el FF de 77 % y $\eta=0.6$ %.

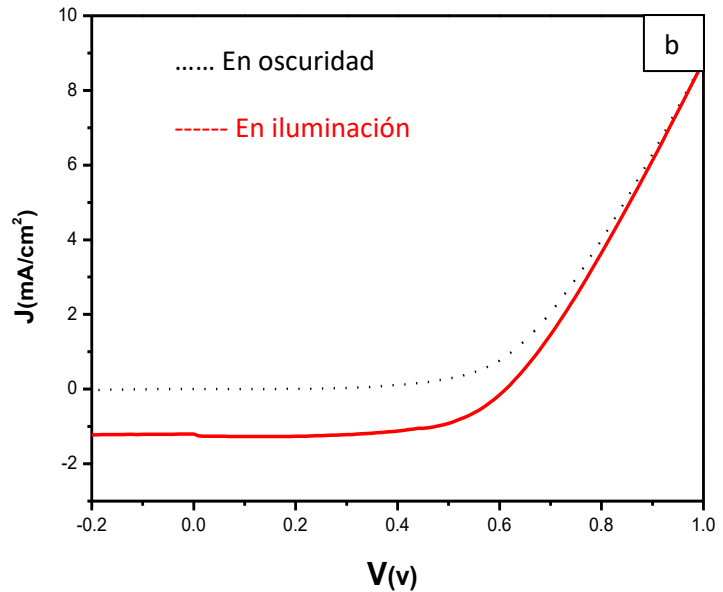
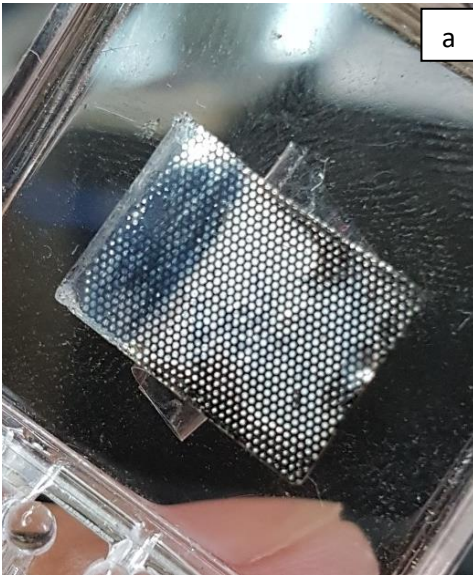


Figura 4. 6 a) Celda solar de CIGS ($x=0.5$). b) Curva J-V para la Celda Solar de CIGS ($x=0.5$)

Como se puede notar la eficiencia de la celda fue de 0.6%, esto debido a la densidad de corriente la cual toma un valor muy pequeño, esto es debido a que en la película de CIGS usada como absorbente se ha creado *niveles trampa*. (Sabet et al., 2014; Sabet, Salavati-Niasari, Ghanbari, & Amiri, 2015)

Estos bajos valores son debido en primer lugar a la morfología de la película delgada, es decir mientras las partículas sean más pequeñas los bordes de grano van aumentando, en consecuencia, esto hace que en el desplazamiento de los electrones algunos queden atrapados en dichos niveles. (Xu et al., 2017) (Schoen et al., 2009)

Además, al decrecer el tamaño de las partículas el band gap del semiconductor aumenta, lo cual hace que las transiciones de la banda de valencia a la de conducción de los electrones sea en menor concentración. Por lo tanto, los electrones capturados en estos niveles no se pueden transferir al circuito externo y por ello afectará al valor de la densidad de corriente del circuito.

5. CAPITULO V: CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se ha logrado obtener películas delgadas de CuInGaSe_2 a partir de precursores de anhídridos de Cu, In, Ga y Se en polvo, usando únicamente como solvente oleilamina que tuvo un rol tanto como agente reductor y estabilizante.

Para esto se usó el método solvothermal, siendo este método el más efectivo para sintetizar materiales de este tipo, con el propósito de obtener la ‘tinta’ de CIGS, la cual se ha usado para realizar las películas delgadas, realizadas en condiciones de laboratorio, es decir, sin llevarlas a vacío o a un ambiente inerte.

El precalentamiento del sustrato juega un papel importante al momento de formar la película delgada, ya que, sin este paso intermedio, la tinta es desperdiciada en demasía al no haber adherencia.

Se corroboró la obtención del material por DRX obteniéndose la fase tetragonal calcopirita (*JCPDS N.º 35-1102*). Que fue confirmada por Espectroscopia Raman, esta última reafirma el pico característico de la fase calcopirita del material.

De aquí se rescata que a medida que la porción de *Ga* incrementa, los picos de difracción se observan desplazados a ángulos más altos. Se informó que esta orientación particular (*112*) es favorable para la conversión de energía solar efectiva.

La introducción del 50 % Ga en el compuesto resultó ser la más eficiente en cuestión de realizar las películas delgadas, esto es confirmado tanto por DRX como Raman.

La eficiencia fue calculada indirectamente, y ésta fue evaluada para la pequeña celda solar de $\text{CuIn}_{(0.5)}\text{Ga}_{(0.5)}\text{Se}_2$ haciendo uso de la curva *J-V*, medida bajo las siguientes condiciones, esto es, AM 1.5 a una temperatura de 25°C, obteniéndose así los parámetros de dicho

cálculo como son: $V_{oc}=0.62$ V, $J_{sc}=1.23$ mA/cm², el FF de 77 % obteniendo así un valor de 0.6%.

Como ya se ha hecho mención la densidad de corriente es pequeña es comparación a trabajos similares, debido a que las partículas pequeñas presentes en la muestra hacen que los bordes de grano aumenten y se generen niveles trampa, lo que hace que los electrones sean capturados y no lleguen a su destino, provocando que no se transfieran al circuito externo.

Esto bien, es justificado por la morfología, presentada en la discusión de la Figura 4.5.

Además de que al ser las partículas más pequeñas el band gap de nuestro material incrementa, haciendo difícil la transición de los electrones de la banda de valencia a la de conducción, ocasionando valores pequeños en la corriente resultante al circuito externo.

Recomendaciones para trabajos futuros

Con el propósito de mejorar la eficiencia de las celdas solares de capa absorbente de CIGS, se sugiere hacer un estudio a fin de controlar el espesor de las películas delgadas para determinar si la eficiencia es función del espesor. Además, sugerimos caracterizar la capa de TiO₂, esto es, investigar las propiedades eléctricas como su conductividad y su resistividad con el fin de obtener la concentración de portadores presentes y su movilidad.

Finalmente recomendamos estudiar otros contactos metal-semiconductor como oro y plata, para hacer una comparación con la corriente de corto circuito en nuestro dispositivo, en el cual utilizamos platino.

6. REFERENCIAS

- Abdullah, H., & Habibi, S. (2013). Effect of Annealing Temperature on CuInSe₂ /ZnS Thin-Film Solar Cells Fabricated by Using Electron Beam Evaporation. *International Journal of Photoenergy*, 2013, 1–5. <https://doi.org/10.1155/2013/568904>
- Energ, M. (2008). Tecnologías Fotovoltaicas en Lámina Delgada.
- Fallis, A. . (2013). *ENERGIA SOLAR imp. Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- García, S. (2013). INSTRUMENTOS DE OBSERVACIÓN.
- Goetzberger, A., Hebling, C., & Schock, H.-W. (2003). Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 40(1), 1–46. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00092-X](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00092-X)
- Gordillo, G., & Calder, C. (2003). Determination of optical constants of Zn x In 1 – x Se thin films deposited by evaporation, 49(4), 329–334.
- Gordillo, G., & Calderón, C. (2003). CIS thin film solar cells with evaporated InSe buffer layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77(2), 163–173. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00319-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00319-7)
- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., & Warta, W. (2011). Solar cell efficiency tables (version 37). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19(1), 84–92. <https://doi.org/10.1002/pip.1088>
- Gudage, Y. G., Deshpande, N. G., Sagade, A. A., & Sharma, R. (2009). Room temperature electrosynthesis of ZnSe thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 488(1), 157–162. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.036>
- Gueymard, C. (1995). SMARTS2, A Simple Model of the Atmospheric Radiative Transfer

of Sunshine: Algorithms and performance assessment Simple Model for the Atmospheric Radiative Transfer of Sunshine (SMARTS2) Algorithms and performance assessment.

Hariskos, D., Spiering, S., & Powalla, M. (2005). Buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules. *Thin Solid Films*, 480–481(August), 99–109.

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.118>

Ibitoye, S. A., & Afonja, A. A. (2008). Characterization of Cold Briquetted Iron (CBI) By X-Ray Diffraction Technique. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 07(01), 39–48. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2008.71003>

Jhon, J., Vequizo, M., Wang, J., & Ichimura, M. (2011). Fabrication of Transparent p-Type Cu_xZn_yS Thin Films by the Electrochemical Deposition Method Improvement of Electrochemically Deposited Cu₂O/ZnO Heterojunction Solar Cells by Modulation of Deposition Current Ying Song and Masaya Ichimura - Fabrication of Photoconductive Copper Oxide Thin Films by the Chemical Bath Deposition Technique Muhammad Muhibbullah and Masaya Ichimura - Electrodeposition of SnO₂ Thin Films from Aqueous Tin Sulfate Solutions. *Japanese Journal of Applied Physics Kai Yang and Masaya Ichimura Jpn. J. Appl. Phys*, 50.

Kalogirou, S. A. (2014). *Solar energy engineering : processes and systems*.

Kanayama, M., Oku, T., Akiyama, T., Kanamori, Y., Seo, S., Takami, J., Murozono, M. (2013). Microstructure Analysis and Properties of Anti-Reflection Thin Films for Spherical Silicon Solar Cells. *Energy and Power Engineering*, 5, 18–22.

<https://doi.org/10.4236/epe.2013.52A003>

Kar, M., Agrawal, R., & Hillhouse, H. W. (2011). Formation Pathway of CuInSe₂ Nanocrystals for Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 133(43),

17239–17247. <https://doi.org/10.1021/ja204230d>

- Konan, K., Saraka, J., Gbaha, P., Konan, K., & Hadjoudja, B. (2007.). Absorption Coefficient and Energy Gap of Vacuum Free CSVT Deposited CuInSe₂ Thin Films.
- Konovalov, I. (2004). Material requirements for CIS solar cells. *Thin Solid Films*, 451, 413–419. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.10.115>
- Kushiya, K. (2012). CuInSeS₂Based Thin-Film Photovoltaic Technology in the Gigawatt Production Era. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51(10S), 10NC01. <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.10NC01>
- Lee, D.-Y., Park, S., & Kim, J. (2011). Structural analysis of CIGS film prepared by chemical spray deposition Keywords: Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Spray pyrolysis Chalcopyrite ordering CuAu ordering Solar cell. *Current Applied Physics*, 11, S88–S92. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.11.089>
- Light Generated Current | PVEducation. (2017). Retrieved September 1, 2017, from <http://www.pveducation.org/pvcdrom/light-generated-current>
- Lin, Y. S., Lien, S. Y., Wang, C. C., Hsu, C. H., Yang, C. H., Nautiyal, A., Lee, S. J. (2011). Optimization of recombination layer in the tunnel junction of amorphous silicon thin-film tandem solar cells. *International Journal of Photoenergy*, 2011. <https://doi.org/10.1155/2011/264709>
- Luque, A. (Antonio), & Hegedus, S. (2011). *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Wiley.
- Markvart, T. (2000). *Solar electricity*. Wiley.
- Meglali, O., Attaf, N., Bouraiou, A., Bougdira, J., Aida, M. S., & Medjahdi, G. (2014). Chemical bath composition effect on the properties of electrodeposited CuInSe₂ thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 587, 303–307.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.100>

- Olvera, M., Maldonado, A., & Asomoza, R. (1999). Propiedades físicas de películas delgadas de CuInS₂ obtenidas mediante la técnica de rocío químico. *Superficies y Vacío*, 113(8), 109–113.
- Palm, J., Jost, S., Hock, R., & Probst, V. (2007). Raman spectroscopy for quality control and process optimization of chalcopyrite thin films and devices. *Thin Solid Films*, 515(15), 5913–5916. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.162>
- Pearce, J. M. (2008). Industrial symbiosis of very large-scale photovoltaic manufacturing. *Renewable Energy*, 33(5), 1101–1108. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.07.002>
- Prin, J. L., Hernández, G., & Rojas De Gáscue, B. (2010). OPERANDO EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO COMO HERRAMIENTA PARA EL ESTUDIO DE LOS POLÍMEROS Y OTROS MATERIALES. Parte II: EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRASMISIÓN (MET). *Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen Iberoam. Polim*, 11(111), 58–72.
- Qin, J., Zhang, Z., Shi, W., Liu, Y., Gao, H., & Mao, Y. (2017). The optimum titanium precursor of fabricating TiO₂ compact layer for perovskite solar cells. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2418-9>
- Quaschnig, V. (2005). *Understanding Renewable Energy Systems. International Journal of Environmental Studies* (Vol. 67). <https://doi.org/10.1080/00207230600720431>
- Ramakrishna Reddy, K. T., & Chalapathy, R. B. V. (1999). Structural Properties of CuGa_xIn_{1-x}Se₂ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis. *Crystal Research and Technology*, 34(1), 127–132. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4079\(199901\)34:1<127::AID-CRAT127>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4079(199901)34:1<127::AID-CRAT127>3.0.CO;2-5)
- Razykov, T. M., Ferekides, C. S., Morel, D., Stefanakos, E., Ullal, H. S., & Upadhyaya, H.

- M. (2011). Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. *Solar Energy*, 85(8), 1580–1608. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.12.002>
- REN 21. (2017). *Renewables 2017: global status report*.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.082>
- Repins, I., Contreras, M., Romero, M., Yan, Y., Metzger, W., Li, J., Noufi, R. (2008). Characterization of 19.9%-efficient CIGS absorbers. *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2008.4922628>
- Ryan, B. (2004). Key findings. *RENEWABLES 2012 GLOBAL STATUS REPORT*.
- Sabet, M., Salavati-Niasari, M., Ghanbari, D., & Amiri, O. (2015). Synthesis of copper indium sulfide nanoparticles via microwave approach and investigation of their behavior in solar cells. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 45(7), 1025–1032.
<https://doi.org/10.1080/15533174.2013.862659>
- Sabet, M., Salavati-Niasari, M., Ghanbari, D., Amiri, O., Mir, N., & Dadkhah, M. (2014). Synthesis and characterization of CuInSe₂ nanocrystals via facile microwave approach and study of their behavior in solar cell. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 25, 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.09.017>
- Sahal, M., Marí, B., & Mollar, M. (2009). CuInS₂ thin films obtained by spray pyrolysis for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 517(7), 2202–2204.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.10.131>
- Santos, D. B. (2015). Introducción a la Energía Fotovoltaica.
- Schoen, D. T., Meister, S., Peng, H., Chan, C., Yang, Y., & Cui, Y. (2009). Phase transformations in one-dimensional materials: applications in electronics and energy sciences. <https://doi.org/10.1039/b820624d>

- Shadai Lugo Loredó. (2014). *DISEÑO DE CELDAS SOLARES EN PELÍCULA DELGADA USANDO CuInS₂, CuInSe₂ y AgInS₂ COMO CAPAS ABSORBEDORAS*.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2018). *Principles of instrumental analysis*.
- Smekal, A. (1923). Zur Quantentheorie der Dispersion. *Die Naturwissenschaften*, 11(43), 873–875. <https://doi.org/10.1007/BF01576902>
- Surek, T. (2005). Crystal growth and materials research in photovoltaics: progress and challenges. *Journal of Crystal Growth*, 275(1–2), 292–304. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.10.093>
- Touafek, N., Aida, M. S., & Mahamdi, R. (2012). CuInSe₂ Solar Cells Efficiency Optimization. *American Journal of Materials Science*, 2(5), 160–164. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20120205.05>
- U.S. EIA. (2012). *Annual Energy Review 2011*. U.S. Energy Information Administration. [https://doi.org/EIA-1384\(2011\)](https://doi.org/EIA-1384(2011))
- U.S. Energy Information Administration. (2015). Annual Energy Outlook 2015. *Office of Integrated and International Energy Analysis*, 1, 1–244. [https://doi.org/DOE/EIA-0383\(2013\)](https://doi.org/DOE/EIA-0383(2013))
- Wicks, G. W. (1993). Molecular beam epitaxy of III–V semiconductors. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 18(3), 239–260. <https://doi.org/10.1080/10408439308242561>
- Xu, J., Luan, C.-Y., Tang, Y.-B., Chen, X., Zapfen, J. A., Zhang, W.-J., Lee, C.-S. (2017). Low-Temperature Synthesis of CuInSe₂ Nanotube Array on Conducting Glass Substrates for Solar Cell Application. <https://doi.org/10.1021/nn101467p>
- Zimmer, T. (2013). Semiconductores y la unión P-N.