

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA**

**ESTUDIO MEDIANTE MICROBALANZA DE CRISTAL DE
CUARZO DEL CRECIMIENTO EN DISOLUCIÓN ACUOSA DE
LÁMINAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS**

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

**M^a Begoña Asenjo Zamorano
Departamento de Energías Renovables (CIEMAT)
Madrid (2007)**



MINISTERIO
DE EDUCACIÓN
Y CIENCIA

Ciemat

Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

**ESTUDIO MEDIANTE MICROBALANZA DE CRISTAL DE
CUARZO DEL CRECIMIENTO EN DISOLUCIÓN ACUOSA DE
LÁMINAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS**

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, presentada por:

M^a Begoña Asenjo Zamorano
Departamento de Energías Renovables (CIEMAT)
Madrid (2007)

Director:
Antonio Martínez Chaparro
Departamento de Energía (CIEMAT)

Tutora:
M^a Pilar Souza Castelo
Departamento de Química Inorgánica (UAM)

1. INTRODUCCIÓN

1.1. LA ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA.....	7
1.2. CÉLULA SOLAR DE LÁMINA DELGADA.....	8
1.2.1. Células solares de calcogenuros de cobre e indio ($CuInS_2$, $CuInSe_2$).....	12
1.3. LA MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO (MCC).....	14
1.4. EL CRECIMIENTO QUÍMICO DE LÁMINAS SEMICONDUCTORAS.....	15
1.5. EL CRECIMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LÁMINAS SEMICONDUCTORAS.....	16
1.6. EL SULFURO DE INDIO (III).....	18
1.6.1. Propiedades eléctricas y ópticas.....	20
1.6.2. Métodos de obtención.....	21
1.7. EL SULFURO DE CINC.....	22
1.8. OBJETIVOS DE ESTA TESIS.....	25
1.9. BIBLIOGRAFÍA.....	27
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
2.1. MATERIALES Y REACTIVOS.....	33
2.2. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA CRECIMIENTO DE LÁMINAS DELGADAS CON MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO.....	34

2.3. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA EL ANÁLISIS DE LÁMINAS DELGADAS	37
2.3.1. <i>Perfilometría</i>	37
2.3.2. <i>Difracción de Rayos X (XRD)</i>	38
2.3.3. <i>Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)</i>	39
2.3.4. <i>Espectrometría de emisión con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)</i> ..	41
2.3.5. <i>Caracterización óptica: Espectroscopía de transmitancia y reflectancia</i>	42
2.3.5.1. Cálculo del coeficiente de absorción y determinación del borde de absorción..	43
2.3.6. <i>Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier</i>	44
2.3.7. <i>Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)</i>	45
2.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS CÉLULAS SOLARES. CURVAS INTENSIDAD VOLTAJE (I-V) Y RESPUESTA ESPECTRAL	46
2.5. BIBLIOGRAFÍA	50

3. RESULTADOS

3.1. PREPARACIÓN DE LÁMINAS DE In_2S_3 POR BAÑO QUÍMICO	53
3.1.1. <i>Metodología y reacciones</i>	53
3.1.2. <i>Calibración de la microbalanza de cristal de cuarzo</i>	54
3.1.3. <i>Influencia de la temperatura</i>	55
3.1.4. <i>Influencia de la composición de la disolución</i>	57
3.1.5. <i>Influencia de la agitación y efecto del oxígeno disuelto</i>	60
3.1.6. <i>Influencia del tiempo de reacción</i>	65
3.1.7. <i>Influencia del substrato</i>	66
3.1.8. <i>Caracterización de las láminas</i>	67
3.1.8.1. Difracción de Rayos X.....	67
3.1.8.2. Caracterización óptica: Espectroscopías de Transmitancia y Reflectancia.....	71
3.1.8.3. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (IR).....	78
3.1.8.4. Análisis mediante XPS.....	79
3.1.8.5. Microscopía SEM.....	86

3.2. PREPARACIÓN DE LÁMINAS DE In_2S_3 – ZnS POR BAÑO QUÍMICO	91
3.2.1. <i>Caracterización de láminas In_2S_3 – ZnS</i>	93
3.2.1.1. Caracterización óptica.....	93
3.2.1.2. Análisis mediante XPS.....	95
3.2.1.3. Análisis químico.....	99
3.2.1.4. Microscopía SEM.....	100
3.3. DEPÓSITO DE LÁMINAS DELGADAS DE ZnS	101
3.3.1. <i>Caracterización de láminas de ZnS</i>	103
3.3.1.1. Difracción de Rayos X.....	103
3.3.1.2. Caracterización óptica.....	105
3.3.1.3. Análisis mediante XPS.....	106
3.3.1.4. Microscopía SEM.....	111
3.4. CRECIMIENTO ELECTROQUÍMICO DE In_2S_3 Y CuInS_2	113
3.4.1. <i>Electrodepósito de In^0</i>	115
3.4.2. <i>Electrodepósito de S^0</i>	117
3.4.3. <i>Electrodepósito de Cu^0</i>	119
3.4.4. <i>Electrodepósito de In_2S_3</i>	120
3.4.4.1. Caracterización de las láminas de In_2S_3 electrodepositadas sobre substratos de Mo.....	121
3.4.4.1.1. Difracción de Rayos X.....	122
3.4.4.1.2. Análisis mediante XPS.....	124
3.4.4.1.3. Microscopía SEM.....	126
3.4.5. <i>Electrodepósito de CuInS_2</i>	127
3.4.5.1. Difracción de Rayos X.....	129
3.4.5.2. Análisis mediante XPS.....	130
3.5. RESULTADOS EN CÉLULAS SOLARES TIPO CuInS_2 / “buffer” / ZnO	134
3.5.1. <i>Metodología para preparación de las células solares</i>	134

3.5.2. Células solares tipo $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 / \text{ZnO}$	135
3.5.2.1. Crecimiento de la lámina “buffer” de In_2S_3 seguido mediante microbalanza química (MCC).....	136
3.5.2.2. Caracterización mediante curvas intensidad – voltaje (I-V).....	139
3.5.2.3. Caracterización mediante eficiencia cuántica.....	143
3.5.3. Células solares tipo $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 - \text{ZnS} / \text{ZnO}$	144
3.5.3.1. Crecimiento de la lámina “buffer” de $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{ZnS}$ seguido mediante microbalanza química (MCC).....	144
3.5.3.2. Caracterización curvas intensidad – voltaje (I-V).....	146
3.5.3.3. Caracterización mediante eficiencia cuántica.....	147
3.5.4. Células solares de $\text{CuInS}_2 / \text{ZnS} / \text{ZnO}$	148
3.5.4.1. Caracterización mediante eficiencia cuántica.....	151

3.6. BIBLIOGRAFÍA.....	152
------------------------	-----

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. CINÉTICA DE CRECIMIENTO EN BAÑO QUÍMICO DEL In_2S_3	157
4.1.1. Reacción de precipitación del In_2S_3	157
4.1.1.1. Presencia de In_2O_3 en las láminas de In_2S_3	158
4.1.1.2. Presencia de $\text{In}(\text{OH})_3$ en las láminas de In_2S_3	159
4.1.1.3. Mecanismo “electroless” – químico.....	160
4.1.1.4. Caracterización de las láminas $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$	162
4.2. CINÉTICA DE CRECIMIENTO EN BAÑO QUÍMICO DEL $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{ZnS}$	164
4.3. CINÉTICA DE CRECIMIENTO EN BAÑO QUÍMICO DEL ZnS	165
4.4. CINÉTICA DE CRECIMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL In_2S_3	168
4.5. CINÉTICA DE CRECIMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL CuInS_2	171

4.6. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE CÉLULAS SOLARES DE TIPO CuInS₂ / “buffer” ZnO, EN FUNCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS LÁMINAS “buffer” DESPOSITADAS.....	172
4.6.1. Láminas “buffer” tipo In ₂ S ₃ - In ₂ O ₃	172
4.6.2. Láminas “buffer” tipo In ₂ S ₃ - ZnS y tipo ZnS.....	174
4.7. BIBLIOGRAFÍA.....	176
5. CONCLUSIONES.....	179
6. Publicaciones a las que ha dado lugar esta Tesis.....	185

INTRODUCCIÓN

1.1 **ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA**

La sociedad empezó a tomar conciencia del problema de la utilización masiva de las reservas de combustibles fósiles durante la Primera Crisis del Petróleo en los años 70. Posteriormente, las crisis del petróleo han sido recurrentes por diversos motivos (guerras, cambios políticos, estrategias de países productores), lo que ha hecho del petróleo una fuente de energía insegura. Además, es una fuente limitada, estimándose las reservas de petróleo para mantener el consumo actual durante 50 años, mientras que las de carbón podrían durar para los próximos 200 años. Por otro lado el consumo masivo de combustibles fósiles lleva consigo un problema medioambiental cada vez más grave. Así, un reciente informe de las Naciones Unidas¹, atribuye de forma contundente a la actividad del ser humano sobre la Tierra todas las causas del calentamiento global del planeta, y el posible cambio climático que producirá en un futuro próximo. Es por ello que la sustitución del petróleo por otra fuente de energía es un objetivo necesario a corto-medio plazo.

Entre las opciones se encuentra, además de la energía nuclear, el aprovechamiento de los recursos energéticos renovables: la energía solar, eólica, hidráulica, geotérmica y de los océanos.

Los sistemas de producción de electricidad a partir de energía solar, denominados sistemas fotovoltaicos, posibilitan la transformación de la energía de la radiación solar en energía eléctrica. Bajo el nombre de “energía solar fotovoltaica” se incluye un conjunto de tecnologías que convierte la luz solar en electricidad utilizando un dispositivo denominado “célula solar”. El efecto fotovoltaico fue descubierto por el físico Edmund Becquerel en el año 1839, pero no es hasta 1954 cuando surge la idea del aprovechamiento de la energía solar para producir electricidad. En este mismo año Chapin et al². en los laboratorios Bell fabricaron el primer dispositivo que fue una célula de silicio. Las investigaciones iniciales en este campo se enfocaron al desarrollo de productos para aplicaciones espaciales, siendo su primera utilización exitosa en la fabricación de satélites artificiales.

Las células solares fueron comercializadas por primera vez en 1955, pero no es hasta comienzos de la década de los ochenta cuando se establecen las primeras compañías fotovoltaicas. Fue en esta década también que en Estados Unidos, el National

Renewable Energy Laboratory (NREL) estableció los métodos y estándares de prueba y funcionamiento para los módulos fotovoltaicos.

Las principales aplicaciones de la energía solar fotovoltaica en la actualidad son la alimentación de equipos aislados de red: telecomunicaciones, el bombeo del agua y la electrificación de las zonas rurales aisladas de la red. En cuanto a las aplicaciones conectadas a la red, destacan las centrales fotoeléctricas y la integración en edificios. La implantación de leyes como el Real Decreto 2818/1998 en España, que establece una prima incentivadora para la producción de electricidad a partir de energías renovables y la normativa específica publicada en el año 2000 y 2001 (R.D. 1663/2000 y Resolución de la Dirección General de Política Energética de 31 de mayo de 2001 respectivamente) que facilita y regula todos los trámites administrativos para la conexión a red de las instalaciones, han impulsado la aparición de nuevas empresas de fabricación, distribución e instalación.

El Plan de Fomento de las Energías Renovables de 1999, fijó que para el 2010 en España debería haber una potencia solar instalada de 143.7 MWp de los cuales 115 MWp deberían conectarse a red. Posteriormente en 2005 se aprobó un nuevo plan de Fomento de las Energías Renovables (Ministerio de Industria, turismo y Comercio) con un aumento de la contribución de las energías renovables (12.1 %), que aumentaba a 400 MW la previsión para 2010 de potencia fotovoltaica instalada.

1.2 CÉLULA SOLAR DE LÁMINA DELGADA

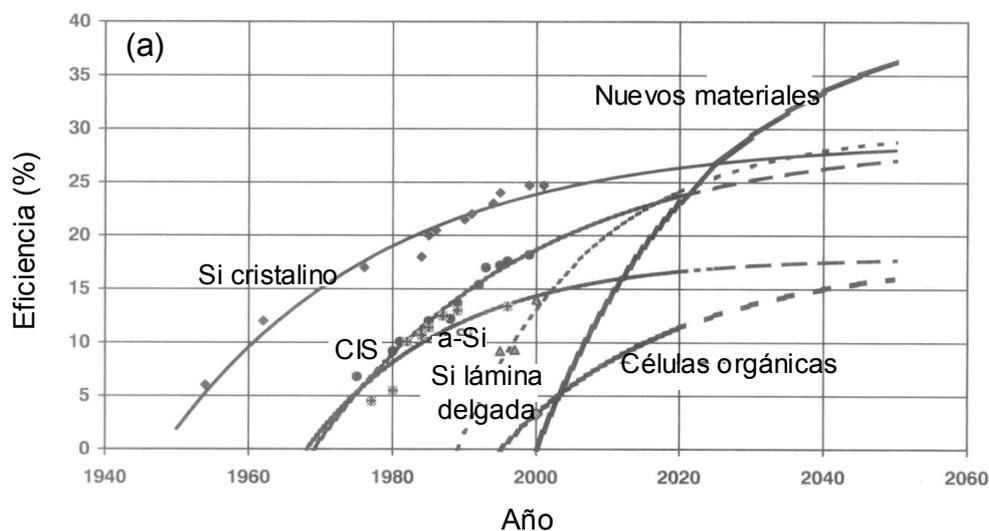
Los dispositivos fotovoltaicos se clasifican atendiendo al material que constituye la capa fotoeléctricamente activa, es decir, la absorbente de fotones. Así, se pueden clasificar en diferentes tipos, como de material simple, en este caso el material más utilizado es el silicio; de compuestos binarios, como es el caso de CdTe, GaAs, InP, CdS, Cu₂S y en general compuestos de materiales del grupo III-V; de compuestos ternarios entre los que cabe destacar los compuestos de estructura calcopirita basados en el Cu, como CuInSe₂, CuInS₂.

Si se atiende a la estructura interna de los materiales los podemos clasificar como: monocristalinos, multicristalinos, policristalinos, dispositivos híbridos y amorfos.

También se puede hacer una clasificación en función del tipo de unión entre el absorbente y la capa contigua con la que forma el campo eléctrico para separación de electrones y huecos: homouniones, si ambos materiales son químicamente iguales (silicio p y silicio n), heterouniones, si los materiales son distintos (por ejemplo CuInSe_2 y CdS).

Finalmente se pueden clasificar como de unión simple o de multi-unión, cuando hay varias uniones tandem, o en cascada, de materiales.

En la Figura 1.a se muestra la evolución temporal de las eficiencias de conversión de energía solar de distintos tipos de célula solar³, mientras que en la Figura 2.b se refleja con más detalle la evolución de la eficiencia en células de lámina delgada⁴.



(Fig. 1.a)

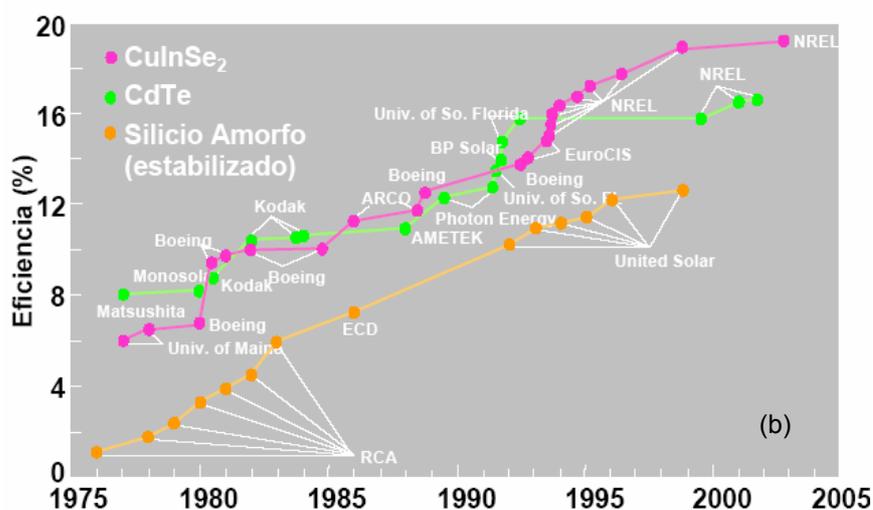


Figura 1. (a) Resultados pasados y predicciones futuras de las eficiencias de distintas células solares y (b) evolución de la eficiencia de conversión de células solares de lámina delgada obtenida por los diferentes centros de investigación.

El desarrollo de los materiales policristalinos en lámina delgada y su aplicación a dispositivos fotovoltaicos tiene como principal objetivo la reducción de los costes, así como dispositivos más ligeros que pueden adoptar diferentes formas e incluso ser flexibles. Ello se consigue gracias a materiales que absorben la luz en capas muy delgadas y que se depositan sobre sustratos como el vidrio. La elección de un material en lámina delgada conveniente para aplicaciones fotovoltaicas se basa en un número de factores que tienen en cuenta sus propiedades ópticas, eléctricas y químicas (absorción de luz, anchura de la banda prohibida (“band gap”), resistividad y estabilidad, principalmente), además de poder ser obtenido en láminas con propiedades adecuadas (espesor, uniformidad, morfología, etc).

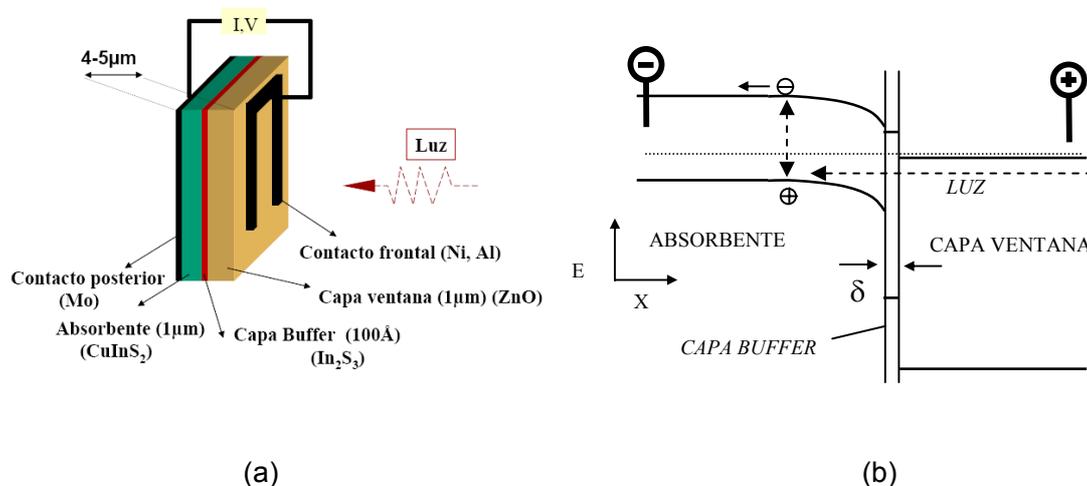


Figura 2. Esquemas de una célula solar de lámina delgada de calcogenuro de cobre e indio ($\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$) (a) y de bandas de energía electrónica de la misma (b).

Las células solares de lámina delgada están formadas por varias capas de materiales semiconductores con distinta función (Fig. 2). La luz solar llega a la superficie de la célula a través de la **capa ventana** y la capa “**buffer**”. Los fotones de energía superior a la anchura de la banda prohibida (E_g) de la **capa absorbente** generan pares electrón-hueco en la misma, que se separan gracias al campo eléctrico que hay en la unión del absorbente y la capa “**buffer**”, dando lugar a una corriente eléctrica. Esta corriente generada se denomina fotocorriente I_L , que con el voltaje desarrollado en la unión absorbente-“**buffer**” (fotovoltaje) debido al cambio en la concentración de portadores, da lugar a la posibilidad de generación de potencia eléctrica para ser utilizada en un circuito externo. El esquema de láminas se muestra en Figura 2.a, mientras que el de bandas de energía se da en la Figura 2.b.

Para extraer la corriente de la célula solar se disponen contactos metálicos en forma de dedos o mallas depositados sobre la capa ventana, así como una lámina metálica opaca, generalmente de Mo, en la cara posterior de la célula, bajo la capa absorbente (Fig. 2.a).

1.2.1 Células solares de calcogenuros de cobre e indio (CuInS_2 , CuInSe_2)

La estructura típica de una célula de calcogenuro de cobre e indio está representada en la Figura 2. Consiste en un substrato soporte, generalmente vidrio, recubierto por una capa de molibdeno de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de espesor, constituyendo el **contacto posterior**. Sobre ella se deposita la **capa absorbente** de CuInS_2 , CuInSe_2 (CIS), generalmente de más de $2 \mu\text{m}$ de espesor. Sobre ésta se deposita una **capa "buffer"** compuesta por una lámina de un material de mayor anchura de banda que la absorbente, tal como CdS, ZnSe, ZnS, In_2S_3 , entre otros, de unos 50 nm de espesor. Finalmente se deposita una lámina de un óxido conductor transparente (OCT), normalmente ZnO o ITO de $0.6 \mu\text{m}$ de espesor, como **capa ventana** a partir de la cual iluminar la célula. Además, una **capa antirreflectante** sobre la capa ventana puede ser necesaria para evitar pérdidas de fotones por reflexión, y mejorar con ello la eficiencia. La corriente eléctrica se extrae de la capa ventana a través de un contacto-rejilla de Ni/Al depositado sobre ella. En ellas la luz incide directamente sobre el OCT por el lado opuesto al soporte de vidrio/Mo. El absorbente CIS es un semiconductor tipo p y la lámina "buffer" junto con la lámina ventana son semiconductores tipo n, aunque no es éste un dispositivo clásico de tipo unión p-n.

El contacto posterior, Mo, debe ser lo menos resistivo posible, y debe formar un contacto óhmico con el absorbente que facilite la colección de portadores. La capa "buffer" no debe superar los 50 nm para minimizar la absorción de luz en la misma. La capa ventana (OCT) debe tener una energía de "gap" suficiente como para que pasen el mayor número de fotones a su través hacia el absorbente, y resistividad inferior a $10^{-3} \Omega\text{-cm}$. Este óxido conductor transparente contribuye ligeramente a la resistencia en serie de la célula, pero ello se compensa con la mejora de la eficiencia cuántica, reduciendo las pérdidas por reflexión en la superficie. Así el OCT puede ser utilizado como capa antireflectante, aunque la introducción de otra capa con ese único objetivo minimiza aún más las pérdidas por reflexión.

El "gap" del absorbente tiene que estar bien ajustado al espectro solar para maximizar la absorción de fotones. Se han realizado diferentes aproximaciones para calcular la eficiencia máxima teórica de una célula solar a partir de propiedades del material ideal y los modelos de uniones ideales^{5,6}. Las mejores eficiencias se alcanzan

con un absorbente con E_g próximo a 1.4 eV y una lámina ventana con E_g superior a 2.3 eV.

Otro parámetro importante a considerar en la elección del absorbente es el valor de su coeficiente de absorción (α). Cuanto mayor sea éste, menor será el espesor del material semiconductor requerido para absorber una determinada cantidad de fotones. Así para la tecnología en lámina delgada es necesario un material con un alto coeficiente de absorción, del orden de 10^4 - 10^5 cm^{-1} , como es el caso de los de composición tipo CIS (CuInSe_2 , CuInS_2).

Un requisito necesario para el buen funcionamiento y la estabilidad de una célula de lámina delgada, es que exista un acoplamiento adecuado entre las redes cristalinas y las afinidades electrónicas del absorbente y la capa ventana. Ello dará lugar al establecimiento de un campo eléctrico en la interfase en el que la recombinación de portadores sea mínima (Fig. 2.b).

En la Figura 3 se muestra un esquema típico de fabricación de la célula basada en sustrato CIS. Los metales (Mo, Cu e In) son depositados secuencialmente en evaporaciones sucesivas con cañón de electrones o por pulverización catódica ("sputtering"). A continuación se sigue un proceso de sulfuración de las láminas metálicas de indio y cobre por tratamientos térmicos en atmósfera de azufre (CTP y RTP) para formar así la lámina absorbente de CuInSe_2 o CuInS_2 . Debido al exceso de Cu resultante de este proceso en forma de CuS , se trata a la muestra con KCN y a continuación se deposita la lámina "buffer" (CdS) y se termina con el depósito de ZnO por pulverización catódica.

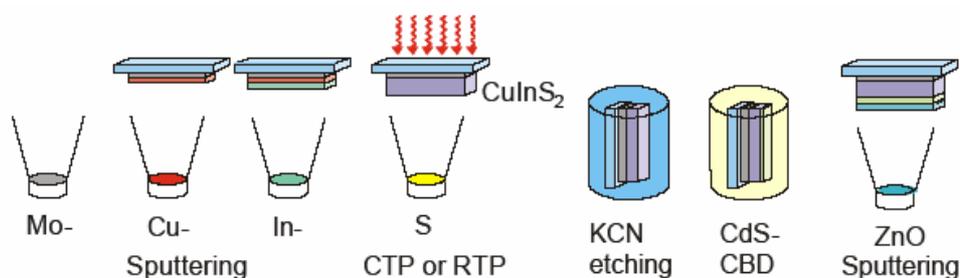


Figura 3. Representación esquemática típica de la fabricación de una célula de CIS (CuInS_2 / CdS / ZnO) como se lleva a cabo en el instituto Hahn-Meitner de Berlín⁷.

1.3 LA MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO (MCC)

La microbalanza de cristal de cuarzo (MCC) es una técnica utilizada en esta Tesis para el estudio de crecimientos de láminas semiconductoras por baño químico y electroquímico. Por esta razón, se hace aquí una breve descripción de los antecedentes y fundamentos de la técnica. La microbalanza de cristal de cuarzo se basa en el efecto piezoeléctrico del cuarzo, es decir, en la deformación que sufre un cristal de cuarzo cuando es sometido a una diferencia de potencial. Cuando la diferencia de potencial es alterna, la deformación se transforma en una vibración de la misma frecuencia. Así, un cristal de cuarzo que forme parte de un circuito eléctrico alterno, dará lugar a que la frecuencia de resonancia de dicho circuito sea muy dependiente de las condiciones en que se encuentre el cristal, por ejemplo de la temperatura o de la presencia de capas sobre su superficie. En particular, la frecuencia de resonancia sufrirá un cambio proporcional al espesor o masa de láminas depositadas sobre el cristal de cuarzo.

La primera descripción de la aplicación del cuarzo para medir cambios de masas fue en 1959 por Sauerbrey⁸, quien propuso que el cambio de la frecuencia de resonancia (Δf) es proporcional al cambio de la masa (Δm) según la ecuación:

$$\Delta f = C \cdot \Delta m \quad (1)$$

donde C es una constante de proporcionalidad. Esta ecuación es desde entonces conocida como “ecuación de Sauerbrey”.

La microbalanza de cuarzo empezó así a utilizarse para observar los cambios de masa en las interfases gas/sólido y gas/ líquido/sólido. Konash y Bastiaans⁹ estudiaron en 1980 el comportamiento de un cristal de cuarzo al pasar un flujo por una celda de un detector de un cromatógrafo líquido, observando los cambios en la frecuencia de resonancia del cristal cuando diferentes líquidos pasaban a través de la celda. Nomura y Minemura¹⁰ obtuvieron una relación experimental entre los cambios de la frecuencia, densidad del fluido y la conductividad.

Bruckenstein y Shay¹¹, se concentraron en los cambios producidos en la frecuencia del cristal debidos a la deposición de metales y formación de óxidos, y mostraron que la sensibilidad de la técnica es la misma en fluidos que en vacío. Estos estudios demostraron que el cristal de cuarzo puede oscilar inmerso en un líquido.

Fue en 1985 cuando Kanazawa¹² describió la MCC como una técnica “in situ” que monitoriza en tiempo real el espesor de la lámina y su velocidad de deposición. Así esta técnica ha sido aplicada recientemente para estudios cinéticos de crecimiento de láminas de CdS¹³, CdSe¹⁴ y Zn(Se,O)¹⁵, para aplicaciones fotovoltaicas.

Una variante de la MCC es la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (MECC), que usa una de las caras de una lámina de cuarzo como soporte del electrodo de trabajo de una célula electroquímica, en contacto con la disolución del electrolito. Esta técnica permite dar información de numerosos procesos químico físicos, tales como electrodeposición¹⁶, electrocristalización¹⁷, electrodisolución en corrosión¹⁸, electrocromismo¹⁹, etc.

Detalles sobre los montajes experimentales de MCC y MECC utilizados en esta Tesis se dan en el Capítulo 2.2.1.

1.4 EL CRECIMIENTO QUÍMICO DE LÁMINAS SEMICONDUCTORAS

El crecimiento químico de láminas se fundamenta en la precipitación química del material a partir de una disolución de los iones componentes, éste método ha sido empleado para el depósito de calcogenuros metálicos binarios y ternarios^{20,21,22,23}

El compuesto binario quizás más estudiado por este método ha sido el CdS^{20,24,25,26} debido a su utilización en las células solares de lámina delgada basadas en CdTe y CuInSe₂. Además se estudian otros sulfuros de Zn, Pb, Cu, óxidos y seleniuros, principalmente. También se han preparado láminas de algunos calcogenuros ternarios que contienen dos metales, o dos calcogenuros o bien tienen parte del calcogenuro

sustituido por el grupo hidróxido. Estos compuestos ofrecen muchas posibilidades en cuanto a la variación de las propiedades del material (ópticas, eléctricas, estructurales, etc).

A partir de 1990 se integran semiconductores preparados por baño químico en células solares de lámina delgada. Así, una capa de CdS depositada por éste método se incluyó en una estructura tipo $\text{CuInSe}_2 / \text{CdS} / \text{ZnO}$ produciendo una eficiencia del 11%²⁷, en 1999 se llegó al 18.8% con $\text{CuInGaSe}_2 / \text{CdS} / \text{ZnO}$ ²⁸ y actualmente se ha llegado a alcanzar el 19.5 % para $\text{CuInGaSe}_2 / \text{CdS} / \text{ZnO}$ ²⁹.

En principio, el depósito por baño químico de un sulfuro metálico cualquiera M_2S_m está basado en la reacción de precipitación del catión metálico y el anión sulfuro en disolución acuosa:



En el equilibrio, las concentraciones en disolución de las especies iónicas M (ion metálico) y S (ion Sulfuro) están relacionadas mediante su producto de solubilidad:

$$[\text{M}]^2 [\text{S}]^m = K_{ps} \quad (3)$$

El proceso de depósito por baño químico es en realidad más complejo que la reacción (2) y puede llevarse a cabo por más de una reacción³⁰, ya que, además del equilibrio de solubilidad, los iones libres M y S participan en reacciones paralelas con los iones del disolvente (H^+ , OH^-) y otros ligandos L presentes en la disolución. Tanto reacciones químicas como electroquímicas pueden participar en el depósito de la lámina por baño químico como se demostrará en esta Tesis para el caso del In_2S_3 .

1.5 EL CRECIMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LÁMINAS SEMICONDUCTORAS

La técnica de electrodeposición es conocida desde principios del siglo XIX³¹, siendo principalmente su conocimiento de tipo puramente práctico. Estudios sobre el fundamento

de la electrodeposición de metales se tienen a partir de mediados del siglo XX³². Posteriormente el estudio de los procesos de electrodeposición de materiales semiconductores comenzó en 1978 cuando Kröger presentó cálculos termodinámicos sobre el método de codeposición³³ y los aplicó al proceso de CdTe³⁴.

A partir de 1980 se estudia la preparación de CdTe, CdSe y CuInSe₂ (CIS), en procesos a bajas temperaturas y usando disolventes no acuosos. El principal material preparado por esta técnica para células solares fue el CdTe, electrodepositado y calentado posteriormente a 450 °C en aire de 15 a 30 minutos³⁵. Posteriormente existen numerosos estudios sobre en CdSe, CdTe y CdS para aplicaciones en células solares³⁶.

A partir de 1996 tomaron importancia los estudios de electrodeposición de óxidos como el ZnO³⁷, pero es entre 2000 y 2002 cuando aparece la mayoría de las publicaciones de preparación de semiconductores por el método de electrodeposición. Muy interesante son actualmente los estudios basados en semiconductores no clásicos como CuSCN³⁸ ó CuI³⁹ sobre diferentes substratos.

El método electroquímico no requiere una gran inversión, ni necesita materiales de partida de gran pureza. Asimismo es un método que funciona a bajas temperaturas, y puede depositar láminas en grandes superficies. El depósito electroquímico tiene aplicabilidad en muy diversos campos: electrodos para baterías, detectores de radiación, materiales fotovoltaicos, componentes electrónicos, recubrimientos, etc.

La obtención de electrodepositos de materiales semiconductores está afectada de diversos factores que influyen tanto en el proceso de preparación como en resultado final obtenido, principalmente el potencial aplicado, la composición de la disolución y la temperatura. Las consideraciones tanto termodinámicas como cinéticas que afectan al proceso son similares a las que se tienen cuando se electrodepositan aleaciones.

Generalmente, en el electrodeposito de láminas de compuestos se parte de los iones con alto estado de oxidación. De esta forma, aplicando potenciales catódicos adecuados es posible depositar unos de ellos, y forzar el depósito del segundo por medio

de la energía de formación del compuesto o aleación³³. Un esquema posible de este tipo de crecimiento viene dado por las reacciones:



Donde en el paso (4) se reduce el componente más noble (mayor E^0), y el paso (5) puede llevarse a cabo a potenciales más positivos que el potencial redox del par B^{n+}/B gracias a la energía de formación del compuesto (ΔG_{AB}^0).

Además de factores termodinámicos y cinéticos del proceso, se tiene que tener en cuenta la elección y tratamiento del substrato conductor. Debe facilitar la formación de una unión substrato-semiconductor conductora, y además debe presentar una morfología adecuada para favorecer el crecimiento y adherencia del semiconductor, por ejemplo a través de formación de epitaxia (crecimiento epitaxial). Los tratamientos previos para limpieza y adecuación del substrato son fundamentales, ya que una superficie metálica recubierta de una capa de grasa o de óxido da lugar a depósitos pocos adherentes y homogéneos.

También hay que considerar el disolvente a usar, generalmente agua, que debe ser estable química y electroquímicamente en las condiciones de electrodeposición. Por último, las láminas depositadas pueden ser sometidas a tratamientos térmicos posteriores al crecimiento, para aumentar el tamaño de grano y la cristalinidad.

1.6 EL SULFURO DE INDIO (III)

El sulfuro de indio (III) (In_2S_3) es un semiconductor de tipo III-VI que tiene interés para aplicación como lámina “*buffer*” de células solares de lámina delgada.

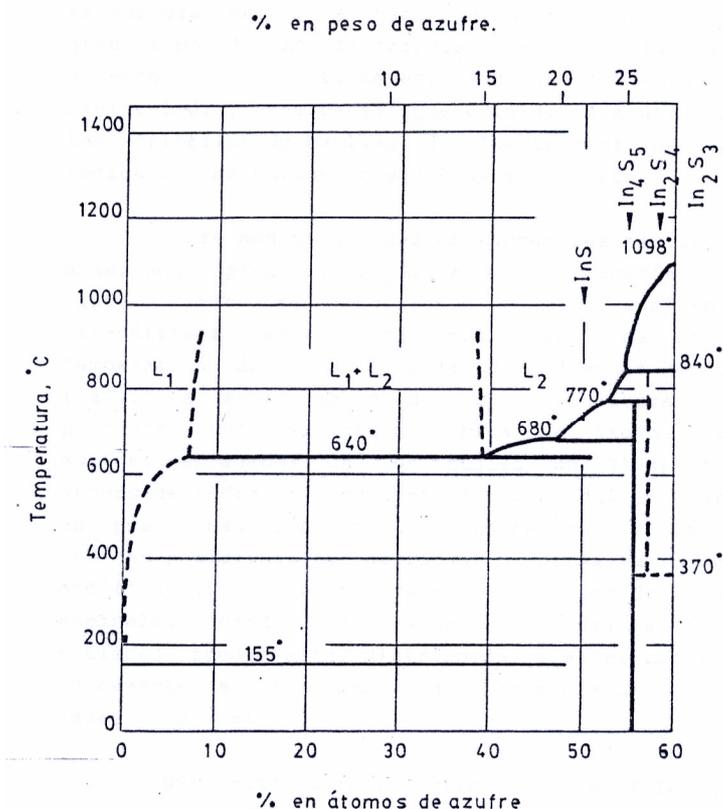


Figura 4. Diagrama de fases para el sistema In-S⁴⁰.

El sistema In-S en realidad incluye otros componentes como In_4S_5 , In_2S_4 y InS (Fig. 4). A presión atmosférica se han observado tres modificaciones estructurales⁴¹: α - In_2S_3 , β - In_2S_3 , y γ - In_2S_3 , ésta última a alta temperatura. La modificación estable a temperatura ambiente conocida como β - In_2S_3 , tiene una supercelda tetragonal ($a = 7.62 \text{ \AA}$, $c = 32.33 \text{ \AA}$) formada por tres bloques de espinela con las vacantes de indio ordenadas a lo largo del eje c . Los átomos del azufre se encuentran formando un empaquetamiento cúbico compacto y los átomos de indio están distribuidos en los huecos octaédricos y tetraédricos (Fig. 5).

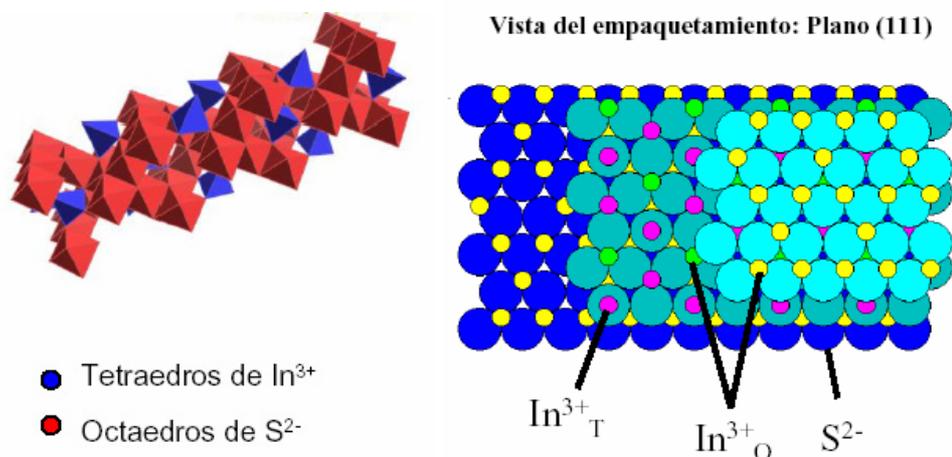


Figura 5. Estructura cristalina del $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$. In_T^{3+} e In_O^{3+} indican cationes de In^{3+} en posiciones tetraédricas y octaédricas, respectivamente.

Por encima de los $420\text{ }^\circ\text{C}$ los átomos de indio coordinados tetraédricamente tienen movilidad suficiente como para salir de su posición normal dando lugar a un desorden de las vacantes tetraédricas formándose la estructura cúbica $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ ($a = 5.36\text{ \AA}$) u otra fase tetragonal $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ ($a = 10.73\text{ \AA}$). Y por encima de los $754\text{ }^\circ\text{C}$ se produce una redistribución de los átomos de indio dando lugar a la fase $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ con estructura en capas, consistente en bloques de S-In-S-In con los átomos de indio coordinados octaédricamente. Finalmente existe otra modificación a alta presión 35 Kbar y $500\text{ }^\circ\text{C}$ denominada $\varepsilon\text{-In}_2\text{S}_3$ con una celda unidad romboédrica de parámetros $a = 6.56\text{ \AA}$ y $c = 17.57\text{ \AA}$.

1.6.1 Propiedades eléctricas y ópticas

Las propiedades eléctricas del $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ son dependientes del método de obtención y de los tratamientos a los que se ha sometido. Así, variaciones en la composición estequiométrica causan variaciones en la resistividad asociadas principalmente a cambios en la cantidad de azufre. Al ser un semiconductor tipo n, un exceso de elemento aceptor de electrones (el azufre) producirá una disminución de la conductividad, mientras que una deficiencia de azufre en su composición puede aumentar su conductividad varios órdenes

de magnitud. Además es un material fotoconductor cuya conductividad puede aumentar hasta 5 ordenes de magnitud cuando es iluminado por unos 1000 lux⁴².

La resistencia eléctrica del In_2S_3 puede variar dependiendo de la técnica de depósito utilizada. Por ejemplo cuando se prepara por el método de evaporación reactiva se obtienen valores del orden de 10^3 - $10^9 \Omega$ siendo la energía de activación térmica 0.26 eV⁴³. Sin embargo, las láminas delgadas preparadas por baño químico tienen hasta $10^2 \Omega$ con energía de 1.2 eV, que al ser calentadas a 250 °C se vuelven fotoconductoras⁴⁴.

El comportamiento óptico del sulfuro de indio ha sido estudiado tanto en monocristales como en películas de lámina delgada por numerosos autores, observándose variaciones de anchura de la banda prohibida (“banda gap”) con la composición de las películas. La mayoría de los autores coinciden en afirmar que el In_2S_3 cristalino posee una transición fundamental directa cuyo valor de E_g es de unos 2.0 eV, aunque algunos discrepan con la naturaleza de la transición, para unos es indirecta⁴⁵ y para otros directa⁴⁴. Para las láminas de In_2S_3 preparadas por baño químico generalmente se ha sugerido una transición directa con valores para E_g de 2.0 a 2.4 eV⁴⁶, llegándose a obtener valores superiores (2.9 eV), dependiendo de las condiciones y las sales de indio utilizadas en la preparación de las láminas⁴⁷.

1.6.2 Métodos de obtención

Numerosos métodos se han empleado para obtener láminas delgadas de In_2S_3 . Por un lado métodos físicos basados en procesos como vaporización por calentamiento térmico de componentes de partida, mediante electrones, o pulsos láser. Los métodos químicos se basan en una reacción química de materiales de partida en condiciones diversas, entre los que cabe resaltar: pirolísis de aerosoles⁴⁵, evaporación reactiva⁴³, evaporación con post-recocido⁴⁸, sulfuración del metal⁴⁹, deposición química en fase vapor de compuestos metal-orgánicos (MOCVD)⁵⁰, deposición de capa atómica (ALD)⁵¹, pulverización catódica, reacción en fase gas de capa iónica (ILGAR)⁵², deposición de flujo modulado (MFD)⁵³, baño químico (CBD)⁵⁴ y electrodeposición⁵⁵.

El interés del In_2S_3 obtenido por baño químico es por su aplicación como capa “buffer” para células solares de lámina delgada. Este material puede sustituir al CdS, utilizado normalmente, con lo que evitaría la presencia del elemento tóxico Cd en las células. Dependiendo del método utilizado, los resultados obtenidos de células solares con In_2S_3 como capa “buffer” son muy diversos, alcanzando en algún caso eficiencias semejantes a las obtenidas por CdS (Fig. 6).

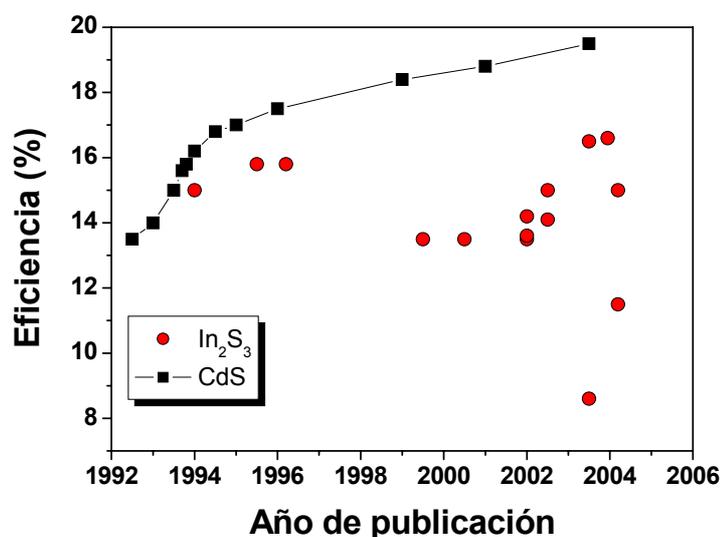


Figura 6. Eficiencias de células $\text{CuInSe}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 / \text{ZnO}$, en función del año de publicación y comparación con células con CdS como “buffer”⁶⁶.

Los valores más altos de eficiencia se obtienen con In_2S_3 depositado por baño químico, próximos a los obtenidos con CdS como capa “buffer”.

1.7 EI SULFURO DE CINCO

El sulfuro de cinc (ZnS) es un material semiconductor con una transición directa de valor $E_g = 3.65 \text{ eV}$ ⁵⁷, lo que le hace apto para ser aplicado como lámina “buffer” en células fotovoltaicas de lámina delgada. Varias técnicas han sido empleadas para preparar

láminas delgadas de ZnS, como deposición atómica de capas (ALD)⁵⁸, baño químico (CBD)⁵⁹, pirólisis de aerosoles⁶⁰, entre otros. El ZnS existe en dos estructuras cristalógicas, cúbica (cinc-blenda), y hexagonal (wurzita) (Fig. 7).

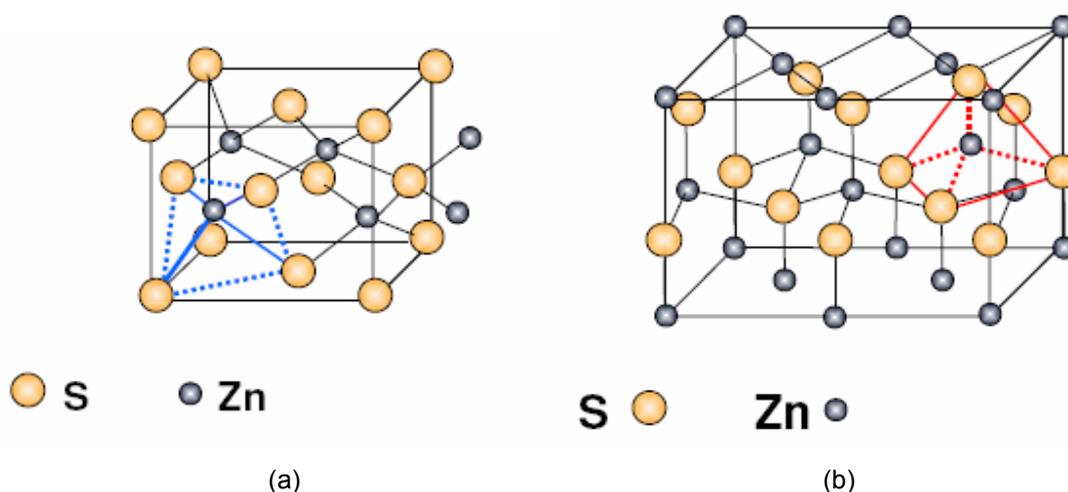


Figura 7. Estructuras cristalinas que presenta el ZnS, cúbica (a) y hexagonal (b).

La forma cúbica es la más estable a temperatura ambiente, mientras que la hexagonal es estable a partir de 1020 °C y presión atmosférica⁶¹. Sin embargo algunos autores han observado la estructura hexagonal para láminas preparadas por CBD⁶².

En 1981 numerosos grupos estudiaron por métodos químicos la formación de partículas coloidales monodispersas de ZnS, cuya estructura no quedaba identificada⁶³. En 1998 Vacassy et al⁶⁴, obtuvieron partículas esféricas de ZnS con diámetro de pocos μm pero no llegaban a ser cristales sino nanocristales que formaban aglomerados. Los métodos químicos más utilizados en la actualidad para el depósito de ZnS en láminas delgadas se basan en la inmersión de un sustrato en una disolución alcalina que contiene un precursor del sulfuro (tiourea), junto con el catión metálico y un agente complejante (NH_3)⁶⁵, donde la velocidad de crecimiento de la lámina en esta disolución está relacionada con la velocidad de descomposición de la tiourea⁶⁶. Vidal et al⁶⁷ observaron la influencia de concentraciones de NH_3 como agente complejante, y Doña y Herrero depositaron ZnS usando hidracina²⁰.

Sin embargo, existen pocos trabajos donde se describa la obtención de láminas de ZnS por CBD en medio ácido. O'Hare et al⁶⁸ lo hicieron a partir de ZnCl₂, urea y tioacetamida, ajustando el pH entre 2.0 y 5.0, y determinaron que la uniformidad del crecimiento de la lámina está asociado con el incremento del tamaño de partícula. Makhova y al⁶⁹ compararon las propiedades de láminas de ZnS preparadas por CBD a partir de disoluciones ácidas y básicas, llegando a la conclusión de que las preparadas en medio ácido presentaban una composición más cercana a la estioquímica, debido a la baja concentración de ZnO presente por reacciones secundarias. La estructura resultante de ZnS cristalino era cúbica. El interés de la vía ácida es principalmente evitar la utilización de amoníaco en el baño, con lo que el proceso se hace más limpio y por tanto, más adecuado para aplicación a gran escala.

Las primeras investigaciones como láminas "buffer" de ZnS en CuInS₂ / ZnS / ZnO fueron llevadas a cabo por Doña y Herrero²⁰. Contreras et al⁷⁰. obtuvieron un 18.6 % de eficiencia en células solares preparadas a partir de ZnS (O,OH) sobre Cu(In,Ga)Se₂, mientras que Rusu et al⁷¹. obtuvieron células basadas en ZnS sobre Cu(In,Ga)(S,Se) obteniendo una eficiencia del 14.6%.

1.8 **OBJETIVOS DE ESTA TESIS**

En esta Tesis se lleva a cabo un estudio para obtención de distintos materiales de interés en células solares de lámina delgada, utilizando para ello los métodos de síntesis química y electroquímica. Se aplica como técnica básica para el estudio la microbalanza de cristal de cuarzo (MCC).

El sulfuro de indio (III), In_2S_3 , es el material principal objetivo de esta Tesis. Se obtiene mediante baño químico y depósito electroquímico, y se utiliza como capa “buffer” para la fabricación de células solares de lámina delgada basadas en CuInS_2 como absorbente. Se analizan los parámetros de síntesis para la obtención de láminas con las propiedades adecuadas, tales como composición del baño, temperatura, agitación. La optimización de las propiedades de las láminas se hace con vistas a su aplicación como lámina “buffer” en células solares del tipo $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 / \text{ZnO}$.

También se lleva a cabo la síntesis de otros compuestos de interés en la fabricación de células solares de lámina delgada. Se obtiene por vía electroquímica el compuesto ternario CuInS_2 utilizado como absorbente en las células solares. Además, se sintetiza ZnS por vía química, de gran interés reciente^{72,73}. Asimismo, se han incorporado sales de cinc en la reacción de formación de láminas del In_2S_3 , con objeto de producir láminas de composición mixta $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$, para ser aplicadas como lámina “buffer” de células solares de lámina delgada. El resumen de los materiales estudiados y su aplicación se da en la Tabla 1.

Todos los procesos de síntesis se han estudiado mediante la microbalanza de cristal de cuarzo, que ha permitido conocer la cinética de los procesos y optimizar las condiciones experimentales del crecimiento de las láminas.

Con los materiales preparados se ha fabricado células solares tipo vidrio $\text{CuInS}_2 /$ “buffer” / ZnO . Se ha analizado sus características en la conversión de energía solar, tales

como corriente de cortocircuito, voltaje en circuito abierto, factor de forma y eficiencia de conversión.

La microbalanza de cristal de cuarzo nos ha servido para monitorizar “in situ” el crecimiento de los materiales y hacer así una correlación directa entre la cinética de crecimiento y las propiedades de las células solares.

Tabla 1. Métodos de síntesis y aplicación de los materiales estudiados en esta tesis.

Material	Método de síntesis	Aplicación
In_2S_3	Químico	“buffer”
In_2S_3	Electroquímico	“buffer”*
ZnS	Químico	“buffer”
$\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$	Químico	“buffer”
CuInS_2	Electroquímico	Absorbente*

*Se hace la síntesis pero la aplicación no se estudia.

La Tabla 1 resume los materiales sintetizados en esta Tesis, junto con los métodos de síntesis y el tipo de aplicación para células solares de lámina delgada.

1.9 **BIBLIOGRAFÍA**

1. Informe de Naciones Unidas, "Intergovernmental panel on climate change", IPCC WGI Fourth Assessment Report, (2007).
2. D. M. Chapin, C.S.Fuller, G.I.Pearson, J. Appl. Phys. 25 (1954) 676.
3. A. Goetzberger, J. Luther, G. Willeke, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 74 (2002)1.
4. [http://www.nrel.gov/pv/thin film](http://www.nrel.gov/pv/thin%20film) (Tracie. J. Berniard).
5. A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversión", Academic Press, New York, 1983.
6. P. Rappaport, Journal of Applied Physic 31 (1960) 571.
7. R. Klenk, J. Klaer, R.Scheer, M. Ch. Luz-Steiner, I. Luck, N. Meyer, U. Rühle, Thin Solid Films 480-481 (2005) 509.
8. G. Sauerbrey, Z. Physik.155 (1959) 206.
9. P. L. Konash, G. J. Bastians, Anal.Chem. 52 (1980) 1929.
10. T. Nomura, Minura, Nipón Kagaku Kaishi, 1980 (1980) 1261.
11. Bruckenstein y Shay, Abstracts, Pittsburg Conference and Exposition, Atlantic City, NJ, March (1983).
12. K. K. Kanazawa, J. G. Gordon II, Analítica Chimica Acta 175(1985) 99
13. R. Ortega-Borges, D. Lincot, J. Electrochem. Soc. 140 (1993)3464
14. H. Cachet, J. Electroanal. Chem, 396 (1995) 175.
15. A. M. Chaparro, M. T. Gutiérrez, J. Herrero, J. Electrochim. Acta 47 (2001) 977.
16. M. Hepel, S. Bruckenstein, Electrochim. Acta, 34 (1989) 1499.
17. R. Schumacher, G. Borges, K. K. Kanazawa, Surf. Sci. 163 (1985) L621.
18. R. Schumacher, A. Muller, W. Stoeckel, J. Electroanal. Chem 219 (1987) 311.
19. G. S. Ostrom, D. A. Buttry, J. Electroanal. Chem, 256 (1988) 441.
20. J. M .Doña, J.Herrero, J. Electrochem. Soc, 141(1) (1994) 205.
21. E. Pentia, V. Draghici,I. Matei, G. Sarau, B .Mereu, L. Pintillie, Proceedings Electrochemical Society volume PV 2003-32 (2006) 55.
22. K. L. Chopra, R.C. Kainthla, D. K. Pandya, A. P. Thakoor, "Physics of Thin Films" vol. 12. Editores G.Hass, M. Francombe, J. Vossen, Academia Press, N.Y. (1982).
23. D. Lincot, M. Froment, M. Cachet, "Advances in Electrochemical Science and Engineering". Editores, R. C. Allaire y V. M. Kolb. Wiley (1999).

24. T. P. Nisen, H. Calwer, W. Stetter, V. Probst, Proceedings Electrochemical Society volume PV 2003-32 (2006) 14.
25. J. N. Ximello-Quiebros, G. Contreras-Puente, G. Rueda-Morales, O. Vigil, G. Santana-Rodríguez, A. Morales-Acevedo, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006) 727.
26. D. Hariskos, M. Powalla, N. Chevaldonnet, D. Lincot, A. Schindler, B. Dimmler, Thin Solid Films 387 (2001) 179.
27. B. Basol, V. Kapur, IEEE Trans. Electrón. Dev. 37 (1990) 418.
28. M. A. Contreras, B. Egas, K. Ramanathan, J. Hiltner, Prog. Photovolt: Res. Appl. 7 (1999) 311.
29. M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. Abushama, F. Hasoon, D. L. Young, Prog. Photovolt: Res. Appl. 13 (2005) 209.
30. A. M. Chaparro, M. T. Gutiérrez, J. Herrero, J. Klaer, M. J. Romero, M. M. Al-Jassim, Prog. Photovolt: Res. Appl. 10 (2002) 465.
31. A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys", Academic Press, New York (1963), 677.
32. H. Gobrecht, H. D. Liess, A. Tausend, Elektrochemische Abscheidung von Metallselenidem. Ber. Bunsen-Ges, 67 (1963) 930.
33. F. A. Kröger, J. Electrochem. Soc, 125 (1978) 2028.
34. M. P. R. Panicker, M. Knaster, F. A. Kröger, J. Electrochem. Soc, 125 (1978) 566.
35. J. M. Woodcock, A. K. Taurner, M. E. Osan, J. G. Summers, Proc. 10th Europ. Photovolt Solar Energy Conf (1991) 791.
36. B. W. Gregory, J. I. Stickney, J. Electroanal. Chem 300 (1991) 543.
37. S. Peulon, D. Lincot, Adv. Mater 8 (1996) 166.
38. W. Wu, Z. Jin, Z. Hua, J. Qiu, Acta Energie Solaris Cínica 27 (2) (2006)141.
39. C. Rost, I. Siebe, C. Fischer, M. C. Lux-Steiner and R. Könenkamp, Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology 69 (2000) 570.
40. M. F. Stubbs, J. A. Schufle, A. J. Thomson, J. M. Duncan, J. Am. Chem. Soc, 74 (1952) 1441.
41. R. Diehl, R. Nitsche, J. Cristal Growth 28 (1975) 306.
42. R. H. Bube, H. McCarroll, J. Phys. Chem. Solids 10 (1959) 333.
43. J. George, K. S. Joseph, B. Pradeep, T. L. Palson, Phys. Stat. Sol. (a) 106 (1988) 123.

44. G. A. Kitaev, V. L. Dvoinin, A. V. Ust'yantseva, M. N. Belyaeva, L. G. Skomyakov, *Neorg.Mater* 12 (10) (1976) 1448.
45. W. T. Kim , C. D. Kim, *J. Appl. Phys* 60 (1986) 2631.
46. T. Yoshida, K. Yamaguchi, H. Toyoda, K. Akao, T. Sugiura, H. Minoura and Y. Nosaka, *Electrochem. Soc. Proc* 97-20 (1997) 37.
47. R. Bayón, Tesis Doctoral, UAM (2000) Madrid.
48. N. Barreau, J. C. Bernede, S. Marsillac. *J. Cryst. Growth* 241 (2002) 51.
49. J. Herrero, J. Ortega, *Solar Energy Materials* 17 (1988) 357.
50. R. Nomura, K. Konishi, H. Matsuda, *Thin Solid Films* 198 (1991) 339.
51. T. Asikainen, M. Ritala, M Leskelä, *Appl. Surf. Sci* 82-83 (1994) 122.
52. N. A. Allsop, A. Schönmann, H. J. Müffler, M. C. Lux-Steiner & C. H. Fischer, 20th European PSEC. Barcelona. June (2005).
53. C. Guillén, T. García, J. Herrero, M. T. Gutiérrez, F. Briones, *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 112.
54. M. G. Sandoval-Paz, M. Sotelo-Lerma, J. J. Valenzuela-Jáuregui, M. Flores-Acosta, R. Ramírez-Bon, *Thin Solid Films* 472 (2005) 5.
55. N, R. De Tacconi, K, Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem* 444 (1998) 7.-10.
56. D. Hariskos, S. Spiering, M. Powala, *Thin Solid Films* 480-481 (2005) 99.
57. X. D. Gao, X. M. Li, W. D. Yu, *Thin Solid Films* 468 (2004) 43.
58. Y. S. Kim, S. J. Yun, *Appl. Surf. Sci* 229 (2004) 105
59. J. Cheng, D. Fan, H.Wang, B. W. Liu, Y. Zhang, Y. Hui, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) 676
60. H. H. Afifi, S. A. Mahmoud, A. Ashour, *Thin Solid Films* 263 (1995) 248.
61. B. Gilbert, B. H. Frazer, H. Zhang, F. Huang, J. F. Banfield, D. Haskel, J. C. Lang, G. Srajer, G. De Stasio, *Phys. Rev, B*66 (2002) 245
62. J. Cheng, D. Fan, H. Wang, B. W. Liu, Y. Zhang, Y. Hui, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) 676.
63. G. Chiu, *J. Coll. Interf. Sci.* 83 (1981) 309.
64. R. Vacassy, S. M. Scholz, J. Dutta, C. J. G. Plummer, R. Houriet, H. Hofmann, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 2699.
65. T. Ben Nasr, N. Kamoun, C. Guasch, *Mater. Chem. Phys.* 96 (2006) 84.
66. K. Yamaguchi, T. Yoshida, D. Lincont, H. Minoura, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 387.

67. J. Vidal, O de Melo, N. López and O. Zelaya-Angel, *Mater. Chem. Phys.* 61 (1999) 139.
68. J. P. O'Hare, K. Govender, P. O'Brien and D. Smyth-Boyle, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol 668 (2001).H8.15.1.
69. L. V. Makhova, I. Konovalov, R. Szargan, N. Aschkenov, M. Schubert and T. Chassé, *Phys. Stat. Sol. C* 2, 3 (2005) 1206.
70. M. A. Contreras, T. Nakada, M. Kongo, A. O. Pudov J. R. Sites, *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion A* (2003) 570.
71. M. Rusu, W. Eisele, R. Würz, A. Ennaoui, M. Ch. Lux-Steiner, T. P. Niesen and F. Kart, *J. Phys. Chem. Sol.*, 64, (2003), 2037.
72. S. Kundu and L. C. Olsen, *Thin Solid Films* 471, 1-2 (2005) 298.
73. M. är, A. Ennaoui, J. Klaer, T. Kropp, R. Sáez-Araoz, N. Allsop, I. Lauermann, H.-W. Schock, M. C. Lux-Steiner, *J. Appl. Phys* 99 (12) (2006) 123503.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Todos los reactivos empleados en el depósito de las láminas preparadas en este trabajo fueron de grado analítico (Tabla 2). Para la preparación de las disoluciones se utilizó agua destilada procedente de un sistema Milipore Elix 3.

Tabla 2. Relación de reactivos utilizados en las disoluciones para la preparación de láminas.

REACTIVOS	MARCA	PUREZA (o CONCENTRACIÓN) (%)
CH ₃ CSNH ₂	Fluka	99
InCl ₃	Fluka	98
HCl	Merck	37
In ₂ SO ₄	Fluka	98
KCN	Merck	97
Na ₂ SO ₃	Panreac	95
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Fluka	99.5
CuSO ₄ ·5H ₂ O	Merck	99
H ₂ SO ₄	Panreac	96
CH ₃ COOH	Merck	100

Los substratos utilizados son vidrios portaobjetos de la marca Menzel Glasër de 76 x 26 mm² con una transmisión óptica superior al 90 % en los intervalos de visible y del infrarrojo cercano. Para mejorar la homogeneidad y adherencia de las láminas, los vidrios se limpiaron con un detergente neutro comercial y tras ser aclarados con agua destilada fueron puestos en una disolución de SnCl₂ 0.01 M durante 2 min, dejándolos secar posteriormente al aire.

También se usó como substrato para el crecimiento de las láminas, vidrio convencional recubierto por una película de óxido conductor, SnO₂, proporcionado por BP de 10 Ω/sq de resistividad superficial, previamente limpiados con un detergente neutro y aclarados con agua destilada.

Para la obtención de láminas de In_2S_3 por electrodeposición, se usaron como sustrato láminas metálicas de Mo tratadas con papel esmeril para obtener una superficie limpia y rugosa, y posteriormente aclaradas con etanol.

Para el crecimiento de láminas sobre balanza de cristal de cuarzo se utilizaron cristales de cuarzos comerciales (Maxtek) de 5 MHz de frecuencia fundamental de resonancia (f_0 , Ec. 6), cubiertos con una lámina de Au (Fig. 8).

2.2 MONTAJE EXPERIMENTAL PARA CRECIMIENTO DE LÁMINAS DELGADAS CON BALANZA DE CRISTAL DE CUARZO

La microbalanza de cristal de cuarzo (“quartz crystal microbalance”) se fundamenta en el efecto piezoeléctrico del cuarzo (Capítulo 1.3). Básicamente consiste en un sustrato piezoeléctrico de cristal de cuarzo conectado a un circuito de corriente alterna, cuya frecuencia de resonancia es sensible a las variaciones de espesor del cristal de cuarzo. Así, el depósito de una lámina sobre el cristal puede ser registrado como una variación en la frecuencia de resonancia del circuito. La relación entre el cambio en la frecuencia de resonancia (Δf) y el espesor de la lámina depositada (d) viene dada por la ecuación de Sauerbrey^{1,2}:

$$d = -\frac{\Delta f}{2f_0} \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (6)$$

Donde Δf es la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo, ρ la densidad del cuarzo (2.648 g.cm^{-3}), μ es la impedancia acústica del material y f_0 la frecuencia fundamental del cristal. Cuando la película es depositada por medio de una reacción química, como en el caso del depósito por baño químico, la magnitud de mayor interés es la derivada del espesor frente al tiempo, que es la velocidad de crecimiento de la lámina (v) y, por tanto, de la reacción química de depósito:

$$v = \frac{\partial d}{\partial t} \quad (7)$$

La ecuación de Sauerbrey (6) es válida cuando la masa del depósito es pequeña en comparación con la de la lámina de cuarzo, por debajo del 2 %³. Por encima de este valor límite empiezan a intervenir las propiedades elásticas de la película y se producen desviaciones de la ecuación.

Los cristales de cuarzo sensores pueden tener distintas frecuencias fundamentales (f_0), lo que produce una variación en la sensibilidad, según la ecuación de Sauerbrey (6). En este trabajo se han utilizado cristales de la marca MAXTEK, con $f_0 = 5$ MHz y 3.14 cm^2 de área (Fig. 8). Los cristales vienen con contactos metálicos que consisten en un disco por la cara frontal de 1.37 cm^2 de Au o Pt pulido o sin pulir (5 y 250 nm RMS de rugosidad, respectivamente), y otro de menor diámetro por la cara posterior. El contacto frontal actúa como electrodo de trabajo cuando se utiliza la microbalanza en una célula electroquímica (“electrochemical quartz crystal microbalance”).

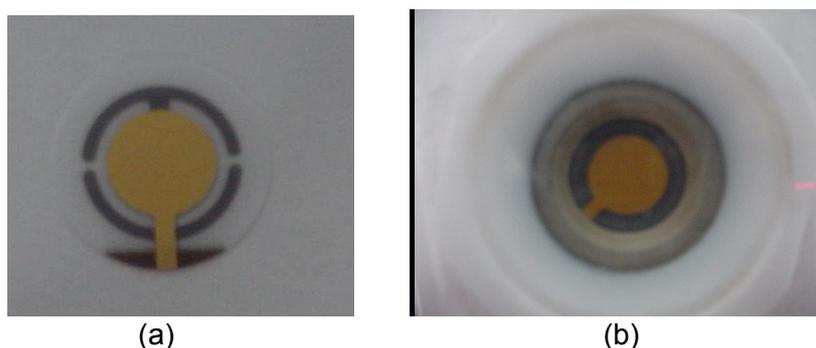


Figura 8. Fotografía del cristal de cuarzo del tipo utilizado en esta tesis (a), y el mismo cristal montado en la cabeza de la microbalanza (b).

El cristal se coloca en un soporte (Fig. 8.b) y se conecta a un controlador (Maxtek), con conexión a ordenador mediante interfase RS232, y un programa (quickbasic) para adquisición de datos en tiempo real.

Esquemas del montaje experimental para depósito por baño químico y depósito electroquímico se muestran en la Figura 9.

En ambos casos, el cristal sensor se coloca en un reactor de unos 70 ml de volumen, fabricado en cuarzo, dentro de un recipiente de vidrio con encamisado para termostatación. Debido a la sensibilidad de la microbalanza a los pequeños cambios de temperatura, viscosidad y condiciones hidrodinámicas en la disolución, es necesario un control adecuado de la temperatura de los reactivos, así como evitar turbulencia en la disolución durante el tiempo de medida.

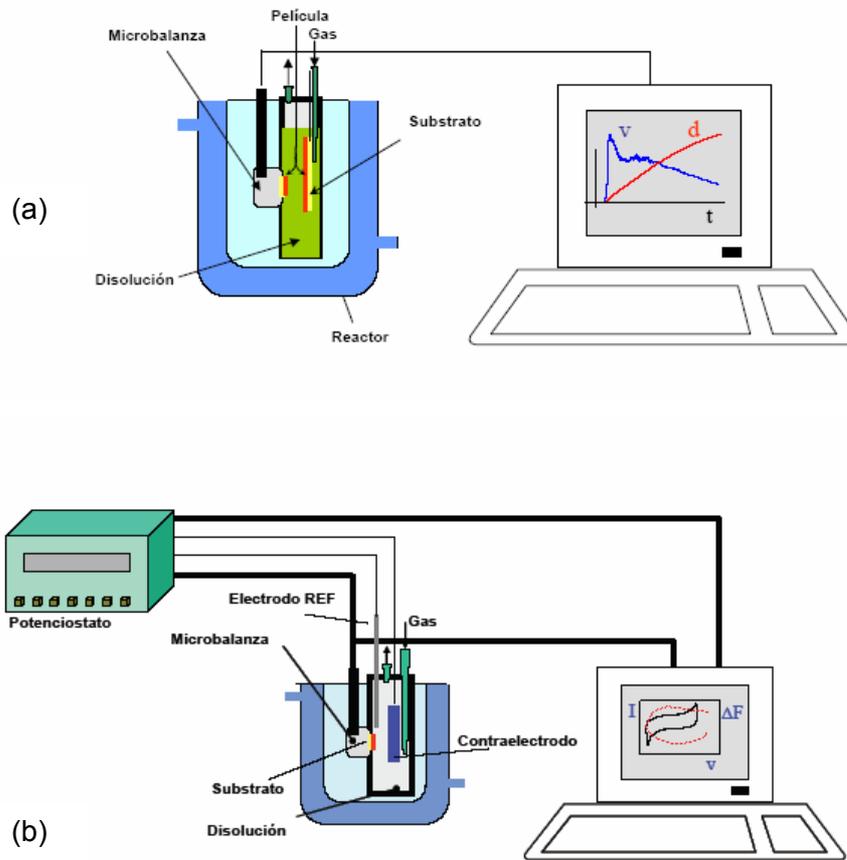


Figura 9. Montaje experimental completo del equipo de reacción para depósito por baño químico (a) y para depósito electroquímico (b).

La figura 10 muestra una fotografía del montaje experimental, así como un detalle del reactor de la microbalanza.

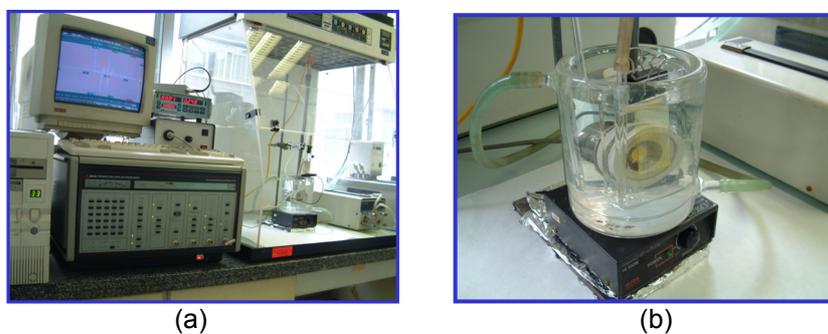


Figura 10. Fotografía del montaje experimental utilizado para estudios con balanza electroquímica de cristal de cuarzo (a), y detalle del reactor para depósito de láminas delgadas por baño químico (b).

2.3 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA EL ANÁLISIS DE LÁMINAS DELGADAS

2.3.1 Perfilometría

El espesor de las láminas delgadas depositadas en esta Tesis se ha medido electromecánicamente mediante perfilometría (DEKTAK 3030). Este tipo de medida interesa en este trabajo como complemento a las medidas de espesor llevadas a cabo con la microbalanza de cristal de cuarzo, y se ha utilizado principalmente para el calibrado de la misma (Capítulo. 3.1.2). La perfilometría se basa en el barrido de una aguja de diamante en contacto con la superficie de la muestra. La aguja está acoplada mecánicamente al núcleo de un transformador diferencial de variable lineal (LVDT). Este transformador produce una señal analógica proporcional al cambio de posición vertical de la aguja. La máxima precisión alcanzada por el equipo es de unos 10 Å.

Para la medida del espesor de láminas delgadas, se practica un escalón sobre la lámina desde su superficie hasta el sustrato. Para ello cubrimos la lámina con una máscara hecha con dos tiras de cinta adhesiva (Scotch) dejando entre ellas una porción de la misma, de unos 5 mm de anchura, al descubierto. Esta franja descubierta se disuelve con ácido clorhídrico, lo que, tras quitar las cintas adhesivas, deja un escalón cuya altura es el espesor de la lámina. En la Figura 11 se muestra como ejemplo la gráfica obtenida en una de estas medidas.

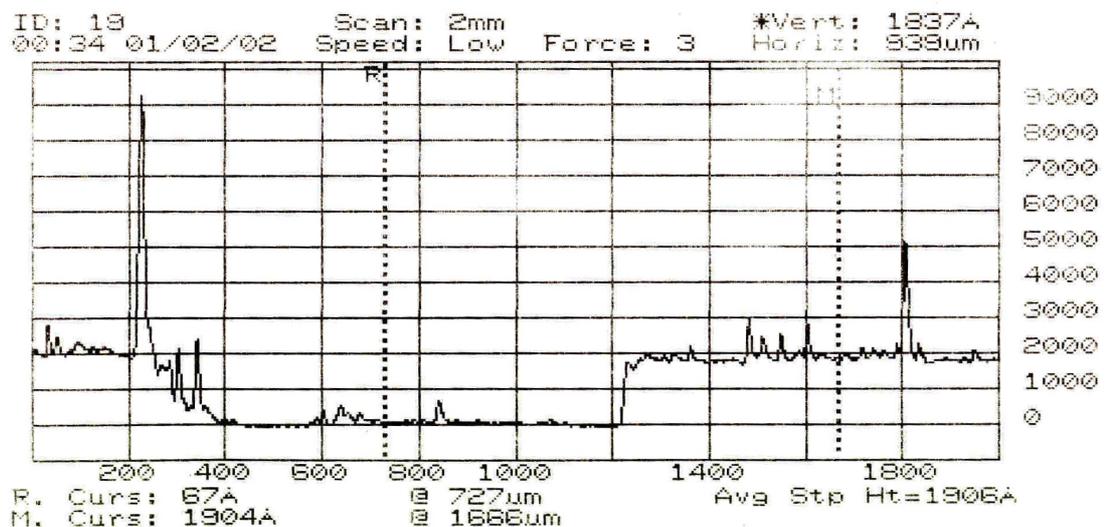


Figura 11. Resultado de la medida del espesor de una lámina con el perfilómetro.

2.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

Es una técnica convencional, bien conocida, que se ha utilizado para identificación de los componentes cristalinos de las láminas y para obtener el tamaño de partícula cristalina.

Bragg expresó en 1913, las condiciones necesarias para la difracción entre planos de átomos de un cristal, en una forma matemáticamente simple conocida como Ley de Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (8)$$

donde n es un número entero (denominado orden de reflexión), λ es la longitud de onda incidente, d la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra. Las distancias interplanares de las líneas de difracción obtenidas a partir de los valores θ , sirven para identificar el compuesto cristalino.

Las medidas se registraron con un difractómetro PHILIPS X' PERTS-MPD, equipado con un polarizador de grafito, que utiliza radiación $\text{Cu K}\alpha = 1.540598 \text{ \AA}$. Para el estudio de láminas delgadas se ha utilizado una variante conocida como "de ángulo de incidencia rasante" ("Grazing-incidence diffraction"). En ella la incidencia de rayos X se hace a un ángulo fijo pequeño, para total reflexión. Ello disminuye la profundidad de penetración de los rayos X, lo que permite estudiar láminas delgadas con menor influencia del sustrato.

Hemos podido también obtener el tamaño de grano de las distintas muestras, midiendo en el diagrama de difracción la anchura de pico a semialtura. Según la fórmula de Sherrer⁴, el tamaño de partícula viene dado por :

$$d_{hkl} = \lambda K / (B_{real} \cos \theta) \quad (9)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación utilizada ($\text{CuK}\alpha_1 = 1.54060 \text{ \AA}$), B la anchura de pico a mitad de altura, θ el ángulo de difracción y K una constante ($K = 360/2\pi$, cuando B_{real} se expresa en grados). Es preciso tener en cuenta⁵ que la anchura de pico observada (B_{obs}) viene afectada por un factor instrumental, (B_{ins}), de

manera que se puede expresar: $(B_{obs})^2 = (B_{real})^2 + (B_{ins})^2$. Para la medida de B_{ins} se ha utilizado el diagrama de difracción de una lámina de SnO_2 .

Los parámetros de red para estructuras tetragonales han sido determinados por el método de Cohen⁶. Dicho método se utiliza para una medición precisa de parámetros de red de cualquier estructura, cúbica o no, a partir de difractogramas experimentales. Para una red tetragonal se plantea el sistema de ecuaciones:

$$x \Sigma \alpha^2 + y \Sigma \alpha \gamma + z \Sigma \alpha \delta = \Sigma \alpha \text{sen}^2 \theta \quad (10)$$

$$x \Sigma \alpha \gamma + y \Sigma \gamma^2 + z \Sigma \delta \gamma = \Sigma \gamma \text{sen}^2 \theta \quad (11)$$

$$x \Sigma \alpha \delta + y \Sigma \gamma \delta + z \Sigma \delta^2 = \Sigma \delta \text{sen}^2 \theta \quad (12)$$

donde $\alpha = l^2$; $\gamma = h^2 + k^2$; $\delta = \text{sen}^2 2\theta$.

De cuya resolución se obtienen los parámetros a y c, a partir de:

$$x = \lambda^2/4c^2; y = \lambda^2/4a^2; (z = \text{cte}) \quad (13)$$

2.3.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Se ha utilizado como técnica analítica para determinar la composición química de la superficie de las láminas. Se fundamenta en irradiar la muestra con rayos X blandos monenergéticos y analizar la energía de los electrones emitidos. Los electrones se detectan con energías discretas, que son características para cada elemento y en función de su entorno químico. Así se obtiene información elemental acerca del tipo de átomo y de su estado químico.

La energía cinética del electrón fotoemitido viene dada por:

$$E_{cinét} = KE = h\nu - E_B - \Phi \quad (14)$$

donde $h\nu$ es la energía de la radiación de excitación, E_B es la energía de enlace del electrón emitido y ϕ es la función de trabajo del espectrómetro.

Debido a que los fotoelectrones emitidos tienen una energía cinética muy baja, la técnica XPS es una técnica de análisis superficial que permite detectar todos los

elementos, a excepción del H y el He, presentes en las primeras monocapas atómicas de la superficie. Aunque la profundidad del análisis depende de esta energía cinética, en general se puede decir que no supera los 10 nm.

En un espectro de XPS pueden aparecer líneas Auger al llenarse el hueco que ha quedado vacío por fotoemisión de un electrón de capas internas. Las transiciones Auger permiten también la identificación de los elementos presentes y compuestos formados en la muestra. La energía cinética del electrón Auger viene dada por:

$$E_{cinét,Auger} = h\nu - E_B \quad (15)$$

La técnica XPS detecta la composición en función de la profundidad de la lámina. Para ello se utilizan dos métodos: el método no destructivo denominado “de ángulo resuelto”, ARXPS, o el destructivo mediante “decapado iónico” de la muestra.

El método ARXPS consiste en inclinar la muestra con el fin de variar el ángulo θ entre la superficie de la muestra y la dirección en la que salen los fotoelectrones. Aquellos electrones que salgan con ángulos muy rasantes respecto a la superficie de la muestra darán información más superficial, mientras que cuando la muestra se encuentra en posición normal respecto al analizador, los electrones que llegan a éste serán aquellos que han sido arrancados desde posiciones más profundas del material. Así con este método se puede obtener información sobre la variación de la composición entre unos 5 y 10 nm de profundidad.

El método de “decapado iónico”, consiste en eliminar material de la superficie bombardeando la muestra con iones, en este caso de Ar^+ , dentro del mismo espectrómetro. Los resultados que se obtienen son intensidades de los elementos que quedan en la muestra frente al tiempo de decapado. Para convertir este tiempo en espesor de la muestra se calibra el cañón iónico o se utiliza un patrón establecido que suele ser Ta_2O_5/Ta con un espesor de óxido bien definido. El proceso de decapado iónico es bastante agresivo, ya que puede reducir los óxidos a metal y deshidratar parcialmente algunos hidróxidos, así como los efectos producidos por las paredes, y redeposición de algunas especies. La profundidad de análisis a la que se puede llegar depende de la muestra y del sistema empleado, pero suele ser de 1 a 2 μm .

El equipo utilizado es un espectrómetro PERKIN ELMER PHI 5400 provisto de

un analizador de electrones semiesférico y una fuente de emisión de rayos X de ánodo de magnesio ($Mg K_{\alpha} = 1253.6 \text{ eV}$) alimentada a 12 kV y 25mA, que opera con una presión residual en la cámara de análisis inferior a $5 \cdot 10^{-9}$ Torr. Las muestras, se colocan en un portamuestras de acero inoxidable 18/8, con un hueco cilíndrico (8 mm de diámetro y 1 mm de altura), y se somete a una presión aproximada de 1 Ton/cm^2 mediante un disco de teflón o polietileno a fin de proporcionar una superficie plana y homogénea al mismo tiempo que se evita el arrastre del material en la etapa de desgasificación. Finalmente se introduce el portamuestras en la cámara de pretratamiento donde se desgasifica hasta alcanzar un vacío próximo a los 10^{-6} Torr y se procede al análisis.

Las intensidades y posiciones de los picos se estimaron mediante un programa del propio equipo, el cual calcula el área bajo los mismos después de hacer un suavizado y restar la línea base usando el método de Shirley modificado⁷. Posteriormente, el programa deconvoluciona la curva experimental mediante una mezcla de curvas Gaussianas y Lorentzianas con proporción variable, usando un algoritmo iterativo⁸.

Se utilizó como patrón de referencia de los desplazamientos de los picos por el efecto de carga, los picos correspondientes al C 1s cuya energía de enlace es 285.0 eV.

2.3.4 Espectroscopía de emisión con fuente de plasma acoplado por inducción (ICO-AES)

La espectrometría de emisión con fuente de plasma acoplado por inducción es una de las mejores técnicas para la determinación de la composición en volumen de materiales. Esta técnica presenta algunas ventajas a destacar tales como un amplio intervalo dinámico lineal, buena sensibilidad y gran reproducibilidad.

Esta técnica está basada en la medida de las radiaciones procedentes de los átomos excitados de la muestra. Para provocar esta excitación de los electrones en los átomos se utiliza un plasma de argón. Los átomos excitados del gas presentes en el plasma tienden a volver a su nivel fundamental, y las energías así liberadas son absorbidas por los átomos que componen la muestra, dando lugar a la transición de los electrones de las capas más externas a un nivel energético superior. Al volver el

átomo así excitado a su estado inicial, se emiten conjuntamente una serie de radiaciones electromagnéticas de longitudes de onda características del elemento. Mediante un monocromador se separan unas de otras y se transforman electrónicamente en datos. La intensidad de la emisión de un elemento a una longitud de onda característica es proporcional a la concentración del mismo en la muestra. El proceso de medida consta básicamente de las siguientes fases: preparación de los patrones, calibrado, análisis de las muestras y el cálculo de los resultados. Las muestras tienen que introducirse en forma líquida y sin partículas en suspensión, ya que si no éstas no llegarían al plasma. Para ellos las muestras se disuelven en HNO_3 .

La determinación de las concentraciones atómicas del In y Zn, se ha efectuado empleando un equipo secuencial JOBIN YVON modelo JY 38 PLUS del Laboratorio de Química Analítica del CIEMAT.

2.3.5 Caracterización óptica: Espectroscopía de transmitancia y reflectancia

La caracterización óptica de las láminas se llevó a cabo mediante medidas de reflectancia y transmitancia. Se ha utilizado para ello un espectrofotómetro de doble haz PERKIN ELMER LAMBDA 9. Generalmente las medidas se realizan en un rango de longitudes de onda entre 350 y 2500 nm, registrando transmitancia (T) y reflectancia (R) a intervalos de 1 nm.

El sistema consta de dos fuentes de radiación, una lámpara de deuterio y una halógena, que cubren el rango de longitud de onda de trabajo del espectrofotómetro; también tiene dos monocromadores con el fin de conseguir alta pureza espectral de las dos lámparas, y dos detectores, uno de PbS para la zona cercana al infrarrojo y un fotomultiplicador para el ultravioleta y el visible. La señal monocromática es dividida mediante un pulsador de luz o "chopper" de forma que recorre alternativamente dos caminos iguales en uno de los cuales se encuentra la muestra y en el otro el canal de referencia, recogiéndose finalmente ambas señales en el detector. El sistema de detección tiene una esfera integradora que permite medir la reflectancia difusa.

Previamente a las medidas de transmisión se lleva a cabo una corrección de fondo estableciendo una línea base a 100% T en el rango espectral elegido, almacenándolo para las medidas siguientes. Para las medidas de reflectancia se utiliza como referencia una placa de sulfato de bario para 100% de reflectancia y de

cero mediante obstrucción del canal de medida para la transmisión.

2.3.5.1. Cálculo del coeficiente de absorción y determinación del borde de absorción. El coeficiente de absorción (α) es una característica de un medio absorbente que depende de la longitud de onda de la radiación (λ). Cada semiconductor tiene un espectro de absorción $\alpha(\lambda)$ característico:

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (16)$$

donde el espectro de absorción $\alpha(\lambda)$ está relacionado con la parte imaginaria del índice de refracción complejo, k , llamado índice de extinción. La absorción de la radiación en los semiconductores puede estar vinculada con la variación del estado energético de los electrones libres o enlazados con los átomos así como con la variación de la energía vibratoria de los átomos de la red. Por ejemplo, cuando un semiconductor absorbe un fotón, los electrones de la banda de valencia adquieren una energía suplementaria que les va a permitir transitar a la banda de conducción siempre y cuando dicha energía supere la anchura de la banda de prohibida (E_g), tal absorción se denomina intrínseca o fundamental.

La estructura electrónica de bandas de un conductor determina si sus transiciones son directas o indirectas. Las directas ocurren cuando su máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de la banda de conducción, y las indirectas se producen con la emisión o absorción de un fonón procedente de la oscilación de la red. Para las transiciones directas permitidas la dependencia del coeficiente de absorción α_d respecto de la energía en el extremo de absorción intrínseca se puede expresar:

$$\alpha_d = B (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (17)$$

donde B es un número constante y E_g es el borde de absorción o energía "gap". Esta correlación se cumple en un intervalo limitado de variación de $(h\nu - E_g)$ en el cual α_d^2 depende linealmente de $h\nu$. A partir de este tramo recto se puede determinar el valor de E_g por simple extrapolación hacia el eje de abscisas. Las transiciones directas permitidas existirán cuando la banda de valencia del semiconductor se forme de estados s de átomos individuales, y la banda de conducción, de estados p. Si la banda

de conducción se forma a base de las funciones d atómicas las transiciones serán directas, pero “prohibidas”. En este caso el coeficiente de absorción es de la forma:

$$\alpha'_d = C (h\nu - E_g')^{3/2} \quad (18)$$

donde C es una constante. Para este tipo de transiciones E_g' se determina extrapolando a cero el tramo recto de la representación $(\alpha h\nu)^{2/3}$ frente $h\nu$.

Para las transiciones indirectas debido a que hay que tener en cuenta la emisión o absorción del fonón, el cálculo de la energía del borde de absorción se hace extrapolando a cero los dos tramos rectos que aparecen en la representación gráfica de $\alpha_d^{1/2}$ frente $h\nu$ y hallando la media de los valores obtenidos.

El cálculo del coeficiente de absorción para una lámina delgada depositada por baño químico o electrodeposición se basa en la expresión⁹:

$$T \approx \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (19)$$

donde d es el espesor de la película, T la transmitancia y R la reflectancia, los tres parámetros obtenidos experimentalmente.

2.3.6 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja mide la absorción de una muestra en el rango de radiaciones del infrarrojo, que va desde 13300 a 4000 cm^{-1} para el infrarrojo próximo, de 4000 a 400 cm^{-1} para la región rotación-vibración fundamental, e infrarrojo lejano desde 400 a 20 cm^{-1} . La absorción de luz infrarroja da lugar a la transición entre estados:

$$\Delta E = h\nu \quad (20)$$

donde h es la constante de Planck, (6.63×10^{-27} erg s⁻¹) y ν es la frecuencia de la radiación incidente, a la cual se produce la absorción (si $\Delta E > 0$) o emisión (si $\Delta E < 0$).

Para cada molécula, se puede obtener un espectro único característico de infrarrojos. Este espectro es generalmente representado por el porcentaje de la intensidad de la

radiación absorbida o transmitida en función de la frecuencia y los picos aparecen cuando se satisface la ecuación 20. Generalmente para señalar posiciones en un espectro se utiliza el número de onda en cm^{-1} y definido por:

$$n = 1/\lambda \quad (21)$$

En la región del infrarrojo -IR- ($5000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$), los estados de excitación que se producen son de vibración-rotación, que se refieren a las deformaciones que se producen en los enlaces de los átomos en la molécula-estudio.

Las diferentes combinaciones de masas atómicas y energías de enlace constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación electromagnética. Además los diferentes movimientos vibracionales del átomo en la misma molécula producen absorción característica a diferentes números de onda. Por lo tanto, con radiación en el rango IR (espectroscopía IR), se pueden determinar grupos funcionales químicos en una determinada muestra, comparando las frecuencias de vibración obtenidas con las conocidas en la bibliografía.

Para el análisis por Espectroscopía Infrarroja se utilizó un Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier marca Nicolet modelo NEXUS MAGNA IR y el intervalo de longitudes de onda de medida fue de 4000 a 400 cm^{-1} . Cada medida estaba compuesta por 32 elementos de resolución con una resolución de 4 cm^{-1} , siendo utilizado un detector DTGS con ventana de KBr y un divisor de haz de KBr. con un rango de espectro de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. Los parámetros de análisis y la obtención de datos son controlados por una computadora PC conectada en serie.

2.3.7 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido, SEM, se ha utilizado para el estudio de la morfología superficial de las láminas. Se hace incidir un haz de electrones cuya energía está en el rango de los rayos X generando la imagen los electrones reflejados en la superficie de la muestra. El microscopio SEM produce una imagen de la superficie con una profundidad de foco unas 500 veces superior a la de un microscopio óptico convencional. Esto es debido al estrecho haz de electrones que ilumina la muestra en el microscopio SEM. La buena profundidad de foco produce una

imagen en la cual toda, o la mayoría de la muestra está en el foco. Tal imagen tiene una gran calidad tridimensional, pudiéndose observar los tamaños y las formas de los granos. El microscopio de SEM además cubre el rango que va del límite más bajo de resolución del microscopio óptico ($\sim 1 \mu\text{m}$) hasta el límite superior del microscopio de transmisión ($\sim 0.1 \mu\text{m}$).

Para el estudio de la superficie de las muestras se utilizó un microscopio HITACHI S-2500 Scanning Electron Microscope perteneciente al Departamento de Fisión Nuclear del CIEMAT. El voltaje de aceleración de los electrones, o lo que es lo mismo la energía de los electrones, utilizado fue de 25 kV consiguiendo imágenes de entre 4000 y 40000 aumentos. Se hicieron microfotografías de la superficie de las láminas así como también de corte transversal con el objetivo de poder observar las distintas capas y el tipo de crecimiento de las mismas. Para ello se tuvo que depositar una capa de Au de unos 200 Å debido a la naturaleza aislante del vidrio.

El microscopio electrónico utilizado lleva acoplado un sistema EDAX (Energy Dispersive Analysis X-ray) capaz de detectar la radiación X emitida por los distintos elementos químicos de la muestra cuando se hace incidir el haz de electrones sobre ella. Así también se ha podido determinar la composición química de las láminas conservando a la vez su estructura cristalina. Los análisis realizados son análisis puntuales en distintas zonas de la lámina y nos proporciona el porcentaje atómico de cada uno de los elementos presentes en esa zona. Esto nos ha permitido estudiar la uniformidad de la composición dentro de una misma muestra.

En algún caso que se indicará en la figura correspondiente, se utilizó también un equipo JEOL JSM 6335 de Microscopía Electrónica de barrido por Emisión de Campo (FESEM) en el Facultad de Químicas de la UCM.

2.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS CÉLULAS SOLARES. CURVAS I-V Y RESPUESTA ESPECTRAL

Las células solares fabricadas en esta Tesis fueron caracterizadas mediante dos tipos de medidas: curvas de intensidad de corriente frente al voltaje (I-V) y curvas de intensidad de corriente frente a la longitud de onda de la radiación incidente (respuesta espectral).

De las curvas I-V pueden extraerse parámetros característicos que definen el funcionamiento de una célula solar, como son la corriente de cortocircuito, la tensión de circuito abierto, el factor de forma y la eficiencia de conversión.

La tensión de circuito abierto (V_{OC}) es la tensión para la cual los procesos de recombinación igualan a los de generación y por lo tanto la corriente que se extrae de la célula es nula. Constituye la máxima tensión que puede obtenerse de una célula solar, estando su valor alrededor de 600-750mV, para las células solares del tipo $CuInS_2$ / "buffer" / ZnO.

La corriente de cortocircuito (I_{SC}) es la corriente que se obtiene de la célula cuando la tensión entre sus bornes es nula y constituye la máxima corriente que puede extraerse de una célula solar. Depende del nivel de iluminación y de las características de los materiales empleados, como tiempos de vida media de los portadores, longitudes de difusión y velocidades de recombinación de los mismos. Su valor típico es de de 10 a 40 mA/cm² par el mismo tipo de célula, bajo iluminación AM 1.5 (espectro solar, 100 mW/cm²).

El factor de forma FF, es un parámetro que se define para facilitar la descripción del punto de máxima potencia ($P_{max} = I_{max}V_{max}$), según la ecuación 22, cuanto más próximo a la unidad sea su valor, mejor será la célula.

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{SC}V_{OC}} \quad (22)$$

Así este factor relaciona la forma real de la curva I-V con la ideal representada por V_{OC} e I_{SC} y se encuentra afectado por los valores de las resistencias internas de la célula, R_s (resistencia en serie) y R_p (resistencia en paralelo) (Fig. 12). Por último, la eficiencia de la célula (η) expresada en %, es el parámetro por excelencia que define el funcionamiento de la célula solar. Representa la relación entre la potencia que se obtiene de la célula y la potencia de la luz que incide sobre ella. La expresión para calcularla es:

$$\eta = \frac{I_{SC}V_{OC}FF}{AP_{sol}} \times 100 \quad (23)$$

donde P_{sol} es la potencia luminosa por unidad de área (en condiciones estándar 100 mW/cm^2) y A es el área de la célula.

Una célula solar fotovoltaica puede modelarse en función de componentes pasivos de un circuito eléctrico como el de la Figura 11.

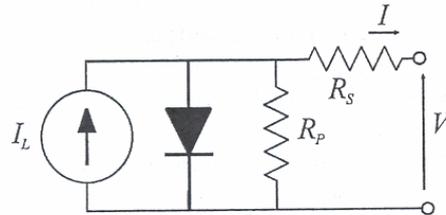


Figura 11. Modelo circuital simplificado de una célula solar.

Para este circuito la curva característica I-V viene dada por la ecuación:

$$I = I_L - I_0(T) \left(\exp \frac{eV + R_s I}{mKT} \right) - \frac{V + R_s I}{R_p} \quad (24)$$

Donde $I_0(T)$ es la corriente inversa de saturación, y es un parámetro fuertemente dependiente de la temperatura, I_L la corriente de generación, m corresponde a un factor de idealidad del diodo de valor comprendido entre 1 y 2, K es la constante de Boltzman y e la carga del electrón.

El efecto de los parámetros R_s y R_p sobre la forma I-V se muestra en la Figura 12. Se observa cómo al aumentar R_s y disminuir R_p tiene lugar un empeoramiento del factor de forma (FF) de la curva I-V.

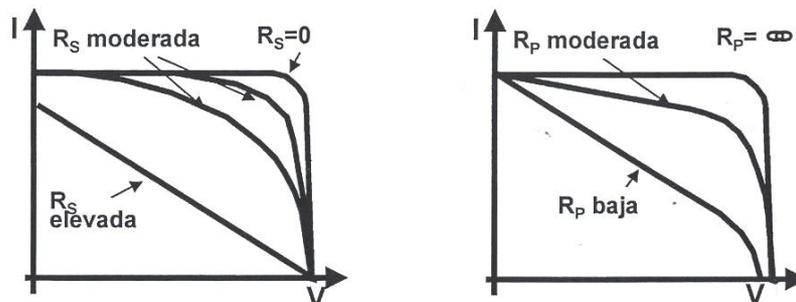


Figura 12. Efectos en la curva característica de una célula solar derivados de la presencia de la resistencia en serie y de la resistencia en paralelo.

Las curvas I-V de las células estudiadas en esta Tesis fueron obtenidas en los laboratorios del Instituto Hahn Meitner de Berlín, bajo una intensidad de iluminación de 100 mW/cm^2 (AM1.5) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Otra medida que caracteriza una célula solar es su curva de **eficiencia cuántica** $QE(\lambda)$. Para obtenerla se ilumina la célula con fotones de una longitud de onda conocida (monocromática) y se mide el número de electrones que circulan por el exterior. La eficiencia cuántica definida para cada longitud de onda de los fotones es el cociente entre ese número de electrones y el número de fotones incidentes sobre la célula y suele expresarse en tanto por ciento. Este tipo de medida se considera la huella dactilar de la célula y proporciona información sobre problemas de recombinación en distintas zonas de la misma. Relacionada con la eficiencia cuántica se encuentra la **respuesta espectral absoluta** $SR(\lambda)$ que se define como la corriente producida por vatio de luz incidente para cada longitud de onda. La respuesta espectral (SR) es una magnitud que resulta más fácil de medir y que se puede relacionar con la eficiencia cuántica (QE) mediante la ecuación:

$$SR(\lambda) = eQE(\lambda) \frac{\lambda}{hc} \quad (25)$$

donde e es la carga del electrón, h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz.

2.5 BIBLIOGRAFÍA

1. G. Sauerbrey, Z. Phys., 155 (1959) 206.
2. K. K. Kanazawa, in H.-M. Tong, L. T. Nguyen (Eds), "New Characterisation Techniques for Thin-Film Polymers", Wiley (1990).
3. J. G. Miller, D. I. Bolet, J. Appl. Phys 39 (1968) 5815.
4. . Bermúdez Polonio, "Métodos de difracción de rayos X", ed. Pirámide (1981).
5. R. Noufi, D. Albin, F. J. Pern, Tuttle, J. Dolan y J. Carapella, SERI Publication No. SERI/TP-22-3675 (1991) 181.
6. B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", 2nd edition, Addison-Wesley, (Reading. Massachusetts) (1978).
7. D. A. Shirley, Phys. Rev. B 5 (1972) 4709.
8. R. I. Jennrich and P. F. Sampson, Technometrics 10 (1968) 1.
9. G. Connel, A. Lewis, Phys. Stat. Sol. (b) 60 (1973) 291.
10. "Fundamentos, dimensionado y aplicaciones de la energía solar fotovoltaica", Ciemat (8ª edición), (2004).

RESULTADOS

3.1 PREPARACIÓN DE LÁMINAS DE In_2S_3 POR BAÑO QUÍMICO

El método de depósito por baño químico (CBD), es utilizado para depositar láminas delgadas de semiconductores a partir de una disolución acuosa. En este Capítulo se ha llevado a cabo un estudio de crecimiento en baño químico de láminas de In_2S_3 . Se ha utilizado la microbalanza de cristal de cuarzo como técnica para estudiar “in-situ” la cinética de crecimiento de las láminas. A continuación se describen el método seguido y los resultados obtenidos. En concreto se analiza el efecto de varios parámetros: temperatura, composición de la disolución, agitación, oxígeno disuelto, tiempo y sustrato.

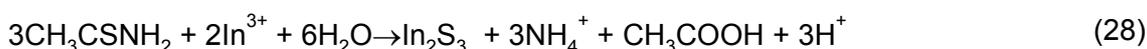
3.1.6 *Metodología y reacciones*

Para obtener láminas de In_2S_3 se ha partido de tioacetamida (CH_3CSNH_2)(TA) como fuente de S^{2-} , y de InCl_3 como fuente de In^{3+} . En principio, el crecimiento de láminas de In_2S_3 es explicado como un proceso simple de precipitación ($\log K_{sp} = -73$) progresivo a medida que ocurre la descomposición de la TA en el medio acuoso (reac. 26).

La hidrólisis de la TA da lugar a ácido sulfhídrico y acetato. Esta reacción está catalizada por los protones de la disolución¹ Posteriormente el In^{3+} reacciona con el sulfuro precipitando el In_2S_3 (reac. 27). La reacción global es la reacción 28.

En algún caso se ha añadido ácido acético y/o ácido clorhídrico, para favorecer la hidrólisis de TA y evitar reacciones laterales del In^{3+} que conducen a la formación de óxidos e hidróxidos (reacs. 29, 30, 31, 32). Por ejemplo se ha comprobado que a $\text{pH} > 3$ la hidrólisis del In^{3+} comienza originando $\text{In}(\text{OH})_3$ como producto final (reac. 32)^{1.a}.

Reacciones del proceso:



Reacciones laterales



El pH de trabajo para las composiciones de partida de las disoluciones es alrededor de 2 dependiendo de las condiciones de reacción utilizadas para el depósito, lo que impide la precipitación del $\text{In}(\text{OH})_3$ ² (Log $K_{ps} = -36.4$) (ver también Fig. 107).

Metodología para crecimiento de las láminas

En todos los casos se ha seguido el mismo método para el crecimiento de las láminas, consistente en los siguientes pasos:

1. Termostatar el reactor a la temperatura elegida, junto con el sensor de la microbalanza (Figs. 9 y 10).
2. Adición bajo agitación con borbotado de N_2 de la sal de In^{3+} en disolución acuosa.
3. Adición de los aditivos CH_3COOH y HCl , bajo agitación con borbotado de N_2 .
4. Adición del precursor de sulfuro (tioacetamida) en disolución acuosa. Inmediatamente parar borbotado e introducir sustrato pretratado.
5. Iniciar contaje del tiempo de reacción.

3.1.6 Calibración de la microbalanza de cristal de cuarzo

Previamente a los estudios de depósito se llevó a cabo la calibración de la microbalanza con ayuda del perfilómetro (Capítulo 2.2.1). Para ello se utilizó como electrodo del cristal de cuarzo, Au no pulido. El procedimiento consistió en llevar a cabo crecimientos de láminas sobre la microbalanza y sobre un sustrato de vidrio inmerso en la disolución. Se midieron los espesores en la microbalanza a partir del cambio de la frecuencia, aplicando la ec. Sauerbrey (Ec. 6), y en el sustrato de vidrio a partir del perfilómetro.

En la Figura 13 se muestran los espesores obtenidos por MCC y por el perfilómetro de láminas de In_2S_3 preparadas en distintas condiciones. Se obtuvo la siguiente relación experimental mediante un ajuste lineal de los espesores obtenidos:

$$y(\text{perf}) = y(\text{MCC}) \times 2.6 \quad (33)$$

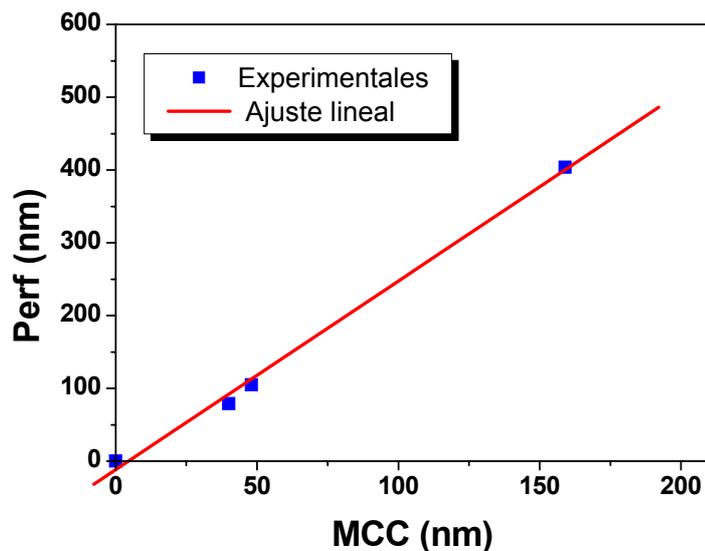


Figura 13. Medidas para calibración de la microbalanza de cristal de cuarzo.

3.1.6 Influencia de la temperatura

Se ha llevado a cabo el crecimiento de láminas de In_2S_3 a diferentes temperaturas del baño. La Figura 14 muestra la influencia de la temperatura sobre la variación temporal del espesor (Fig. 14.a) y la velocidad de depósito (Fig. 14.b).

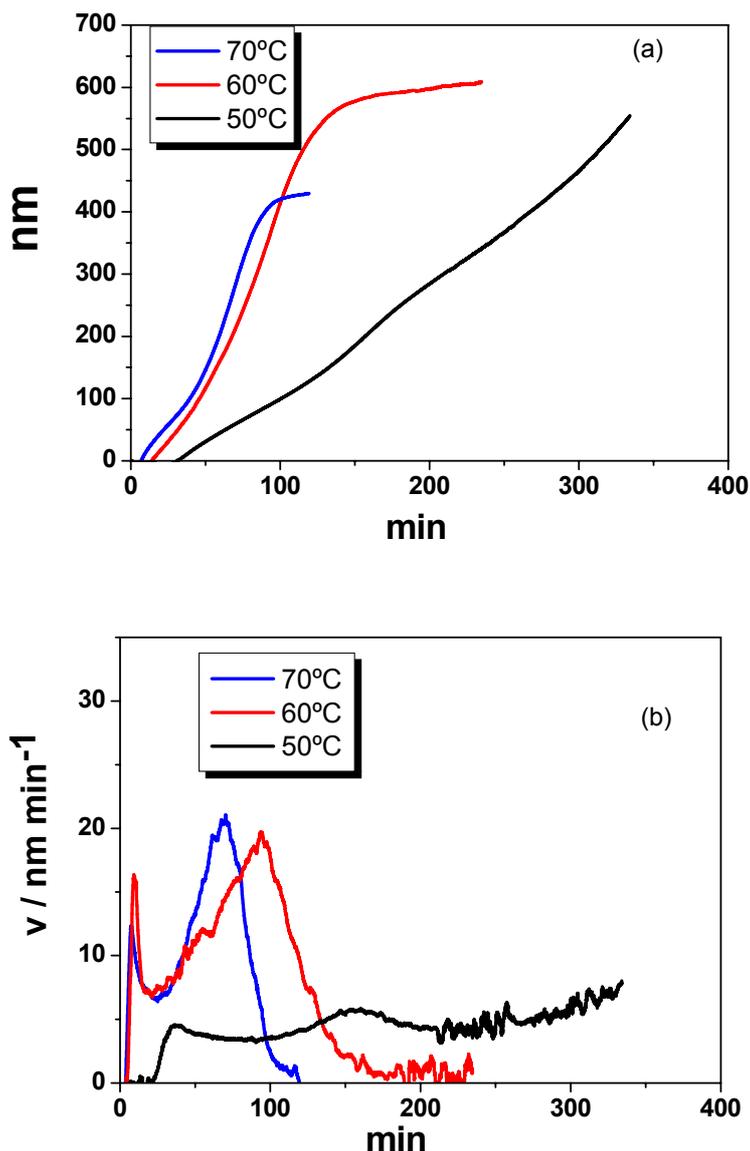


Figura 14. Curvas de crecimiento (espesor (a) y velocidad (b)) de láminas de In_2S_3 preparadas a partir de $[\text{TA}] = 0.5 \text{ M}$, $[\text{InCl}_3] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 0.01 \text{ M}$ y $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3 \text{ M}$ a tres diferentes temperaturas. Substrato de Au.

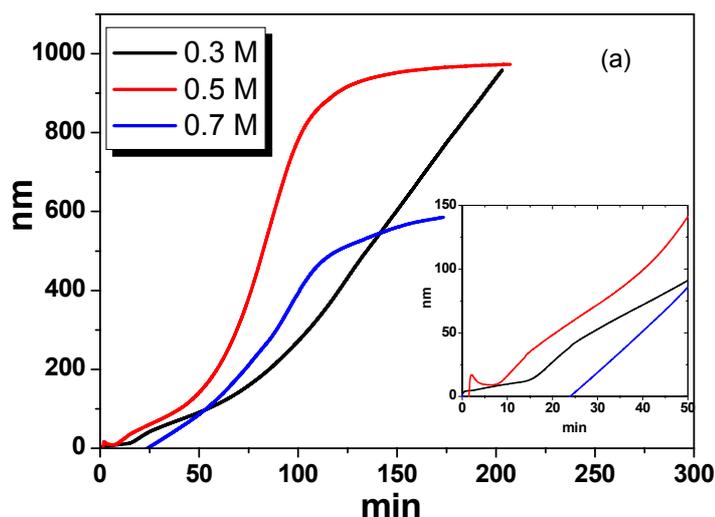
En todos los casos se observa que hay un tiempo de inducción entre 1 y 5 minutos, que se define como el intervalo de tiempo que va desde que se añade el último reactivo, en este caso la tioacetamida, y el comienzo del crecimiento de la lámina. A continuación la velocidad de reacción muestra dos picos en todas las temperaturas, siendo el segundo pico más ancho que el primero. La intensidad de los picos disminuye con la temperatura.

Tras el segundo pico cesa el crecimiento de la lámina para las temperaturas más altas (60 y 70 °C). Aquí ocurre la formación de aglomerados por precipitación de In_2S_3 que no se depositan debido a su excesivo tamaño y peso, por lo que el espesor a partir de ese tiempo se mantiene constante. A 50 °C no se observa esta disminución final en la velocidad lo que indica una menor formación de aglomerados y la posibilidad de crecer películas más gruesas.

Por tanto a tiempos inferiores a 100 min, el aumento de la temperatura favorece la velocidad de crecimiento de la lámina. Sin embargo a tiempos mayores, el crecimiento es más rápido para temperaturas inferiores, debido a la menor formación de aglomerados. La existencia de dos picos de crecimiento indica la actuación de diferentes reacciones de depósito de las láminas, como se discute más adelante (Capítulo 4.1).

3.1.6 Influencia de la composición de la disolución

Se realizaron ensayos variando la composición de la disolución de partida. Primeramente se analizó mediante MCC el efecto de la concentración de tioacetamida, precursor de sulfuro (Ec. 26). Para ello se llevaron a cabo medidas a diferentes concentraciones, desde 0.3, 0.5 M y 0.7 M, en un baño a 60 °C de temperatura y con una composición de $[\text{InCl}_3]$: 0.025 M, $[\text{Ach}]$: 0.3 M y $[\text{HCl}]$: 0.01 M (Fig.15).



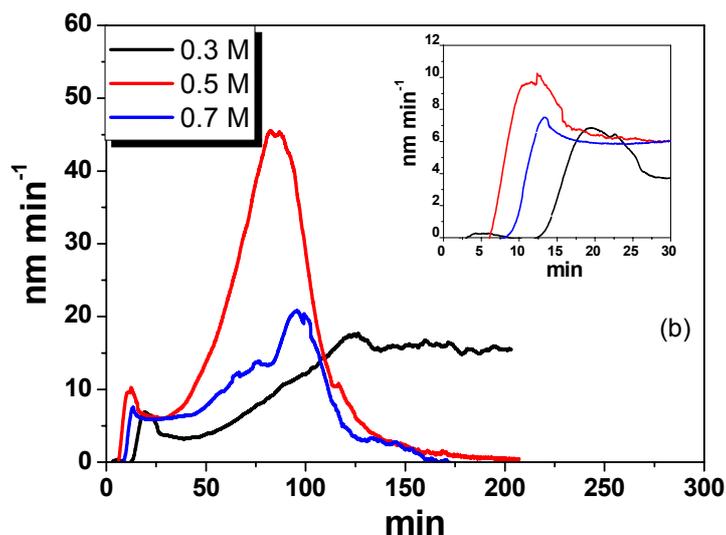


Figura 15. Curvas de crecimiento (espesor (a) y velocidad (b)) de láminas de In_2S_3 preparadas a partir de distinta concentración de tioacetamida como se indica en las Figuras. Composición del baño: $[\text{InCl}_3] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 0.01 \text{ M}$ y $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3 \text{ M}$ a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se observa que el tiempo de inducción disminuye con la concentración de tioacetamida, siendo mayor para la concentración de 0.3 M . Para 0.5 M y 0.7 M se obtienen valores parecidos del tiempo de inducción.

Al igual que en la Figura 14, la velocidad de crecimiento de In_2S_3 (Fig.15.b) muestra dos picos y un decrecimiento progresivo a largo tiempo, que reflejan diferentes procesos de crecimiento. Oscilaciones al comienzo de la reacción (0.3 M) (ver Fig. 15.b, insertado) pueden reflejar deposición-disolución y/o procesos de adsorción-desorción antes del crecimiento de la lámina³.

Después de 125 min de crecimiento, la lámina preparada a partir de 0.3 M de [TA], continúa creciendo mientras que las otras láminas cesan en su crecimiento y mantienen su espesor alrededor de los 500 nm ([TA] = 0.7 M) y 900 nm ([TA] = 0.5 M). Ello se debe a la formación de aglomerados en la disolución, más intensa para altas concentraciones de tioacetamida.

También se ha analizado la influencia de los ácidos acético y clorhídrico en la disolución (Fig. 16). En principio, la presencia de ácidos es importante para obtener un pH que mantiene el indio en disolución, y permite la descomposición de la

tioacetamida⁴. Se realizaron varios ensayos partiendo de tioacetamida y InCl_3 en disolución y añadiendo HCl y CH_3COOH (Fig. 16).

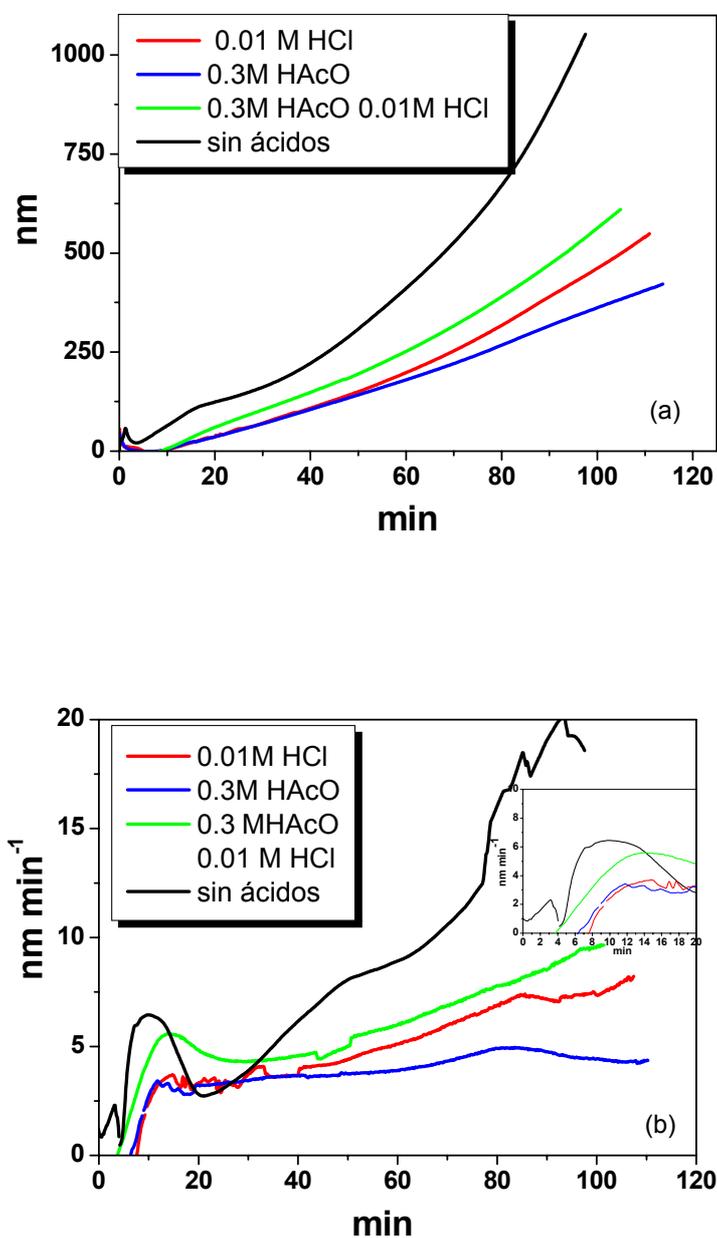


Figura 16. Curvas de crecimiento (espesor (a) y velocidad (b)) de láminas de In_2S_3 preparadas a partir de $[\text{TA}] = 0.5 \text{ M}$, $[\text{InCl}_3] = 0.025 \text{ M}$ variando el ajuste acificante a 60°C .

Estudios previos⁵ mostraron la importancia de añadir ácidos a la disolución que dan lugar al aumento lineal del espesor, aunque las velocidades de crecimiento eran

muy similares. Sin embargo como se puede observar en la Figura 16, la lámina crece más rápidamente en ausencia de ácidos en disolución. Esta lámina presenta un aspecto poco homogéneo y poco adherente, formada por gruesos aglomerados, en comparación a las crecidas en presencia de los ácidos mencionados.

La adición de HCl ralentiza el crecimiento pero permite el crecimiento de una lámina compacta y adherente. Resultado similar se observa tras la adición de ácido acético. Finalmente ambos ácidos dan lugar a un crecimiento más rápido de una lámina compacta y adherente.

3.1.5 Influencia de la agitación y oxígeno disuelto

La agitación tiene especial influencia en el crecimiento de las láminas de In_2S_3 ⁶. Para estudiar su efecto se han llevado a cabo ensayos variando la intensidad de la agitación en el baño, utilizando borboteo de N_2 (sin agitación, moderada agitación y agitación intensa).

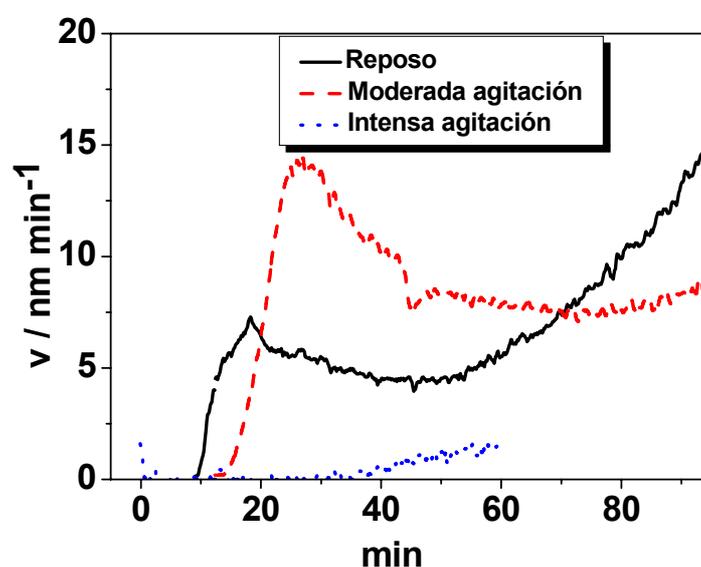


Figura 17. Velocidad de crecimiento de láminas de In_2S_3 preparadas bajo tres diferentes condiciones de agitación borboteo N_2 . Composición de la disolución: $[\text{TA}] = 0.5 \text{ M}$, $[\text{InCl}_3] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 0.01 \text{ M}$ y $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3 \text{ M}$ a $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 17 muestra la velocidad de crecimiento mediante MCC de láminas de In_2S_3 bajo borboteo de N_2 a diferentes intensidades. Una moderada agitación

incrementa la velocidad de crecimiento respecto a condiciones estáticas, debido al aumento de la aceleración de la difusión de las especies. Sin embargo una agitación intensa impide el crecimiento.

Este fenómeno es mejor observado en ensayos con agitación transitoria, como los de la Figura 18. En ellos se observa que el crecimiento de las láminas es más importante en la disolución estática.

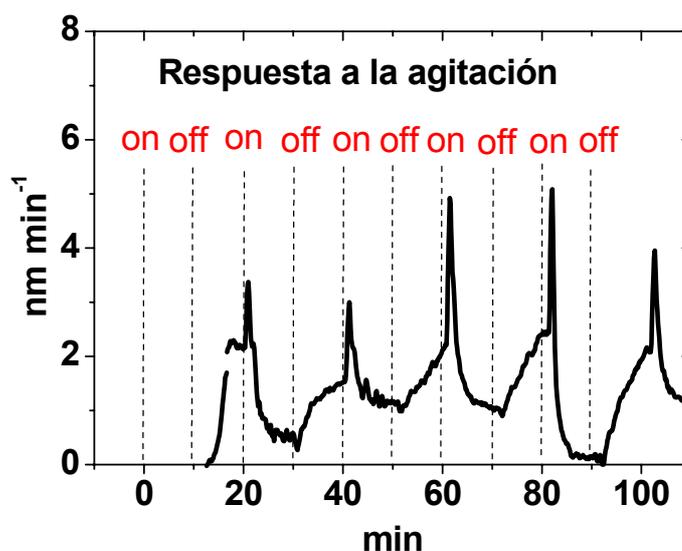


Figura 18. Velocidad de crecimiento con periodos intermitentes de agitación, mediante borboteo de N_2 en la disolución, para el crecimiento de láminas de In_2S_3 preparadas a partir de $[\text{TA}] = 0.5 \text{ M}$, $[\text{InCl}_3] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 0.01 \text{ M}$ y $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3 \text{ M}$, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Cuando la disolución se somete al borboteo de N_2 se observa al principio un incremento rápido de la velocidad, probablemente debido a la aceleración inicial de las especies, seguido de un decaimiento por debajo de los valores en condiciones estáticas.

Para profundizar en el efecto de la agitación sobre el crecimiento de In_2S_3 se llevaron a cabo medidas de la evolución del pH. Una disminución de pH (incremento en la concentración de H^+) está relacionada con la formación de In_2S_3 (Ec. 28). La evolución de la concentración de protones, con y sin agitación, se representa en la Figura 19, para cuatro temperaturas de la disolución (40 , 50 , 60 y $70 \text{ }^\circ\text{C}$).

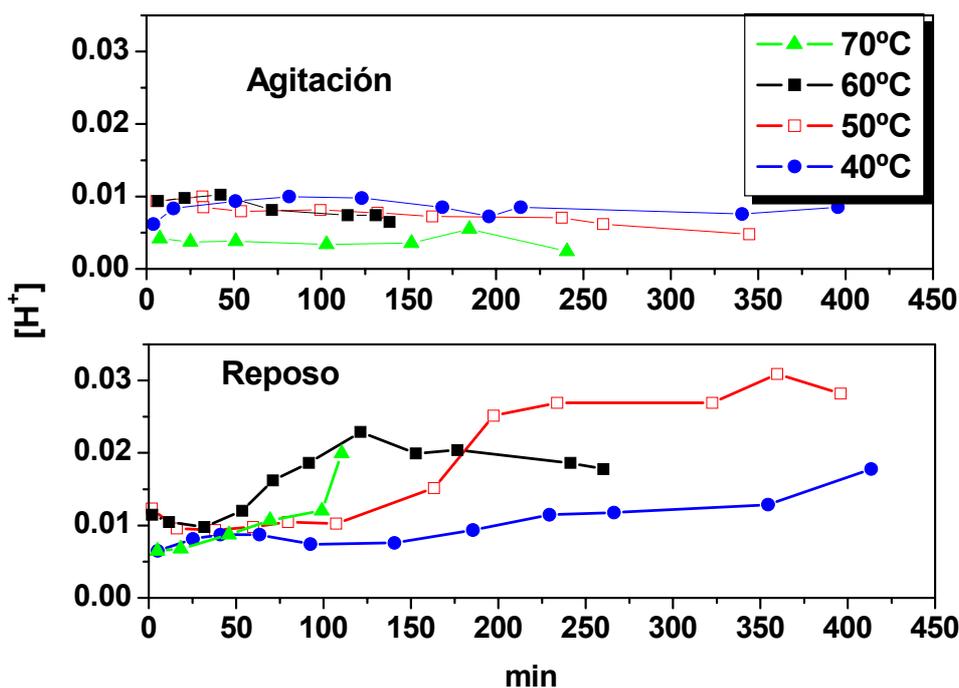


Figura 19. Cambio de la concentración de $[H^+]$ en la disolución durante el crecimiento de láminas de In_2S_3 preparadas a partir de $[TA] = 0.5$ M, $[InCl_3] = 0.025$ M, $[HCl] = 0.01$ M y $[CH_3COOH] = 0.3$ M, bajo borboteo de N_2 (arriba) y en reposo (abajo), a tres distintas temperaturas.

El mayor cambio es observado cuando la disolución se mantiene estática, a partir de 50 min, produciéndose una mayor concentración de H^+ en la disolución (un decrecimiento del pH). La concentración de protones parece tener un máximo, que a 40 °C no se alcanza y a 50 °C es poco perceptible.

Bajo agitación los valores de concentración de protones se mantienen más o menos en el mismo rango, siendo a 70 °C cuando se observa una menor concentración de H^+ por tanto un incremento del pH.

Medidas simultaneas de pH y de velocidad de la reacción con y sin agitación, se muestran a distintas temperaturas en la Figura 20.

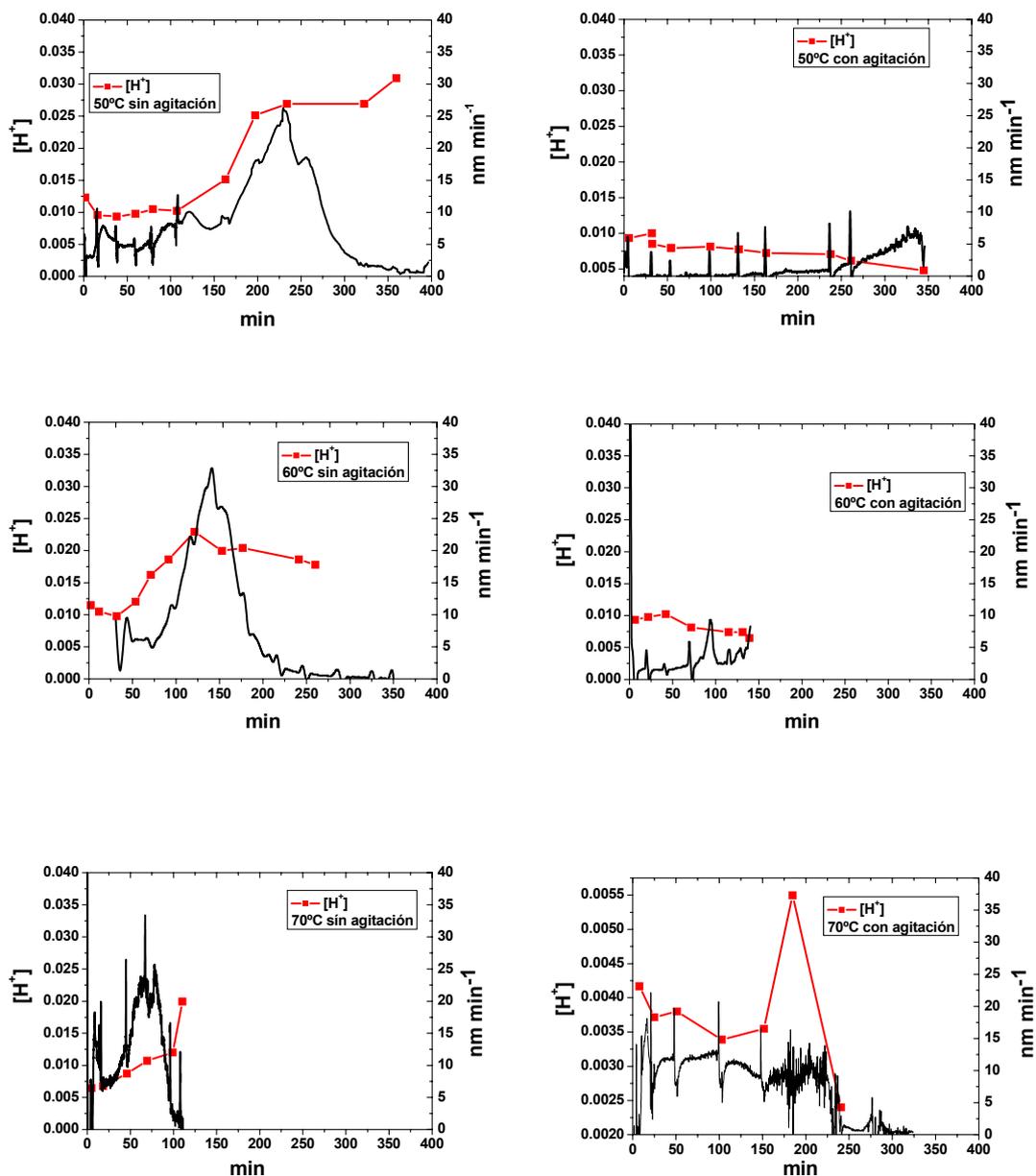


Figura 20. Cambio de la concentración de $[H^+]$ y velocidad de crecimiento de láminas de In_2S_3 preparadas a partir de $[TA] = 0.5\ M$, $[InCl_3] = 0.025\ M$, $[HCl] = 0.01\ M$ y $[CH_3COOH] = 0.3\ M$, bajo burbujeo de N_2 a tres distintas temperaturas.

La velocidad de crecimiento muestra uno o dos máximos de velocidad seguidos de un decaimiento en soluciones estáticas, a la par que la concentración de H^+ aumenta con el tiempo y parece alcanzar un máximo, más perceptible a $60\ ^\circ C$. Con agitación de N_2 , la velocidad de crecimiento es menor y el pH se mantiene aproximadamente constante para los tres casos, observándose a $70\ ^\circ C$ un aumento sólo al final del proceso.

Los resultados de la Figura 20 muestran que el máximo de concentración de H^+ está asociado con el segundo pico de crecimiento de las láminas.

Como complemento a las Figuras 19 y 20, medidas de pH en disoluciones con agitación y sin agitación son mostradas en la Figura 21 donde se observa que el decrecimiento del pH ocurre en los ensayos sin agitación.

Estos resultados indican que la agitación impide el crecimiento de las láminas de In_2S_3 . Similar efecto ha sido observado para la precipitación de otros componentes (nitrato de sodio, sulfato magnésico)⁷ atribuidos a la perturbación de los procesos de nucleación de cristales.

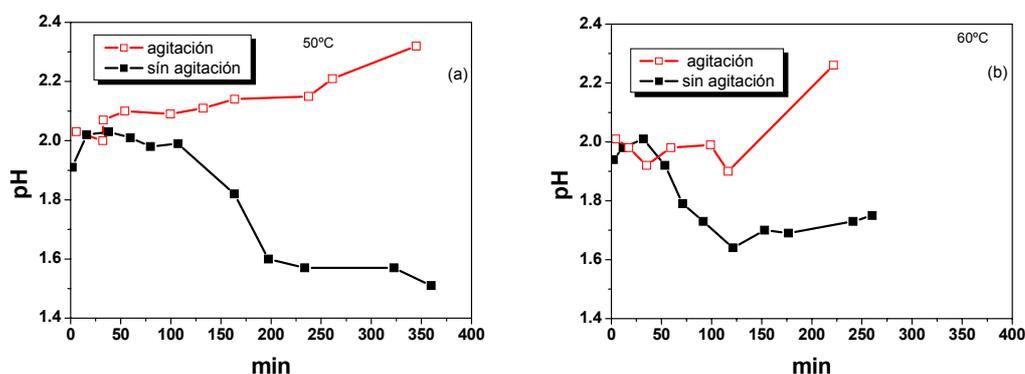


Figura 21. Cambio de pH para el crecimiento de láminas de In_2S_3 preparadas a partir de $[TA] = 0.5$ M, $[InCl_3] = 0.025$ M, $[HCl] = 0.01$ M y $[CH_3COOH] = 0.3$ M, con y sin burbujeo de N_2 a 50 °C (a) y 60 °C (b).

Influencia del oxígeno disuelto. En la Figura 22 se muestra la velocidad de crecimiento del In_2S_3 de las láminas depositadas en disoluciones con borboteo de aire en la disolución y borboteo de N_2 . El borboteo se efectúa previo al inicio de la reacción (30 minutos antes de la adición de la tioacetamida) y el crecimiento de la lámina tiene lugar en condiciones estáticas.

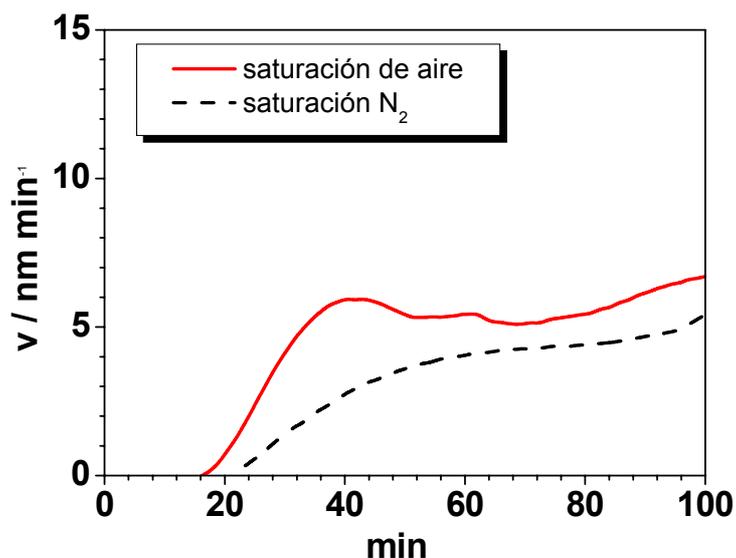


Figura 22. Comparación de la velocidad de crecimiento de láminas de In_2S_3 en baño con saturación de aire y de N_2 . Composición del baño: $[\text{TA}] = 0.5 \text{ M}$, $[\text{InCl}_3] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 0.01 \text{ M}$ y $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3 \text{ M}$, a $50 \text{ }^\circ\text{C}$

La velocidad de crecimiento es menor en la disolución saturada con nitrógeno. En este caso, las láminas obtenidas presentan un color amarillo-naranja con poca adherencia. Las láminas crecidas en baño con saturación de aire tienen un color amarillo transparente, y son más compactas y adherentes. Ello se debe a la formación más importante de óxidos, como comprobaremos con la caracterización de las láminas por XPS (Apartado 3.1.8.4). El mecanismo de aparición de óxidos se discute en el Capítulo 4.1.1.

3.1.6 Influencia del tiempo de reacción

Se ha comprobado que láminas depositadas en diferentes tiempos difieren en la composición, debido a cambios en el proceso de crecimiento de la lámina con el tiempo. Se hicieron ensayos en baño a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y una disolución de $[\text{TA}] = 0.5 \text{ M}$, $[\text{InCl}_3] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 0.01 \text{ M}$ y $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3 \text{ M}$. La disolución se sometió a borboteo previo con N_2 para homogeneizar. Se introdujeron dos vidrios a distintos tiempos (Fig. 23). La lámina crecida sobre el primer vidrio (vidrio 1, de 0 a 25 min) corresponde al primer máximo de crecimiento, mientras que la crecida sobre el segundo (vidrio 2, de 25 a 50 min) corresponde al segundo máximo.

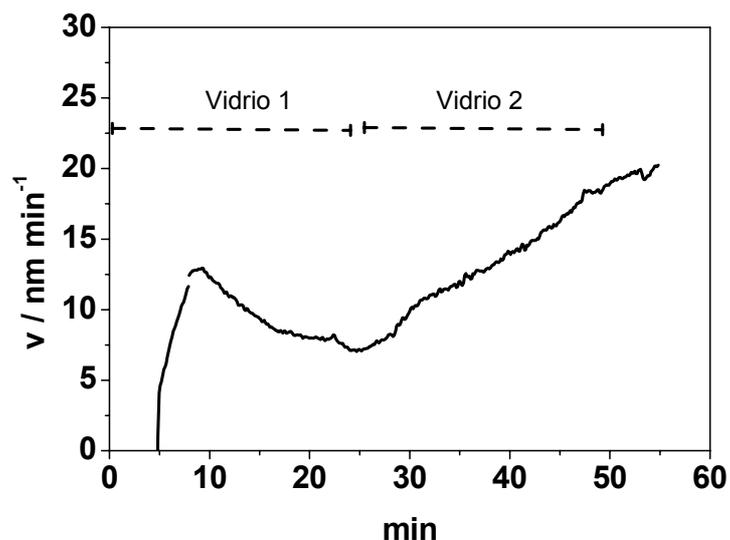


Figura 23. Curva de velocidad de reacción para el crecimiento de láminas de In_2S_3 en dos substratos de vidrio introducidos en el baño ($[\text{TA}] = 0.5 \text{ M}$, $[\text{InCl}_3] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 0.01 \text{ M}$ y $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3 \text{ M}$) a diferentes tiempos.

La lámina crecida sobre el primer vidrio presenta un color más amarillo y homogéneo que la del vidrio 2 que tiene a un aspecto anaranjado. Se puede intuir de ello que el vidrio 1 tiene más proporción de óxido que el 2, en el que predomina la formación del sulfuro de indio anaranjado. Esto se explicará en la Discusión (Capítulo 4), por un cambio en el mecanismo de crecimiento, que favorece la formación de In_2O_3 al principio (mecanismo “electroless”-químico) y un depósito químico de In_2S_3 puro a partir del segundo máximo (Capítulo 4.1.1.3).

3.1.7 Influencia del sustrato

Se estudiaron láminas sobre distintos substratos: Au, vidrio y SnO_2 . Su caracterización se muestra más adelante (Apartado 3.1.8) para determinar el efecto de este parámetro.

3.1.8 Caracterización de las láminas

3.1.8.1 Difracción de Rayos X. La estructura de las láminas delgadas de In_2S_3 obtenidas en los apartados anteriores de este capítulo fue estudiada mediante difracción de rayos X. Debido a que son muestras poco cristalinas y de pequeño espesor (≈ 100 nm) se utilizó la modalidad de difracción de rayos X de ángulo de incidencia rasante (GAXRD) (Capítulo 2.3.2)

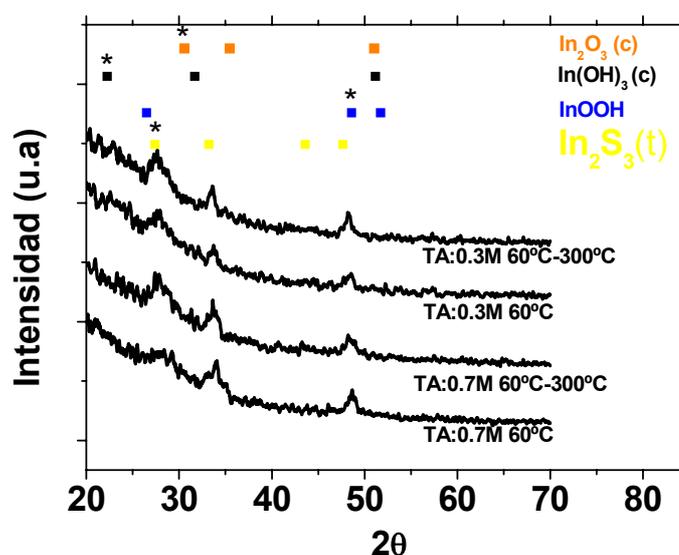


Figura 24. Difractograma de láminas de In_2S_3 preparadas a partir de 0.3 M y 0.7 M de [TA], $[\text{InCl}_3] = 0.025$ M, $[\text{HCl}] = 0.01$ M y $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3$ M, a 60 °C, con y sin tratamiento posterior térmico a 300 °C.

Se hicieron análisis por GAXRD sobre muestras obtenidas bajo diferentes condiciones de preparación (Fig. 24). Los picos pudieron ser asignados a la estructura espinela $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (Capítulo 1.6), lo que indica que es ésta la principal fase cristalina de la muestra. Incluso después de haber sometido las láminas a un calentamiento bajo atmósfera de nitrógeno a 300 °C, no se observa más que esta fase cristalina. Ello no descarta que puedan existir fases amorfas, en concreto óxido e hidróxidos de indio como se deduce del análisis composicional por XPS (Apartado 3.1.8.4).

Para la concentración intermedia de 0.5 M de TA (Fig. 25, Tabla 3), se obtiene el mismo difractograma que en las condiciones anteriores de la Figura 24 como era de esperar. Este difractograma se ha utilizado para la determinación de los parámetros de red del β - In_2S_3 . Para ello se ha utilizado el método de Cohen (ver Capítulo 2.3.2) aplicado a una estructura tetragonal⁸. Los valores de 2θ y d tabulados (JCPDS: 25-0390), así como los experimentales obtenidos a partir de la Figura 25 se dan en la Tabla 3.

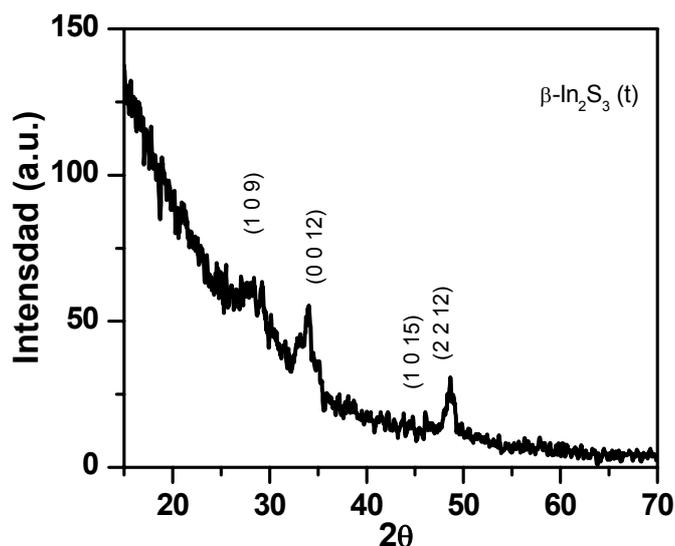


Figura 25. Análisis por difracción de rayos X de una lámina de In_2S_3 preparada a partir de una composición: $[\text{TA}] = 0.5 \text{ M}$, $[\text{InCl}_3] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 0.01 \text{ M}$ y $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3 \text{ M}$ a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 3. Intensidades y espaciados interplanares para una lámina de In_2S_3 (Fig. 25), junto con los valores tabulados por JCPDS.

hkl	$2\theta_{\text{JCPDS}}^*$	d_{JCPDS} (Å)	I_{JCPDS}	$2\theta_{\text{exp}}$	d_{exp} (Å)
1 0 9	27.43	3.249	100	27.42	3.340
0 0 12	33.23	2.694	50	33.70	2.657
2 2 12	47.70	1.905	65	48.62	1.871
1 0 15	43.60	2.074	45	43.90	2.060

*JCPDS: 25-0390⁹

La aplicación del método Cohen plantea construir el sistema de ecuaciones 10, 11, 12 (Capítulo 2.3.2), obteniéndose:

$$98658x + 1458y + 250.765z = 72.49201$$

$$1458x + 66y + 5.197z = 1.5517$$

$$250.765x + 5.197y + 0.6879z = 0.20038$$

$$x = \lambda^2/4c^2; y = \lambda^2/4a^2; (z = \text{cte.})$$

Los resultados obtenidos son:

$$a_{\text{exp}} = 7.621 \text{ \AA}, c_{\text{exp}} = 33.175 \text{ \AA} \text{ y } c/a = 4.3531.$$

$$(a_{\text{JCPDS}} = 7.619 \text{ \AA}, c_{\text{JCPDS}} = 32.329 \text{ \AA} \text{ y } c/a = 4.2432).$$

Se obtienen valores próximos a los tabulados en JCPDS para $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, mejor que un 1% en el parámetro a y que un 3% en el parámetro c. Puede concluirse que la fase cristalina de las películas obtenidas por baño químico es $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$.

El tamaño de partícula se calculó a partir del método de Sherrer (Capítulo 2.3.2), midiendo la anchura a mitad de altura de un pico característico del espectro de difracción de la lámina (Fig. 26.a). Para la obtención de B_{real} se utilizó un pico ($2\theta = 51.5^\circ$) de una lámina de óxido de estaño (Fig. 26.b).

Los valores de tamaño de partícula así obtenidos se dan en la Tabla 4 (las láminas tienen tamaños cristalinos entre 13 y 36 nm). Se observa la disminución de su valor con el aumento de la concentración de la tioacetamida en el baño de síntesis y un aumento del tamaño de partícula cuando las láminas son sometidas a un tratamiento posterior a 300 °C, que es importante para la lámina crecida con menor concentración de tioacetamida.

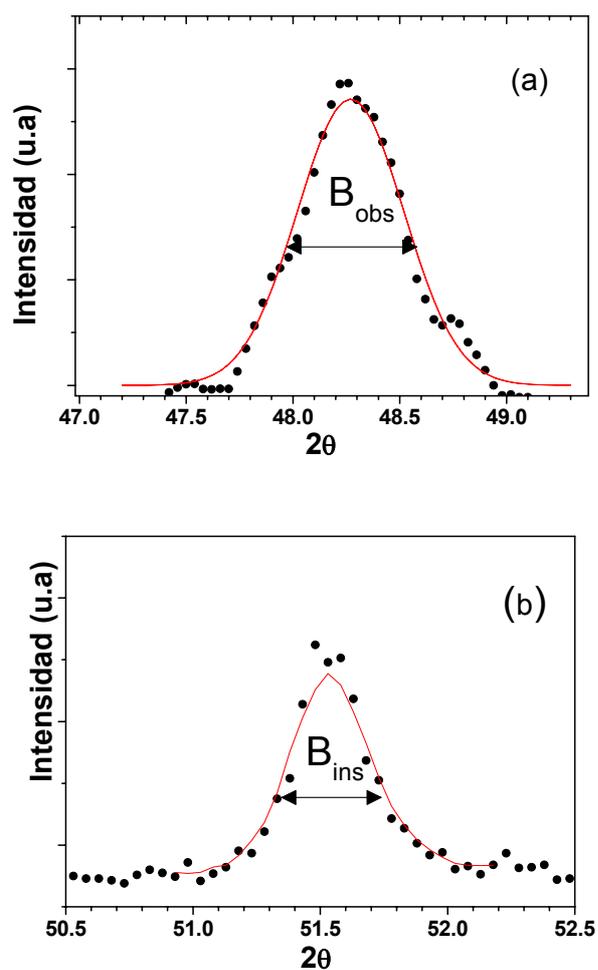


Figura 26. a) Análisis del pico de difracción (2 2 12) de In_2S_3 tomado de la Fig. 25 para determinación del tamaño de partícula a partir de la anchura (B_{real}). b) Análisis del pico de difracción (2 2 1) de SnO_2 , tomado para determinación de anchura instrumental (B_{ins}).

Tabla 4. Valores del tamaño de partícula obtenidos a partir de los datos de difracción de rayos X, para láminas de In_2S_3 crecidas por baño químico en las mismas condiciones de la Fig. 25.

[TA] (M)	Temperatura de calentamiento (°C)	Tamaño de partícula (nm)
0.3	-	13
0.3	300	36
0.7	-	16
0.7	300	17

3.1.8.2 Caracterización óptica: Espectroscopías de Transmitancia y Reflectancia. Las propiedades ópticas de las láminas delgadas de In_2S_3 fueron estudiadas mediante espectros de transmitancia y reflectancia. A partir de los mismos es posible calcular el coeficiente de absorción (α) del material según la ecuación 19¹⁰ como ya se indicó en el Capítulo 2.3.5.1.

La Figura 27 muestra espectros de transmitancia y reflectancia para láminas depositadas a distintas temperaturas, a partir de una disolución $[\text{TA}] = 0.3 \text{ M}$, $[\text{InCl}_3] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 0.01 \text{ M}$ y $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3 \text{ M}$.

Se observa que la lámina que presenta mayor transmitancia en toda la región de visible e infrarrojo es la que está preparada a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Al aumentar la temperatura, a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, la transmitancia disminuye en la región de infrarrojo, mientras que en el rango del visible se observan máximos de interferencia que se desplazan a longitudes de onda mayores. Los valores de transmitancia están comprendidos entre el 90 y 70 % en el rango 500 nm a 2500 nm.

El espectro del coeficiente de absorción calculado según Ec. 19, se muestra en la Figura 28. El borde de absorción varía con la temperatura, siendo más próximo al óxido de indio cuando la lámina se obtiene a menor temperatura ($60 \text{ }^\circ\text{C}$). Los valores de E_g para láminas de In_2S_3 varía entre 2.0 y 2.2 eV¹¹, y aumenta cuando existe presencia de oxígeno en la composición hasta el valor de E_g del In_2O_3 , 3.7 eV¹².

Valores de transmitancia y reflectancia de láminas preparadas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ en ausencia de HCl se muestran en la Figura 29 comparados con los resultados de láminas obtenidas en presencia de HCl. El coeficiente de absorción calculado se muestra en la Figura 30. Se observa una disminución en el borde de absorción, más próximo al valor del In_2S_3 cuando la síntesis se lleva a cabo en ausencia de HCl.

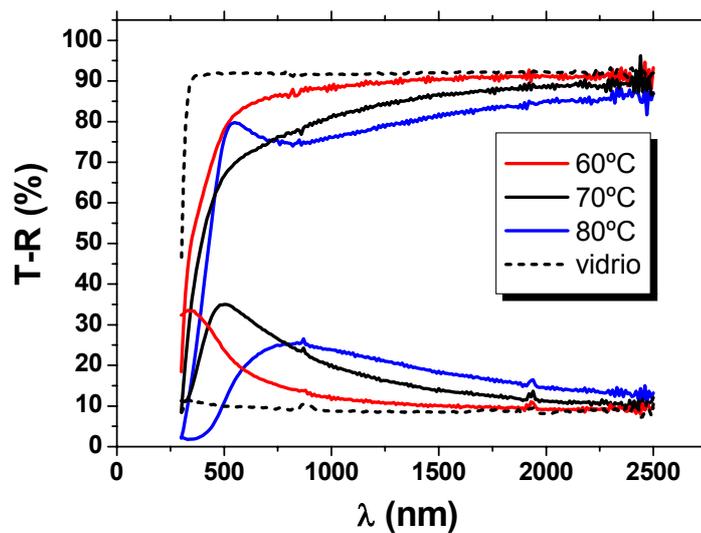


Figura 27. Espectros de transmitancia y reflectancia de láminas delgadas preparadas a 60, 70 y 80 °C a partir de 0.3 M TA, 0.025 M InCl_3 , 0.01 M HCl, 0.3 M CH_3COOH . Láminas de 100 nm de espesor.

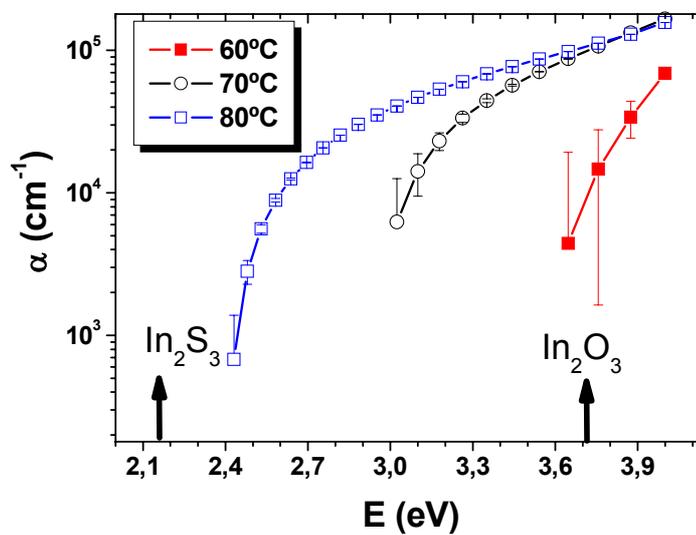


Figura 28. Espectros del coeficiente de absorción de láminas delgadas de In_2S_3 , calculados a partir de los datos de la Fig. 27.

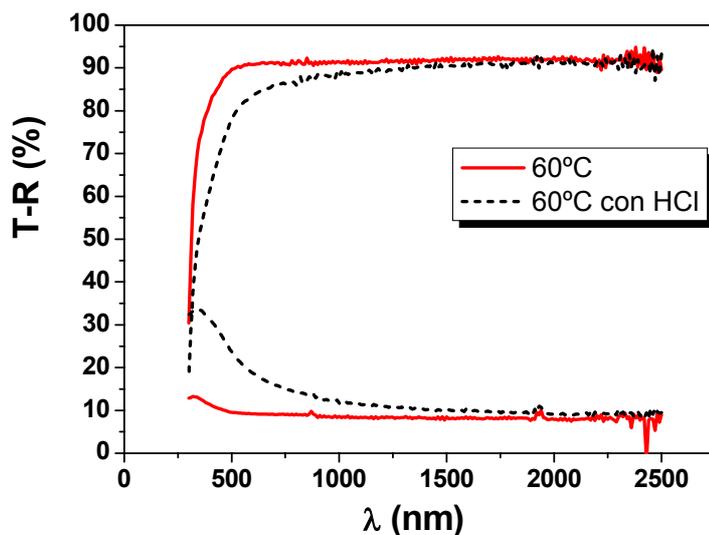


Figura 29. Espectro de transmitancia y reflectancia de láminas delgadas preparadas a 60 °C a partir de 0.3 M TA, 0.025 M InCl_3 , 0.3 M CH_3COOH , en presencia y ausencia de HCl en la disolución. Láminas de 100 nm de espesor.

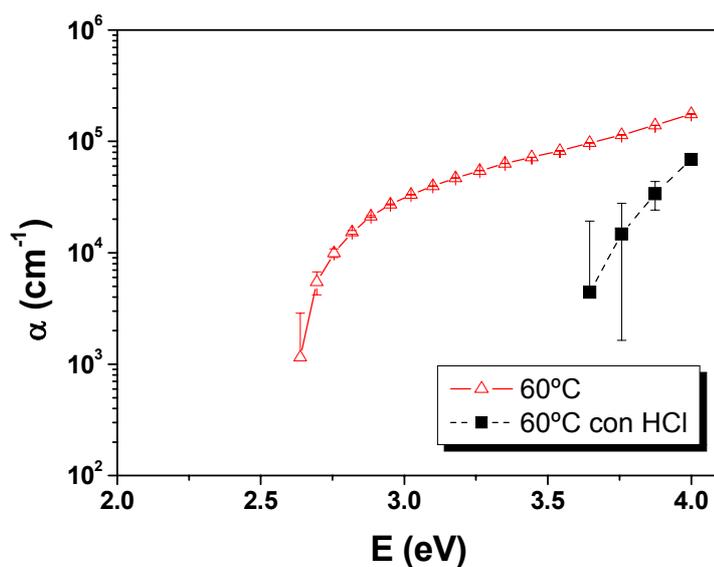


Figura 30. Espectros del coeficiente de absorción, a partir de los datos de la Fig. 29.

El efecto del intervalo de depósito sobre las propiedades ópticas de las láminas se muestra en la Figura 31. Los resultados corresponden a dos periodos de tiempo, una desde el comienzo de la reacción hasta los 50 minutos y otra desde los 50 hasta los 100 minutos. Se observa que la primera lámina tiene un valor del borde de absorción mayor (>2.6 eV) y menor α que la segunda, la cual presenta valores más

próximos al In_2S_3 . Ello refleja una mayor proporción de In_2O_3 en la composición de la lámina depositada en los tiempos iniciales del proceso.

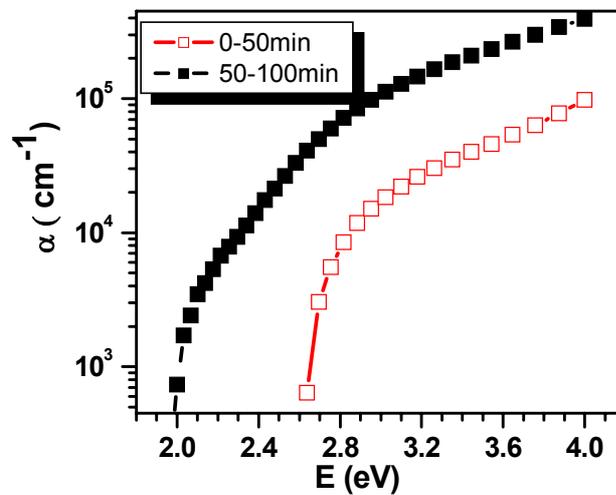


Figura 31. Espectros del coeficiente de absorción de láminas delgadas obtenidas a 50 °C a partir de 0.3 M TA, 0.025 M InCl_3 , 0.01 M HCl, 0.3 M CH_3COOH , en dos periodos de tiempo.

Variando los intervalos de depósito (0-70 y 130-200 min), se obtienen los resultados de la Figura 32. Se observa que láminas depositadas a tiempos superiores a los 130 min, dan valores de borde de absorción inferiores a los esperados para In_2S_3 . Ello refleja el depósito de láminas a partir de grandes aglomerados formados en el seno de la disolución, que dan lugar a laminas poco transparentes y poco adherentes que no son útiles para aplicaciones fotovoltaicas.

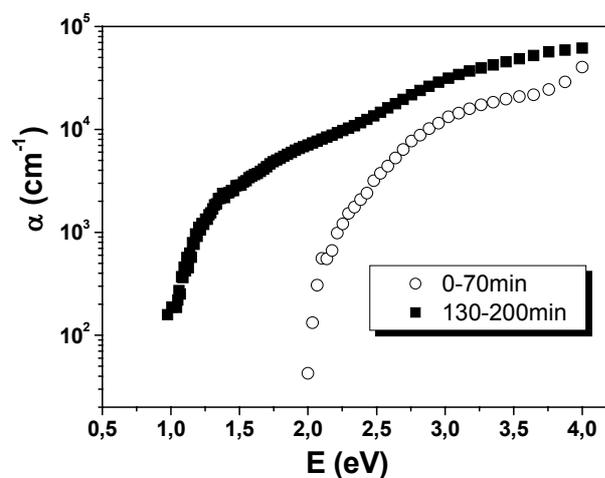


Figura 32. Espectro del coeficiente de absorción de láminas delgadas obtenidas a 60 °C a partir de 0.5 M TA, 0.025 M InCl_3 , 0.01 M HCl, 0.3 M CH_3COOH en dos diferentes estados de tiempo.

La influencia de la concentración de tioacetamida [TA], precursor de sulfuros, sobre las propiedades ópticas se muestra en Figura 33. Se prepararon láminas a 70 °C a partir de 0.3, 0.5 y 0.7 M de TA.

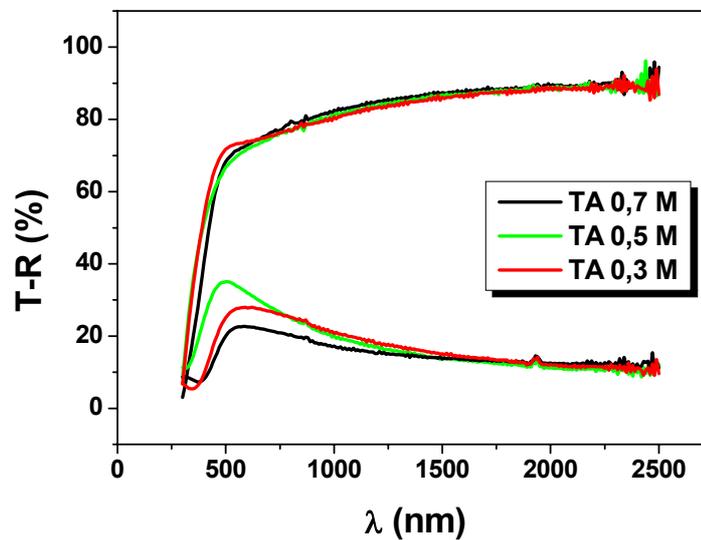


Figura 33. Espectros de transmitancia y reflectancia de láminas delgadas preparadas a 70 °C a partir de 0.3, 0.5 y 0.7 M de TA, 0.025 M InCl_3 , 0.01 M HCl y 0.3 M CH_3COOH .

Los valores de transmitancia no difieren mucho, aunque se observan más diferencias en la intensidad del máximo de la reflectancia.

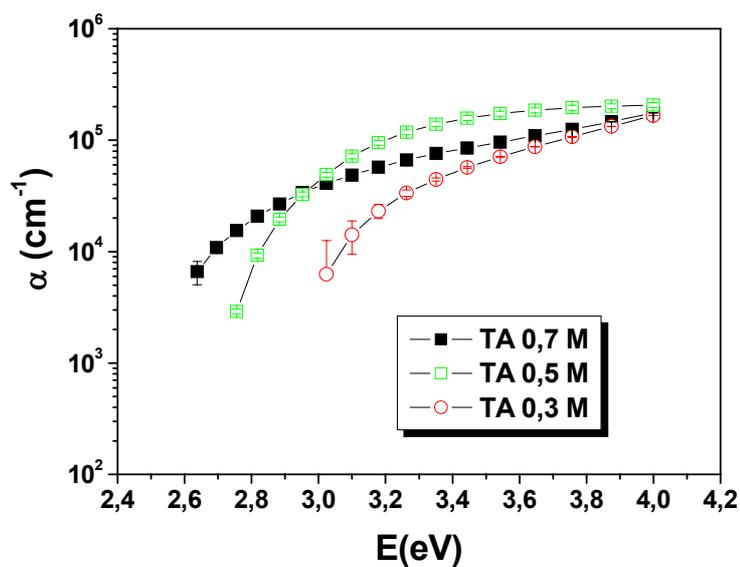


Figura 34. Espectros del coeficiente de absorción de láminas delgadas, correspondientes a los resultados de la Fig.33.

Sin embargo observamos cambio en α calculado, (Fig. 34). A medida que aumenta la concentración de tioacetamida el valor de E_g disminuye y se aproxima a los valores conocidos para el In_2S_3 .

Para ver la Influencia del ácido acético y ácido clorhídrico sobre las propiedades ópticas, se realizaron crecimientos a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados de muestras crecidas con y sin ácido acético se dan en la Figura 35 para láminas crecidas durante 25 y 35 min. Se observa que la ausencia de acético da lugar a un aumento de la transmitancia y disminución de la reflectancia. En cambio no observamos una tendencia clara en el borde de absorción (Fig. 36). Únicamente que las láminas obtenidas a menor tiempo presentan un valor de E_g mayor, como ya se ha visto en la Figura 31, y principalmente, la ausencia de acético en la disolución da lugar a un aumento del mismo.

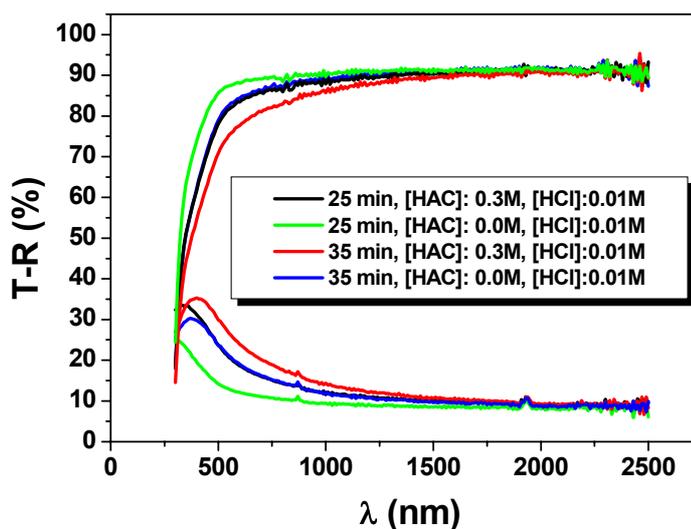


Figura 35. Espectros de transmitancia y reflectancia de láminas delgadas crecidas a $60\text{ }^\circ\text{C}$ a partir de 0.3 M TA , 0.025 M InCl_3 , con variación de HCl y ácido acético (HAC) durante 25 ó 35 min.

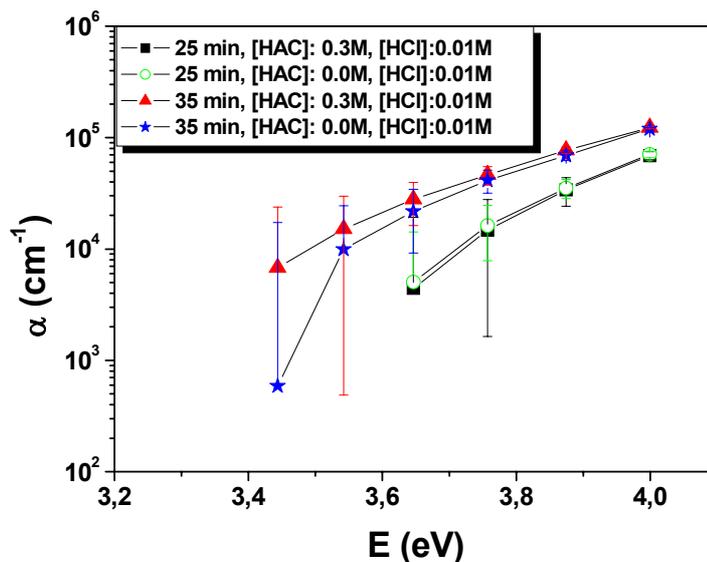


Figura 36. Espectros del coeficiente de absorción a partir de los datos de la Fig.35.

Se estudió por tanto el efecto de los ácidos (acético y clorhídrico) en condiciones distintas. Resultados de láminas delgadas preparadas a 70 °C a partir de 0.5 M TA, 0.025 M InCl_3 , con diferentes concentraciones de ácidos, se muestran en la Figura 37. El mayor porcentaje de transmitancia lo presenta la muestra que fue preparada sin ácidos.

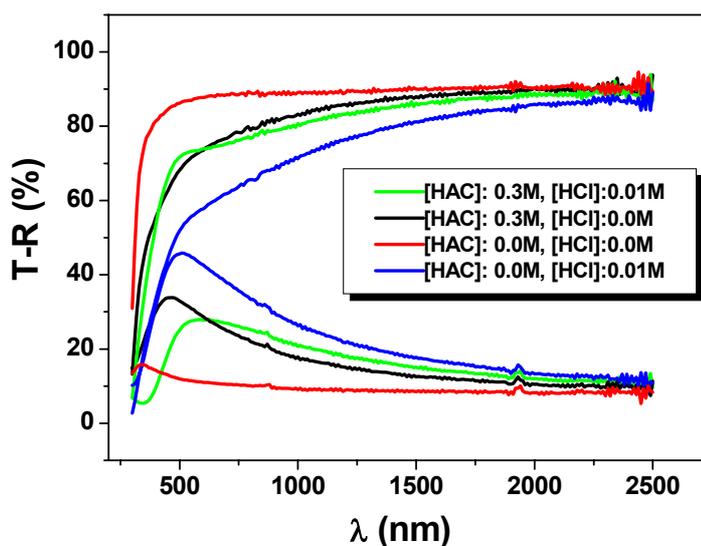


Figura 37. Espectro de transmitancia y reflectancia de láminas delgadas preparadas a 70 °C a partir de 0.5 M TA, 0.025 M InCl_3 , 0.01 M HCl y 0.3 M CH_3COOH durante los 25 min primeros de la reacción.

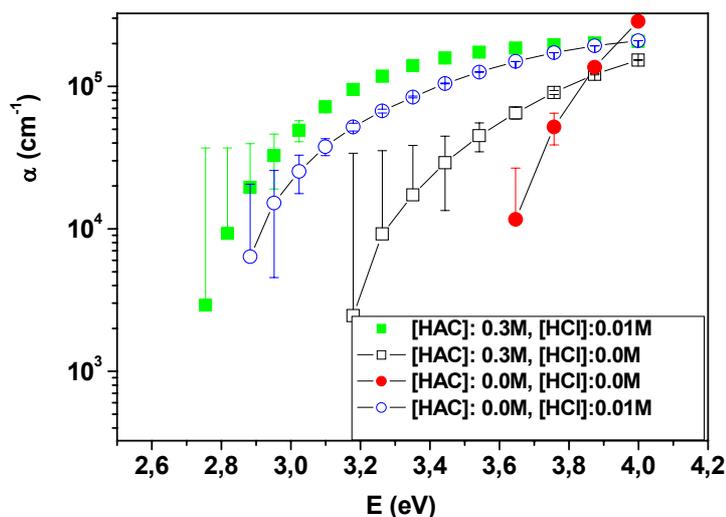


Figura 38. Espectros del coeficiente de absorción a partir de los datos de la Fig.37.

El coeficiente de absorción se muestra en la Figura 38. La muestra sin ácidos presenta un valor más elevado del borde de absorción. Éste se desplaza a valores menores con la adición de acético y clorhídrico, lo que refleja una mayor proporción del componente sulfuro en las láminas. Ello debe explicarse por la aceleración de la descomposición de la tioacetamida que tiene lugar con catálisis ácida^{1a}.

En resumen, los datos de transmitancia y reflectancia muestran una gran variación de los valores de α y del borde de absorción en función de las condiciones de depósito. Ello se debe a que el In_2S_3 se deposita en paralelo con otros compuestos, principalmente el In_2O_3 , como se obtiene del análisis composicional (Apartado 3.1.8.4) y se discute posteriormente (Apartado 4.1.1.1). Asimismo, se observa una variación en el valor del coeficiente de absorción con el tiempo de depósito debido a cambios en el mecanismo de la reacción, que se han comentado ya en relación con los resultados de microbalanza química, y se explicarán con más detalle en la discusión (Capítulo 4).

3.1.8.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (IR). Las diferentes propiedades ópticas de las láminas crecidas a distintos intervalos de tiempo la atribuimos a un cambio de composición, principalmente en la proporción de óxido (In_2O_3) en las láminas. Es por ello que se investigó por espectroscopía de infrarrojo la

presencia de grupos hidróxido (posible precursor de In_2O_3) en las láminas. La Figura 39 muestra los espectros de infrarrojos de dos láminas de In_2S_3 crecidas sobre un sustrato de silicio cristalino en dos periodos de tiempo de crecimiento. La lámina crecida durante los primeros 25 min muestra un mínimo a 3500 cm^{-1} atribuido a grupos -OH^{13} , lo que refleja un mayor porcentaje de oxígeno respecto a la crecida en la siguiente etapa del proceso (25-50 min).

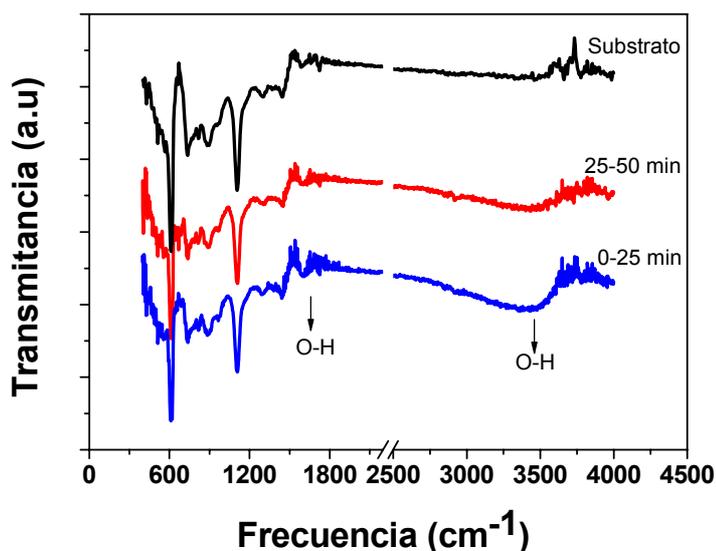


Figura 39. Espectros de transmitancia de IR de In_2S_3 crecidas en dos tiempos de reacción: 0-25 min y desde los 25-50 min sobre silicio cristalino.

Este resultado corrobora que la presencia de óxidos / hidroxidos en las láminas tiene lugar durante los inicios del proceso de depósito.

3.1.8.4 Análisis mediante XPS. La composición superficial de las láminas de In_2S_3 se analizó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Un espectro general se muestra en la Figura 40, donde se puede ver que las láminas están compuestas principalmente por indio, azufre, oxígeno y carbono. El análisis cuantitativo se llevó a cabo a partir de las áreas de los picos característicos correspondientes a cada uno de los elementos, In, O, S y C. Con objeto de diferenciar especies bajo la superficie, se utilizó la técnica de detección con ángulo resulto (ARXPS) (Capítulo 2.3.3). Todos los espectros se refirieron a la línea C 1s cuya energía de enlace es 285.0 eV.

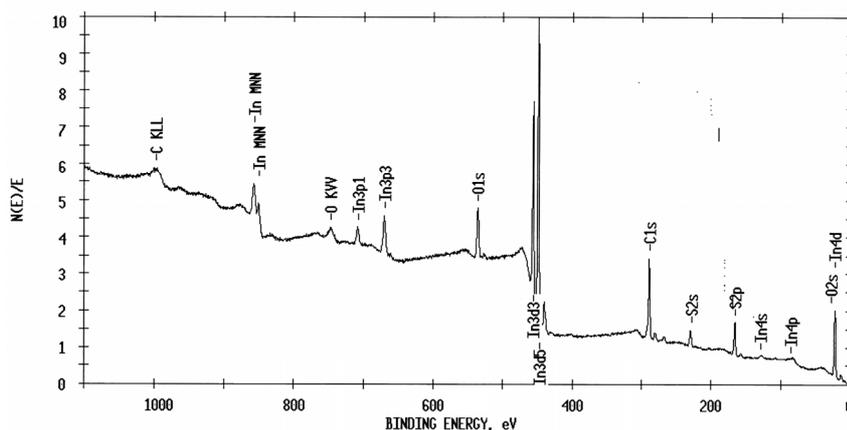


Figura 40. Espectro de XPS de una lámina delgada de In_2S_3 preparada por baño químico.

Mediante ARXPS hemos estudiado la influencia del tiempo de depósito en la formación del In_2S_3 . Para ello se depositaron láminas utilizando $[\text{TA}]$: 0.5 M, $[\text{InCl}_3]$: 0.025 M, $[\text{HCl}]$: 0.01 M, , $[\text{HAcO}]$: 0.3 M, manteniendo la temperatura de reacción constante a 60 °C. La Tabla 5 muestra los resultados cuantitativos de los espectros ARXPS, a tres ángulos de detección (20, 45 y 70°) de las láminas depositadas durante tres periodos: 0 a 45 min, 45 a 70 min y 70 a 120 min, en un baño estático (sin agitación). También se dan los resultados correspondientes a una lámina (0-100 min) obtenida con agitación. El análisis muestra que las películas están compuestas de In, S y O en similares proporciones. Se observa más bien una cierta disminución del porcentaje de O con el ángulo de detección para todas las láminas, lo que indica que en parte se debe a un compuesto adsorbido, de igual forma ocurre con la señal de C. El carbono es debido a la contaminación superficial de CO_2 de la atmósfera (carbono adventicio), que desaparece cuando se hace “sputtering” suave con Ar^+ en la cámara de XPS. Por otro lado, In y S incrementan su intensidad con el ángulo de detección debido a que forman parte del seno de la lámina (In_2S_3).

Tabla 5. Resultados de composición obtenidos mediante ARXPS, de 4 láminas de In_2S_3 obtenidas a partir de una disolución en reposo en tres etapas de reacción (0-45, 45-70 y 70-120 min) (a-c), y a partir de una disolución bajo agitación continua (d). Condiciones de crecimiento: 60°C , 0.5 M TA, 0.025 M InCl_3 , 0.01 M HCl, 0.3 M CH_3COOH .

Tiempo de depósito	(a)			(b)			(c)			(d)		
	0-45min			45-70min			70-120min			0-100 min (agitación)		
Ángulo ($^\circ$)	20	45	70	20	45	70	20	45	70	20	45	70
O	17.7	16.4	15.9	14.5	15.4	16.4	20.8	18.6	16.7	14.8	13.2	12.5
In	14.5	17.3	18.3	10.0	14.3	16.6	13.8	17.8	19.9	10.5	12.0	12.5
S	14.9	18.5	19.6	10.6	14.4	17.3	16.3	20.0	22.2	10.1	12.2	12.5
C	52.9	47.9	46.3	64.9	55.9	49.7	44.6	39.3	37.2	64.6	62.6	62.5
In/S	0.97	0.93	0.93	0.95	0.99	0.96	0.84	0.89	0.90	1.05	0.99	1.00
E_K (eV) (In MNN)	406.8			406.9			407.2			406.6		

La relación In/S varía entre 0.84 y 1.05, que indica que las láminas son ricas en In, comparadas con el valor experimental del In_2S_3 comercial (Merck) el cual da una relación experimental In/S = 0.75 (el valor nominal es 0.67). Se observa que la relación In/S decrece algo con el tiempo de depósito lo que refleja un enriquecimiento en la fase In_2S_3 . Bajo agitación las láminas presentan valores similares de esta relación.

La señal de O 1s medida a diferentes ángulos de detección (ARXPS) se muestra en la Figura 41. El espectro más superficial, a 20° , muestra una mayor componente a 531.5 eV de energía de enlace correspondiente a especies $\text{C} = \text{O}$, OH^- ¹⁴. La componente a 530.0 eV, correspondiente a O^{2-} , incrementa con el ángulo de detección, es decir, con la profundidad en la película, indicando un aumento de la proporción de óxido en la muestra. Las mismas señales se comparan superpuestas en la Figura 42.a.

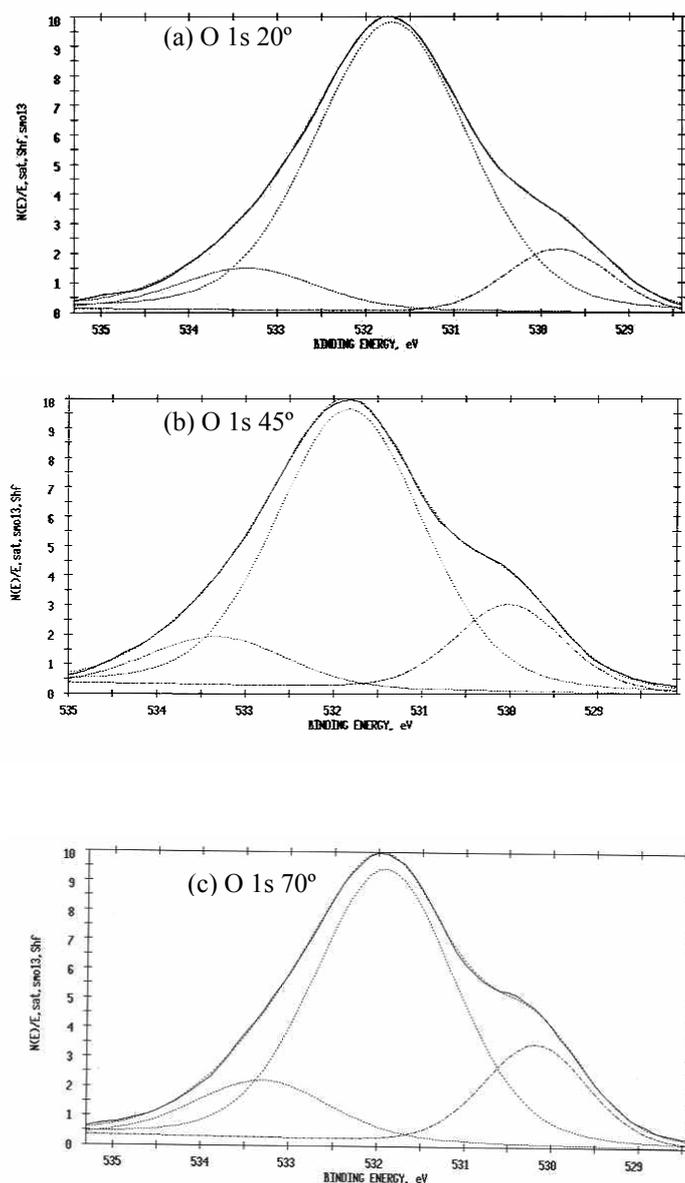


Figura 41. Espectro y deconvolución del pico O 1s para 20° (a), 45° (b) y 70° (c) de una lámina delgada crecida a 60°C a partir de una disolución de 0.5 M TA, 0.025 M InCl₃, 0.01 M HCl, 0.3 M CH₃COOH.

Por su parte, la presencia de In en las láminas se analizó a partir de la transición Auger In MNN (FIG. 42.b). En la Tabla 5 muestra el valor de la energía cinética (E_K) del segundo máximo de esta transición. Este valor es sensible al estado químico del In³⁺ y, se encuentra en todos los casos entre el asignado al In₂S₃ ($E_K = 407.3$) y al In₂O₃ ($E_K = 406.4$). La transición Auger In MNN se muestran en la Figura 42.b a diferentes ángulos de detección (ARXPS), no muestra diferencias significativas.

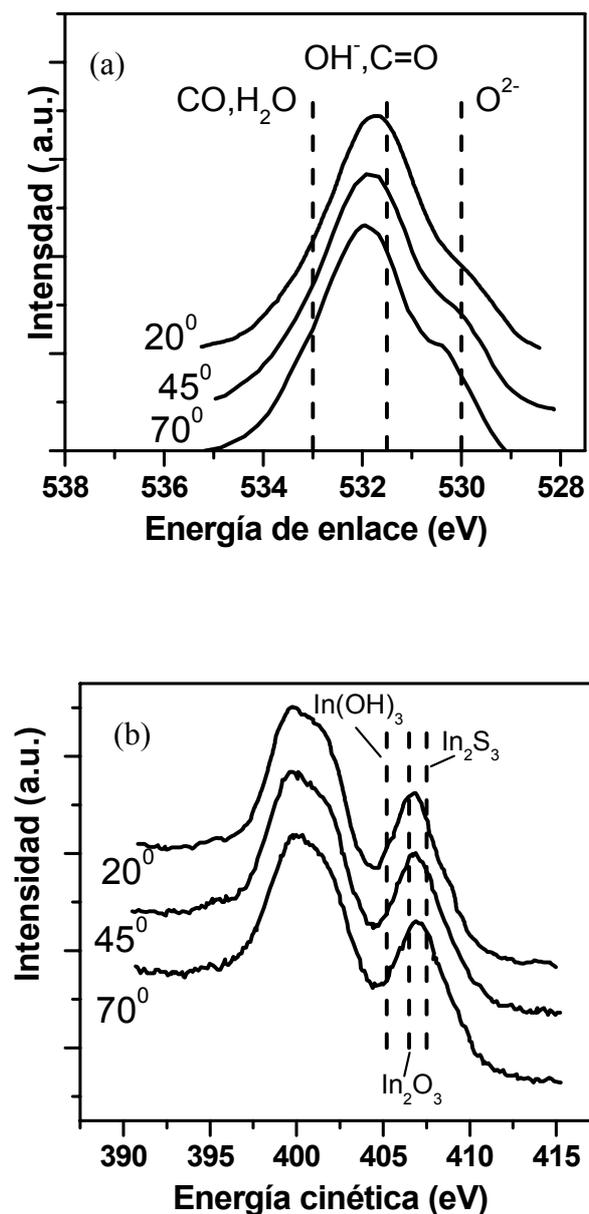


Figura 42. Resultados ARXPS correspondiente a la señal O 1s (a), y a la transición Auger In MNN (b). Lámina delgada crecida a 60 °C a partir de una disolución de 0.5 M TA, 0.025 M InCl₃, 0.01 M HCl, 0.3 M CH₃COOH.

El análisis del azufre se hizo a partir de la señal S 2p (Fig. 43). Los resultados (Tabla 6), indican una presencia mayoritaria de iones sulfuros, y algo de iones sulfatos debido a la oxidación de los iones sulfuros. No se observa una variación significativa con el ángulo de detección. La deconvolución del pico 2p del azufre se llevó a cabo utilizando las correspondientes al sulfuro (162 eV) y al sulfato (169 eV)¹⁴.

Tabla 6. Resultados de análisis de S 2p (ARXPS) de 4 láminas de In_2S_3 , obtenidas a partir de una disolución en reposo en tres etapas de reacción (0-45, 45-70 y 70-120min) (a-c), y a partir de una disolución en agitación continua (d). Condiciones de crecimiento: 60 °C, 0.5 M TA, 0.025 M InCl_3 , 0.01 M HCl, 0.3 M CH_3COOH .

	(a)			(b)			(c)			(d)		
Tiempo de depósito	0-45min			45-70min			70-120min			0-100min		
Ángulo (°)	20	45	70	20	45	70	20	45	70	20	45	70
Sulfatos	4	6	4	8	6	7	4	-	-	9	10	10
Sulfuros	96	94	96	92	94	93	96	100	100	91	90	90

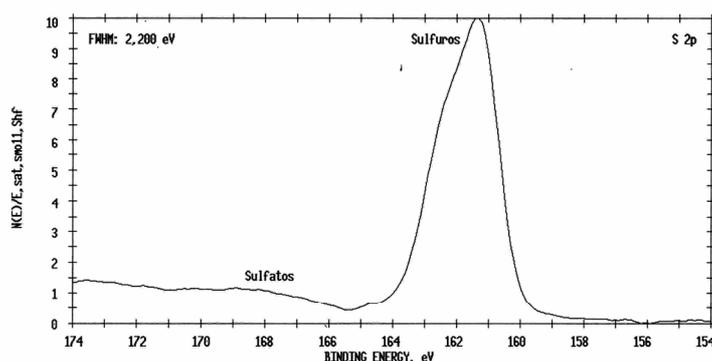


Figura 43. Espectro del pico S 2p para una lámina delgada crecida a 60 °C a partir de una disolución de 0.5 M TA, 0.025 M InCl_3 , 0.01 M HCl, 0.3 M CH_3COOH .

Medidas de XPS asistido por “sputtering”: Cuando la superficie de la muestra es bombardeada con iones Ar^+ dentro de la cámara del espectrómetro tiene lugar un “decapado” de la misma lo que permite hacer un análisis XPS en profundidad. El cambio en la señal O 1s se muestra en la Figura 44 a distintos tiempos de decapado iónico.

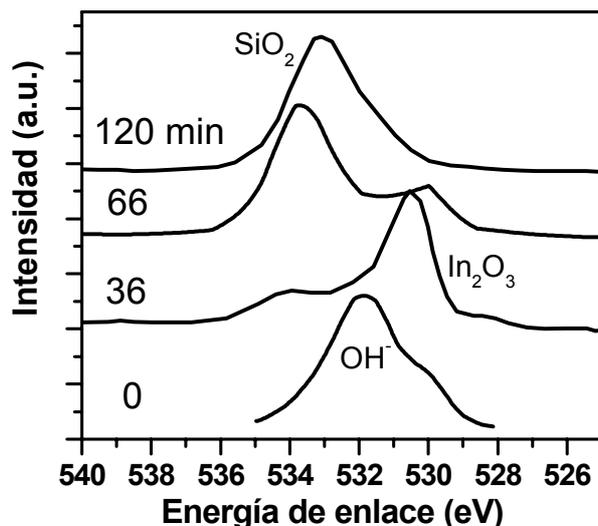


Figura 44. Espectro de XPS correspondiente a la señal de O 1s del In₂S₃ sometido a bombardeo de iones Ar⁺ en 4 etapas. La lámina ha sido crecida a partir de 0.5 M TA, 0.025 M InCl₃, 0.01 M HCl, 0.3 M CH₃COOH y a 60 °C.

El grupo OH⁻ es el principal componente en la superficie de la muestra (ver también Fig. 42.b). Después de 36 min de decapado, la señal O²⁻ es la principal, atribuida al In₂O₃, mientras que para tiempos más largos, a partir de 66 min, la señal de O²⁻ que aparece es la correspondiente al SiO₂ del sustrato. Este resultado está en concordancia con la alta relación In/S para bajos tiempos de depósito e indica que el In₂O₃ principalmente se deposita al comienzo de la reacción. Ello se corresponde con el primer pico que aparece en la curva de velocidad observada en medidas con MCC (Apartado 3.1.3, Fig. 14).

Se llevó a cabo un análisis por XPS para estudiar la influencia del oxígeno disuelto en la disolución de síntesis sobre las láminas de In₂S₃ crecidas por baño químico. Medidas de MCC muestran que la velocidad de crecimiento de las mismas varía con la presencia de oxígeno en la disolución (Fig. 22). Se realizaron láminas con [TA] = 0.5 M, [InCl₃] = 0.025 M, [HCl] = 0.01 M y [CH₃COOH] = 0.3 M a 50 °C, haciendo previamente borboteo de N₂ y borboteo de aire durante 30 min antes del comienzo de la reacción (la reacción se llevó a cabo en condiciones estáticas). La lámina obtenida sin aire crece más lentamente y tiene peor adherencia al sustrato siendo de un color amarillo-anaranjado (ver resultados MCC en Fig. 22, Apartado 3.1.5.1). El análisis por ARXPS (Tabla 7) muestra más bajos valores de relación In/S

para estas láminas y la energía cinética de la transición Auger In MNN es más cercana a valores de In_2S_3 . Por otro lado en la solución saturada de aire la película crece más rápidamente y es más amarilla, transparente y adherente. Se observa que esta muestra es más rica en In y la energía cinética Auger aparece entre el In_2O_3 y In_2S_3 . La señal S 2p muestra una componente de SO_4^{2-} , junto con el S^{2-} , que no aparece en la disolución sin saturación de oxígeno. Estos resultados indican que el oxígeno disuelto tiene parte en la formación de fases In_2O_3 y que la presencia de SO_4^{2-} es también debida al oxígeno disuelto. En el siguiente capítulo (Capítulo 4) se explica a partir del mecanismo de crecimiento de estas láminas la presencia de estas especies en las láminas.

Tabla 7. Resultados de composición por análisis de ARXPS de 2 láminas de In_2S_3 , obtenidas bajo N_2 (a) y saturación de aire (b). Condiciones de crecimiento: 50 °C, 0.5 M TA, 0.025 M InCl_3 , 0.01 M HCl, 0.3 M CH_3COOH , 100 min tiempo de deposición.

Agitación	(a)			(b)		
	N_2			Aire		
Ángulo (°)	20	45	70	20	45	70
O	16.1	16.2	14.9	31.1	31.1	30.4
In	17.0	20.5	21.7	22.5	23.1	23.3
S	18.0	22.0	23.3	19.3	19.6	20.8
C	48.9	41.4	40.2	23.8	21.3	20.0
In/S	0.94	0.93	0.93	1.17	1.18	1.12
$E_K(\text{eV})$ (In MNN)	407.1			406.9		

3.1.8.5 Microscopía SEM. Para estudiar la morfología superficial de las láminas de In_2S_3 se utilizó el microscopio electrónico de barrido (SEM). En la Figura 45 se presentan las micrográficas de tres muestras preparadas a la misma temperatura pero depositadas a diferentes tiempos de una misma reacción de síntesis.

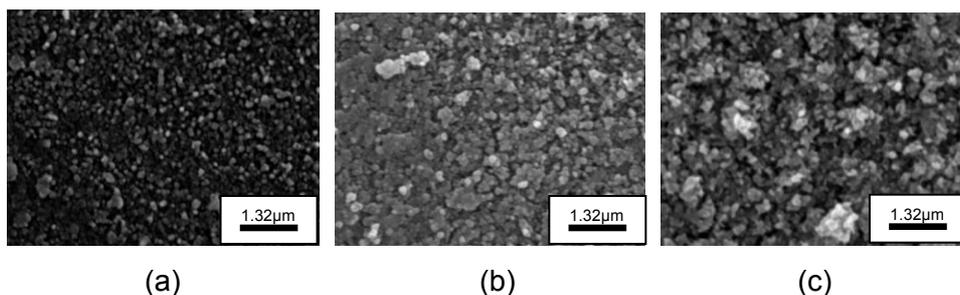


Figura 45. Micrografías de SEM de láminas delgadas preparadas a 50 °C a partir de 0.5 M TA, 0.025 M InCl_3 , 0.01 M HCl, 0.3 M CH_3COOH , a diferentes tiempos de reacción a) 0-50 min, b) 50-100 min, c) 0-150 min.

Como se puede observar la morfología y tamaño de grano cambian durante el proceso de crecimiento. Al comienzo de la reacción se forman partículas pequeñas (Fig. 45.a) que van formando agregados (Fig. 45.b) que aumentan de tamaño con el tiempo de reacción (Fig. 45.c). Esto refleja cambios en los mecanismos de crecimiento, como ya se ha ido reflejando en los resultados de caracterización mostrados anteriormente. El mismo efecto se observa a 60 °C (Fig. 46).

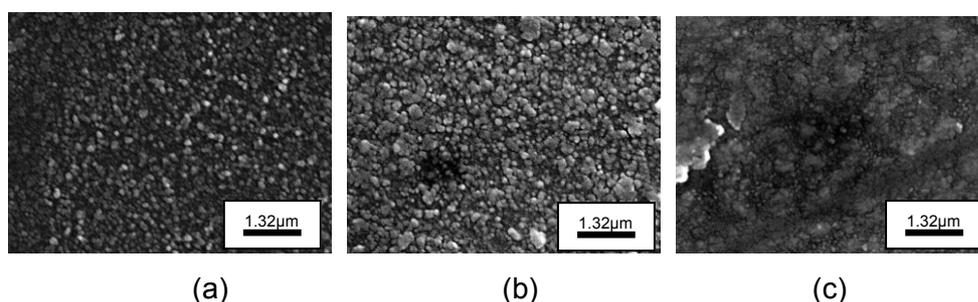


Figura 46. Micrografías de SEM de láminas delgadas preparadas a 60 °C a partir de 0.5 M TA, 0.025 M InCl_3 , 0.01 M HCl, 0.3 M CH_3COOH , a diferentes tiempos de reacción a) 0-50 min, b) 50-75min, c) 75-120 min.

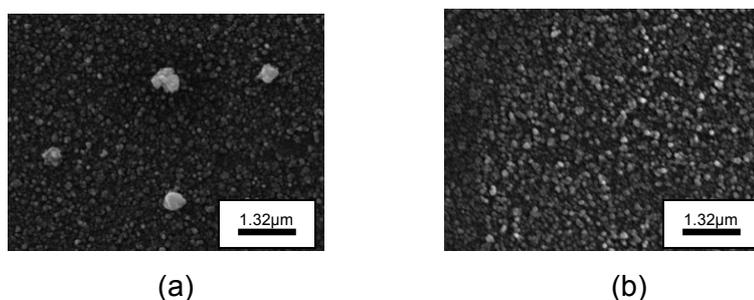


Figura 47. Micrografías de SEM de láminas delgadas preparadas a 60 °C a partir de 0.5 M TA, 0.025 M InCl_3 , 0.01 M HCl, 0.3 M CH_3COOH , a) con agitación magnética y b) sin agitación, durante 50 min.

La Figura 47 muestra la morfología de láminas depositadas con (Fig. 47.a) y sin agitación (Fig. 47.b). Al agitar aparecen aglomerados grandes e irregulares ($\approx 1 \mu\text{m}$), mientras que sin agitar los granos tienen un tamaño regular medio ($0.1\text{-}0.2 \mu\text{m}$). El tamaño de los aglomerados aumenta con la temperatura. A $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 46.a), se observa un cierto aumento de tamaño de los agregados respecto a los $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 45.a). A $70 \text{ }^\circ\text{C}$, en la primera etapa de la reacción (0-25 min) (Fig. 48.a) se observa una morfología de la lámina semejante a la observada a 50 y $60 \text{ }^\circ\text{C}$ formada por gránulos de $0.1\text{-}0.5 \mu\text{m}$. Sin embargo, entre los 25 y 50 min de crecimiento la estructura granular presenta aglomeraciones mayores ($0.5\text{-}0.7 \mu\text{m}$) (Fig. 48.b), lo que parece corresponder con un aumento de la velocidad de la reacción de formación de aglomerados In_2S_3 al aumentar la temperatura de síntesis (Apartado 3.1.3, Fig. 14.b).

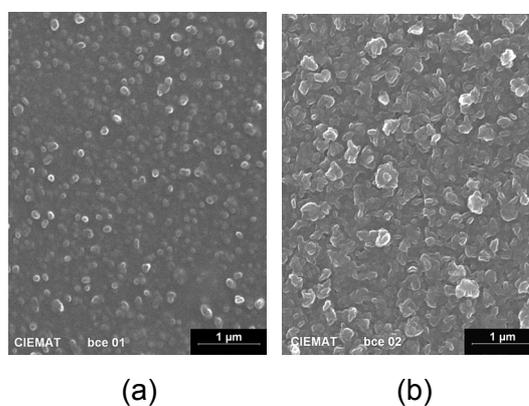
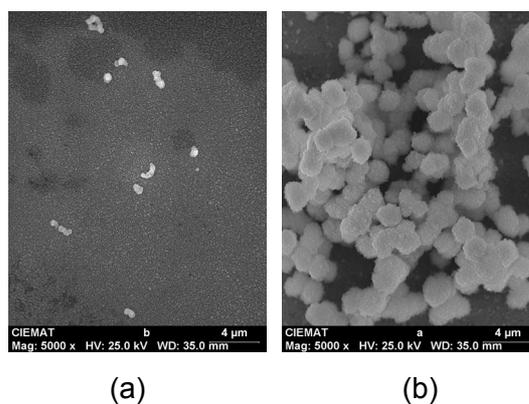


Figura 48. Micrografías de SEM de láminas delgadas preparadas a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ a partir de 0.5 M TA , 0.025 M InCl_3 , 0.01 M HCl , $0.3 \text{ M CH}_3\text{COOH}$, a) 0-25 min y b) 25-50 min.



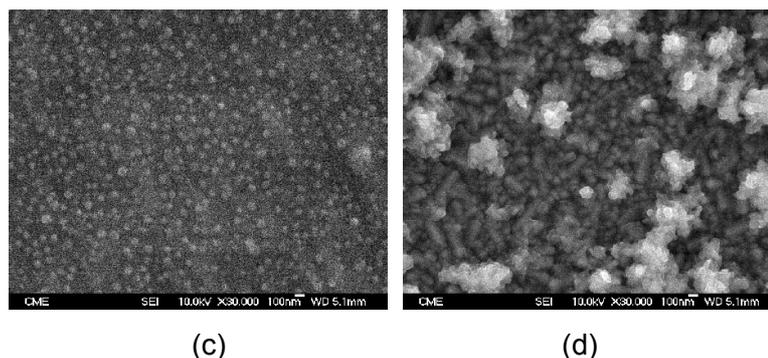


Figura 49. Micrografías de SEM (a, b) y FESEM (c, d) de láminas delgadas preparadas a 70 °C a partir de 0.5 M TA, 0.025 M InCl_3 , 0.01 M HCl, 0.3 M CH_3COOH sobre un sustrato de vidrio/ SnO_2 , a) y c) 0-25 min, b) y d) 25-50 min.

El crecimiento de láminas sobre óxido de estaño muestra un comportamiento similar (Fig. 49), en esta figura incluimos micrografías obtenidas con SEM y con FESEM para comparación. A partir de los 25 min se forman aglomerados de partículas de un tamaño de 0.5-1 μm (Fig. 49.b). Las imágenes obtenidas mediante FESEM (Fig. 49.c y d)) muestran con mayor resolución la diferencia entre las láminas crecidas en diferente periodo de tiempo. Inicialmente se observan partículas de 50-100 nm uniformes (Fig. 49.c); posteriormente, para la lámina crecida en el periodo 25-50 min (Fig. 49.d), las partículas se agregan en aglomerados irregulares de tamaño superior a los 100 nm. Estos aglomerados corresponden con los observados en Figura 49.b por medio de SEM.

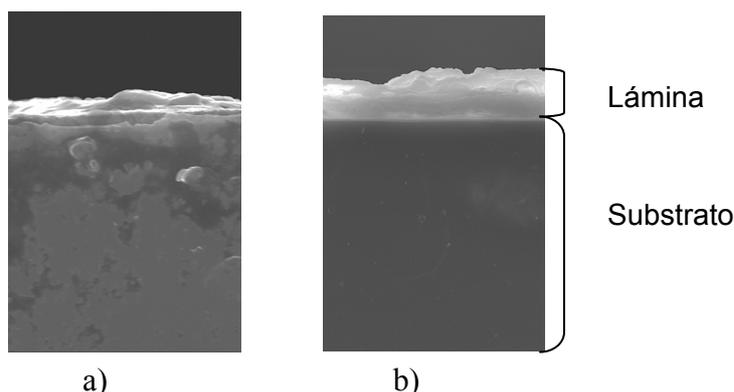


Figura 50. Micrografías de SEM de láminas delgadas preparadas a 70 °C a partir de 0.5 M TA, 0.025 M InCl_3 , 0.01 M HCl, 0.3 M CH_3COOH , a) 0-25 min y b) 25-50 min.

La Figura 50 presenta imágenes de corte transversal de dos láminas de In_2S_3 crecidas sobre óxido de estaño, correspondientes a los periodos de crecimientos, 0-25 min (Fig. 50.a) y 25-50 min (Fig. 50.b). Se observa que la lámina crecida durante el

periodo inicial tiene un espesor aproximado 100-200 nm, algo irregular. La lámina está bien adherida al substrato, con un recubrimiento conformante. En el segundo periodo de crecimiento, la lámina alcanza los 4-5 μm de espesor. Este espesor parece excesivo comparado con lo observado mediante microbalanza o mediante perfilómetro e indica que el crecimiento de una película gruesa y adherente está favorecido por el substrato de óxido de estaño.

3.2 PREPARACIÓN DE LÁMINAS DE In_2S_3 - ZnS POR BAÑO QUÍMICO

Láminas delgadas de composición mixta In_2S_3 - ZnS se prepararon añadiendo a la composición del baño utilizado para la síntesis de In_2S_3 ($[\text{TA}] = 0.5\text{M}$, $[\text{InCl}_3] = 0.025\text{M}$, $[\text{HCl}] = 0.01\text{M}$ y $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3\text{M}$) sales de Zn (ZnCl_2 y ZnSO_4). Estas láminas se estudiaron por su posible interés como capa “buffer” para células solares de lámina delgada (CuInS_2 / “buffer” / ZnO).

La metodología seguida para el crecimiento de las láminas es similar a la descrita para el crecimiento de In_2S_3 (Apartado 3.1.1), incluyendo la adición de la sal de Zn^{2+} en el paso 2.

Mediante MCC se estudió el crecimiento de las láminas a dos temperaturas (60 y 70 °C), utilizando ZnCl_2 (0.01 M) (Fig. 51). Se observa un aumento en el tiempo de inducción al disminuir la temperatura, como ya se observó para el crecimiento de láminas de In_2S_3 (Apartado 3.1.3). La velocidad de crecimiento aumenta con la temperatura, y muestra dos periodos, un pico al principio seguido de un periodo de crecimiento constante. La velocidad de crecimiento se mantiene constante transcurridos 10 min para 70 °C y 20 min para 60 °C, del comienzo del depósito.

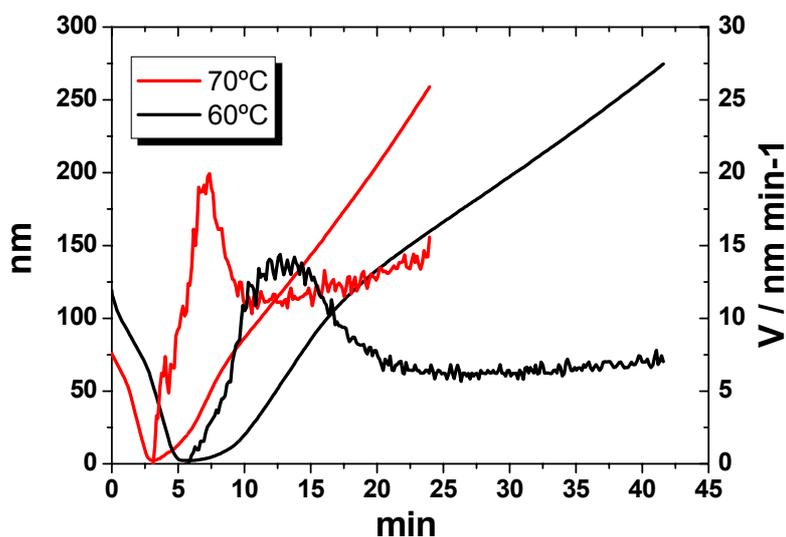


Figura 51. Curvas de velocidad de crecimiento y espesor de láminas de In_2S_3 - ZnS a partir de, $[\text{TA}] = 0.5\text{M}$, $[\text{InCl}_3] = 0.025\text{M}$, $[\text{ZnCl}_2] = 0.01\text{M}$, $[\text{HCl}] = 0.01\text{M}$ y $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3\text{M}$ a 60 y 70 °C, sobre sustrato de Au.

Resultados sobre crecimiento de las láminas a utilizando ZnSO_4 como precursor de Zn se muestran en la Figura 52.

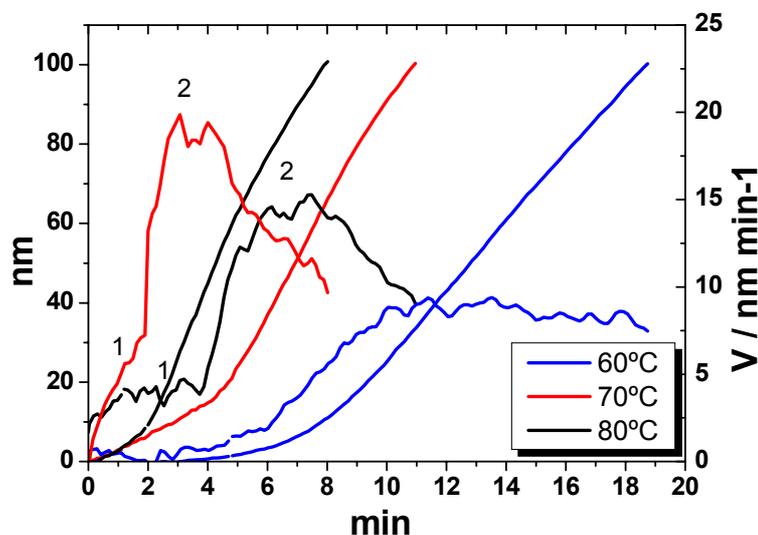


Figura 52. Curvas de velocidad de crecimiento y espesor de láminas de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$ a partir de $[\text{TA}]=0.5\text{M}$, $[\text{InCl}_3]=0.025\text{M}$, $[\text{ZnSO}_4]=0.01\text{M}$, $[\text{HCl}]=0.01\text{M}$ y $[\text{CH}_3\text{COOH}]=0.3\text{M}$ a 60, 70 y 80 °C, sobre sustrato de Au. 1 y 2 indican los dos picos de crecimiento.

Igualmente se observa que el tiempo de inducción disminuye con la temperatura, a la par que se observa un aumento en la velocidad de crecimiento. A 70 y 80 °C parece haber dos picos de crecimiento, a diferencia de 60 °C. Los picos de crecimiento refleja diferentes etapas del depósito de las láminas. No se ha hecho un estudio exhaustivo para determinar la naturaleza de este cambio, pero es de prever, a partir del estudio de crecimiento de In_2S_3 (Apartado 3.1), que en la primera etapa se formen los óxidos (ZnO y In_2O_3), a partir de oxígeno residual, mientras que a continuación se forman los sulfuros (ZnS , In_2S_3).

En la Figura 53 se estudia la evolución del pH del baño con el tiempo, al igual que se hizo con In_2S_3 (Figura 19, Apartado 3.1.5). Para comparar se incluye también en la figura la evolución correspondiente al crecimiento de In_2S_3 .

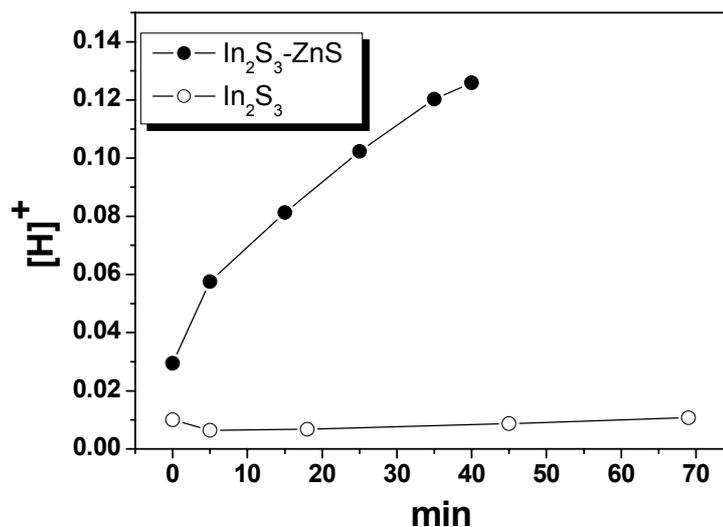


Figura 53. Cambio del pH de la disolución durante el crecimiento de láminas de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$ y de In_2S_3 a $70\text{ }^\circ\text{C}$, a partir de las condiciones del baño de la Fig. 52 y Fig. 19, respectivamente. Crecimiento en solución estática.

Se observa que la concentración de protones aumenta con el tiempo de reacción, de forma más importante para el crecimiento de láminas de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$. Este resultado es importante porque nos indica que la reacción de precipitación de hidróxidos es menos probable en estas condiciones.

3.2.1 Caracterización de láminas $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{ZnS}$

Las láminas resultantes tienen baja cristalinidad y no nos ha sido posible su estudio mediante DRX, ni aún después de someterlas a un tratamiento térmico de $300\text{ }^\circ\text{C}$. Sí fue llevado a cabo el análisis de propiedades ópticas y la caracterización composicional.

3.2.1.1 Caracterización óptica. La Figura 54 muestra los espectros de transmitancia y reflectancia de las láminas obtenidas a $60, 70$ y $80\text{ }^\circ\text{C}$. Se puede observar que las láminas son muy transparentes, sobre todo en el rango de longitudes de onda infrarrojo.

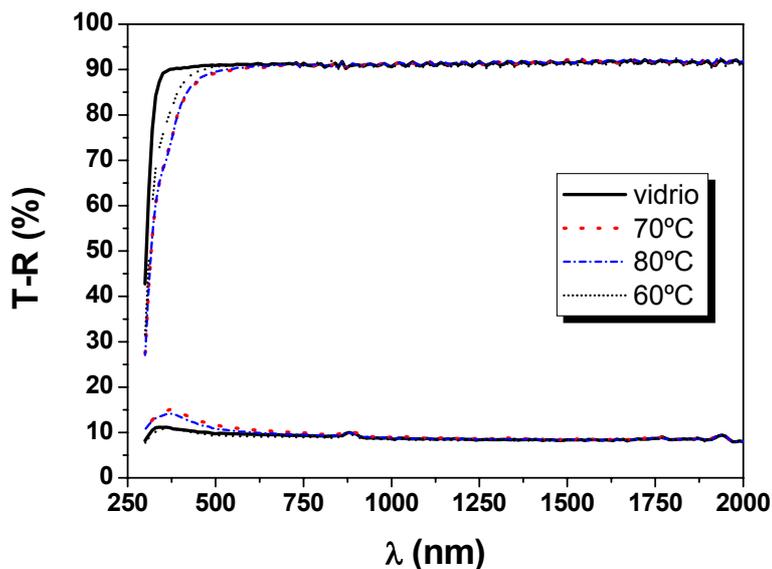


Figura 54. Espectros de transmitancia y reflectancia de láminas delgadas de ZnS-In₂S₃ depositadas a 60, 70 y 80 °C, [TA]=0.5 M, [InCl₃]=0.025 M, [ZnSO₄]=0.01 M, [HCl]=0.01 M y [CH₃COOH]=0.3 M, 100 nm de espesor.

La Figura 55 muestra el espectro del coeficiente de absorción de las láminas calculado a partir de los datos de la Figura 54, utilizando el método descrito en el Capítulo 2.3.5.1. Se observa el borde de absorción alrededor de 3.3 eV, con poca influencia de la temperatura de depósito (Fig. 55.a). Este valor es más próximo a la banda prohibida del ZnS (3.6eV) que del In₂S₃ (2.0 eV). También es posible que refleje la existencia de óxidos como In₂O₃ (3.7 eV) y el ZnO (3.4 eV).

Comparando láminas preparadas a dos diferentes concentraciones de tioacetamida, se observan diferencias significativas, consistentes en una disminución en el borde de absorción, y aumento del coeficiente de absorción a menor concentración (Fig. 55.b). Este es un resultado sorprendente ya que la menor concentración de tioacetamida precursora del sulfuro, debe favorecer la formación de In₂S₃ más absorbente. Sin embargo, el sulfuro en disolución también puede ser precursor de óxido en las láminas, como se explicará en el Capítulo 4.1.1.3.

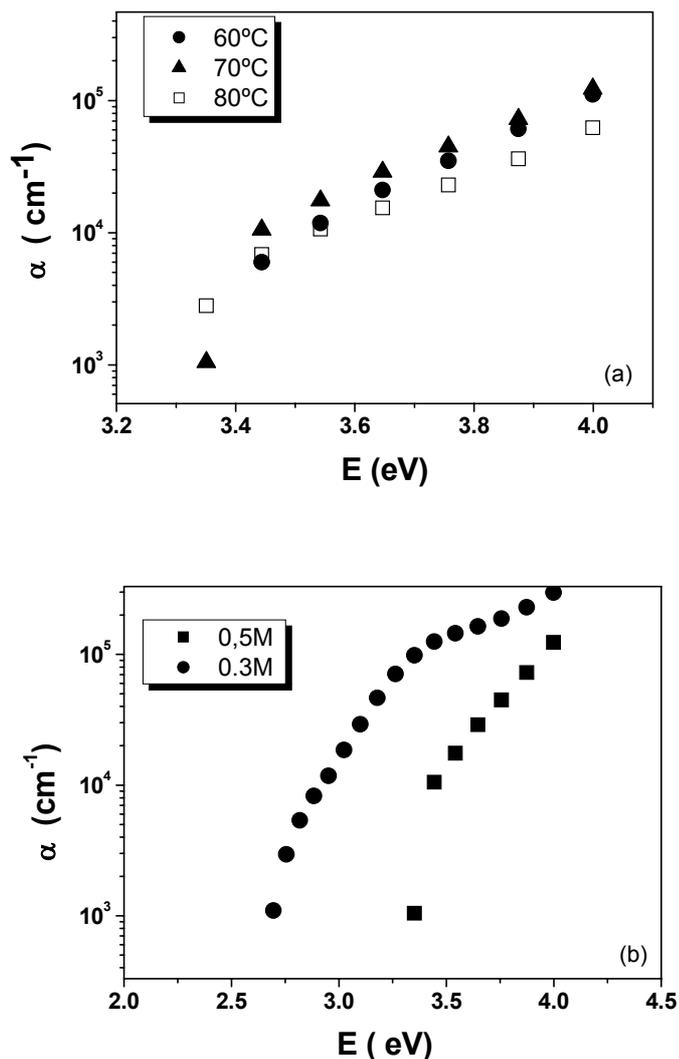


Figura 55. Espectros del coeficiente de absorción de láminas obtenidas a tres temperaturas distintas (a), y a 70 °C con dos concentraciones de tioacetamida (b). Otras condiciones como en la Figura 54.

3.2.1.2 Análisis mediante XPS. La composición de las láminas $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$ fue estudiada mediante XPS, utilizando para el análisis en profundidad la detección a ángulo resuelto (ARXPS) y detección después de “sputtering”. La Figura 56 muestra los resultados ARXPS para las señales O 1s y Zn $2p_{3/2}$. Se observa que al menor ángulo de detección (20°) hay un aumento de la componente O 1s a 531.5 eV, que corresponde a especies C=O, OH^- (Fig. 56.a). Por su parte, la componente a 530.0 eV, correspondiente al O^{2-} , aumenta con el ángulo de salida de los electrones, reflejando el incremento de la proporción de óxido en profundidad en la lámina.

La señal Zn 2p_{3/2} se muestra en la Figura 56.b a un ángulo de salida de los electrones de 45° y a tres diferentes temperaturas de crecimiento de las láminas. La posición de la señal corresponde principalmente a la del ZnS (1022.6 eV), con pequeño porcentaje de óxido (1020.97eV) y ZnSO₄ (1024.38 eV)¹⁶. Esta señal se analiza en la Figura 57, para la lámina a 70 °C y a tres ángulos de salida junto con la deconvolución en las tres componentes.

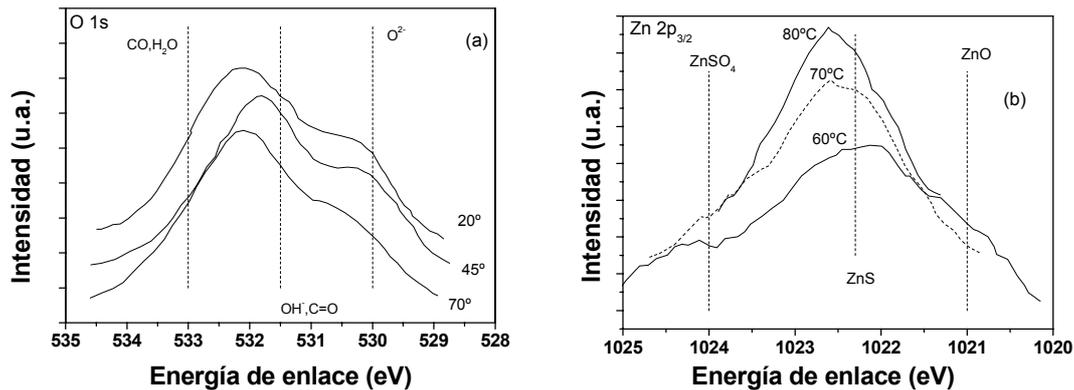
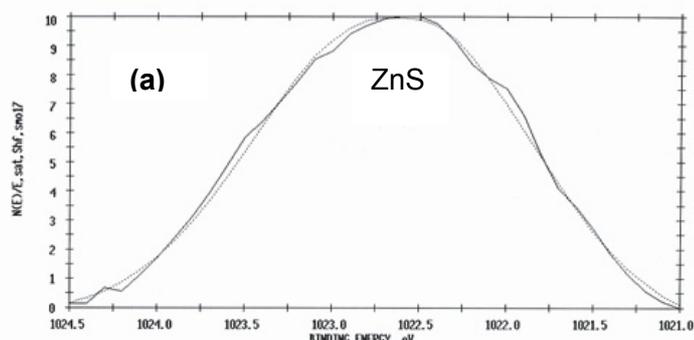


Figura 56. Resultados ARXPS correspondientes a la señal del pico O 1s para ángulos de salida de electrones de 20, 45 y 70° de una lámina In₂S₃-ZnS crecida a 70 °C (a), y para 45° del pico Zn 2p_{3/2} de láminas de In₂S₃-ZnS crecidas a tres diferentes temperaturas. Otras condiciones como en la Fig. 54.

A medida que aumenta el ángulo de salida de los electrones (la profundidad en la lámina) cambia la proporción de especies, así siempre es ZnS la predominante, con presencia de óxido a 45°, y de sulfato a 70°. Estas dos componentes son sin embargo minoritarias.



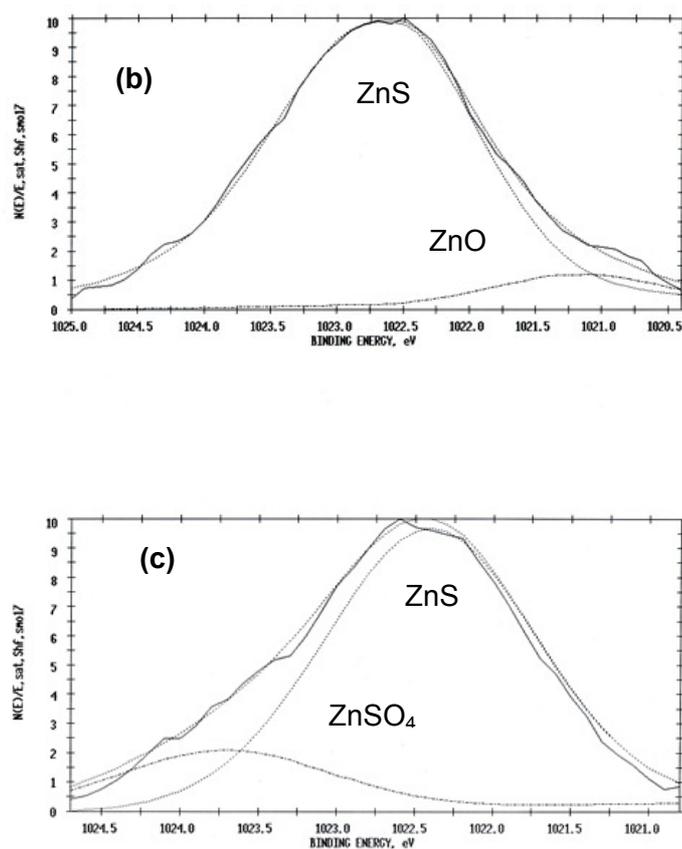


Figura 57. Espectro y deconvolución gaussiana de los picos correspondientes a los niveles 2p_{3/2} de Zn para ángulos de salida de los electrones de 20° (a), 45° (b) y 70° (c) de la lámina preparada a 70 °C. Otras condiciones como en la Fig. 54.

El espectro correspondiente a la transición Auger In Mnn es mostrado en la Figura 58. Para láminas crecidas a 70 y 80 °C la señal está localizada entre In₂S₃ y In₂O₃, mientras que a 60 °C la señal aparece entre la energía del hidróxido y del óxido.

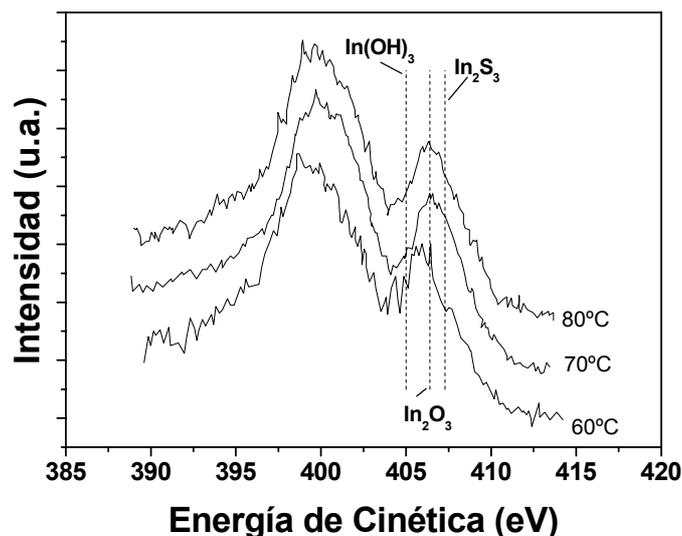


Figura 58. Espectro de la señal Auger In MNN para una lámina delgada In_2S_3 -ZnS depositadas a tres diferentes temperaturas. Otras condiciones Fig. 54.

En la Tabla 8 se muestra el análisis cuantitativo a partir de los espectros XPS, para láminas obtenidas a tres temperaturas. Las muestras presentan proporción mayoritaria de In (27-30%), O (25-44%) y S (26-44%), mientras que el Zn aparece en proporciones alrededor de 1%. Ello parece indicar que la superficie de las muestra están principalmente compuesta de In_2S_3 e In_2O_3 , con una menor proporción de ZnS y ZnO.

Tabla 8. Resultados de XPS y composición elemental de láminas In_2S_3 -ZnS a 45° ángulo de detección. Condiciones de obtención como Fig. 54.

Muestra	Na %	Zn %	O %	In %	S %	In/S	Zn/S	Zn/In
60 °C	0.7	0.9	44.1	27.2	26.9	1.01	0.03	0.03
70 °C	0.0	1.3	25.1	30.0	43.6	0.7	0.03	0.04
80 °C	0.0	0.7	37.5	27.6	34.2	0.8	0.02	0.03

No se observa una variación significativa de la composición con la temperatura, pero hay que tener en cuenta que XPS es sensible sólo a la superficie de las láminas.

Un análisis en profundidad se obtiene después de "sputtering" en la cámara de XPS. Los resultados se dan en la Tabla 9.

Tabla 9. Composición elemental y energía cinética obtenida para láminas de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$ por medidas de XPS, a 45° ángulo de detección, después de haber sometido la superficie de la lámina a un bombardeo de iones durante 7 min. Condiciones de obtención como Fig. 54.

Muestra	Na	Zn %	O %	In %	S %	In/S	Zn/S	Zn/In
60 °C	1.43	0.7	71.2	18.6	8.27	2.3	0.09	0.04
70 °C	0.0	1.7	26.9	41.0	30.4	1.4	0.06	0.04
80 °C	1.5	1.0	43.5	33.3	20.8	1.6	0.05	0.03

Se observa un cierto incremento de la proporción de O e In. Estos resultados pueden implicar que las capas internas son ricas en In_2O_3 , que es depositado al comienzo del proceso. La temperatura parece dar lugar a una cierta disminución en la proporción de oxígeno y aumento de las proporciones de In y S. La proporción de Zn, sin embargo, no ha aumentado con respecto a las medidas de la tabla 8.

3.2.1.3 Análisis químico. Para un análisis integral de la composición de las láminas, se llevó a cabo un análisis químico (ICP-AES). Los resultados se dan en la Tabla 10, para las láminas crecidas en tres periodos distintos del proceso. Los resultados muestran que la proporción de Zn en las láminas puede estar subestimada, en las medidas de XPS. Así, se obtiene una proporción atómica In/Zn muy cercana a la estequiométrica para $\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnS}$. Dicha proporción disminuye algo con el tiempo de crecimiento.

Tabla 10. Resultados de ICP-AES para una lámina de $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ en tres periodos de crecimiento (a) 0-25 min, (b) 25-50 min y (c) 0-50 min. Las condiciones del baño: $[\text{TA}] = 0.5 \text{ M}$, $[\text{InCl}_3] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{ZnSO}_4] = 0.01 \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 0.01 \text{ M}$ y $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3 \text{ M}$ a 70°C .

Elemento	(a)	(b)	(c)
In (μg)	99	226	375
Zn (μg)	25	61	105
In/Zn (relación atómica)	2.3	2.1	2.0

Los resultados de composición por ICP-AES pueden ser más próximos a los de la lámina completa, mientras que los de XPS deben corresponder principalmente a la superficie de la misma.

3.2.1.4 Microscopía SEM. La morfología de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$ se muestra en la Figura 59, para láminas crecidas a tres temperaturas. A la temperatura intermedia (70 °C) se observan aglomerados alargados, parecidos a los observados por otras láminas de ZnS crecidas por baño químico¹⁷.

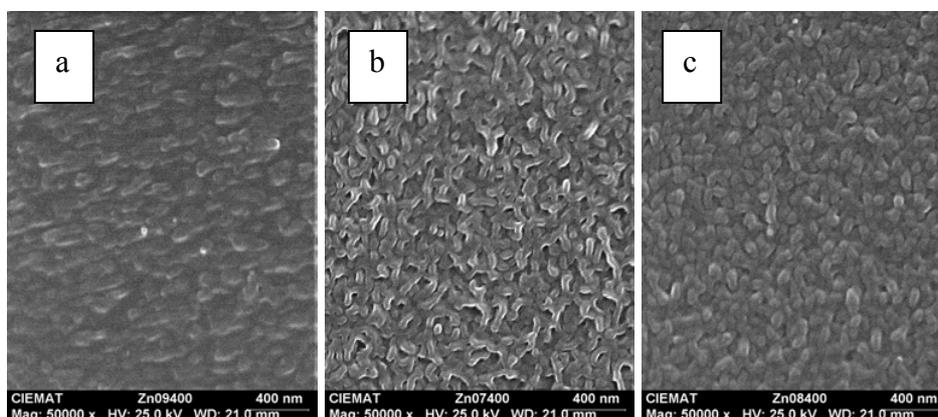


Figura 59. Imágenes de SEM de las láminas de $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ preparadas a 60 (a), 70 (b) y 80 °C (c). Otras Condiciones, Fig. 54.

La temperatura modifica la morfología de las láminas, que parece más compacta a baja temperatura (60%).

3.3 DEPÓSITO DE LÁMINAS DELGADAS DE ZnS

Un tercer tipo de lámina “buffer” estudiado en esta tesis ha sido láminas delgadas de ZnS crecidas por baño químico. Láminas delgadas de ZnS se prepararon a partir de una disolución acuosa conteniendo sulfato de cinc (precursor de Zn^{2+}), tioacetamida (precursor de S^{2-}), ácido clorhídrico y ácido acético. Siendo la síntesis en medio ácido, no es necesaria la adición de un agente complejante como el NH_3 , ya que el cinc se encuentra disuelto a estos pHs.

En la Figura 60 se muestra el diagrama de predominancia de especies para una disolución acuosa de Zn^{2+} . Se observa que la especie predominante para $pH < 7.6$ es Zn^{2+} , y será por tanto la especie que reacciona con el producto de descomposición de la tioacetamida ($CH_3CSNH_2 + 2H_2O \rightarrow H_2S + NH_4^+ + CH_3COO^-$) (Capítulo 3.1), para producir el sulfuro, según la reacción:



Sin embargo, al igual que ocurre con el In_2S_3 , puede haber reacciones paralelas que den lugar a la formación de óxidos (ZnO), como se discutirá más adelante (Capítulo 4.3).

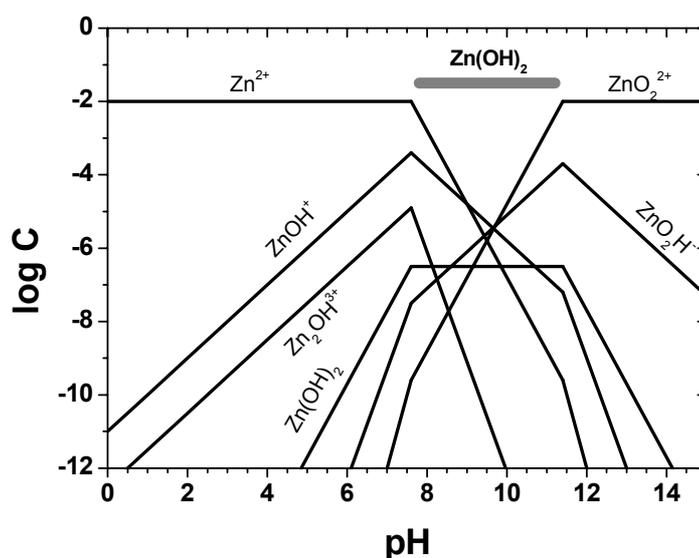


Figura 60. Concentración de las diferentes especies que puede formar el Zn^{2+} en medio acuoso, en función del pH^{18} .

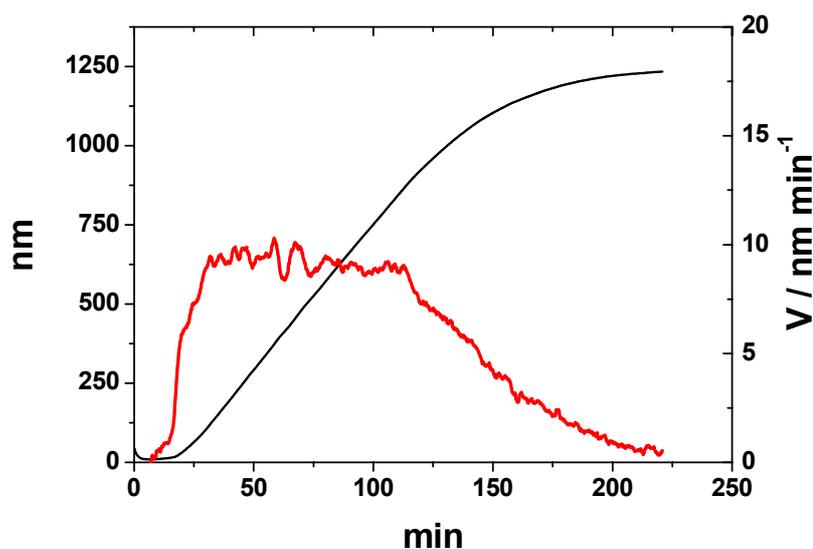


Figura 61. Curvas de velocidad de crecimiento y de espesor de láminas de ZnS crecidas sobre sustrato de Au, a partir de una disolución de $[TA] = 0.5 \text{ M}$, $[ZnSO_4] = 0.01 \text{ M}$, $[HCl] = 0.01 \text{ M}$ y $[CH_3COOH] = 0.3 \text{ M}$ a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. $\text{pH} = 2.0$.

El depósito de ZnS se ha estudiado mediante MCC (Fig. 61). A partir de la curva de velocidad de crecimiento se observan al menos cuatro etapas de crecimiento: un periodo inicial de inducción de unos 10 minutos sin crecimiento, seguido de un rápido incremento de la velocidad de crecimiento hasta los 30 min, un periodo de velocidad más o menos constante ($10 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$), y, finalmente, una disminución de la velocidad, cesando el crecimiento de la película a partir de los 220 min.

No se ha hecho en esta Tesis más amplio estudio de la cinética de crecimiento del ZnS, como se ha hecho con In_2S_3 , debido a que el interés principal se ha centrado en la aplicación de estas láminas en células solares. Sí se ha hecho una caracterización, como se muestra a continuación.

3.3.1 Caracterización de láminas de ZnS

3.3.1.1 Difracción de Rayos X. La estructura y cristalinidad de las láminas se estudió mediante DRX (Fig. 62). Se presentan resultados de láminas crecidas durante 30 y 40 min sobre sustrato de vidrio activado en SnCl₂ (0.01 M) (Capítulo 2.1). La segunda lámina fue sometida a un tratamiento térmico a 300 °C durante 30 minutos en N₂.

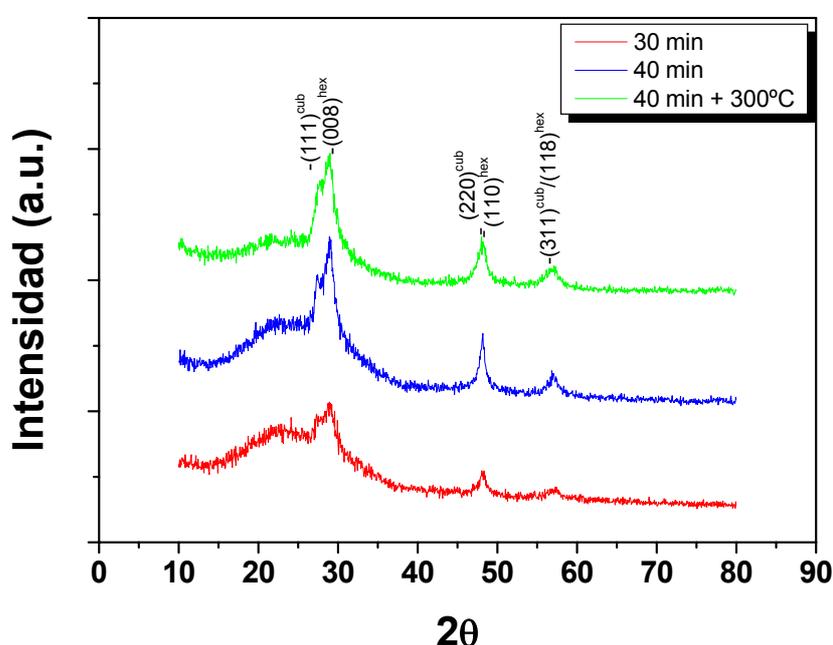


Figura 62. Resultados de difracción de rayos X de láminas de ZnS preparada a partir de una disolución de composición: [TA] = 0.5 M, [ZnSO₄] = 0.01 M, [HCl] = 0.01 M y [CH₃COOH] = 0.3 M, a 70 °C durante 30 y 40 min. Una de ellas con tratamiento térmico posterior (300 °C, 30 min, N₂).

ZnS puede presentar forma hexagonal (wurzita), o cúbica (cinc- blenda) (Capítulo 1.7). A temperatura ambiente la forma más estable es la cúbica, por lo que es de esperar que esta estructura resulte del crecimiento en baño químico. Sin embargo algunos autores han observado la estructura hexagonal por CBD^{19,20}. Nuestros resultados no son concluyentes, y parecen mostrar una mezcla de ambas fases cúbica (JCPDS 05-0566), y hexagonal (JCPDS 89-1363) (Tabla 11).

Tabla 11. Intensidades y espaciados interplanares de fichas JCPDS 05-0566 y 89-1363 y experimentales de una lámina de ZnS depositada durante 40 min y tratada a 300 °C. También se muestran los valores calculados del parámetro de red cúbica.

hkl	2θ JCPDS	d JCPDS	I JCPDS	2θ exp	d _{exp}	a _{exp}
(111) ^{cub} /(008) ^{hex}	28.56/28.61	3.123/3.120	100/100	27.6/28.90	3.082	5.338
(220) ^{cub} /(110) ^{hex}	47.51/47.87	1.912/1.90	51/50	48.14	1.895	5.359
(311) ^{cub} /(118) ^{hex}	56.29/56.83	1.633/1.620	30/35	56.63	1.614	5.353

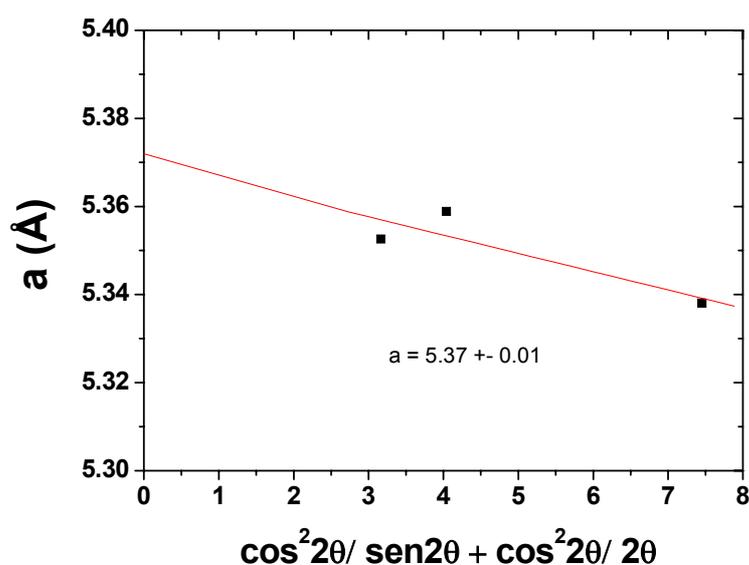


Figura 63. Cálculo del parámetro de red para las láminas de ZnS (cúbico) obtenidas por baño químico, a partir de los datos en la Fig. 62.

El parámetro de red se ha obtenido para la fase cúbica por representación de los parámetros de red experimentales (a_{exp} , Tabla 11) frente a $\cos^2 2\theta / \sin 2\theta + \cos^2 2\theta / 2\theta$ (Función de Nelson-Riley), y extrapolación al valor cero de esta función (Fig. 63). Este procedimiento de obtención del parámetro de red se utiliza para minimizar los errores experimentales⁸. Se obtiene $a = 5.37 \pm 0.05$ Å, algo menor que el dado en la literatura de 5.41 Å²¹.

El tamaño de partícula ha sido calculado a partir del método de Scherrer (Capítulo 2.3.2) y siguiendo el mismo procedimiento utilizado para las láminas de In_2S_3 (Apartado 3.1.8.1). Se obtiene que aumenta con el incremento del tiempo de depósito, (de 15 a 19 nm para 30 y 40 min respectivamente. Para las láminas tratadas a 300 °C se obtiene un tamaño de partícula de 15 nm (el mismo resultado se obtiene tomando el pico $(220)^{\text{cub}}$ y $(311)^{\text{cub}}$). Este valor es algo inferior al obtenido para las mismas láminas sin tratar térmicamente, lo que no es un resultado de esperar ya que un tratamiento térmico de este tipo suele producir un aumento del tamaño de partícula. Por lo tanto debe explicarse por un ensanchamiento del pico debido a otras causas, como que los picos correspondientes a estructura cúbica y estructura hexagonal están algo más separados después del calentamiento por variación de los parámetros de red en uno de ellos.

3.3.1.2 Caracterización óptica. Para determinar las propiedades ópticas se realizaron medidas de transmitancia y reflectancia de las láminas (Fig. 64). Se observa que la lámina que presenta una mayor transparencia es la que se depositó a menor tiempo, que es también la más delgada (64 nm). En la reflectancia se observa el desplazamiento del máximo a medida que aumenta el espesor de las láminas.

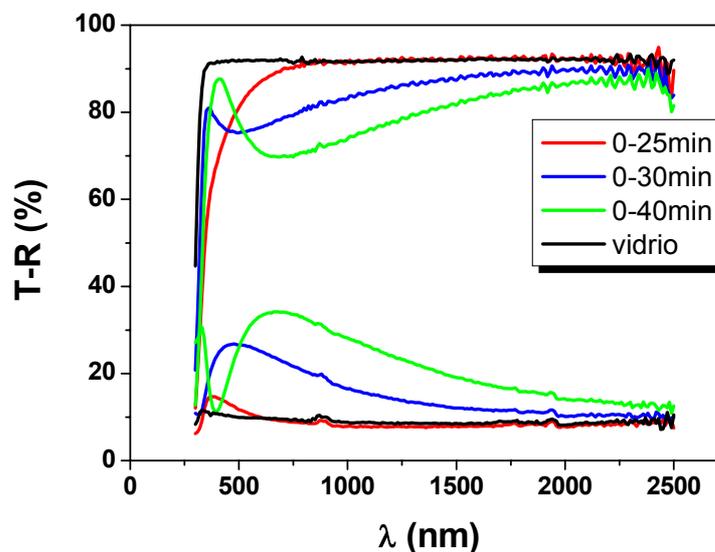


Figura 64. Espectros de transmitancia y reflectancia de láminas delgadas de ZnS preparadas 70°C. Otras condiciones como en la Fig. 62. Espesores de las láminas son 64, 108, 195 nm para las láminas crecidas 0-25, 0-30, y 0-40 min respectivamente.

A partir de los espectros de T y R se calcularon los valores del coeficiente de absorción como se ha realizado con las distintas láminas “buffer” preparadas anteriormente (Capítulo 2.3.5.1). Se utilizaron los valores de espesor medidos mediante MCC: 64 nm, 108 nm y 195 nm para láminas crecidas durante 25 min, 30 min y 40 min, respectivamente (Fig. 61).

El borde de absorción (Fig. 65) muestra un desplazamiento hacia valores cercanos a la energía gap del ZnS (3.6 eV)²², a medida que aumenta el tiempo de depósito de las láminas. En cambio, para la lámina preparada a los 25 min se obtiene un valor más bajo de lo esperado, posiblemente reflejando la formación de compuestos secundarios como sulfatos y óxidos de cinc.

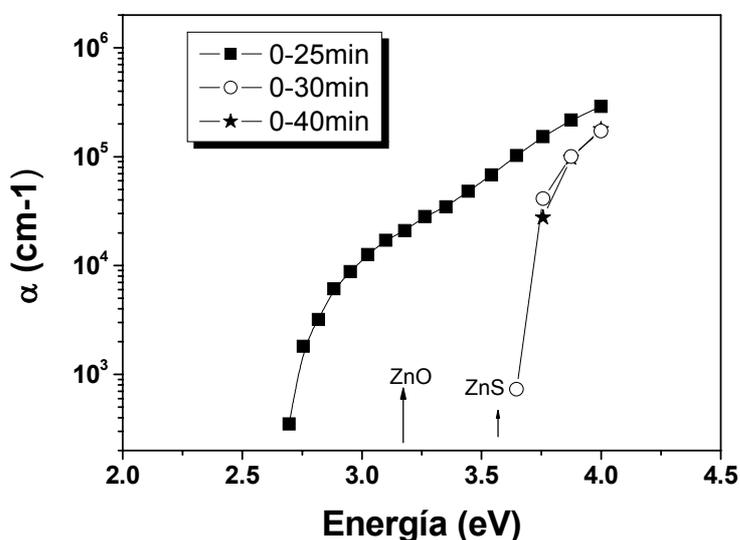


Figura 65. Espectro del coeficiente de absorción de láminas de ZnS, calculados a partir de los datos de la Fig. 62.

3.3.1.3 Análisis mediante XPS. El análisis composicional de láminas de ZnS se llevó a cabo también por XPS. En la Figura 66 se presenta un espectro general de XPS de una muestra de ZnS. Al igual que se ha hecho en los estudios XPS mostrados anteriormente, la composición cuantitativa de las muestras se determinó a partir de las áreas de los picos de cada uno de los elementos, en este caso Zn, O, S y C.

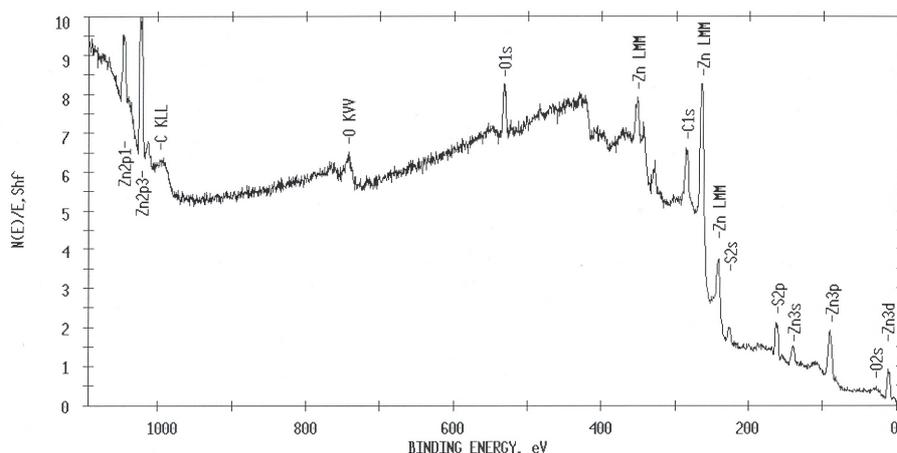


Figura 66. Espectro e XPS de una lámina delgada de ZnS preparada por baño químico en las mismas condiciones que en la Fig. 61.

En la Tabla 12 se muestran los resultados del análisis composicional de las láminas. Se observa que el porcentaje el S es mayor en todos los casos mientras que la relación Zn/S oscila entre 0.5 y 0.7, lo que puede ser indicativo de la presencia en superficie de una composición distinta al del seno de la lámina, mejor representada por los resultados de EDAX (Tabla 15). Dicha relación disminuye con el ángulo de detección, principalmente en la muestra calentada a 300 °C

Tabla 12. Resultados de análisis de composición por ARXPS de las láminas de ZnS preparadas en tres diferentes tiempos de depósito de 0-30 min (a), 0-40 min (b) y de 0-40 min con un tratamiento término de 30 min a 300 °C en N₂ (c). Otras condiciones como en la Fig. 61.

	(a)			(b)			(c)		
Tiempo de depósito	0-30min			0-40min			0-40 min + 300°C		
Ángulo (°)	20	45	70	20	45	70	20	45	70
O	20.1	21.6	17.9	18.3	19.4	19.0	34.4	41.3	40.0
Zn	8.8	10.4	10.8	12.2	14.7	15.3	9.5	9.7	9.8
S	17.5	21.6	22.1	20.1	23.4	24.7	12.4	15.5	15.0
C	53.7	46.5	49.1	49.4	42.5	41.0	43.7	35.5	31.9
Zn/S	0.50	0.48	0.49	0.60	0.63	0.62	0.77	0.63	0.66
E _{cinética} (eV) (Zn LMM)	988.8			989.2			989.9		

La proporción de S y Zn aumentan con el ángulo de detección por formar parte éstos de la composición del seno de la lámina.

La Figura 67 muestra los picos correspondientes a los niveles $2p_{3/2}$ del S, así como su deconvolución en gaussiana-lorenziana, para láminas de ZnS preparadas en las condiciones de la Tabla 12. En la Tabla 13 se detalla los valores de energía obtenidos para las distintas especies del azufre por diversos autores y recogidos en bases de datos¹⁶. La señal principal se encuentra en el rango de 161 – 162 eV correspondiente a ZnS. En la lámina calentada a 300 °C se observa una presencia más importante de sulfatos con señales desde 167 eV a 172 eV. Ello parece indicar que el calentamiento se ha hecho en presencia de algo de oxígeno, el vacío alcanzado (10^{-1} bar) no ha sido suficiente para eliminarlo, que ha reaccionado dando lugar a sulfatos.

En la Tabla 14 se muestra el resultado composicional de las especies de azufre para las tres láminas a los diferentes ángulos de salida de los electrones. Como era de esperar, la mayor proporción corresponde a los sulfuros, superior al 80% para las láminas sin calentar. El aumento en la proporción de sulfatos para la lámina calentada refleja cierta oxidación de la misma, como se ha dicho anteriormente.

Tabla 13. Energía de enlace de S 2p para especies con Zn^{2+} y S^0 ¹⁶.

Especie	Energía (eV)
S^{2-} (ZnS)	161.2 – 162.1
S^0	164.0-164.3
SO_4^{-2} ($ZnSO_4$)	167.4 – 170.6

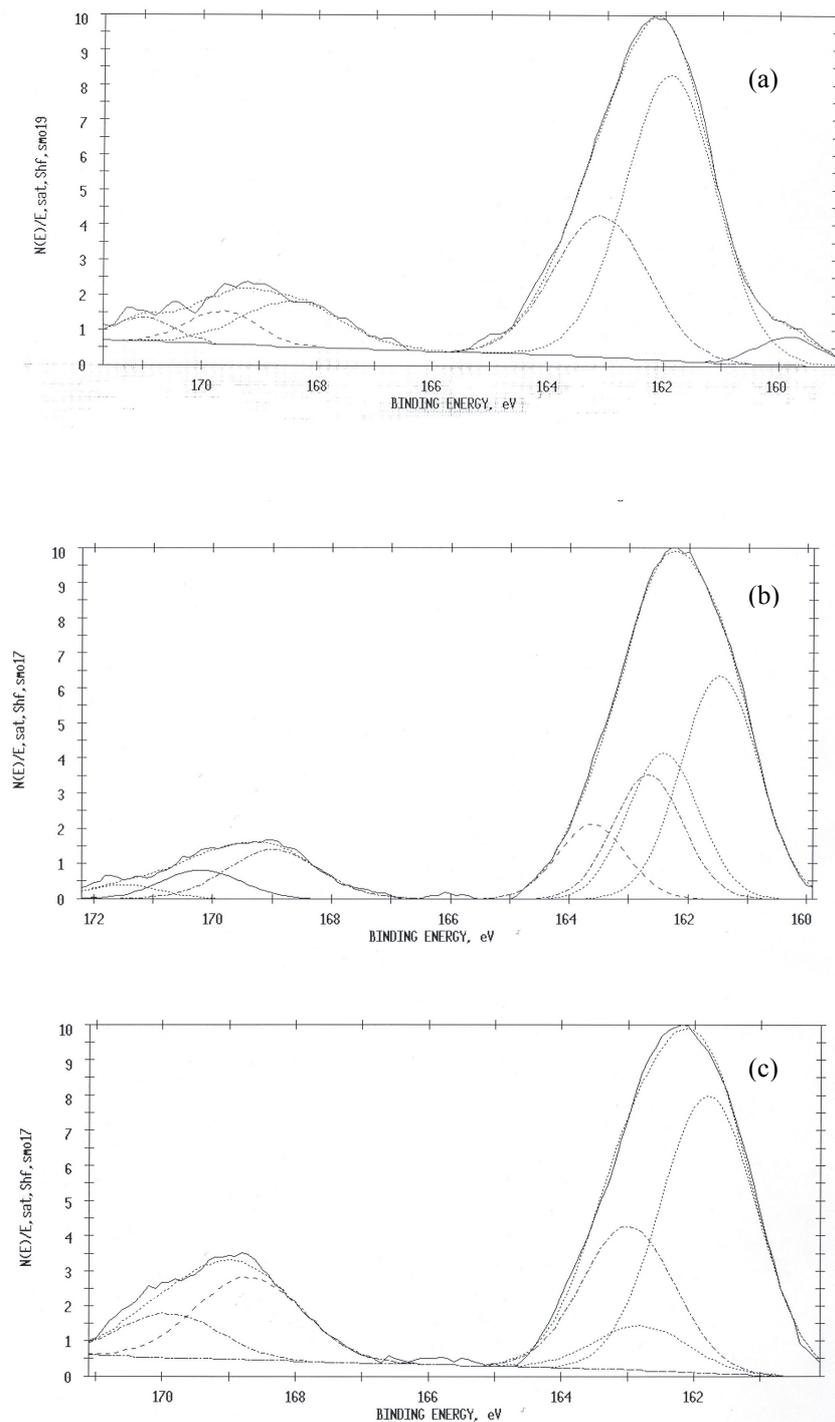
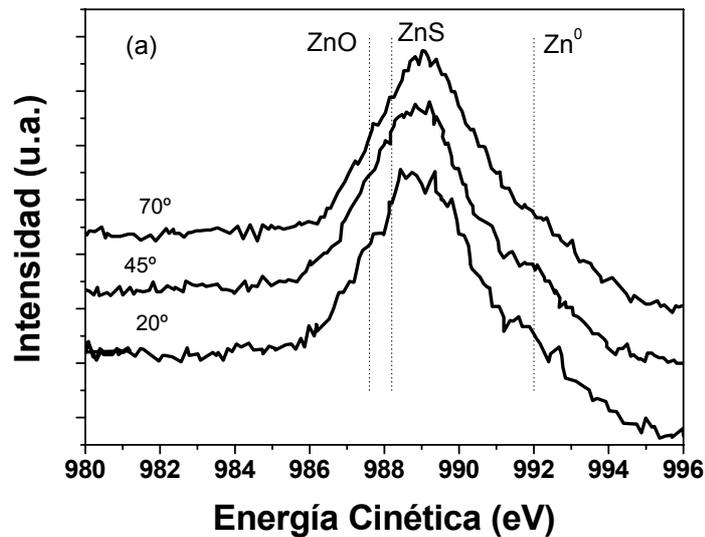


Figura 67. Espectro y deconvolución en componentes de los picos correspondientes a los niveles 2p de S de la lámina de ZnS a partir de una disolución en reposo en tres etapas de reacción,(a) 0-30 min, (b) 0-40 min y (c) 0-40min + 300 °C. A 20° de salida de electrones y otras condiciones como en la Fig. 62.

Tabla 14. Resultados de composición por análisis de ARXPS de 3 láminas de ZnS, obtenidas a partir de una disolución en reposo en tres etapas de reacción (0-30, 0-40 y 0-40min + 300 °C) (a-c), Otras condiciones como en la Fig. 62.

	(a)			(b)			(c)		
	20	45	70	20	45	70	20	45	70
Sulfatos	18	17	19	16	18	19	23	30	24
Sulfuros	82	83	81	84	82	81	77	70	76

Información acerca del estado químico del cinc se obtiene a partir de la transición Auger Zn LMM. La Figura 68 muestra dicha transición para láminas preparadas a 30 (a) y 40 minutos (b) desde el comienzo del tiempo de reacción, para tres diferentes ángulos de salida de electrones.



(Fig. 68.a)

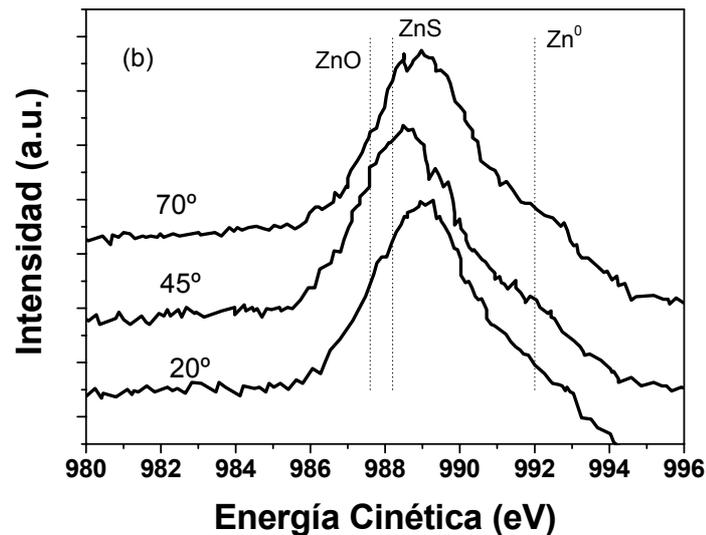


Figura 68. Espectro de XPS de la transición Auger del Zn LMM de las láminas preparadas a 30 (a) y 40 minutos (b) desde el comienzo del tiempo de reacción, a diferentes ángulos de salida de electrones. Condiciones de crecimiento Fig 62.

Para la lámina depositada a menor tiempo (30 min) (Fig. 68.a) se observa poca dependencia de la posición de la señal con el ángulo de salida, cercana al valor de ZnS como se indica en la propia figura¹⁴. Se observa sin embargo un cierto desplazamiento a energías mayores, al aumentar el ángulo de salida que puede deberse a la presencia de ZnO en la superficie. Para la muestra a 40 min este desplazamiento es menos evidente (Fig. 68.b).

3.3.1.4 Microscopía SEM. En la Figura 69 se muestran las imágenes de SEM de las láminas depositadas a dos tiempos distintos. Se observa un crecimiento evidente del tamaño de los agregados, que llegan a tener tamaños de 5-10 μm tras 4 min de depósito.

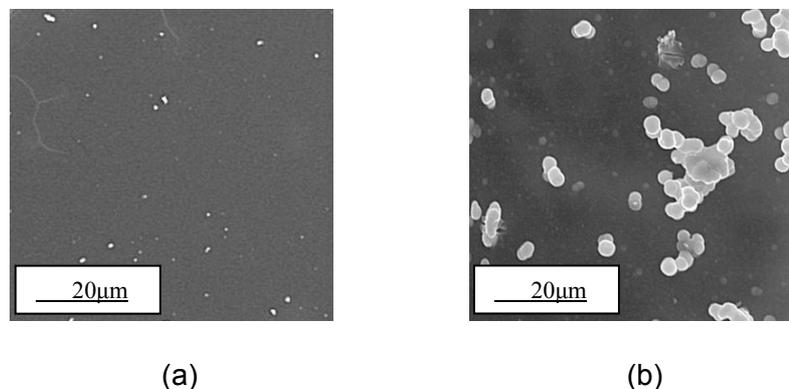


Figura 69. Imágenes de SEM de las láminas de ZnS depositadas a 30 min (a) y a 40 min (b) a 70 °C. Otras condiciones como en Fig. 61.

El análisis composicional mediante EDAX (Tabla 12) muestra que los granos observados por SEM corresponden a ZnS, en todos los casos con una relación Zn/S cercana a la unidad. Valores algo superiores a la unidad de Zn/S pueden indicar la formación de algo de ZnO, pero en pequeña cantidad.

Tabla 15. Composición de las láminas determinadas por análisis de EDAX

Lámina	Zn (% atómico)	S (% atómico)	Zn/S
30 min	55.05	44.95	1.2
40 min	50.02	49.98	1.0
40 min a 300 °C	53.62	46.38	1.16

3.4 CRECIMIENTO ELECTROQUÍMICO DE In_2S_3 Y CuInS_2

El crecimiento electroquímico es un método también de interés para el crecimiento de láminas delgadas para aplicación fotovoltaica. Es por ello que en esta Tesis se ha ensayado para la obtención de láminas de In_2S_3 y CuInS_2 . Se basa en la aplicación de un potencial reductor a un sustrato conductor inmerso en una disolución de los precursores como se ha comentado en el Capítulo 1.5 de la Introducción.

La formación de las láminas por este método necesita generalmente 2 ó más etapas^{23,24}, como son la reducción de los elementos individuales seguida por la formación del compuesto, o la reducción de un componente seguido de reacción química con el otro²⁵. Las ventajas de este método respecto a otros es la posibilidad de aumentar el control sobre el espesor y propiedades de la película por medio de las variables electroquímicas, potencial y corriente. Por otro lado es una técnica menos simple que la del baño químico y únicamente aplicable sobre sustrato conductor.

En este trabajo se han obtenido por medio electroquímico láminas de In_2S_3 y de CuInS_2 en una sola etapa, es decir, sin necesidad de tratamientos posteriores como la sulfuración²⁶. Para ello se estudió previamente el depósito de los elementos individualmente (S, Cu e In) mediante la técnica de microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (MECC), y a continuación los codepositos (In-S, Cu-In, Cu-In-S).

Método y calibración de la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (MECC).

El crecimiento electroquímico de las láminas se ha llevado a cabo en una célula electroquímica de tres electrodos, termostalizada, usando el sustrato conductor como electrodo de trabajo, una lámina de Pt como contraelectrodo, y un electrodo de calomelanos saturado (SCE, 0.024 V vs NHE) como electrodo de referencia (Fig. 9.b). La calibración del MECC (Fig. 70) se llevó a cabo, por electrodeposición de plata ($\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$) en disolución 0.1M AgNO_3 sobre sustrato de Au y Pt, bajo borbotado de N_2 para eliminar el oxígeno disuelto en la disolución. Se obtuvo una constante de proporcionalidad $C = 42 \text{ ng Hz}^{-1}$ (82nm/100Hz), (para una $Q = 7.74 \text{ mC}$, el cambio de frecuencia fue de $\Delta f = -205\text{Hz}$), (Ec.1 del Capítulo 1)²⁷. Sin embargo, sobre el

substrato recubierto con Pt se obtuvo $C = 20.5 \text{ ng Hz}^{-1}$. La diferencia de factores entre ambos substratos se debe a factores experimentales que no hemos determinado aún.

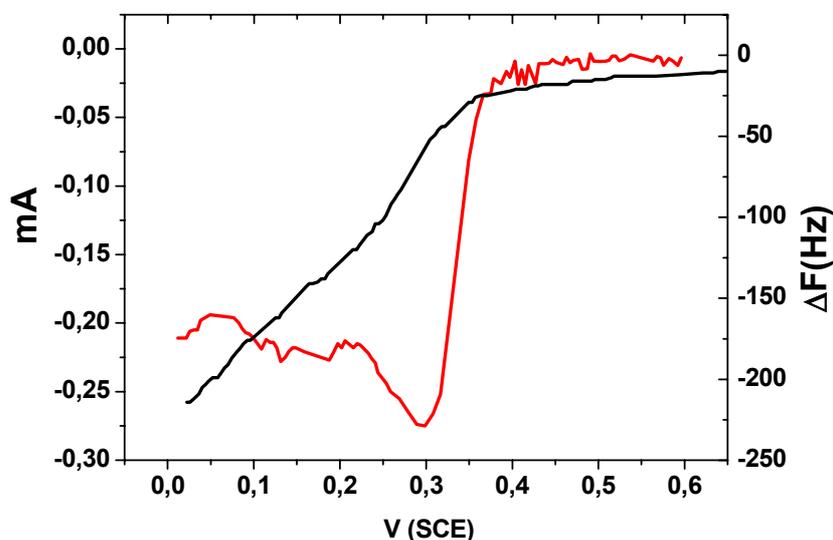


Figura 70. Calibración de MECC mediante electrodeposición de Ag sobre Au, a partir de una disolución 0.1M AgNO_3 a pH 2, bajo borboteo de N_2 .

Las disoluciones han sido preparadas con agua desionizada (Millipore, $\rho > 15 \text{ M}\Omega$) y mezcladas mediante borboteo de N_2 puro durante 20-30 min previos a la electrodeposición. Se utilizó una sal de In (III) (InCl_3 y $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$) como precursor de In, y sulfito sódico (Na_2SO_3) como precursor de azufre.

Debido a que el electrodeposición del compuesto In_2S_3 implica el depósito de In y S, para entender su mecanismo se ha llevado a cabo previamente un estudio del electrodeposición de cada elemento por separado, seguido del depósito del compuesto. Este análisis se basa en que la reacción de electrodeposición tiene lugar previa formación de los elementos constituyentes a partir de sus precursores, según el esquema:



3.4.1 Electrodeposición de In^0

El depósito de indio metálico se probó con dos sales de In(III) , InCl_3 y $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. En la Figura 71 se muestra el voltamograma y la señal de MECC obtenida sobre electrodo de Au en disolución 10^{-2} M InCl_3 .

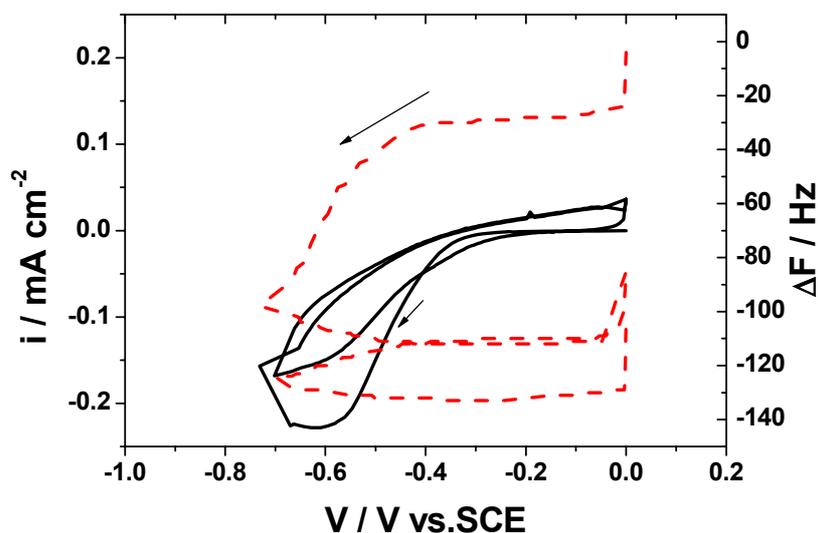


Figura 71. Intensidad de corriente (línea sólida) y frecuencia MECC (discontinua) en función del potencial aplicado a un electrodo de Au inmerso en una disolución 10^{-2} M InCl_3 a pH = 2 y temperatura ambiente. Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} .

La corriente de reducción a partir de -0.2 V vs. SCE indica el comienzo de la reducción del agua ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, $E^0 = -0.059 \text{ pH}$). A potencial más catódico (-0.4 V vs. SCE) se observa un descenso en la frecuencia de MECC que corresponde a un depósito permanente que no se disuelve posteriormente en el barrido anódico. Ello parece indicar que no se debe a la reducción de iones In^{3+} , sino más bien al depósito químico de In(OH)_3 :



Esta reacción se da como consecuencia de la subida local del pH en la superficie del electrodo que tiene lugar por reducción del agua. La “precipitación electroquímicamente inducida” es un mecanismo conocido para crecimiento de óxidos e hidróxidos. Ensayos variando la concentración de la sal de partida (InCl_3), los potenciales de reducción y la velocidad del proceso, dieron resultados similares, es

decir, precipitación de hidróxido, por lo que se descartó esta sal para electrodeposición de In^0 .

En la Figura 72 se muestra el voltamograma y la señal MECC obtenida sobre el electrodo de Au a partir de una disolución 10^{-3} M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. Fenómenos irreversibles en el electrodeposición de In se reflejan por un pico catódico a -0.8 V seguido en el barrido anódico de una serie de tres picos de oxidación.

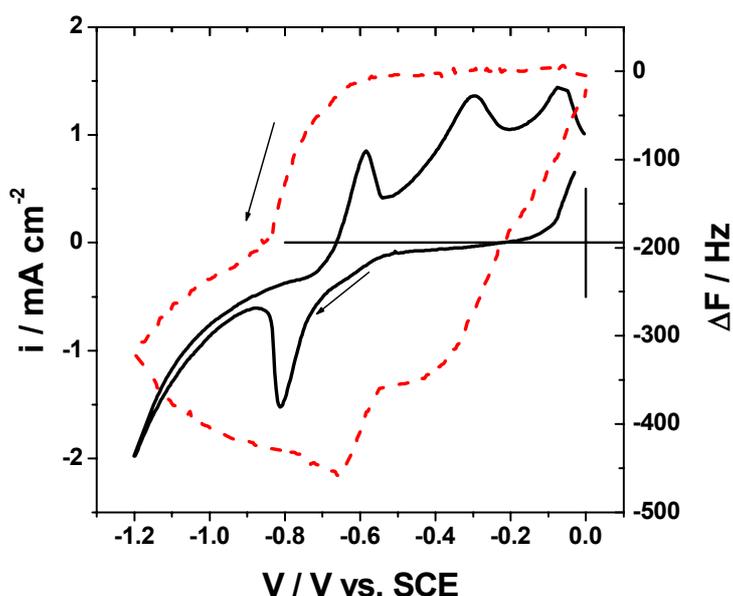


Figura 72. Intensidad de corriente (línea sólida) y frecuencia MECC (discontinua) en función del potencial aplicado a un electrodo de Au inmerso en una disolución 10^{-3} M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ a pH = 2 y 20 °C. Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} , bajo borbotado de N_2 .

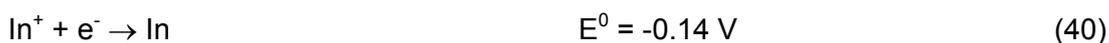
En este caso sí hay electrodeposición de In, el cual se vuelve a oxidar en el barrido anódico. La disminución de la frecuencia MECC asociada con el pico catódico a -0.8 V corresponde a 7.9 μg de película depositada. Después de integrar la carga del pico se obtiene un peso equivalente $M/z = 37.4$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el depósito, estando en buena concordancia con la reacción:



También se observa crecimiento de la película, a menor velocidad, a potenciales negativos del pico catódico y continúa en el barrido anódico hasta el inicio del primer

pico a -0.65 V. Las reacciones predominantes a estos potenciales son la reducción de agua ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) y la reacción química del catión monovalente In^+ con los protones ($\text{In}^+ + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{In}^{3+} + \text{H}_2$)²⁹. Ambas reacciones producen un ligero incremento del pH en la superficie del sustrato que puede dar lugar a la precipitación química de hidróxido de indio (reac. 38), como se ha indicado anteriormente.

Los tres picos a potenciales más positivos que -0.65V en el barrido anódico, son responsables de la completa disolución de la lámina, como refleja el incremento de la frecuencia MECC en el mismo rango de potenciales, hasta llegar a la frecuencia inicial. Sin embargo, ahora la carga asociada a la disolución anódica es tres o cuatro veces más alta que la asociada al pico catódico de electrodepósito. Si el hidróxido precipitado no se oxida a estos potenciales, la corriente anódica debe atribuirse únicamente a la oxidación de In^0 . Esta reacción puede dar lugar a una carga asociada superior a la del electrodepósito si éste tuvo lugar con participación de indio monovalente^{29,30}:



Los tres picos anódicos parecen indicar que la disolución de la lámina de In^0 puede tener lugar a partir de 1, 2 ó 3 transferencias de carga, ($\text{In}^0 \rightarrow \text{In}^+ + \text{e}^-$, $\text{In}^0 \rightarrow \text{In}^{2+} + 2\text{e}^-$, $\text{In}^0 \rightarrow \text{In}^{3+} + 3\text{e}^-$).

3.4.2 Electrodepósito de S^0

Para el electrodepósito de azufre se probaron distintos compuestos precursores, tales como Na_2S , H_2NCSNH_2 , Na_2SO_3 en distintas concentraciones, utilizando saltos de potencial y voltametrías cíclicas. Por MECC se observó electrodepósito en mayor importancia con Na_2SO_3 , por lo que éste fue tomado como reactivo precursor de azufre. La disolución 0.1 M Na_2SO_3 a pH = 2 da lugar a las condiciones más adecuadas para obtener una lámina de azufre depositada.

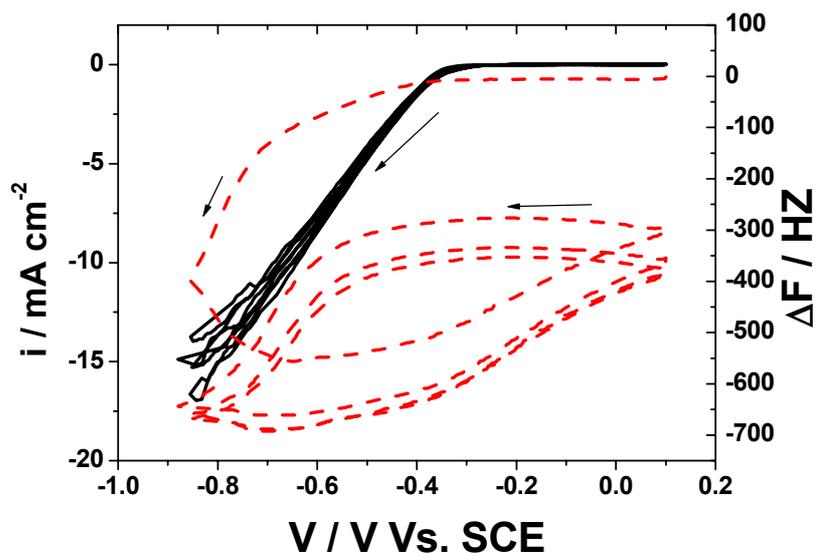


Figura 73. Intensidad de corriente (línea sólida) y frecuencia MECC (discontinua) en función del potencial aplicado a un electrodo de Au inmerso en una disolución 0.1 M Na_2SO_3 pH = 2 a 50 °C, velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} , bajo borboteo de N_2 .

Se realizaron barridos desde 0.1 V hasta -0.85 V a 10 mV s^{-1} . Como se puede observar en la Figura 73, el cambio en la frecuencia MECC tiene lugar de forma más intensa en el primer barrido, y es algo menor en los sucesivos.

La Figura 74 muestra el electrodeposición en las mismas condiciones pero con la disolución en reposo. Se comprobó que en estas condiciones, atmósfera de N_2 y disolución estática, el crecimiento es más estable. Se observa un aumento de la cantidad electrodepositada entre un ciclo y el siguiente, lo que parece indicar que la película electrodepositada favorece el crecimiento sobre ella.

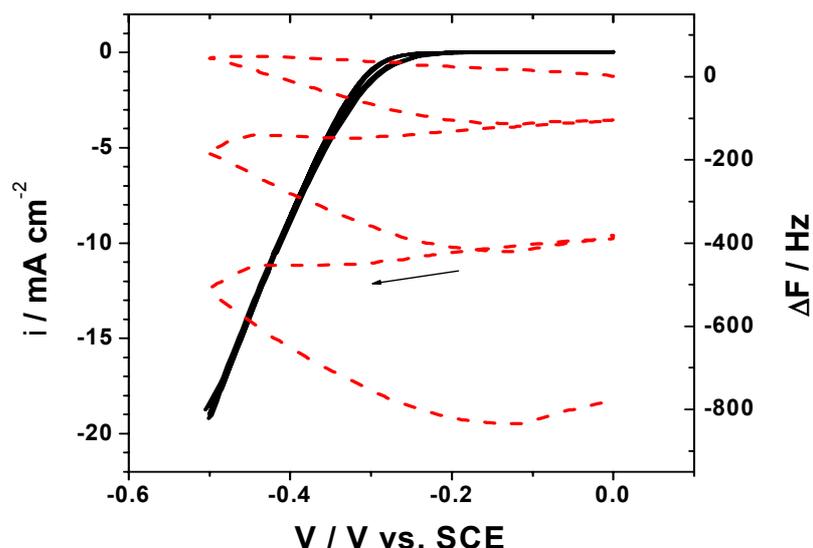


Figura 74. Intensidad de corriente (línea sólida) y frecuencia MECC (discontinua) en función del potencial aplicado a un electrodo de Au inmerso en una disolución 1 M Na_2SO_3 a un pH 1.3 y 50 °C. Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} , electrolito estático bajo atmósfera de N_2 .

3.4.3 Electrodeposición de Cu^0

Disoluciones acuosas para depósito de cobre se han utilizado de composición 0.01 M de CuSO_4 a pH = 1.4, ajustado con H_2SO_4 . La Figura 75 muestra el voltamograma y la señal MECC obtenida sobre un electrodo de Pt. Se observa un pico catódico a -0.3 V simultáneo con disminución de la frecuencia MECC a partir de ese potencial, que debe ser atribuido al electrodeposición de Cu^0 .

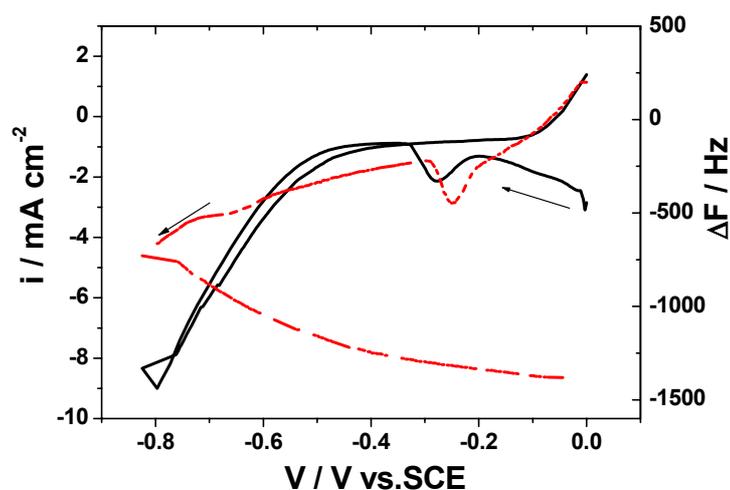


Figura 75. Intensidad de corriente (línea sólida) y frecuencia MECC (discontinua) en función del potencial aplicado a un electrodo de Pt inmerso en una disolución 10^{-2} M CuSO_4 a un pH 1.4, y 40 °C, velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} , bajo borboteo de N_2 .

Sin embargo el peso equivalente medido en este rango ($M/z = 31.8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) no corresponde con la reacción de electrodeposición:



Ello hay que atribuirlo al solapamiento de procesos de reducción, principalmente reducción de agua.

3.4.4 Electrodeposición de In_2S_3 .

A partir de los resultados de electrodeposición de In^0 (Apartado 3.4.1) y S^0 (Apartado 3.4.2) se formuló una composición de baño y condiciones para electrodeposición del compuesto In_2S_3 .

La voltametría para depósito de In_2S_3 a partir de una disolución de In^{3+} y SO_3^{2-} se muestra en la Figura 76. Se observa una disminución de la frecuencia a valores próximos de -0.2 V del potencial en el barrido negativo. Este comportamiento es análogo al depósito del S^0 (Fig. 73). El aumento de corriente por debajo de -0.7 V debe atribuirse a la reducción de los protones.

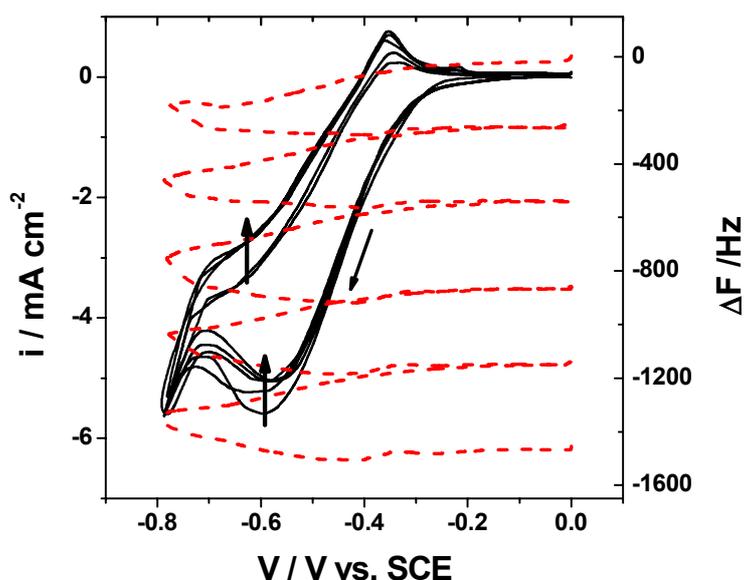


Figura 76. Intensidad de corriente (línea sólida) y frecuencia MECC (discontinua) en función del potencial aplicado a un electrodo de Pt inmerso en una disolución $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$ y $10^{-2} \text{ M In}_2(\text{SO}_4)_3$ a un pH 1.4 a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} , bajo borboteo de N_2 .

En el barrido anódico continúa el depósito hasta -0.5 V, que puede atribuirse a precipitación de hidróxido de indio por elevación local del pH como consecuencia de la reducción del agua. En ocasiones se observa turbidez generada sobre la superficie del electrodo que atribuimos a este fenómeno. En este barrido anódico puede tener lugar redisolución de parte del In depositado, sobre todo reflejado en el pico a -0.35 V, que es el componente de más negativo potencial redox. Sin embargo, la evolución de la señal MECC en barridos sucesivos muestra que la mayor parte de la película no se disuelve después del barrido positivo.

3.4.4.1 Caracterización de las láminas de In_2S_3 electrodepositadas sobre substratos de Mo. Se crecieron láminas sobre substratos de Mo para ser caracterizadas por diversas técnicas de análisis (SEM, XPS, DRX). En la Figura 77 se muestra las correspondientes voltametrías para depósito de azufre, indio y sulfuro de indio.

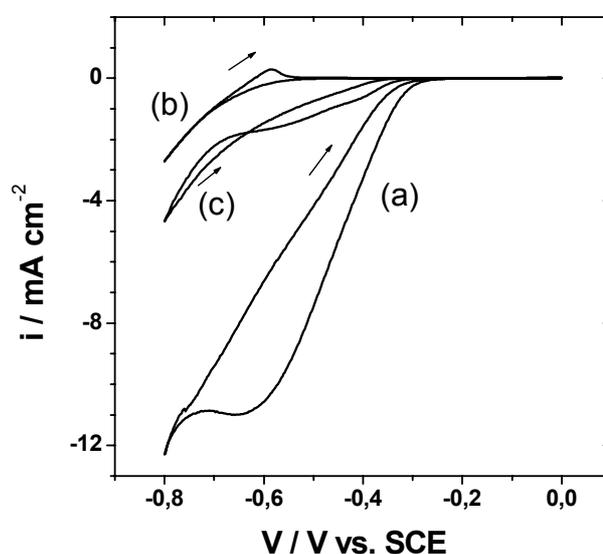


Figura 77. Voltametrías sobre substratos de Mo sumergidos en 1 M Na_2SO_3 (a), 10^{-2} M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (b) y 10^{-2} M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ + 1 M Na_2SO_3 (c). Disoluciones preparadas a pH = 1.3. Temperatura del baño: 40 °C; velocidad de barrido 10 mV s^{-1}

Se observa un comportamiento similar al obtenido al depositar sobre el substrato de Au (Fig.76). La reducción del sulfito comienza a potenciales negativos de -0.250 V, con una importante histéresis en el barrido positivo (curva a). La reducción del In^{3+}

ocurre alrededor de -0.500 V y se observa la consiguiente onda de reoxidación en el barrido positivo (curva b). El voltamograma de electrodeposición con ambos precursores en disolución está caracterizado por una corriente de reducción a un potencial intermedio de -0.300 V , y un cruzamiento en el barrido anódico (que es típico de la nucleación y crecimiento de película sobre el electrodo).

En condiciones de electrodeposito de In_2S_3 se observa la aparición de una lámina amarilla sobre la superficie del Mo y al mismo tiempo, una turbidez en la disolución cercana al electrodo debido a la precipitación paralela del $\text{In}(\text{OH})_3$, como ya se ha mencionado anteriormente, por la elevación local del pH que tiene lugar a los potenciales de reducción del disolvente ($E < -0.24\text{ V/SCE}$).

Las láminas obtenidas de substratos de Mo muestran una buena uniformidad y adherencia, con un color amarillento que se convierte en naranja cuando son calentadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ bajo una atmósfera de N_2 (Fig. 76).

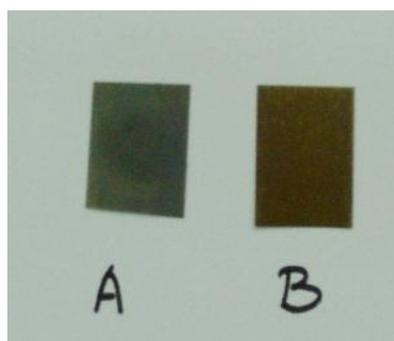


Figura 78. Láminas de In_2S_3 depositadas sobre substratos de Mo mediante polarización cíclica polarizaciones entre -0.4 and -0.8 V a 10 mV s^{-1} durante 8 ciclos (A) y calentada durante 30 min a $300\text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmósfera de N_2 . (B). Otras condiciones como en la Fig. 76.

3.4.4.1.1. Difracción de rayos X. La Figura 79 muestra la difracción de rayos X con ángulo de incidencia rasante (GAXRD) de las láminas depositadas sobre Mo en las mismas condiciones que la Figura 76.

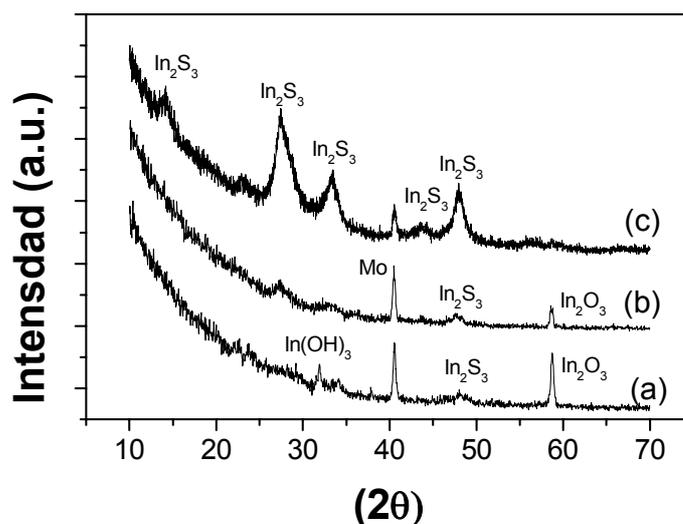


Figura 79. Difracción de rayos X a ángulo rasante (GAXRD) de láminas de In_2S_3 depositadas sobre sustratos de Mo mediante voltametrías cíclicas entre -0.4 y -0.8 V a 10 mV s^{-1} durante 8 ciclos (a), 8 ciclos y calentada (b), y 16 ciclos y calentada (c). Calentamiento durante 30 min a 300°C bajo atmósfera de N_2 . Otras condiciones como en la Fig. 76.

En la película más delgada (8 ciclos de depósito entre -0.4 y -0.8 V) (Fig. 79. a y b), las fases predominantes son $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (espinela tetragonal, Fig.5), junto con In_2O_3 y algo de $\text{In}(\text{OH})_3$. El óxido e hidróxido aparecen, como se ha dicho anteriormente, principalmente a consecuencia de la precipitación química cercana al electrodo (reac. 38). El In_2O_3 puede aparecer también por depósito electroquímico si hay oxígeno residual en la disolución:



El alto valor de E^0 , calculado a partir de datos termodinámicos, indica que ésta reacción (43) es la más favorecida si el O_2 está presente en la disolución, sin embargo el correspondiente valor de $M/z = 46.3 \text{ g mol}^{-1}$ que le corresponde no se observa del análisis de los resultados de la Figura 76.

Por otro lado, los resultados de GAXRD muestran que el calentamiento (Fig. 79.b) elimina el hidróxido y mejora la cristalinidad del In_2S_3 . El difractograma GAXRD de la lámina más gruesa (16 ciclos) (Fig 79.c) muestra solo la fase In_2S_3 con un

tamaño de partícula de 11 nm (medido por el método de Scherrer descrito en el Apartado 3.1.8).

3.4.4.1.2. Análisis mediante XPS. A partir de espectroscopía XPS se ha determinado la composición de las láminas de In_2S_3 crecidas electroquímicamente sobre Mo. Los principales resultados quedan reflejados en la Tabla 16.

Tabla 16. Composición elemental y energía cinética (E_k) de la transición de In MNN para la lámina de In_2S_3 electrodepositada durante 8 ciclos (a) y después de ser calentada a 300 °C en atmósfera de N_2 (b), mediante análisis de XPS a un ángulo de detección de 70°, tras haber sometido la superficie a un “sputtering” durante 10 min.

Lámina	O	In	S	Mo	Na	O/S	In/S	E_k (eV; In MNN)
a	21.00	33.38	32.91	-	12.71	0.64	1.01	407-407.3
b	30.70	26.38	25.79	4.64	12.49	1.2	1.02	407-407.5

Las láminas resultantes son ricas en In, como muestra una relación In/S cercana a la unidad. Ello lo atribuimos a la presencia de In_2O_3 e $\text{In}(\text{OH})_3$ por reacciones paralelas de precipitación comentadas anteriormente. Sin embargo la energía cinética Auger de la señal In MNN da un valor de 407.0 eV que es más característica del In_2S_3 .

La señal del O 1s (Fig. 80) muestra dos componentes ($E_B = 530.0$ eV y $E_B = 532.3$ eV), siendo la de más baja energía la especie In_2O_3 . La Figura 80 muestra que la intensidad de la señal de más alta energía decrece con el tiempo de “sputtering”. Por lo que se atribuye a especies óxidos insolubles en la superficie de la lámina, siendo la energía de enlace típica del SO_4^{2-} , puede atribuirse a InOHSO_4 , el cual también hace presencia en la deposición electroquímica del In_2S_3 ²⁹.

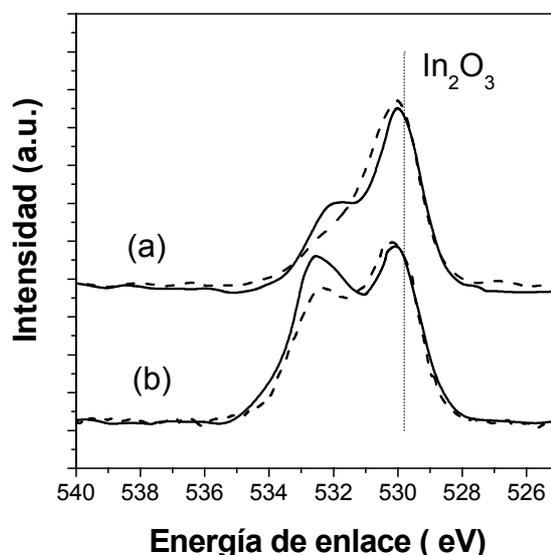


Figura 80. Espectro XPS correspondiente a O 1s de láminas de In_2S_3 depositadas sobre Mo, crecidas electroquímicamente (8 ciclos entre -0.4 y -0.8 V) a partir de $10^{-2}\text{M In}_2(\text{SO}_4)_3 + 1\text{M Na}_2\text{SO}_3$ en disolución a $\text{pH}=1.3$. Temperatura del baño: $40\text{ }^\circ\text{C}$; velocidad de barrido $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (a) y calentada 30 min a $300\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de N_2 (b). Las láminas han sido sometidas a “sputtering” en la cámara de XPS durante 10 min (línea sólida) y 25 min (línea discontinua).

La señal S 2p para las mismas láminas, se muestra en la Figura 81. Esta señal tiene una componente principal atribuida al sulfuro ($E_B = 161.5\text{ eV}$) junto con señales menos intensas de azufre elemental ($E_B = 163.5\text{ eV}$) y sulfato ($E_B = 168.7.0\text{ eV}$). El ion sulfuro cambia su energía de enlace después de 25 min de “sputtering” lo que puede ser debido a otros sulfuros presentes de la reacción con el substrato, posiblemente MoS ($E_B = 162.5\text{ eV}$) o MoS_2 ($E_B = 162.9\text{ eV}$).

La muestra calentada tiene una componente de sulfato debido a alguna oxidación del azufre y/o sulfuro.

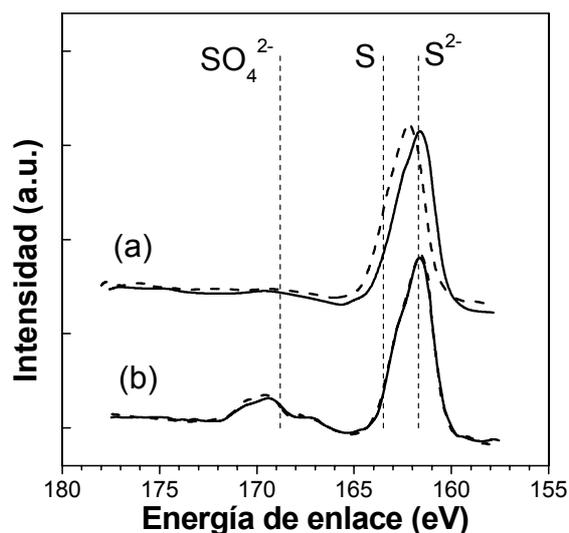


Figura 81. Espectro XPS correspondiente a S 2p de láminas depositadas sobre Mo crecidas (durante 10 min) a partir de 10^{-2} M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ + 1 M Na_2SO_3 preparadas a pH=1.3. Temperatura del baño: 40 °C; velocidad de barrido 10 mV s^{-1} (a) y calentada 30 min a 300°C en atmósfera de N_2 (b). Las láminas han sido sometidas a “sputtering” en la cámara de XPS durante 10 min (línea sólida) y 25 min (línea discontinua).

3.4.4.1.3 Microscopia SEM. Las Imágenes de SEM fueron obtenidas en láminas de In_2S_3 electrodepositadas antes y después del tratamiento térmico (Fig. 82). Muestra una superficie porosa formada por agregados esféricos. El efecto de la temperatura no influye notoriamente en la morfología de las láminas.

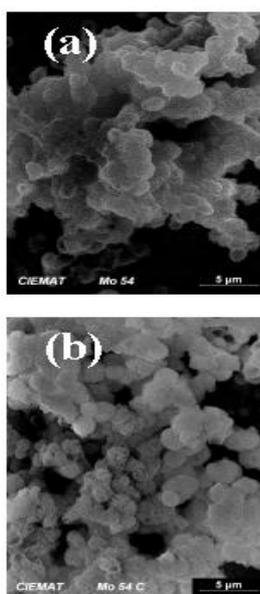


Figura 82. Imágenes de SEM de láminas depositadas sobre substratos de Mo en las mismas condiciones que la Fig 76 (c), sin calentar (a) y calentada 30 min a 300 °C en atmósfera de N_2 (b).

3.4.5 Electrodeposición de CuInS_2 .

El CuInS_2 es un material de interés como absorbente de células solares de lámina delgada (Capítulo 1.2.1). Se ha llevado a cabo el electrodeposición de láminas de CuInS_2 por su posible utilidad para fabricación de células por métodos puramente químicos y electroquímicos, sin intervención de métodos físicos más costosos (evaporación, "sputtering").

Para hacer el estudio de electrodeposición de este material se comenzó con el análisis del codepósito de cobre e indio. Sus potenciales de reducción, $E^0 = 0.3402 \text{ V / NHE}$ para el cobre y $E^0 = -0.338 \text{ V / NHE}$ para el indio, son muy distintos por lo que una disminución en la concentración del más positivo (iones Cu^{2+}) será necesaria para evitar su depósito en exceso.

La Figura 83 muestra el voltamograma y la señal MECC para la disolución compuesta por 10^{-3} M CuSO_4 y $10^{-2} \text{ M In}_2(\text{SO}_4)_3$ a pH 1.10 en un baño a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. El pico catódico del cobre a -0.3 V , observado anteriormente (Fig. 75), junto con los picos anódicos de disolución del indio a -0.8 V y -0.15 V indican codepósito de ambos elementos. A partir de -0.65 V , la reducción del agua ocurre, junto con la posible precipitación de hidróxido de indio (Apartado 3.4.1).

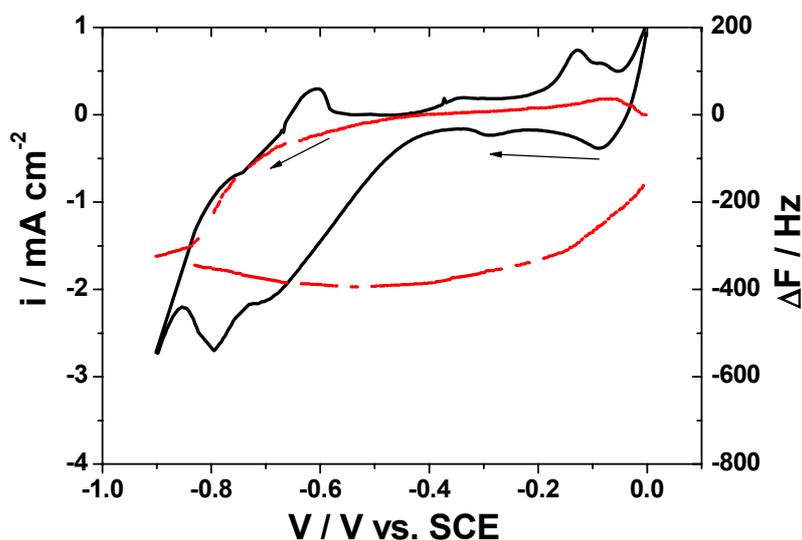


Figura 83. Intensidad de corriente (línea sólida) y frecuencia MECC (discontinua) en función del potencial aplicado a un electrodo de Pt inmerso en una disolución 10^{-3} M CuSO_4 , $10^{-2} \text{ M In}_2(\text{SO}_4)_3$ a un pH 1.1 a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} , bajo borboteo de N_2 .

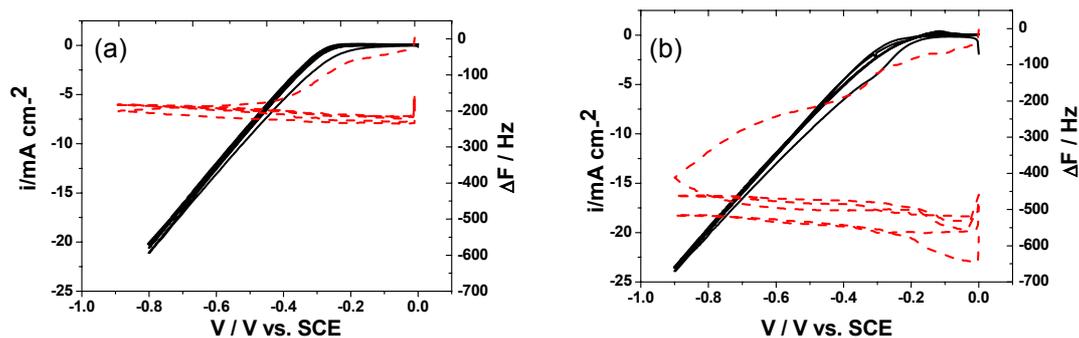


Figura 84. Intensidad de corriente (línea sólida) y frecuencia MECC (discontinua) en función del potencial aplicado a un electrodo de Pt inmerso en una disolución 1 M Na_2SO_3 (a), 1 M $Na_2SO_3 + 10^{-3}$ M $CuSO_4$ (b), a un pH 1.3 a 40 °C, velocidad de barrido: $10\ mV\ s^{-1}$, bajo borboteo de N_2 .

La Figura 84 muestra resultados del codepósito de S-Cu, en una disolución 1 M Na_2SO_3 (Fig. 84.a) y una disolución preparada a partir de 1 M Na_2SO_3 y 10^{-3} M $CuSO_4$ (Fig. 84.b), ambas a pH 1.3 y a 40°C.

En la Figura 84.a se observa disminución de la frecuencia en el primer barrido catódico a un potencial de -0.3 V hasta -0.6 V que puede ser atribuido a la deposición del azufre elemental. Después de la integración de la corriente en el rango que va desde 0.0V a -0.3V, el peso equivalente $M/z = 11\ g\ mol^{-1}$ es obtenido, valor cercano al valor teórico para la deposición de azufre ($8\ g\ mol^{-1}$), reacción ($HSO_3^- + 5H^+ + 4e^- \rightarrow S^0 + 3H_2O$). La disminución de frecuencia MECC más importante, es observada en el primer barrido, lo que indica que la deposición se dificulta en los sucesivos barridos.

Lo mismo se observa en la codeposición del azufre y del cobre (Fig. 84.b). Aproximadamente hasta -0.4V se deposita el azufre y entre -0.4 y -0.9V la disminución de la frecuencia corresponde a la reducción y deposición del cobre. Al igual que en el caso anterior, el depósito tiene lugar con más intensidad en el primer barrido cuando se produce directamente sobre el substrato de platino.

Finalmente la deposición de la lámina con los tres precursores en disolución se muestra en la Figura 85.

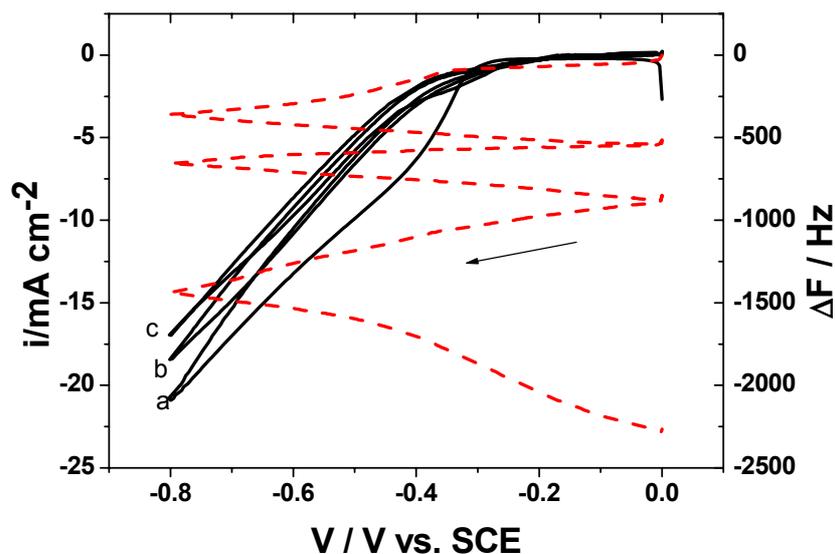


Figura 85. Intensidad de corriente (línea sólida) y frecuencia MECC (discontinua) en función del potencial aplicado a un electrodo de Pt inmerso en una disolución 1 M Na_2SO_3 , 10^{-2} M CuSO_4 y 10^{-2} M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, a un pH 1.3 a 40°C , velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} , bajo borboteo de N_2 .

Se observa una disminución de la frecuencia a partir de -0.2 V en el barrido negativo, similar al observado para el azufre (Fig. 84.a). A diferencia de los casos anteriores, el crecimiento de la lámina continúa en los sucesivos barridos de potencial, lo que refleja un crecimiento continuo de la película.

Con objeto de analizar su estructura y composición, se llevó a cabo el electrodeposición de CuInS_2 sobre $\text{SnO}_2/\text{vidrio}$ (intentos con substrato de Mo no dieron buenos resultados).

3.4.5.1 Difracción de rayos X. Se obtuvieron láminas tipo “a” depositada a un potencial de -0.6 V , y tipo “b”, depositada a -0.7 V en una disolución 1 M Na_2SO_3 , 10^{-2} M CuSO_4 y 10^{-2} M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, a un pH 1.3 a 40°C . Se eligieron estos potenciales por corresponder a potenciales de electrodepósitos según Fig. 85. Las láminas tenían buena uniformidad y adherencia, con un color gris que adquiría un tono azulado cuando eran tratadas térmicamente a 200°C en atmósfera de N_2 .

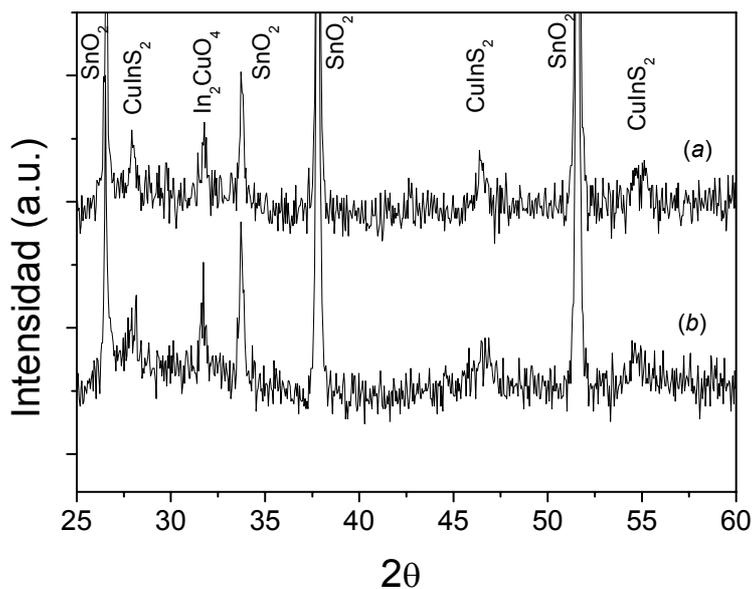


Figura 86. GAXRD de láminas de CuInS_2 depositadas sobre $\text{SnO}_2/\text{vidrio}$ y calentadas a 200°C en atmósfera de N_2 . Condiciones como en la Figura 85, sometido el electrodo a un potencial - 0.6 V (a), y -0.7 V (b).

En la Figura 86 se muestra los resultados de DRX de láminas obtenidas en dos condiciones (a y b) y sometidas a tratamiento químico de 200°C durante 30 min bajo atmósfera de N_2 . Las señales de la lámina de CuInS_2 aparecen junto con las del sustrato y una fase In_2CuO_4 .

La obtención de CuInS_2 después del electrodeposición demuestra la posibilidad de obtener el compuesto en un solo paso, sin necesidad de etapas de calentamiento con H_2S para la obtención de CuInS_2 ³¹. La anchura de los picos refleja una baja cristalinidad en las láminas.

3.4.5.2 Análisis mediante XPS. La composición de las láminas de CuInS_2 electrodepositadas ha sido estudiada por XPS. La proporción relativa de los elementos se da en la Tabla 17. Las medidas corresponden a un ángulo de fotoemisión de 45° .

Tabla 17. Resultados de análisis de composición de láminas de CuInS_2 electrodepositadas en las condiciones de la Fig. 85 obtenidos por XPS correspondiente a un ángulo de salida de electrones de 45° .

Muestra	E_d (V)	Na %	Cu %	O %	In %	S %	In/S	Cu/S	Cu/In
<i>a</i>	-0.6	0.6	5.8	30.9	14.2	48.7	0.3	0.1	0.4
<i>b</i>	-0.7	0.9	5.8	43.5	4.5	48.2	0.1	0.1	1.3
<i>Nominal</i>							0.5	0.5	1

La Tabla 18 corresponde a medidas de las mismas láminas pero después de haber estado sometidas a un proceso de bombardeo de iones Ar^+ durante 5 min.

Tabla 18. Composición elemental obtenido por análisis XPS de las láminas a y b a un ángulo de 45° , y después de un proceso de bombardeo de iones en la superficie durante 5 min.

Muestra	E_d (V)	Na %	Cu %	O %	In %	S %	In/S	Cu/S	Cu/In
<i>a</i>	-0.6	1.0	11.2	16.0	21.3	50.7	0.4	0.2	0.5
<i>b</i>	-0.7	1.3	13.3	26.7	12.4	34.1	0.4	0.4	1.1
<i>Nominal</i>							0.5	0.5	1

Una disminución en la proporción de oxígeno es observado con la profundidad (Tabla 18), probablemente debido a la fase In_2CuO_4 presente en la superficie.

El incremento en los cocientes In/S y Cu/S indica enriquecimiento de la fase CuInS_2 . La relación In/S es cercana a 0.5 en la mayor parte de la lámina como se espera para el CuInS_2 . El cociente Cu/In indican que la lámina b obtenida a potencial más negativo es rica en Cu. La composición más cercana al valor nominal se obtiene para el electrodepósito a potencial más negativo (-0.7 V).

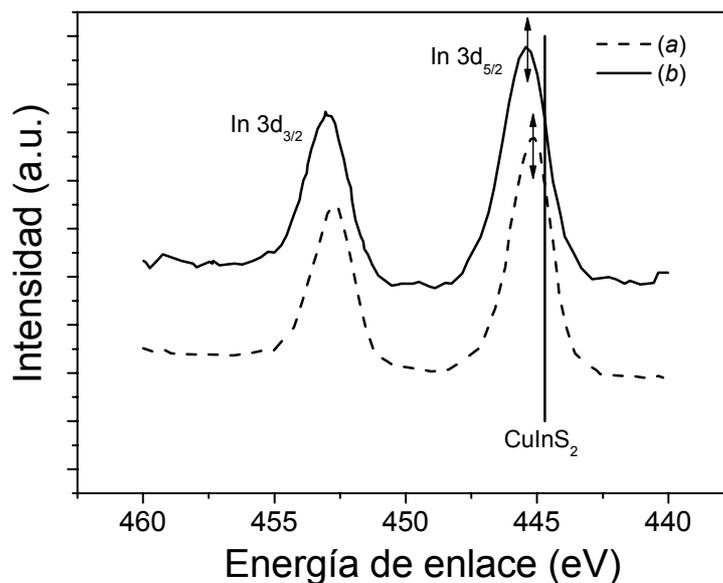


Figura 87. Variación de la señal XPS del $\text{In}3d_{3/2}$ e $\text{In}3d_{5/2}$ correspondiente al In de las láminas a y b (Tablas 17 y 18) depositadas en substratos $\text{SnO}_2/\text{vidrio}$, se indica la posición del $\text{In}3d_{5/2}$ para una muestra patrón de CuInS_2 a un ángulo de salida de electrones de 45° .

La Figura 87 muestra la señal el pico XPS $\text{In}3d_{5/2}$ de estas láminas, que aparece cercano al valor del CuInS_2 (444.7 eV). La energía cinética de la transición In MNN (Fig. 88) se desplaza con respecto a la señal de la muestra patrón del CuInS_2 (407.6 eV) probablemente debido a algo de In_2S_3 , cuya señal aparece a valores de energía entre 405 y 407.0 eV.

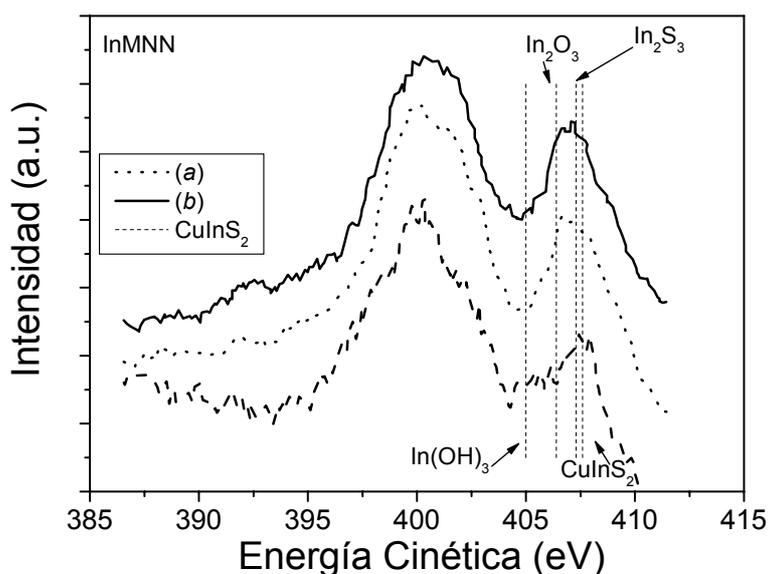


Figura 88. Señal XPS correspondiente a la transición Auger In MNN de las láminas a y b en substratos $\text{SnO}_2/\text{vidrio}$ y una muestra patrón de CuInS_2 . Las medidas se han tomado tras 5 min de decapado iónico.

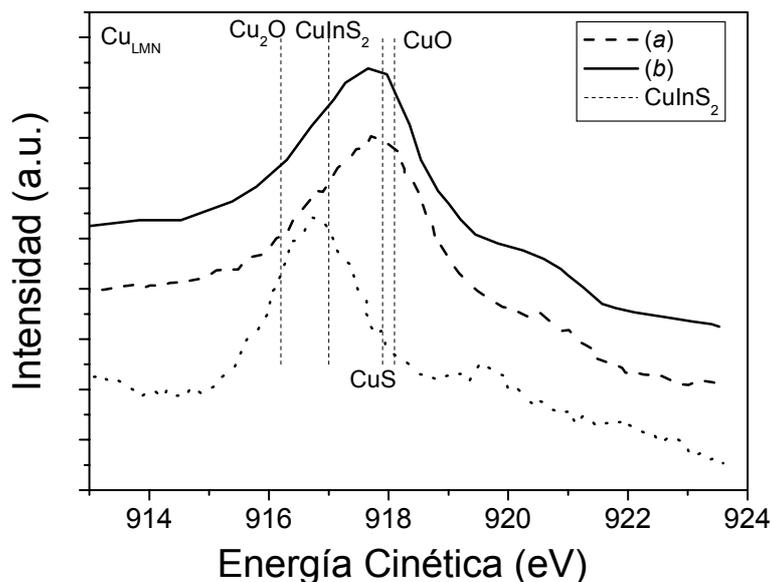


Figura 89. Señal XPS correspondiente a la transición Auger Cu LMN de las láminas a y b en substratos SnO₂/vidrio y una muestra patrón de CuInS₂. Las medidas se han tomado tras 5 min de decapado iónico.

El análisis de la señal Cu LMN se muestra en la Figura 89. Para la muestra patrón de CuInS₂ el pico aparece a 917.0 eV, mientras que para las láminas a y b aparece a 916.7 y 918.3 eV, respectivamente. La diferencia puede indicar que hay algo de CuS o de CuO en las láminas electrodepositadas.

En resumen, del análisis composicional de las láminas CuInS₂ electrodepositadas, puede decirse que hemos obtenido láminas de CuInS₂ con una fase cristalina de In₂CuO₄ en superficie (Fig. 86). Es posible que la composición de las láminas también incluya In₂S₃ y CuS o CuO. Es de interés resaltar que las láminas se han obtenido después de un proceso único de electrodeposición en las condiciones determinadas a partir de los resultados de microbalanza electroquímica. En una siguiente fase, no llevada a cabo en esta Tesis, se pretende la fabricación de células solares de lámina delgada por métodos electroquímico y químico, lo cual es de interés para un abaratamiento de los costes de producción de estos dispositivos.

3.5 RESULTADOS EN CELULAS SOLARES TIPO CuInS_2 / “buffer” / ZnO

En este apartado estudiaremos la aplicabilidad de las láminas delgadas sintetizadas en apartados anteriores (In_2S_3 , ZnS y In_2S_3 -ZnS) para células solares del tipo CuInS_2 / “buffer” / ZnO, donde “buffer” es la lámina preparada. Las células fueron fabricadas en colaboración con el Instituto Hahn-Meitner de Berlín (Alemania). Para ello se partió de láminas de CuInS_2 preparadas en este instituto sobre sustratos de molibdeno depositado sobre vidrio (vidrio/Mo) (Fig. 90.a), mediante un proceso secuencial de “sputtering” de Cu e In, y posterior evaporación de sulfuro³². Sobre esta capa absorbente se hizo el depósito de la lámina “buffer” en nuestro laboratorio. Posteriormente se enviaron las muestras al HMI para la terminación de la célula y caracterización.

3.5.1 Metodología para la preparación de las células solares

Antes de depositar las láminas “buffer” la superficie del CuInS_2 se trata en una disolución 0.1 M de KCN a 40 °C durante 2 min para eliminar el exceso de CuS resultante del proceso de crecimiento. El depósito de la láminas “buffer” se hace en un baño termostatzado como el de la Figura 90.b, con posibilidad de monitorización “in-situ” del crecimiento de la misma por medio de MCC. De esta forma es posible relacionar la cinética de crecimiento de la lámina “buffer” con los resultados de caracterización de las células solares. Una vez depositada la lámina “buffer”, el material es devuelto al Instituto Hahn-Meitner para la terminación de la célula, es decir, el depósito del óxido conductor transparente (OCT) y de los contactos metálicos (Ni/Al), y para su posterior caracterización. Como OCT se utilizó ZnO depositado por “sputtering”, sobre el que se depositaron las rejillas metálicas de Ni/Al. Las células resultantes tenían un área activa de 0.5 cm² (Fig. 90.a).

Como puede observarse en la Figura 90.a, se fabrican series de ocho células sobre un mismo sustrato, lo que permite hacer una estadística de resultados de caracterización.

La caracterización se llevó a cabo mediante obtención de curvas de intensidad de corriente frente a potencial (I-V), bajo iluminación blanca de 100 mW·cm⁻² (AM 1.5) a 25 °C. Los resultados se dan promediando el resultado de las 8 celdas obtenidas sobre un mismo sustrato. Asimismo se obtuvieron curvas de corriente frente a longitud

de onda (respuesta espectral), barriendo la longitud de onda de iluminación y midiendo la corriente en cortocircuito, también a 25 °C.

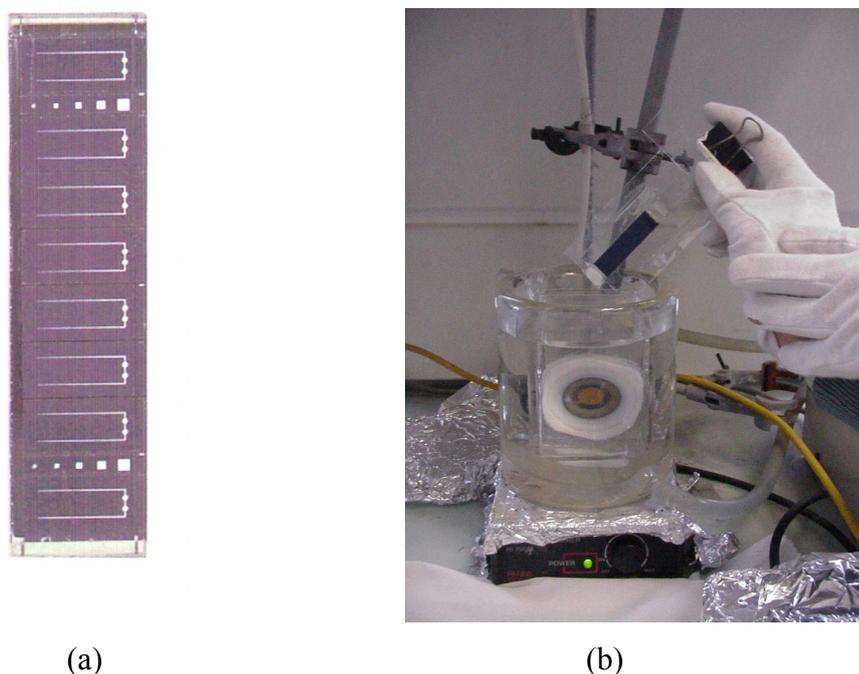


Figura 90. a) Serie de 8 células $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 / \text{ZnO}$ crecidas sobre un mismo sustrato vidrio / Mo, ($1.2 \times 4.5 \text{ cm}^2$) vista desde la parte superior (ZnO) y b) montaje experimental para depósito de lámina “buffer” sobre sustrato de CuInS_2 con monitorización “in-situ” del crecimiento de la lámina por MCC.

A continuación se detalla los resultados obtenidos sobre células tipo $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 / \text{ZnO}$, $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS} / \text{ZnO}$ y $\text{CuInS}_2 / \text{ZnS} / \text{ZnO}$, con las láminas “buffer” estudiadas en esta tesis.

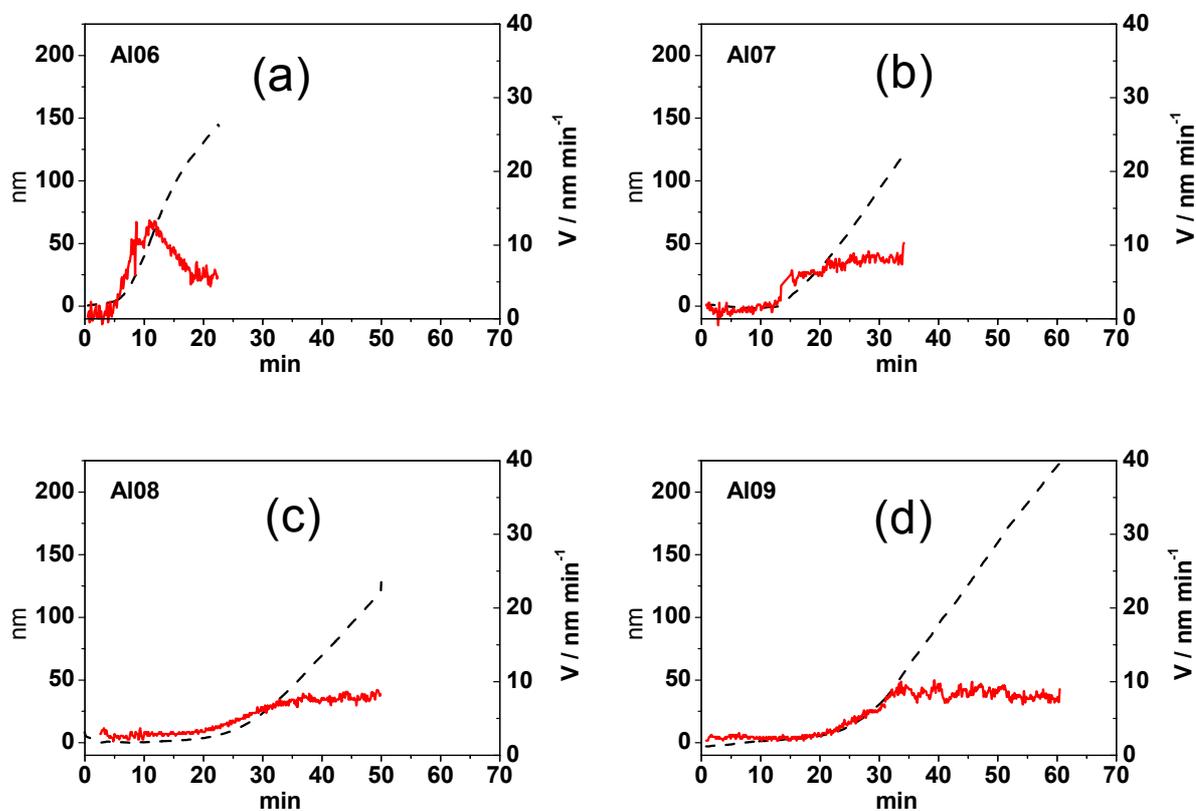
3.5.2 Células solares tipo $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 / \text{ZnO}$

El crecimiento de láminas de In_2S_3 sobre sustratos de CuInS_2 se llevó a cabo para la fabricación de células solares de tipo $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 / \text{ZnO}$. Simultáneamente al depósito se llevó a cabo el crecimiento sobre sustratos de Au de la microbalanza de cristal de cuarzo (MCC) con objeto de relacionar la cinética de crecimiento de la lámina “buffer” con las propiedades de las células solares resultantes (Fig. 90.b).

3.5.2.1 Crecimiento de la lámina “buffer” de In_2S_3 seguido mediante microbalanza química (MCC). Paralelamente al crecimiento de la lámina “buffer” de In_2S_3 sobre el sustrato de CuInS_2 , se monitoriza el crecimiento sobre balanza química (MCC). (Fig. 90.b). Se preparó así una serie de 9 muestras.

Los resultados de velocidad de crecimiento y espesor de las láminas “buffer” obtenidos mediante MCC se dan en la Figura 91. Los parámetros estudiados son la temperatura de crecimiento, espesor y concentración de tioacetamida (TA) (precursor de sulfuro). Las condiciones de depósito se dan en la Tabla 19.

A una temperatura de crecimiento de $60\text{ }^\circ\text{C}$ (Figs. 91.a-d), la reacción de crecimiento de In_2S_3 presenta un tiempo de inducción entre 5-20 min seguido de una velocidad constante de crecimiento ($5\text{-}10\text{ nm s}^{-1}$). La duración del tiempo de inducción decrece con la concentración de TA, mientras que la velocidad de crecimiento es independiente de la concentración de TA a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, a $70\text{ }^\circ\text{C}$ (Figs. 91.e-h) el crecimiento muestra un pico de velocidad de $20\text{-}30\text{ nm s}^{-1}$, que decrece al disminuir la concentración de TA. A $70\text{ }^\circ\text{C}$, el tiempo de inducción está por debajo de 5 min.



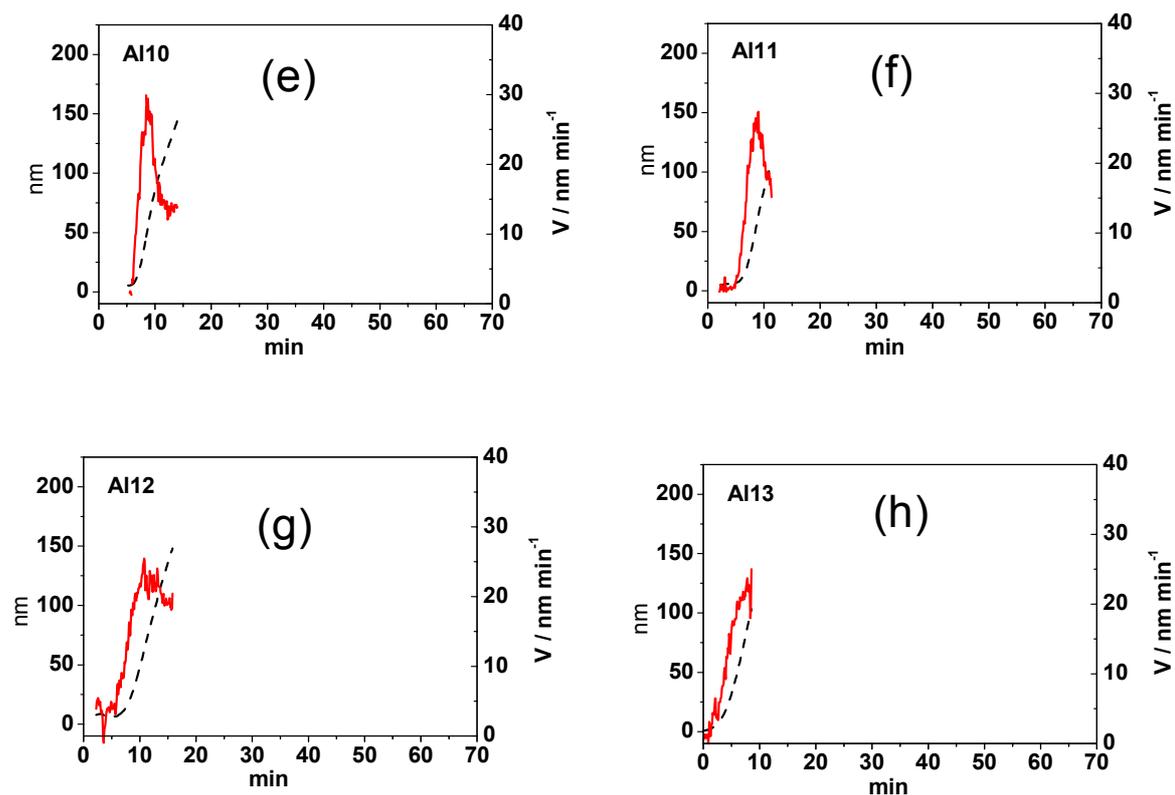


Figura 91. Curvas de espesor de películas (línea discontinua) y de velocidad de crecimiento (línea continúa) de In_2S_3 para preparación de células solares de tipo $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 / \text{ZnO}$. Las condiciones de la disolución se dan en la Tabla 19, correspondiente a las muestras Al06 (a), Al07 (b), Al08 (c), Al09 (d), Al10 (e), Al11 (f), Al12 (g) y Al13 (h).

Tabla 19. Condiciones de crecimiento de láminas de In_2S_3 sobre CuInS_2 a partir de disolución acuosa, correspondientes a la concentración de tioacetamida [TA], temperatura de disolución (T), y espesor de la lámina medido mediante MCC (nm). También se dan los parámetros resultantes de caracterización de las células $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 / \text{ZnO}$, obtenidos a partir de curvas de intensidad de corriente-voltaje, a 25°C bajo 100 mW cm^{-2} AM 1.5 de iluminación, correspondientes al factor de forma (FF), voltaje de circuito abierto (V_{OC}), corriente en corto-circuito (I_{SC}), resistencia en serie (R_s), resistencia en paralelo (R_p) y eficiencia de conversión (η). La última columna ($\text{CuInS}_2 / \text{CdS}$) incluye los mismos resultados para una célula estándar tipo $\text{CuInS}_2 / \text{CdS} / \text{ZnO}$, fabricada en el mismo proceso. Cada valor corresponde a la media de ocho células, con la desviación estándar indicada.

$\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3$	562-33 /AI06	562-44/ AI07	562-42/ AI08	562-41/ AI09	562-45/ AI10	562-47/ AI11	562-48/ AI12	562-46/ AI13	$\text{CuInS}_2 / \text{CdS}$
[TA] ⁽¹⁾ (M)	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	-
T (°C)	60	60	60	60	70	70	70	70	-
(nm)	140	120	120	223	140	100	140	100	-

FF (%)	51.2±1.8	53.1 ±2.3	55.0 ±0.7	42.0 ±3.4	53.3 ±1.6	54.4 ±0.1	50.1 ±1.2	53.4 ±2.8	66.4 ±1.2
Voc (mv)	687 ±26	664 ±22	631 ±12	781 ±17	683 ±22	675 ±27	643 ±17	623 ±32	706 ±2
Isc (mA cm ⁻²)	22.4 ±0.2	23.0 ±0.2	22.1 ±0.2	21.2 ±0.5	23.1 ±0.2	22.6 ±0.5	22.4 ±0.1	22.2 ±0.3	21.0 ±0.2
Rs (Ω·cm ⁻²)	2.1±0.3	2.1 ±0.2	2.3 ±0.2	1.9 ±0.1	2.1 ±0.2	2.1 ±0.1	2.4 ±0.1	2.0 ±0.2	4.98 ±0.6
Rp (Ω·cm ⁻²)	350 ±79	370 ±12	420 ±75	340 ±95	500 ±140	450 ±104	360 ±10	330 ±74	1661 ±346
η (%)	7.9 ±0.2	8.1 ±0.4	7.7 ±0.3	7.0 ±0.6	8.3 ±0.2	8.3 ±0.3	7.2 ±0.1	7.4 ±0.3	9.9 ±0.3

(1) Otros componentes de la disolución: 0.025M InCl_3 , 0.01M HCl y 0.3M CH_3COOH .

3.5.2.2 Caracterización mediante curvas intensidad–voltaje (I-V). Los resultados de caracterización mediante curvas de intensidad - voltaje (I-V) de las células de tipo $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 / \text{ZnO}$ se dan también en la Tabla 19, correspondientes al factor de forma (FF), voltaje en circuito abierto (V_{OC}), corriente en corto-circuito (I_{SC}), resistencias serie y paralelo (R_s y R_p) y eficiencia (η). Dichos parámetros son responsables de la eficiencia de conversión de la célula, como se explicó en el Capítulo 2.4.

El objetivo principal de este estudio es relacionar los parámetros de las células con las propiedades de las láminas “buffer”. Para ello, en las Figuras. 92-96 se representan en función del espesor de In_2S_3 para las diferentes condiciones de crecimiento de la lámina “buffer” de In_2S_3 .

Se observa que, en general, los parámetros de caracterización de las células pueden variar dentro de un rango entre 10 y 30%, para las distintas condiciones de crecimiento de la lámina “buffer” elegidas. FF decrece con el espesor de las láminas, mostrando una mayor dependencia para las láminas crecidas a baja temperatura (60 °C) y $[TA]=0.2 \text{ M}$ (Fig. 92). Por su parte, el voltaje en circuito abierto (V_{OC}) crece con el espesor de la láminas (Fig. 93), de forma más acusada para las láminas crecidas a baja temperatura (60 °C).

La intensidad de corto circuito (I_{SC}) sin embargo decrece con el espesor de las láminas a 60 °C, mientras se incrementa con las láminas crecidas a 70°C (Fig. 94). Este resultado puede ser un reflejo de las diferencias en la composición de las láminas obtenidas a distintos tiempos (Capítulo 3.1.6).

Finalmente las mayores eficiencias son obtenidas con bajos espesores y altas concentraciones $[TA]$. Para baja temperatura del baño (60 °C) parece que pueden alcanzarse más altas eficiencias (Fig. 95) si se disminuye el espesor de la lámina “buffer” por debajo de los valores aquí estudiados.

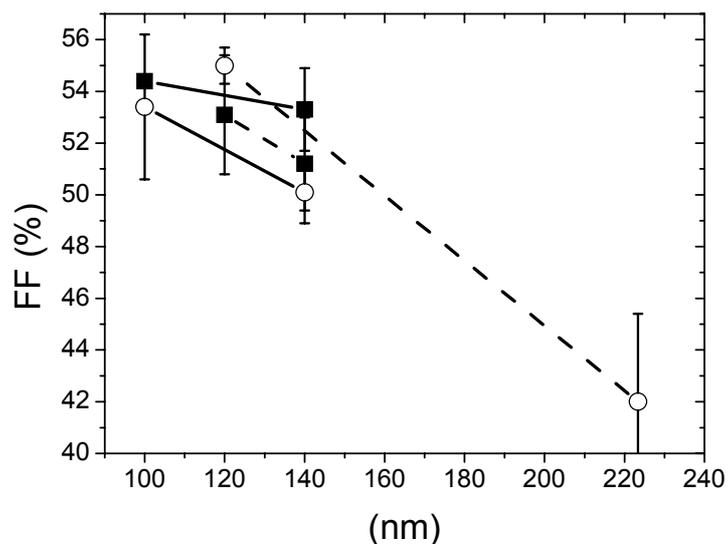


Figura 92. Factor de forma (FF) de células solares $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 / \text{ZnO}$, en función del espesor de la láminas (nm). El In_2S_3 ha sido depositado mediante una disolución química a 70°C (línea sólida) y 60°C (línea discontinua), con 0.3 M [TA] (cuadrados) y 0.2 M [TA] (círculos). Otros datos sobre la composición de la disolución se dan en la Tabla 19.

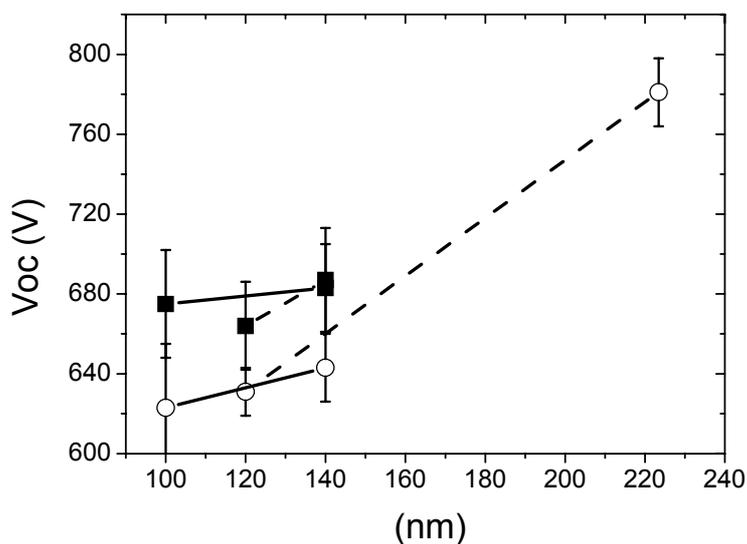


Figura 93. Voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de células solares de $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 / \text{ZnO}$ en función del espesor (nm). El In_2S_3 ha sido depositado mediante una disolución química a 70°C (línea sólida) y 60°C (línea discontinua), con 0.3 M [TA] (cuadrados) y 0.2 M [TA] (círculos).). Otros datos sobre la composición de la disolución se dan en la Tabla 19.

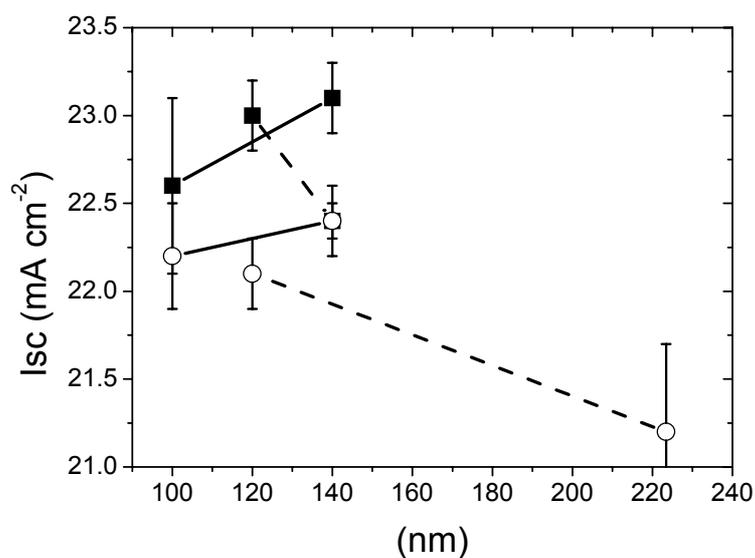


Figura 94. Corriente en corto-circuito (I_{SC}) de células solares de $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 / \text{ZnO}$ en función del espesor (nm). El In_2S_3 ha sido depositado mediante una disolución química a $70\text{ }^\circ\text{C}$ (línea sólida) y $60\text{ }^\circ\text{C}$ (línea discontinua), con 0.3 M [TA] (cuadrados) y 0.2 M [TA] (círculos).). Otros datos sobre la composición de la disolución se dan en la Tabla 19.

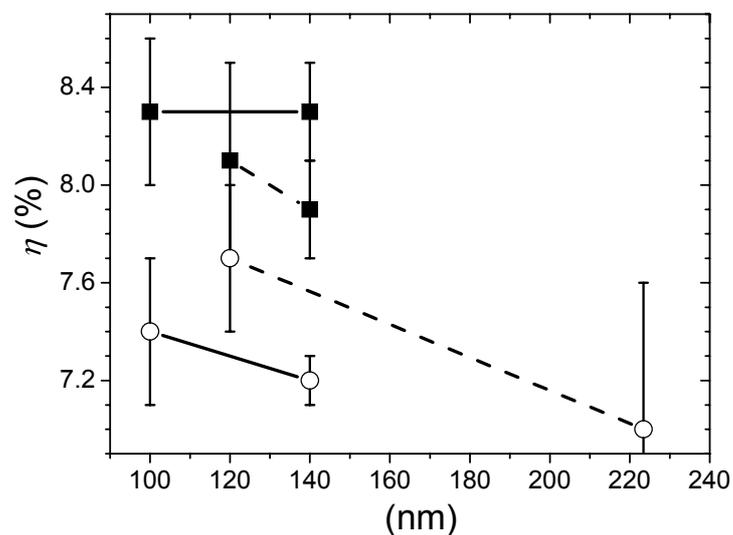


Figura 95. Eficiencias (η) de células solares de $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 / \text{ZnO}$ en función del espesor (nm). El In_2S_3 ha sido depositado mediante una disolución química a $70\text{ }^\circ\text{C}$ (línea sólida) y $60\text{ }^\circ\text{C}$ (línea discontinua), con 0.3 M [TA] (cuadrados) y 0.2 M [TA] (círculos).). Otros datos sobre la composición de la disolución se dan en la Tabla 19.

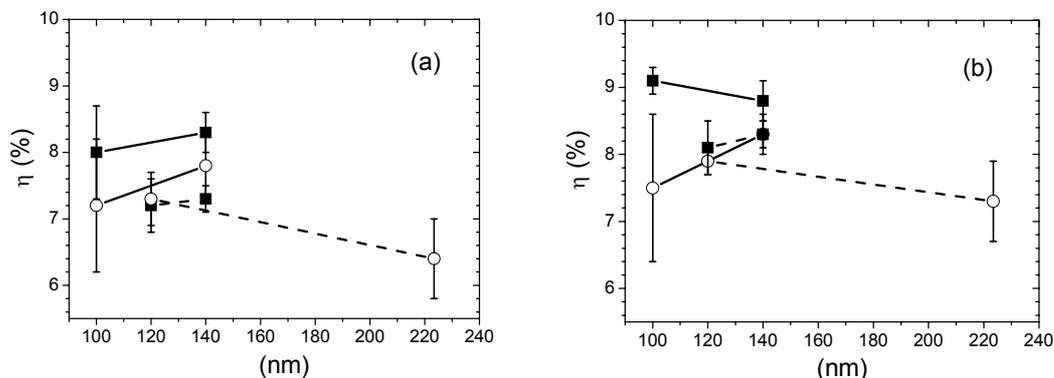


Figura 96. Eficiencias (η) de células solares de $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 / \text{ZnO}$ en función del espesor (nm), después de un mes (a) y un mes con 1 hora de luz solar (b). El In_2S_3 ha sido depositado mediante una disolución química a 70 °C (línea sólida) y 60 °C (línea discontinua), con 0.3 M [TA] (cuadrados) y 0.2 M [TA] (círculos). Otros datos sobre la composición de la disolución se dan en la Tabla 19.

La Figura 95 muestra las eficiencias medidas en las células después de su fabricación, mientras que la Figura 96 muestra las mismas eficiencias tras un mes de fabricación (Fig. 96.a) y después de ser iluminadas durante 1 hora con luz solar (Fig. 96.b). Se observan algunos cambios, en concreto en el FF y η , que aumentaron un 10% en las células de In_2S_3 depositado a 70 °C y con mayor espesor (Al10, Al12 en la Tabla 19). En general someter a las células a luz solar da resultados beneficiosos llegando a alcanzar eficiencias de un 9 %.(Fig. 96.b). Estos valores de eficiencia son comparables a los obtenidos en células $\text{CuInS}_2 / \text{CdS} / \text{ZnO}$ (9.9 %, ver Tabla 19), lo que demuestra buen comportamiento de estas láminas.

Las curvas intensidad potencial para la célula solar **562-47/ Al11**, de mejor rendimiento, antes y después de una hora bajo iluminación solar se muestran en la Figura 97.

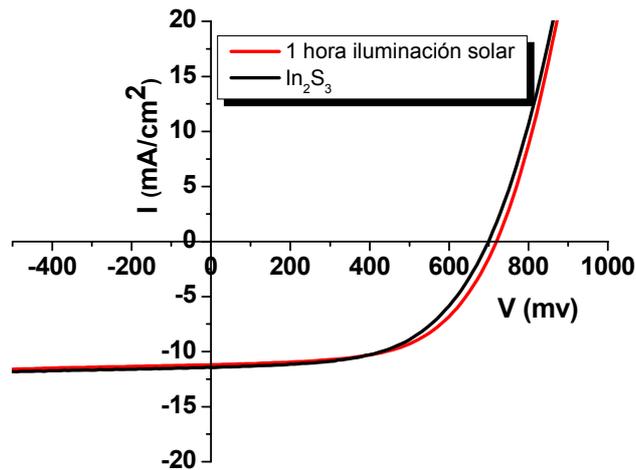
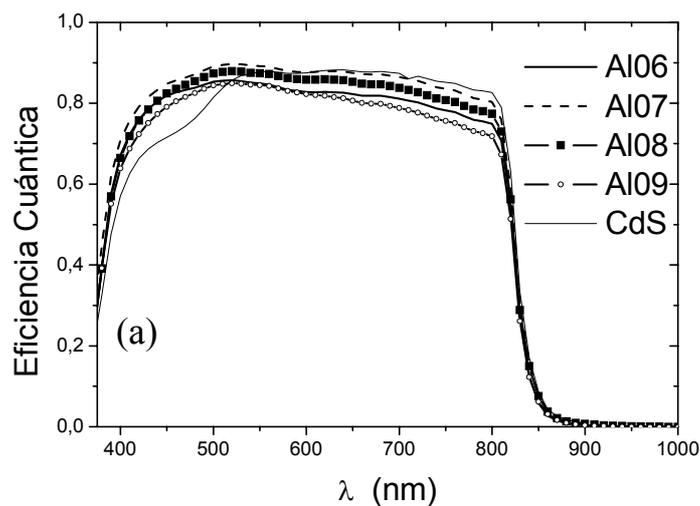


Figura 97. Curvas características I-V de dispositivos $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 / \text{ZnO}$, antes y después de haberlos sometidos una hora de iluminación solar. Ver Tabla 19, 562-47/ Al11, para condiciones de crecimiento de la lámina de In_2S_3 .

3.5.2.3 Caracterización mediante eficiencia cuántica. Las curvas de eficiencia cuántica frente a longitud de onda de las células se obtuvieron a partir de las medidas de su respuesta espectral (Capítulo 2.4). Las medidas se hicieron después de un mes de fabricación de las células sometidas previamente a una hora de luz solar.



(Fig. 98.a)

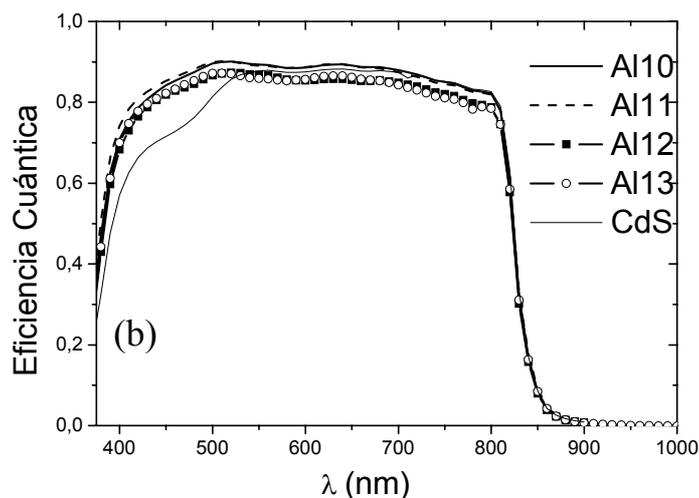


Figura 98. Eficiencias cuánticas de células solares de $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 / \text{ZnO}$ con In_2S_3 depositado a 60 °C (a) y 70 °C (b), en las condiciones de la Tabla 19. También se muestra los resultados de las células solares de CdS.

La alta transmitancia de In_2S_3 da lugar al aumento característico de la eficiencia cuántica en la región azul (400 - 525 nm), comparado con las células con CdS como lámina “buffer”. Por otro lado la respuesta en la región de visible e infrarrojo es similar a células de CdS (Fig. 98.b) para las láminas depositadas a altas temperaturas, y decrece algo (<10%) para In_2S_3 depositado a baja temperatura (Fig. 98.a). En éstas, la dispersión de comportamientos es mayor.

3.5.3 Células solares tipo $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3 - \text{ZnS} / \text{ZnO}$.

El segundo tipo de lámina “buffer” estudiado fue la composición mixta $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$, crecida según los parámetros dados en el Capítulo 3.5.2.

3.5.3.1 Caracterización del crecimiento de la lámina “buffer” de $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{ZnS}$ mediante microbalanza química. El crecimiento de las láminas de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$ sobre CuInS_2 fueron estudiadas mediante MCC, haciendo un crecimiento simultáneo sobre ambos sustratos, CuInS_2 y Au (Fig. 90.b). También se creció In_2S_3 en el mismo absorbente CuInS_2 para hacer un estudio comparativo. Los resultados de MCC se muestran en la Figura 99.

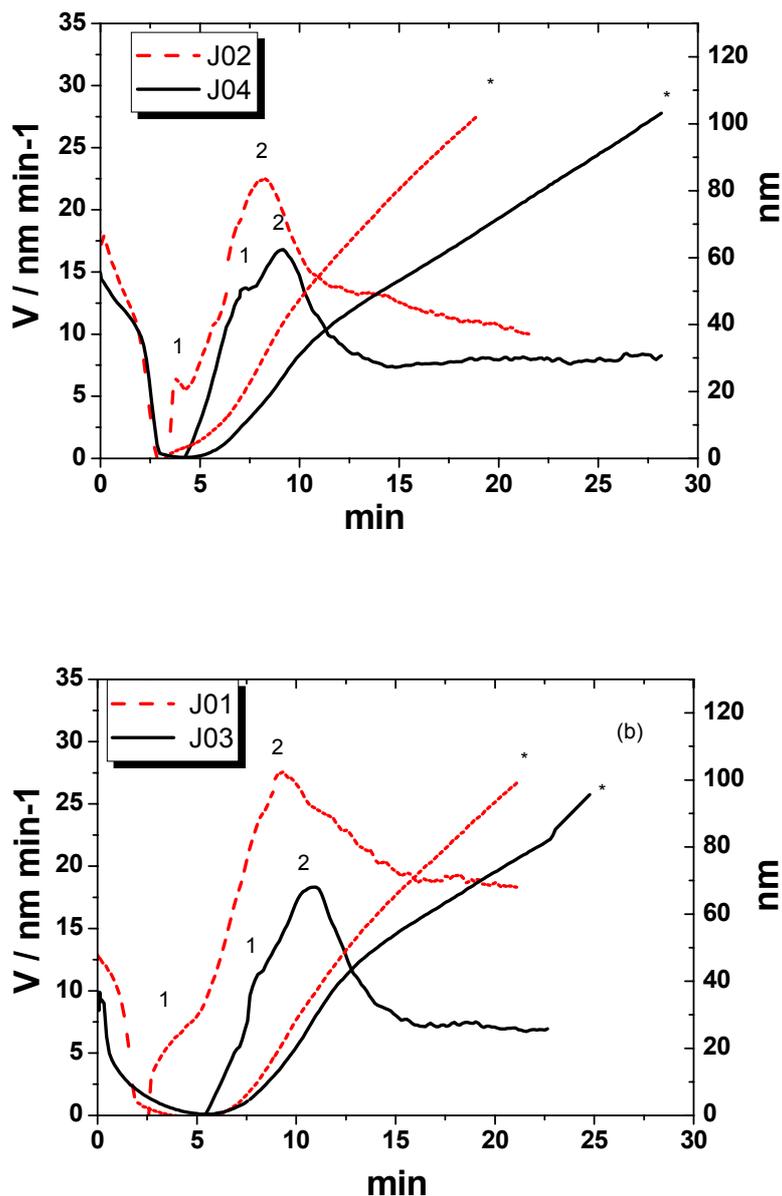


Figura 99. Velocidad de crecimiento de láminas de In_2S_3 (J01 and J02) y $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$ (J03 y J04) Composición de la disolución: $[\text{TA}] = 0.5 \text{ M}$ (a) y $[\text{TA}] = 0.3 \text{ M}$ (b), $[\text{ZnSO}_4] = 0.01 \text{ M}$, (J03 y J04). Otras condiciones: $[\text{InCl}_3] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 0.01 \text{ M}$ y $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3 \text{ M}$. Espesor depositado = 100 nm a 70 °C sobre sustrato de Au.

Las curvas MCC muestran un tiempo de inducción que aumenta al añadir Zn^{2+} en la disolución. Después del tiempo de inducción la curva de velocidad de crecimiento muestra 2 picos seguidos de un crecimiento constante en presencia de Zn^{2+} (J03, J04) y un ligera caída sin Zn^{2+} (J01, J02). El primer pico está bien definido en el caso de J02 (con alta $[\text{TA}] = 0.5 \text{ M}$ y ausencia de Zn^{2+}), mientras que en el resto de las

condiciones parece solapado con el segundo pico (J01, J03, J04) (con baja [TA] = 0.3 M, y/o ausencia de Zn^{2+}) (ver también la Figura 52 del Capítulo 3.2). Los dos picos de velocidades pueden corresponder a diferentes reacciones de crecimiento de las láminas. Como se ha visto anteriormente mediante análisis de la composición (Capítulo 3.2.1.2), las láminas de In_2S_3 al comienzo de la reacción son ricas en In_2O_3 . El primer pico puede por tanto reflejar la predominancia del crecimiento de óxidos al comienzo. El segundo pico es el responsable de la mayoría de la formación de la lámina de In_2S_3 . Finalmente, ZnS y ZnO pueden depositarse a mayores tiempos de reacción, dando lugar a una velocidad de crecimiento constante de la lámina (ver Capítulo 3.2).

3.5.3.2 Caracterización mediante curvas intensidad – voltaje. Los parámetros obtenidos para curvas I-V sobre las cuatro muestras $CuInS_2$ / “buffer” / ZnO , están dados en la Tabla 20. Se observa que al introducir Zn^{2+} en la composición de las láminas tiene lugar a un incremento en V_{OC} , que puede ser de hasta 100 mV (J04), y, con ello, un incremento en la eficiencia (J03). La concentración de TA también da lugar a diferencias, para las dos composiciones estudiadas, aunque aquí la tendencia no es clara. Hay una mejora de V_{OC} al aumentar la concentración en las células con In_2S_3 , al igual que lo visto en la sección anterior, mientras que para células con In_2S_3 -ZnS se observa parecida mejora en V_{OC} junto con un empeoramiento de FF, y, con ello, de la eficiencia. Los mejores resultados son obtenidos para láminas de In_2S_3 -ZnS con [TA] = 0.3M ($\eta = 7.9\%$).

Tabla 20. Condiciones de crecimiento de láminas de In_2S_3 y de In_2S_3 -ZnS sobre $CuInS_2$, con diferentes concentración [TA], a 70 °C. También se dan los parámetros de las curvas de intensidad de corriente-voltaje, a 25 °C bajo 100 mW cm⁻² AM 1.5 de iluminación para células solares de $CuInS_2$ / “buffer” / ZnO con el correspondiente Factor de forma (FF), voltaje de circuito abierto (V_{OC}), corriente cortocircueta (I_{SC}), resistencia en serie (R_s), resistencia en paralelo (R_p) y eficiencia (η). Espesor de las láminas 100 nm. Cada valor corresponde a la media de ocho células, con la desviación estándar indicada.

CuInS₂/ Buffer	J01-In₂S₃	J02-In₂S₃	J03-(ZnS- In₂S₃)	J04-(ZnS- In₂S₃)
[TA] (M) ⁽¹⁾	0.3	0.5	0.3	0.5
Espesor (nm)	99	102	96	103
FF (%)	49.0±1.8	52.1 ±2.3	58.4 ±1.3	41.8 ±0.6

V_{oc} (mV)	528.0 ± 10	594 ± 14	679 ± 7.0	699 ± 3.0
I_{sc} (mA cm ⁻²)	19.0 ± 0.6	20.5 ± 0.3	20.0 ± 0.1	16.7 ± 0.2
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	2.14 ± 0.13	2.08 ± 0.22	1.66 ± 0.13	2.38 ± 0.13
R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	361 ± 234	538 ± 432	390 ± 153	105 ± 35
η (%)	4.9 ± 0.3	6.3 ± 0.1	7.9 ± 0.2	4.9 ± 0.1

Componentes de la disolución: 0.025 M InCl₃, 0.01 M HCl, 0.3 M CH₃COOH y 0.01 M ZnSO₄.

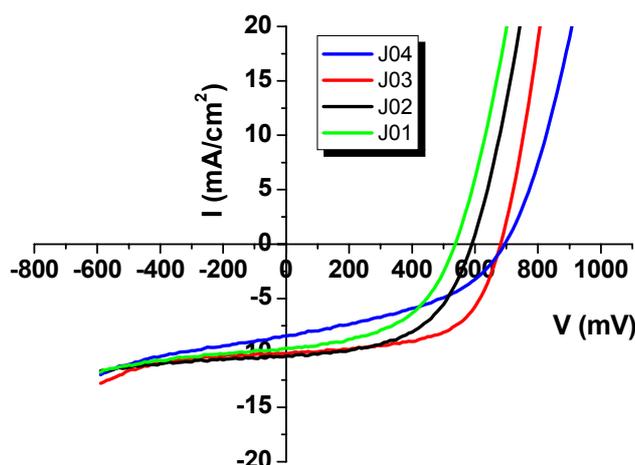


Figura 100. Curvas I-V de los dispositivos CuInS₂ / "buffer" / ZnO, con lámina "buffer" crecida según las condiciones de la Tabla 20.

Las curvas intensidad potencial para la célula solar CuInS₂ / "buffer" / ZnO, se muestra en la figura 100. Los parámetros de caracterización (FF , V_{oc} , I_{sc} , R_s , R_p , η) están en la Tabla 20.

3.5.3.3 Caracterización mediante eficiencia cuántica. Los resultados de eficiencia cuántica se dan en la Figura 101. Se observa que la célula (J02) que presenta mayor eficiencia cuántica es la que tiene como lámina "buffer" In₂S₃, observándose una disminución al incorporar Zn en su composición. Esta célula da también un valor más alto de I_{sc} (Tabla 20). En general los datos de eficiencia cuántica muestran que la calidad de las células está muy por debajo de la célula patrón CuInS₂ / CdS / ZnO

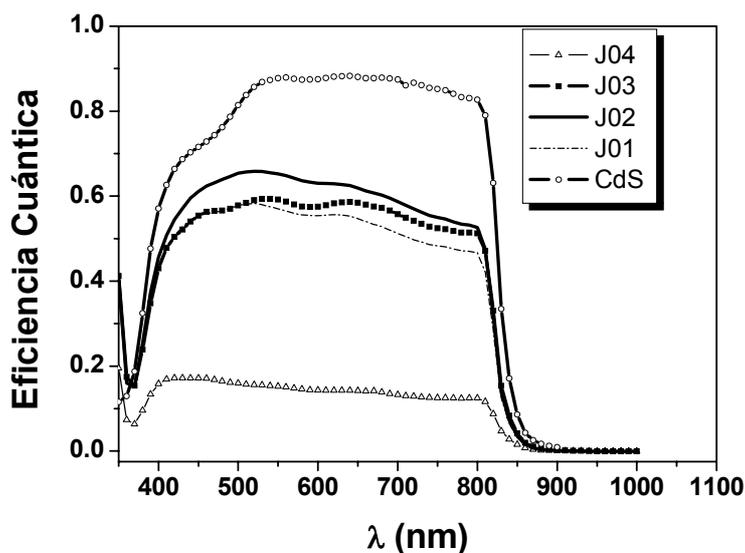


Figura 101. Eficiencias cuánticas de células solares de CuInS_2 / "buffer" / ZnO a partir de las condiciones de la tabla 20. También se muestra los resultados de las células solares de CdS .

3.5.4 Células solares tipo CuInS_2 / ZnS / ZnO

Utilizando el mismo tipo de absorbente de CuInS_2 que en apartados anteriores se prepararon células del CuInS_2 / ZnS / ZnO obtenidas por baño químico a partir de disoluciones ácidas como se detalla en el Capítulo 3.3.

Tabla 21. Resultados de las curvas de intensidad de corriente-voltaje, a 25 °C bajo 100 mW cm^{-2} AM 1.5 de iluminación para células solares de CuInS_2 / ZnS / ZnO . Componentes de la disolución: 0.5 M TA, 0.01 M HCl, 0.3 M CH_3COOH y 0.01 M ZnSO_4 , preparadas a diferentes tiempos de depósito. Cada valor corresponde a una media de ocho células, con la desviación estándar indicada.

CuInS_2 / Buffer	934-1/ ZnS	934-2/ ZnS	934-3/ ZnS	934-5/ ZnS
Tiempo (min)	20	25	30	40
Espesor (nm)	38	64	108	195
FF (%)	36.5 \pm 2.1	44.3 \pm 2.0	35.7 \pm 4.2	46.1 \pm 7.2
V_{oc} (mV)	685 \pm 10	613 \pm 19	644 \pm 16	632 \pm 32
I_{sc} (mA cm^{-2})	13.4 \pm 1.1	19.6 \pm 1.2	14.1 \pm 3.5	14.6 \pm 4.1
R_s ($\Omega\text{-cm}^{-2}$)	1.53 \pm 0.35	5.67 \pm 2.67	2.51 \pm 1.07	1.86 \pm 0.92
R_p ($\Omega\text{-cm}^{-2}$)	104 \pm 9	343 \pm 71	100 \pm 14	160 \pm 37
η (%)	3.4 \pm 0.4	5.3 \pm 0.5	3.3 \pm 1.1	4.4 \pm 1.8

Componentes de la disolución: 0.5 m TA, 0.01 M HCl, 0.3 M CH_3COOH y 0.01M ZnSO_4

En la Tabla 21 se muestran los resultados de células solares, medidos después de 3 horas bajo iluminación solar. El parámetro estudiado ha sido el tiempo de reacción de depósito de la lámina de ZnS, manteniendo el resto de las condiciones constantes para todas ellas. De esta forma se han crecido láminas “buffer” con distinto espesor. Para la lámina de ZnS depositada durante 25 min se obtiene mayor valor de la eficiencia (Fig. 105) con un valor medio del espesor (64 nm). Para las láminas con ZnS depositadas a 40 min se obtuvieron los valores individuales de eficiencias más altos ($\eta = 6.2$), pero con una desviación estándar alta.

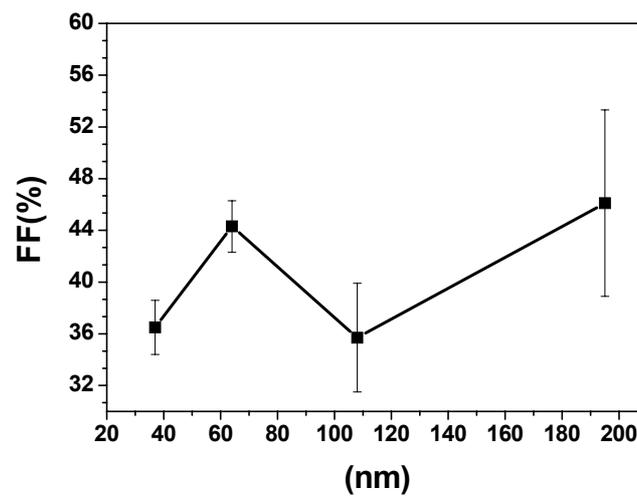


Figura 102. Factor de forma (FF) de células solares $\text{CuInS}_2 / \text{ZnS} / \text{ZnO}$, en función del espesor de la láminas (nm). Otros datos sobre la composición de la disolución se dan en la Tabla 21.

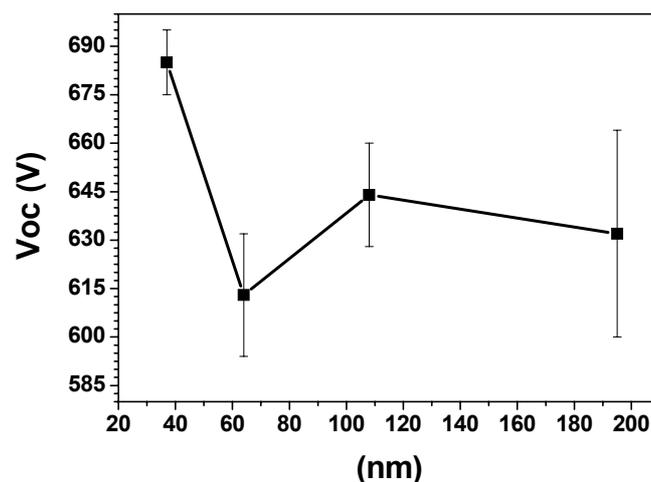


Figura 103. Voltaje de circuito abierto (V_{OC}) de células solares $\text{CuInS}_2 / \text{ZnS} / \text{ZnO}$, en función del espesor de la láminas (nm). Otros datos sobre la composición de la disolución se dan en la Tabla 21.

El factor de forma (Fig. 102) mejora con el espesor mayor de la lámina "buffer". El voltaje en circuito abierto (Fig. 103) es superior para las láminas "buffer" más finas, lo que parece indicar un mejor alineamiento de las bandas.

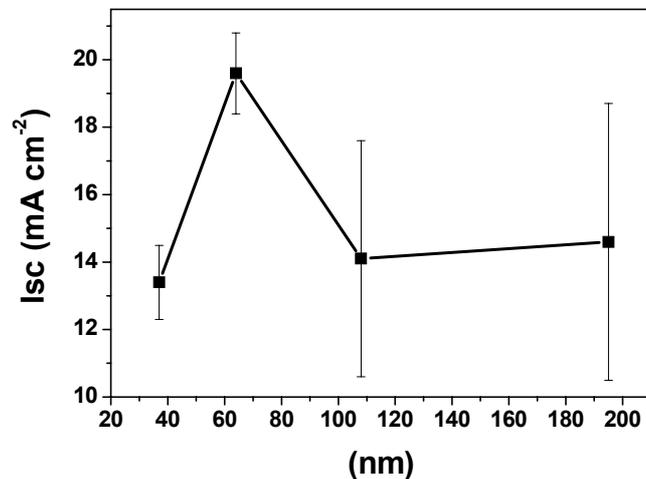


Figura 104. Corriente en corto-circuito (I_{sc}) de células solares $\text{CuInS}_2 / \text{ZnS} / \text{ZnO}$, en función del espesor de la láminas (nm). Otros datos sobre la composición de la disolución se dan en la Tabla 21.

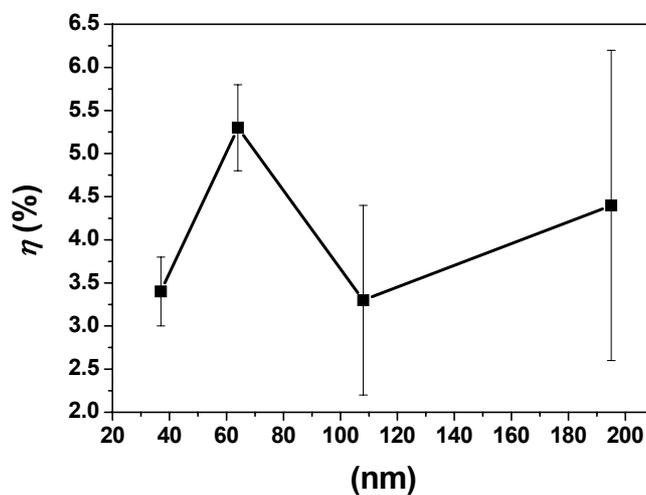


Figura 105. Eficiencias (η) de células solares $\text{CuInS}_2 / \text{ZnS} / \text{ZnO}$, en función del espesor de la láminas (nm). Otros datos sobre la composición de la disolución se dan en la Tabla 21.

La eficiencia más alta (Fig. 105) se observa con un valor medio (42 nm) del espesor de la capa "buffer" de ZnS.

3.5.4.1 Caracterización mediante eficiencia cuántica. Los resultados de eficiencia cuántica se dan en la Figura 106. Se observa que la célula que presenta mayor eficiencia cuántica es la que presenta un espesor de 64 nm.

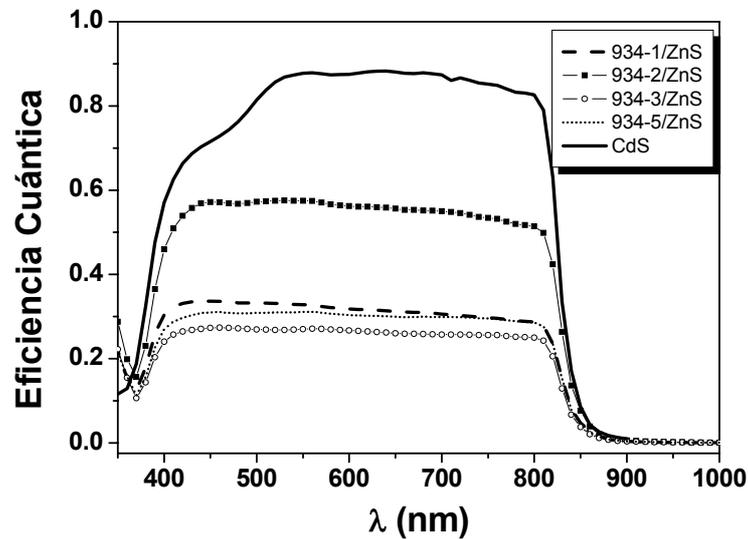


Figura 106. Eficiencias cuánticas de células solares de $\text{CuInS}_2 / \text{ZnS} / \text{ZnO}$ a partir de las condiciones de la tabla 21. También se muestra los resultados de las células solares de CdS.

Este resultado es de esperar ya que corresponde a la célula de mayor corriente en circuito abierto (Fig. 104). Sin embargo, la calidad de las células de $\text{CuInS}_2 / \text{ZnS} / \text{ZnO}$ es muy inferior a la de la célula estándar de $\text{CuInS}_2 / \text{CdS} / \text{ZnO}$.

3.6 BIBLIOGRAFÍA

1. E. H. Swift, E. Butter, *Anal. Chem.* 2 (1956) 146.
 - 1.a. R. Bayón, C. Guillén, M. A. Martínez, M. T. Gutiérrez, J. Herrero, *Electrochem. Soc*, Vol 145, nº 8 (1998) 2775.
2. J. Kragten, *Atlas of Metal Ligand Equilibria in Aqueous Solution*, Ellis Horwood Limited, Chichester, (1978).
3. A.M. Chaparro, M. T. Gutiérrez, J. Herrero, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 977.
4. O. M. Peeters and C. J. De Ranter, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1974) 1832.
5. R. Bayón, J. Herrero, *Proceeding Electrochemical Society Volumen PV 2003-32* (2006) 73.
6. B. Asenjo, A. M. Chaparro, M.T. Gutiérrez, J. Herrero, C. Maffiotte, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 737.
7. J. W. Mullin, K. D. Raven, *Nature* 195 (1962) 35.
8. B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", 2nd edition, Addison-Wesley, Reading (Massachusetts), (1978).
9. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, (1967), Card 250390.
10. G. Connel, A. Lewis, *Phys. Stat. Sol (b)* 60 (1973) 291.
11. W. T. Kim, C. D. Kim, *J. Appl. Phys* 60 (1986) 2631.
12. R. L. Weither, R. P. Ley, *J. Appl. Phys*, 37 (1966) 299.
13. N. Barreau, J. C. Bernéde, H. El Maliki, S. Marsillac, X. Castel, J. Pinel, *Solid State Comm*, 122 (2002) 445.
14. D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis (Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy)*, 2nd ed. Wiley, Chichester, (1990).
15. C. Kaufman, S. Neve, W. Bohne, J. Klaer, R. Klenk, C. Pettenkofer, J. Röhrich, R. Scheer, U. Störkel, P. J. Dobson, 28th IEEE Photovoltaic Solar Energy Conference, Anchorage, (2000).
16. Base de datos Surface CNRS-VG Scientific: C. D. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell and J. R. Rumble Jr. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.4, (2003).
17. R. Williams, P.N. Yocom and F. S. Stofko, *J. Colloid Interface Sci* 106 (1985) 388.
18. F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas, J. Hernández, "Química analítica cualitativa", ed. Paraninfo. S. A. (1983) 693.
19. J. Cheng, D. B. Fan, H. Wang, B. W. Liu, Y. C. Zhang, H. Yan, *Semicond. Sci. Technol* 18 (2003) 676.

20. T. Ben Nasr, N. Kamoun, M. Kanzari, R. Bennaceu, *Thin Solid Films* 500 (2006) 4.
21. A. R. West, "Basic Solid State Chemistry" (Wiley) (1988).
22. R. Ortega Borges, D. Lincot, J. Vedel, 11TH E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, (1992) 862.
23. M. P. R. Panicker, M. Knaster, F. A. Kroger, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 566.
24. N. Myung, S. Kim, D. Lincot, C. Lepiller, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 3749.
25. E. Fatás, P. Herrasti, *Electrochim Acta* 33 (1988) 959.
26. S. Nakamura and A. Yamamoto, *Sol. Energy Materials. Sol. Cells* 75 (2003) 81.
27. G. Sauerbrey, *Z. Phys*, 155 (1959) 206.
28. Th. Pauporte, A. Goux, A. Kahn-Harari, N. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, D. Lincot, *J. Phys. Chem. Sol* 64 (2003) 1737.
29. R. Piercy, A. Hampson, *J. Appl. Electrochem*, 5 (1975) 1.
30. V. V. Losev, A. I. Modolov in A.J.Bard (Ed), "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Vol. VI", Marcel Dekker Inc., New York, (1976) 1.
31. S. Nakamura, 3rd Wrl'd Conference on Photovoltaic Energy Conversion. Osaka, Japan, (2003) 2P-A8-20.
32. J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Siemer, R. Klenk, K. Ellmer, D. Bräunig, *Semic. Sci. Technol* 13 (1998) 1456.

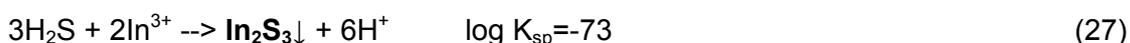
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se analizarán y explicarán los procesos de crecimiento de las diferentes láminas estudiadas, basados en los resultados de microbalanza y de caracterización. Asimismo se discute la influencia que tienen como láminas “buffer” en células solares de lámina delgada, tipo CuInS_2 / “buffer” / ZnO .

4.1 CINÉTICA DE CRECIMIENTO EN BAÑO QUÍMICO DEL In_2S_3

4.1.1 *Reacción de precipitación de In_2S_3*

El crecimiento de láminas de In_2S_3 a partir de disoluciones ácidas de In^{3+} y tioacetamida se ha estudiado por varios autores^{1,2}. Se explica el crecimiento de la lámina como resultado de un proceso de precipitación del compuesto In_2S_3 promovido por la lenta descomposición de la tioacetamida:



La reacción global puede escribirse como:



Otra posible reacción podría ser la formación del complejo de In(III) con el acetato formado a partir de la reacción (26), sin embargo la constante de formación de este complejo $[(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{In}]^{-1}$ ($\log\beta = 8.5$) es muy inferior a la constante de precipitación del In_2S_3 , por lo que su influencia en el proceso de precipitación es menor.

De acuerdo con la reacción (28), la formación de láminas de In_2S_3 debe estar acompañada por una disminución del pH de la disolución. Esto se comprueba a partir de las medidas de pH tomadas durante el proceso de depósito (Capítulo 3.1.5). Se observa una clara disminución durante el crecimiento en láminas preparadas sin agitación y a 50 °C (Figs. 19, 20 y 21). Sin embargo, bajo agitación (Fig. 19.a) los valores de concentración de protones se mantienen más o menos en el mismo rango, independientemente de la temperatura de disolución. El aumento de la concentración

de protones (disminución de pH) parece estar asociado principalmente al segundo mecanismo de crecimiento observado en MCC. Es por tanto muy posible asociar dicho mecanismo a la reacción global 28.

La composición del baño para depósito de In_2S_3 requiere también de otros aditivos cuya presencia no se explica por las reacciones 26-28, como son los ácidos HCl y CH_3COOH . En ausencia de los mismos se observa la formación de láminas poco homogéneas, poco adherentes, muy absorbentes, formadas por grandes aglomerados de In_2S_3 (Fig. 16). De ello se desprende que la adición de HCl y CH_3COOH da lugar a una ralentización de la formación de In_2S_3 con predominancia de la formación de precipitados en el seno de la disolución. Posiblemente CH_3COOH ralentiza la descomposición de la tioacetamida por desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda (reacción (26)), y, por la misma razón (principio de L'Chatelier) el HCl disminuye la velocidad de precipitación del In_2S_3 (reacción 27). Por otro lado, las reacciones 26-28 dan lugar a láminas de In_2S_3 pero no explican la presencia de óxidos en las láminas.

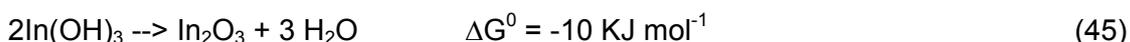
En el siguiente apartado se explica la formación de óxido en el baño químico, que da lugar a láminas con una composición mixta de $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$.

4.1.1.1 Presencia de In_2O_3 en las láminas de In_2S_3 . Hemos comprobado que las láminas de In_2S_3 obtenidas por baño químico tienen una alta proporción de oxígeno en su composición, en torno al 40% (Capítulo 3.1.8.4). Este hecho se ha observado también en otros trabajos^{3,4}. Ello ha llevado en algunos casos a nombrar estas láminas como de “hidroxisulfuro de indio” aunque no existe evidencia de la existencia de un compuesto mixto o solución sólida de hidróxido y sulfuro de indio. En nuestro caso, los resultados de difracción de rayos X (Capítulo 3.1.8.1) muestran una única fase cristalina correspondiente a $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, lo que parece indicar que el óxido se encuentra en forma amorfa rodeando la forma cristalina de $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$. En realidad, la distinta estructura cristalina de ambos compuestos (In_2S_3 es espinela mientras que In_2O_3 es cúbica distorsionada tipo M_2O_3 (c), con In hexacoordinado) es posiblemente la causa de que no haya una disolución sólida real de ambas.

Si bien las reacciones de formación de $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ han sido ya explicadas en otros trabajos^{3,5} (Capítulo 3.1.1 de esta Tesis), la presencia de óxidos o hidróxidos en las

mismas no está explicada. Dos posibilidades proponemos es esta Tesis: precipitación del $\text{In}(\text{OH})_3$ y reacción “electroless”-química.

4.1.1.2 Presencia del $\text{In}(\text{OH})_3$ en las láminas de In_2S_3 . Una de las posibles causas de presencia de óxido en las láminas es la precipitación de hidróxido de indio (pKs = 5.6), según las ecuaciones:



El $\text{In}(\text{OH})_3$ (ó $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) es menos estable que el óxido anhidro, y tiende a convertirse en este^{5.a}.

Sin embargo, la reacción 44 está favorecida a partir de $\text{pH} = 4$ como muestra el diagrama logarítmico de especies disueltas de la Figura 107. Por otro lado el pH durante el depósito en baño químico es normalmente inferior a 2 (Capítulo 3.1.5).

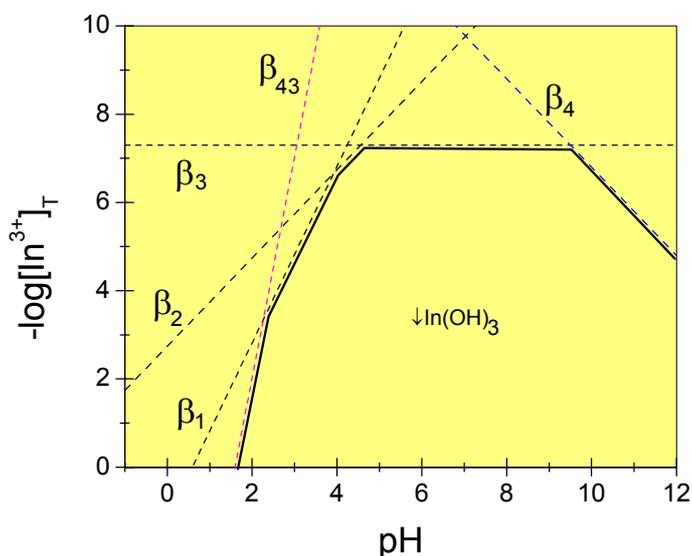


Figura 107. Diagrama de equilibrio en disolución acuosa para $\text{In}_i^{3+}(\text{OH})_j$, con $\log K_{sp} = -5.6$ para $\text{In}(\text{OH})_3$ ⁶.

Ello implica que la precipitación del hidróxido es un proceso poco favorecido en las condiciones normales de crecimiento de láminas de In_2O_3 . Tan sólo en

disoluciones bajo agitación (Fig. 19), el pH se incrementa hasta un valor 2.62 lo que puede justificar la presencia de algo de hidróxido de indio en estas películas, que además muestran un más alto cociente In/S (Tabla 5). Sin embargo en disoluciones estáticas, normalmente utilizadas en el crecimiento de las láminas, el pH disminuye durante la reacción (Fig. 19), lo que nos lleva a concluir que la precipitación de In(OH)_3 no debe contribuir significativamente a la presencia de In_2O_3 o In(OH)_3 en las láminas.

4.1.1.3. Mecanismo “ELECTROLESS”-QUÍMICO. Siendo la precipitación del hidróxido un proceso poco favorecido, ello nos lleva a buscar una vía alternativa. La comparación de experimentos realizados en disoluciones estáticas sometidas previamente a agitación magnética y en aire, demostraron una importante participación del oxígeno disuelto en la formación de las láminas (Capítulo 3.1.5.1). Así, se observa que la velocidad de crecimiento de las láminas preagitadas magnéticamente, sin oxígeno disuelto, disminuye, y da lugar a láminas con menor relación In/S (Tabla 5).

Por otro lado, es sabido que la solubilidad del oxígeno en disolución acuosa decrece con la temperatura (Fig. 108), lo que da lugar a que láminas depositadas a temperaturas más altas crecen con una menor concentración de oxígeno en la disolución. Para estas láminas se encuentra precisamente mayor proporción de In_2S_3 (menor relación In/S) y bajo borde de absorción (Fig. 28).

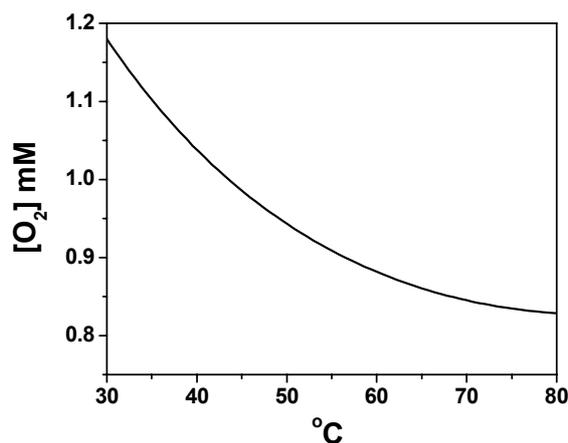
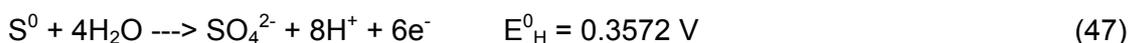


Figura 108. Curva de solubilidad del oxígeno en disolución acuosa en función de la temperatura. Datos tomados de “Handbook of Chemistry and Physics” ⁷.

A partir de estas evidencias experimentales puede decirse que el oxígeno disuelto, cuando está presente, pasa a formar parte de la composición de las láminas en forma de óxido. Este tipo de depósito de óxido a partir de oxígeno disuelto ya ha sido observado por nuestro grupo en el caso de crecimiento de láminas de ZnSe en baño químico, en las que la presencia de ZnO se explica por una reducción electroquímica del oxígeno seguida de reacción química con los iones Zn^{2+} (“reacción electroless-química”⁸). En dicho caso se hace necesaria la adición de un agente reductor, como la hidracina, para llevar a cabo la formación del óxido.

De igual forma puede proponerse una ruta similar para la formación del In_2O_3 . En este caso los aniones S^{2-} formados por descomposición de la tioacetamida (reac. 26) pueden actuar bien como agentes precipitantes del sulfuro de indio, dando lugar a la reacción (26) y con ello, a la formación de In_2S_3 , o bien como agentes reductores, según las ecuaciones:



Mediante XPS (sección 3.1.8.4) pudimos comprobar la presencia de sulfatos (10% del total del azufre) y algo de azufre elemental, principalmente en láminas obtenidas a partir de disoluciones bajo agitación con aire, lo que demuestra que tiene lugar la oxidación del sulfuro. Las reacciones (46 y 47) son capaces de conducir a un crecimiento por reacción electroless del In_2O_3 , según la reacción:



Donde la reducción del oxígeno tiene un potencial muy positivo, gracias a la alta energía libre de formación del óxido ($\Delta G = -830.7 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Mecanismo “electroless” – químico. La reacción (48) se compone de etapas electroquímicas y químicas, cuyo posible esquema de reacción proponemos a continuación.

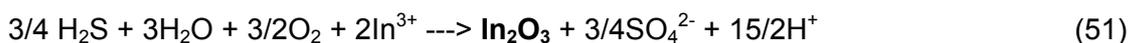
La reacción más fácil para la reducción de oxígeno es la de una transferencia monoeléctrica⁹:



Donde el radical (HO_2^\bullet) formado tiene gran estabilidad. Sin embargo termodinámicamente esta reacción por sí sola no puede llevarse a cabo a partir de las reacciones de oxidación (46 y 47). Puede sin embargo ser un paso intermedio para la formación de In_2O_3 cuando se sigue la reacción :



Las reacciones 49 y 50 equivalen a la reacción 48. Entonces la reacción total para la deposición del In_2O_3 en disoluciones ácidas de sulfhídrico puede escribirse como:



que resulta de la adición de las reacciones 47 y 48. Decimos que esta reacción es en realidad un mecanismo “**electroless**” – **químico** porque se compone de una primera etapa electroquímica para formar el radical HO_2^\bullet (reacción 49) seguida de una etapa química de formación del óxido (reac. 50).

La formación de In_2O_3 tiene lugar preferentemente al principio del proceso de baño químico, posiblemente sobre la propia superficie del sustrato y a partir del oxígeno adsorbido sobre el mismo. Posteriormente se van incorporando núcleos de In_2S_3 a medida que transcurre la hidrólisis de la tioacetamida. Mediante MCC se ven ambos procesos a través de dos picos de crecimiento definidos (Figs. 14 y 15), siendo el primero asociado a la formación electroless-química del óxido y el segundo a la precipitación del sulfuro. A bajas temperaturas, cuando la solubilidad de oxígeno es mayor, la formación de In_2O_3 está más favorecida que a altas temperaturas.

4.1.1.4 Caracterización de las laminas $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$. Las láminas resultantes del baño químico de tioacetamida e In^{3+} en medio ácido tienen así una composición mixta de In_2S_3 e In_2O_3 . Los resultados de caracterización por difracción de rayos X

(Capítulo 3.1.8.1) indican que el sulfuro está en forma cristalina ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$) mientras que el óxido queda como una fase amorfa que le rodea.

Mediante fotografías de SEM pudimos estudiar la morfología superficial de las láminas durante el proceso de crecimiento (Figs. 45, 46 y 48). Durante la primera fase de formación de la lámina se observan partículas pequeñas que van transformándose en agregados mayores a medida que transcurre el proceso (Fig. 45). Al aumentar la temperatura del baño, las aglomeraciones son mayores (Fig. 48). Ello se ha atribuido a la disminución de la velocidad de nucleación y al aumento de la velocidad de crecimiento de los núcleos de In_2S_3 ¹⁰. Estas aglomeraciones dan en realidad lugar a láminas poco transparentes y poco adherentes.

Mediante las medidas de transmitancia y reflectancia pudimos obtener las propiedades ópticas de las láminas. Para In_2S_3 , los autores sugieren una transición directa permitida con valores de E_g comprendidos entre 2.0 y 2.9 eV^{11,12}. Láminas obtenidas por baño químico presentan un valor de 2.54 eV¹³, de 2.65 eV¹⁴ y 2.0 - 2.4 eV¹⁵. Barreau¹⁶ determinó que la energía del gap podía variar entre 2.1 y 2.9 eV dependiendo de la proporción de oxígeno en láminas de $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, siendo el valor de 2.9 eV para láminas con un 8.5% de contenido de oxígeno. En realidad, es la presencia de In_2O_3 (3.7 eV)¹⁷ la que da lugar a un desplazamiento del borde de absorción hacia valores más altos que la anchura de banda prohibida del In_2S_3 .

En nuestro caso se observa variación del valor de E_g , desde 2.4 hasta 3.6 eV, debido a la composición de las láminas, y con gran influencia de la temperatura de síntesis (Capítulo 3.1.8.2), como se muestra en la Tabla 22.

Tabla 22. Valores del borde de absorción de láminas de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ para láminas obtenidas en distintas condiciones (ver también Capítulo 3.1.8.2).

	Condiciones del baño ⁽¹⁾					
[TA] (M)	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5
[HCl] (M)	0.01	0.0	0.01	0.0	0.0	0.1
[CH ₃ COOH] (M)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.0	0.0
Temperatura (°C)	E_g (eV)					
60	3.6	2.6				
70	3	3.1	2.7	3.2	(3.6)*	2.9
80	2.4	2.9				

(1) Otras condiciones: 0.025M InCl_3

(*) error debido a número de puntos (Fig. 38)

Así se obtienen láminas amarillas a 60 °C y más anaranjadas a medida que aumenta la temperatura, que reflejan un desplazamiento del valor hacia la banda prohibida del In_2S_3 . Ello se ha explicado debido a la disminución de solubilidad de oxígeno con la temperatura (Fig. 108), que hace que las láminas presentes una menor concentración de In_2O_3 (Apartado 4.1.1.3).

Igualmente se observa una variación del borde de absorción con el tiempo de reacción (Fig. 31 y 32), el cual, a medida que va transcurriendo la reacción, se desplaza hacia valores del In_2S_3 . Ello refleja el depósito de In_2O_3 al principio del proceso de baño químico, como se ha comentado anteriormente.

4.2. CINÉTICA DE CRECIMIENTO EN BAÑO QUÍMICO DEL In_2S_3 -ZnS

En esta Tesis se ha abordado también la síntesis de láminas de composición mixta In_2S_3 -ZnS para su aplicación como láminas “buffer” de células solares. A continuación se resumen los principales resultados obtenidos.

El depósito en paralelo de In_2S_3 y ZnS se ha llevado a cabo a partir de una disolución ácida con tioacetamida como precursor de azufre, y los correspondientes cationes In^{3+} y Zn^{2+} . En dicha disolución los aniones sulfuro que se van generando (reac. 26) reaccionan con ambos cationes para dar lugar a la precipitación de ZnS e In_2S_3 y formación de una lámina de composición mixta. En principio hay una competencia entre las reacciones de formación de los compuestos. Mientras el K_{sp} del In_2S_3 es 10^{-76} el del ZnS $10^{-24.7}$, por lo que es más favorable la precipitación del primero y es de esperar que las láminas contengan un exceso del mismo. Otras reacciones que también se han de tener en cuenta son las posibles formaciones de óxidos e hidróxidos de cinc e indio, por mecanismos como los comentados en apartados anteriores: precipitación y/o “electroless”-químico (Apartado 4.1.1).

Se observa que la temperatura de la reacción influye en la composición de las láminas (Capítulo 3.2.1.2). A altas temperaturas (80 °C) aumenta la proporción de sulfuro de indio. Igualmente, las medidas con microbalanza química (Fig. 52) indican que a temperaturas más altas la velocidad de la reacción adquiere valores parecidos a los obtenidos con sulfuro de indio, mientras que a menor temperatura (60 °C) la

velocidad de crecimiento de la lámina tiene valor y evolución temporal más parecidos a los de ZnS (Figs. 52 y 61).

La morfología de las láminas muestra una superficie con estructuras fibrilares, como ocurre a veces con el ZnS¹⁸. Sin embargo, mediante XPS (Capítulo 3.2.1.2, Tabla 8) se observa escasa incorporación del Zn en la superficie de las láminas (~1%), obteniéndose el valor mayor en las láminas preparadas 70 °C en capas más profundas que la superficial, después de 7 min “sputtering” sobre la superficie de la muestra (Tabla 9). Por otro lado, los valores de composición obtenidos por análisis químico, disolviendo la lámina y utilizando la técnica de ICP-AES, muestran una relación atómica Zn/In = 0.25 mayor que la obtenida por XPS, lo que parece indicar que el ZnS se encuentra en el seno de la lámina en mayor proporción que en la superficie.

Por otro lado, no hay que descartar la presencia de óxidos, cuya formación tiene lugar preferentemente al principio del proceso y, por tanto, se encuentran sobre todo en las capas más profundas de las láminas. Así los valores medidos para bordes de absorción, son más próximos al ZnS, In₂O₃ y ZnO que In₂S₃ (Fig. 55). Únicamente se obtienen valores más cercanos al sulfuro cuando se utilizan concentraciones bajas del precursor de azufre (tioacetamida), lo que parece indicar que altas concentraciones de sulfuro en disolución favorecen la formación de ZnS y/o de óxidos. En este segundo caso dos explicaciones son posibles, bien un aumento de la precipitación de hidróxidos por aumento del pH, o bien que el mecanismo “electroless” – químico comentado anteriormente (Apartado 4.1.1.3) se ve favorecido, en que el sulfuro actúa como agente reductor de oxígeno disuelto.

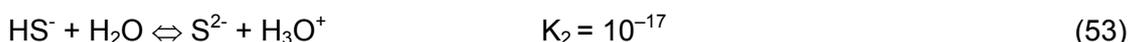
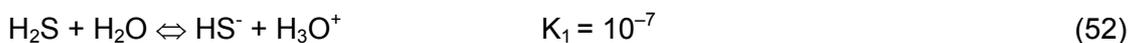
Como resultado, se puede concluir que el baño químico da lugar a una mezcla de compuestos, sulfuros y óxidos en la que In₂S₃- In₂O₃ son mayoritarios (75%) y ZnS-ZnO existen en menor proporción (25%). El comportamiento de estas láminas “buffer” se estudiarán en el Apartado 4.2.

4.3. CINÉTICA DE CRECIMIENTO EN BAÑO QUÍMICO DEL ZnS

El ZnS es un material de interés para aplicaciones como lámina “buffer” de células solares de lámina delgada, ya que no contiene elementos tóxicos y tiene una amplia anchura de banda prohibida. Ello permite que las láminas sean más transparentes a los fotones absorbidos.

La reacción de depósito químico por crecimiento de láminas de ZnS se basa en los mismos principios expuestos para el In_2S_3 , es decir, se utiliza una fuente de azufre, que es la tioacetamida, la cual se descompone para dar acetato y H_2S (reac. 26). En este caso, como fuente de cinc hemos utilizado el ZnSO_4 . La precipitación del ZnS ocurre cuando el producto iónico del Zn^{2+} y el S^{2-} excede el producto de solubilidad del ZnS. Debido a su bajo valor ($K_{\text{sp}} = 10^{-24.7}$), la precipitación del ZnS puede tener lugar a bajas concentraciones de S^{2-} .

En la disolución ácida, el azufre puede encontrarse en forma de bisulfuro o sulfuro, según los equilibrios:



La mayor parte de los trabajos sobre crecimiento de láminas de ZnS en baño químico utiliza una solución básica^{19,20} en la que S^{2-} es la especie predominante y la tiourea es la precursora de S^{2-} . Sin embargo, en dicho medio es necesario utilizar además un agente complejante de Zn^{2+} , como NH_3 , e hidracina para forzar el depósito de láminas de composición ZnS – ZnO. En medios ácidos, en cambio, no se requiere un agente acomplejante y la composición de las láminas obtenidas es más cercana al ZnS puro²¹. Ello hace que el depósito de ZnS en medio ácido sea de mayor interés.

Nuestras medidas de microbalanza química muestran diferentes etapas para crecimiento de ZnS a partir de una disolución en medio ácido (Fig. 61):

1) Un periodo de Inducción, al principio de la reacción, en el que no hay crecimiento de la lámina, de hasta 10 minutos en función de las condiciones de depósito. Durante este tiempo tiene lugar el inicio de la descomposición de la tioacetamida (reac. 26) y la formación de los primeros núcleos cristalinos. El tiempo de inducción disminuye con la temperatura y con la concentración de tioacetamida

2) Un periodo de aumento lineal de la velocidad de reacción, que corresponde con el crecimiento de la lámina más compacta. En esta etapa se produce la nucleación de ZnS a partir de la reacción:



3) Una etapa de velocidad constante de crecimiento sobre los núcleos formados en la etapa anterior. Se observa valores de velocidad de crecimiento de $10 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$.

4) Una etapa de disminución de la velocidad de crecimiento hasta su anulación. En esta etapa se forman coloides en el seno de la disolución que no se adhieren a la lámina y por tanto, no contribuyen al crecimiento de la misma.

Una similar sucesión de etapas ha sido propuesta por Eshuis¹⁰, esquematizada en la Fig.109.

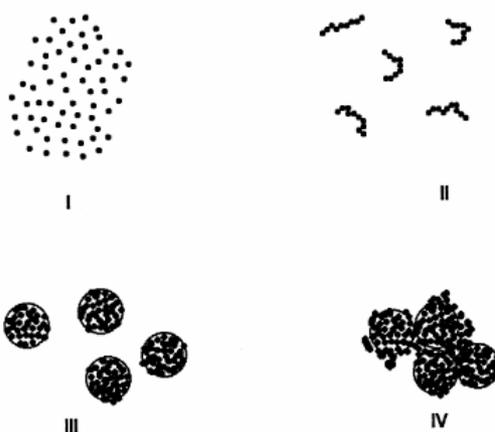


Figura 109. 4 etapas de la precipitación homogénea del ZnS a partir ZnSO_4 y tioacetamida.

Otros autores²³ proponen, en medio básico, una reacción con dos mecanismos: uno heterogéneo debido a la reacción de los cationes de Zn^{2+} adsorbidos sobre la superficie del substrato, que da lugar a la formación de hidróxidos y óxidos; y por otro lado un mecanismo homogéneo debido a la deposición de agregados de ZnS dando lugar a láminas más estequiométricas y porosas. Ambos mecanismos coexisten en la preparación de láminas de ZnS en medio básico. En medio ácido, sin embargo la formación de óxidos e hidróxidos está menos favorecida y se obtienen láminas más estequiométricas.

Mediante SEM se observaron láminas crecidas en la segunda y tercera etapas con una diferencia de 10 min, observándose el aumento de los agregados (Capítulo 3.3.1.4, Fig. 69), que finalmente dan lugar a los coloides de la cuarta etapa.

Hemos comprobado que la deposición química del ZnS da lugar a la estructura cúbica de zinc-blenda (Capítulo 1. Fig. 7), aunque la forma hexagonal puede también aparecer ya que la diferencia de energía entre las dos estructuras es pequeña ($\Delta E_{\text{hex-cub}} = 3.1 \text{ meV/atom}$)²³.

En cuanto a la composición se ha estudiado mediante EDAX y XPS. Por EDAX (Capítulo 3.3.1.4, Tabla 15) se comprueba que la composición de la lámina es muy próxima al ZnS estequiométrico. Sin embargo, por XPS (Capítulo 3.3.1.3, Tabla 12) se observa que la relación Zn/S en la superficie varía entre 0.50 a 0.77. La diferencia de composición obtenida por EDAX y XPS se debe al distinto nivel de penetración de las técnicas, mientras XPS es sensible a las primeras capas atómicas, la profundidad de penetración de EDAX es del orden de micras. Estos resultados vienen corroborados con las propiedades ópticas donde existe un desplazamiento del borde de absorción a consecuencia de la formación de compuestos secundarios, posiblemente del tipo de óxido e hidróxido (ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$). Esto se relaciona con la presencia de sulfatos en la superficie de las láminas que, como se ha comentado anteriormente, provienen de la oxidación de S^{2-} (reacs. 46 y 47), y dan lugar a la formación de óxido a partir del oxígeno disuelto⁸.

4.4. CINÉTICA DE CRECIMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL In_2S_3

El electrodeposición de sulfuro de indio tiene interés como técnica alternativa al depósito en baño químico, por lo que su estudio se ha incluido en esta Tesis. Entre sus ventajas está la posibilidad de controlar las propiedades de las películas a través de los parámetros electroquímicos (corriente y voltaje). Por otro lado, la microbalanza electroquímica es una herramienta principal para el análisis de los procesos de electrodeposición. Se ha preparado In_2S_3 mediante polarización catódica en disoluciones de sales de indio y sulfito, como precursor de azufre y se ha llevado a cabo el estudio del proceso de crecimiento por medio de MECC.

En solución de In^{3+} , la polarización catódica da lugar a la formación de indio metálico, que, según los resultados de balanza electroquímica (Capítulo 3.4.1, Fig. 72), ocurre a partir de la reacción:



A su vez, los resultados de balanza electroquímica reflejan la posibilidad de precipitación química del hidróxido de indio como consecuencia de un aumento de pH en la superficie del electrodo, al tener lugar la reducción del agua.



En el barrido anódico (Capítulo 3.4.1, Fig. 72) ocurre la oxidación del In^0 , con una carga asociada superior a la del electrodeposito, lo que indica la participación de indio monovalente²⁴.

El electrodeposito de una película de sulfuro se logró mediante polarización catódica en una disolución de 1 M Na_2SO_3 preparada a pH 1.3 (Fig. 74). El anión bisulfito, utilizado como precursor de S^0 , en disolución ácida se puede descomponer de acuerdo a la siguiente reacción²⁵:



Donde SO_2 es un gas soluble (100 g de H_2O disuelve 11.3 g de SO_2 a 20 °C, y 5.41 g a 40 °C a presión atmosférica). Por tanto, considerando que la primera constante de ionización para el ácido H_2SO_3 es $K_1 = 1.7 \cdot 10^{-2}$, ambos SO_2 y HSO_3^- están en similar proporción en la disolución ácida, como muestra la Figura 110²⁵.

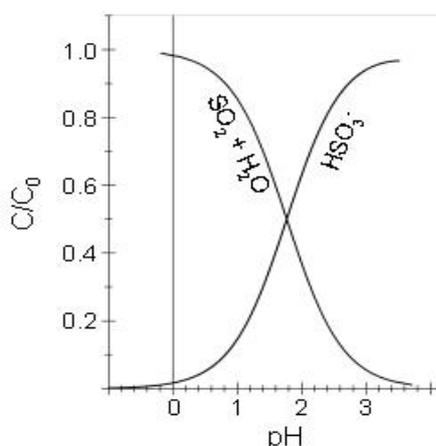
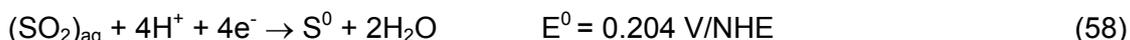
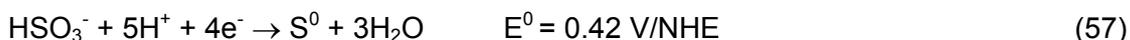


Figura 110. Concentración de especies del sistema acuoso del sulfito en pH ácido. Calculado a partir de los datos termodinámicos a 25 °C y 1 atm.

Teniendo esto en cuenta, dos reacciones electroquímica para la deposición del azufre pueden proponerse:



Donde los valores E^0 se han calculado a partir de datos termodinámicos²⁶.

Los resultados de la voltametría muestran que la disminución de frecuencia de la balanza de cristal de cuarzo, por tanto el inicio de electrodeposición, comienza a - 0.4V aplicado a un electrodo de Au en el barrido negativo y sigue hasta - 0.1V en el barrido positivo, y puede atribuirse a la deposición de azufre elemental (Fig. 74). Por tanto, el depósito tiene lugar a un sobrepotencial alto y no es posible discernir de estos experimentos cual de las dos reacciones (57 ó 58) tiene lugar. Se observa además que durante el primer barrido positivo el depósito de azufre es responsable como máximo del 30% de la carga de reducción (190 mC), lo que implica que hay además otros procesos de reducción paralelos con similar potencial redox: reducción de azufre ($\text{S}^0 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$, $E^0 = 0.142 \text{ V/NHE}$) y reducción de agua ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, $E^0 = 0 \text{ V/NHE}$). En sucesivos ciclos, la velocidad de depósito de azufre aumenta como se observa en la Figura 74, lo que parece indicar que la reacción está siendo progresivamente favorecida a costa de procesos competitivos, bien por el crecimiento de la lámina de azufre o bien por el incremento del pH en la disolución. La relación $M/z = 6.9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el tercer barrido de la Figura 74 se acerca a los $8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ valor esperado para las reacciones (57 y 58).

Las láminas de In_2S_3 fueron obtenidas mediante barridos entre 0.0 y -0.8 V, en una disolución de 1 M Na_2SO_3 y 10^{-3} M de $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ a pH 1.3. El rango de potencial para depósito de las láminas es algo más positivo que el correspondiente al electrodeposición de indio, lo que puede indicar que la energía de formación del In_2S_3 permite el electrodeposición de este componente antes de llegar a su potencial termodinámico²⁶.

La caracterización de las láminas muestra, por otro lado, que la fase predominante es In_2S_3 , junto con In_2O_3 y algo de $\text{In}(\text{OH})_3$ (Capítulo 3.4.4.1). La presencia del hidróxido se explica como consecuencia de su precipitación química debido al cambio de pH en la zona cercana al electrodo (reac. 44) cuando está

polarizado negativamente, como consecuencia de la reducción del agua. Por su parte, el In_2O_3 puede estar debido a depósito electroquímico, si existe oxígeno residual en la disolución:



También puede estar presente a partir del hidróxido formado químicamente (reac. 44 y 45).

4.5. CINÉTICA DE CRECIMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL CuInS_2

El CuInS_2 es otro semiconductor de interés para células solares de lámina delgada, pero a diferencia de los estudiados anteriormente en esta Tesis, utilizados como lámina “*buffer*”, la utilidad de este material es como absorbente de la célula solar (Capítulo 1.2.1). Existe gran interés en obtenerlo de forma electroquímica, o a partir de métodos químicos, ya que ello abriría la posibilidad de fabricación de células solares de lámina delgada con muy bajo coste.

Al igual que se hizo con las láminas de In_2S_3 , el estudio del depósito electroquímico de CuInS_2 se llevó a cabo partiendo del electrodeposición de componentes individuales y mezclas. La técnica de microbalanza electroquímica nos ha permitido optimizar las condiciones de electrodeposición e identificar las reacciones.

Así, se observa que para el Cu, el electrodeposición tiene lugar a partir de un potencial de $-0.3 \text{ V} / \text{SCE}$ en una disolución 0.01 M CuSO_4 a pH 1.4:



En cuanto a los detalles del electrodeposición de In y S elementales ya se han comentado en el apartado 4.4 referente al electrodeposición de In_2S_3 .

Para el coelectrodeposición de Cu e In se ha partido de una disolución 0.001 M CuSO_4 y $0.01 \text{ M In}_2(\text{SO}_4)_3$ a un pH 1.1. Se utiliza menor concentración del elemento de potencial redox más positivo (Cu) con objeto de evitar su exceso en la película electrodepositada. Los resultados de voltametría y balanza electroquímica (Fig. 83)

muestran que se produce la reducción simultánea del cobre y el indio por los picos anódicos observados a -0.8 y -0.15 V / SCE, y posiblemente la formación de hidróxido de indio.

Por su parte, mediante disoluciones de 0.001 M CuSO_4 y 1 M Na_2SO_3 , se han depositado mezclas binarias Cu-S. Se comprueba que el azufre se deposita entre valores de potencial de 0 y -0.3 V / SCE, como muestra el cálculo del equivalente electroquímico en este rango de potenciales (Capítulo 3.4.5), que coincide con el valor teórico de la reacción 57 y 58.

Una vez analizados los electrodepositos de elementos individuales y mezclas binarias, se obtuvieron las láminas de CuInS_2 a partir de una disolución de composición 0.01 M CuSO_4 , 0.01 M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ y 1 M Na_2SO_3 a pH 1.3 (Capítulo 3.4.5). Se observa que además de la fase CuInS_2 aparece una fase cristalina In_2CuO_4 que atribuimos a reacción con el oxígeno disuelto. Además aparece la fase CuS que posiblemente se deba a una precipitación química:



La reacción 59 implica que se ha llevado a cabo la completa reducción del azufre hasta S^{2-} . Otra explicación para la presencia de CuS es que el cobre y azufre elemental electrodepositado han reaccionado sobre la superficie del electrodo.

4.6. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE CÉLULAS SOLARES DE TIPO CuInS_2 / “buffer” / ZnO , EN FUNCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS LÁMINAS “buffer” DEPOSITADAS

4.6.1. Láminas “buffer” tipo $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$

Los resultados de caracterización de láminas obtenidas a partir de disoluciones de In^{3+} y tioacetamida muestran que se obtiene una mezcla de dos materiales, uno cristalino In_2S_3 ($E_g \approx 2.2$ eV) y una fase más bien amorfa In_2O_3 ($E_g = 3.6$ eV) (Capítulo 3.1.8.2). Es posible, a partir de la variación de parámetros experimentales

(temperatura, composición, agitación) variar la proporción de componentes. En general, se observa que un aumento de la temperatura de depósito ($60 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) posibilita la formación de láminas con mayor proporción de sulfuro. Asimismo, la deposición a baja temperatura ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$), o en baño agitado, da lugar a láminas más ricas en óxido. En el Apartado 4.1.1 se explican estos resultados.

Los resultados de células solares de tipo $\text{CuInS}_2 / \text{In}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{O}_3 / \text{ZnO}$ muestran diferencias para distintas condiciones de depósito de las láminas “buffer”, que se explican por las propiedades resultantes de las mismas (Capítulo 3.5.1). Las células fueron fabricadas manteniendo igualdad en todos los componentes, excepto en las condiciones de depósito de la lámina “buffer”. Así se ha determinado que la fotocorriente en cortocircuito (I_{SC}) aumenta con el espesor de la lámina “buffer” cuando ésta se ha depositado a temperaturas altas (Fig. 94). En este caso, las láminas son ricas en In_2S_3 , el cual es un semiconductor que, por su valor de banda prohibida (2.2 eV), puede también absorber fotones en el visible y contribuir a la generación de fotocorriente. Es decir, cuando su espesor es suficiente, la lámina “buffer” de In_2S_3 puede actuar también como lámina fotoactiva formando una especie de célula de unión p-n con el p-CuInS₂.

Sin embargo, para $\text{In}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ depositado a baja temperatura ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$), resultan láminas “buffer” más ricas en In_2O_3 , no fotoactivo para fotones visibles, se observa que el valor de la fotocorriente en cortocircuito decrece con el espesor de la lámina (Tabla 19 y Fig. 94). Este resultado puede explicarse debido a una simple disminución de la transmitancia de la lámina “buffer”. Sin embargo, esta tendencia se invierte después de un mes de fabricación de la célula y de someterla a tratamiento de luz, lo que refleja un proceso de envejecimiento de la misma cuya naturaleza no nos es conocida.

Las propiedades de la lámina “buffer” también se reflejan en otros parámetros de la célula. Así, para bajas temperaturas de depósito (con mayor proporción de In_2O_3), el aumento de su espesor da lugar a un incremento de V_{OC} (Fig. 93) y una disminución en FF (Fig. 92) (y I_{SC} como se ha explicado anteriormente). Estos efectos están relacionados con una alta resistencia de estas láminas “buffer”, con alta proporción de In_2O_3 , la cual favorece la acumulación de carga fotogenerada en la lámina de CuInS_2 permitiendo el desarrollo de un alto V_{OC} , pero al mismo tiempo, dificulta el flujo de la corriente y el comportamiento ideal de la interfase dando lugar a una disminución en I_{SC} y FF, respectivamente. I_{SC} únicamente es favorecido como se ha dicho anteriormente, para el caso de láminas “buffer” ricas en In_2S_3 .

Para un mismo espesor y concentración de tioacetamida, las láminas “buffer” depositadas a menor temperatura muestran en general bajo V_{OC} . Dicho efecto puede reflejar una disminución en el campo eléctrico dentro del absorbente debido a un alineamiento poco favorable de las bandas en la interfase $CuInS_2$ /“buffer”. De hecho el valor de FF es muy sensible a la calidad de la interfaz. Por la misma razón, bajo campo eléctrico en el absorbente por desalineamiento de las bandas, la eficiencia cuántica muestra en general una disminución para las láminas de baja temperatura, especialmente a longitudes de onda del infrarrojo.

Un efecto normalmente observado en este tipo de célula es el cambio de sus parámetros cuando se somete a iluminación, proceso conocido como “light-soaking”. En general se observa una mejora en los parámetros que debe atribuirse a una redistribución de especies en la interfase $CuInS_2$ /“buffer” como consecuencia de la iluminación de la misma. Suelen estos cambios estar más asociados a la lámina “buffer” a pesar de que otras partes de la célula también pueden estar implicadas. Se observa que las células solares con láminas preparadas a bajas temperaturas (ricas en In_2O_3) son menos afectadas por el tratamiento bajo iluminación que para las de altas temperaturas más ricas en In_2S_3 . Ello refleja que las láminas ricas en In_2O_3 son más compactas. Las láminas “buffer” ricas en el sulfuro se afectan más por procesos de “light soaking”. Todo esto parece indicar un carácter más inestable, o lábil, de las láminas ricas en sulfuro, como también se ha visto para láminas ricas en seleniuro²⁷ atribuido a movimientos asociados con el anión calcogenuro (S^{2-} , Se^{2-}) en la interfase $CuInS_2$ /“buffer”.

4.6.2. Láminas “buffer” tipo In_2S_3 -ZnS y tipo ZnS

La adición de Zn^{2+} al baño químico produce la presencia de nuevos compuestos en las láminas, principalmente ZnS y ZnO. Esto se refleja en su comportamiento como lámina “buffer” en células solares de lámina delgada tipo $CuInS_2$ / “buffer” / ZnO, en el que la lámina “buffer” es ahora una composición mixta In_2S_3 - In_2O_3 -ZnS-ZnO, como se desprende de los resultados de caracterización (Capítulo 3.2.1).

Así, se observa en resultados de células solares un incremento en V_{OC} , al menos 100 mV más alto, y un incremento de la eficiencia (Capítulo 3.5.3). Dependiendo de la concentración de tioacetamida, precursor de azufre, también se observan diferencias

significativas. Ya vimos que al depositar In_2S_3 , en ausencia de Zn^{2+} , la eficiencia de la célula mejora para las más altas concentración utilizada, $[\text{TA}] = 0.5 \text{ M}$ (Tabla 20, Capítulo 3.5.3.2); sin embargo, cuando la lámina lleva Zn se produce el efecto contrario, y los mejores resultados con “buffer” $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$ se obtienen para células preparadas con menor concentración, $[\text{TA}] = 0.3 \text{ M}$, llegando hasta una eficiencia del 7.9%. En general, de los resultados obtenidos en células $\text{CuInS}_2 / \text{“buffer”} / \text{ZnO}$, puede decirse que las láminas In_2S_3 dan las mejores eficiencias, comparadas a las obtenidas con CdS. Sin embargo la adición de Zn^{2+} , en láminas $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$, ó ZnS , no han dado resultados tan óptimos. Puede ello deberse a un desfavorable alineamiento de bandas cuando los compuestos de Zn^{2+} están en la capa “buffer” (ZnS , ZnO).

Hasta el momento, las células preparadas con láminas “buffer” de ZnS ($\text{CuInS}_2 / \text{ZnS} / \text{ZnO}$), sin In, dan una disminución en los parámetros de eficiencia respecto a las células con In. Hemos obtenido una eficiencia máxima de 5.3%. Ello parece indicar un menos favorable alineamiento de bandas para la interfase $\text{CuInS}_2 / \text{ZnS}$.

4.7 BIBLIOGRAFÍA

1. R. Bayón, C. Guillén, M. A. Martínez, A. Martínez-Chaparro, M. T. Gutiérrez, J. Herrero, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion (1998) 636.
2. T. Yoshida, K. Yamaguchi, H. Toyoda, K. Asao, T. Sugiera, H. Minoura, Y. Nosaka, *Electrochem. Soc. Proc.* 97-20 (1997) 37.
3. R. Bayón, C. Guillén, M. A. Martínez, M. T. Gutiérrez and J. Herrero, *Electrochem.Soc.*, Vol 145, nº 8 (1998) 2775.
4. C. Kaufman, P. J. Dobson, S. Neve, W. Bohne, J. Klaer, R. Klenk, C. Pettenkofer, J. Röhrich, R.Scheer, U. Störkel, P. J. Dobson, 28th IEEE Photovoltaic Solar Energy Conference, Anchorage, (2000).
5. D. Rosenthal, T.Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 2684.
 - 5.a M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solutions", Pergamon Press, Brussels (1996).
6. J. Kragten. "Atlas of metal ligand equilibria in aqueous solution". Ellis Horwood Limited. Chichester, (1978).
7. D. Lide, H. Frederiksen (eds.), "Handbook of Chemistry and Physics", 77th ed., CRC, Boca Raton, (1996).
8. A. M. Chaparro, M. T. Gutiérrez, J. Herrero, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 977.
9. K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*. The Electrochemical Society, Inc. J.Wiley & Sons, Inc. N.Y. (1992).
10. A. Eshuis, G. R. A van Elderen, C. A. J. Koning, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 151 (1999) 505.
11. W. T. Kim, C. D. Kim, *J. Appl. Phys* 60 (1986) 2631.
12. N. Barreau. *Phys. Stat. Sol (a)* 184 nº 1 (2001) 179.
13. C. H. Huang, *Solar Energy Solar Cells* 69 (2001) 131.
14. T. Yoshida, K. Yamaguchi, H. Toyoda, K. Akao, T. Sugiura, H. Minoura and Y. Nosaka, *Electrochem. Soc. Proc* 97-20 (1997) 37.
15. G. A. Kitaev, V. L. Dvoinin, A. V. Ust'yantseva. M. N. Belyaeva, L. G. Skomyakov, *Neorg.Mater* 12 (10) (1976) 1448.
16. N. Barreau, S. Marsillac, D. Albertini, J. C. Bernède, *Thin Solid Films* 403-404 (2002) 331.
17. R. L. Weither, R. P. Ley, *J. Appl. Phys* 37 (1996) 229.
18. R. Williams, P. N. Yocom, F. S. Stofko, *J. Colloid Interface Sci* 106 (1985) 388.
19. J. M. Doña, J. Herrero, *J. Electrochem. Soc.* Vol 141, 1 (1994) 205.

20. T. B. Nasr, N. Kamoun, C. Guasch, *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 84.
21. L. V. Makhova, I. Konovalov, R. Szargan, N. Aschekenov, M. Schubert, T. Chassé, *Phys. Stat. Sol. (c)* 2, 3 (2005) 1206.
22. T. Pauporté, D. Lincot, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3345.
23. C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 10086.
24. R. Piercy, A. Hampson, *J. Appl. Electrochem.* 5 (1975) 1.
25. F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons, London, 2nd ed., (1966) 545.
26. F. A. Kröger, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 2028.
27. A. M. Chaparro, M. T. Gutiérrez, J. Herrero, *Sociedad española de Cerámica y Vidrio* 43-2 (2004) 636.

CONCLUSIONES

- Se ha llevado a cabo el estudio del crecimiento de láminas delgadas de sulfuros de indio y cinc con vistas a su aplicación en células fotovoltaicas de lámina delgada. Principalmente se ha estudiado el In_2S_3 , por sus adecuadas propiedades para ser utilizado como capa “buffer” para las células solares. También se han estudiado ZnS y mezclas In_2S_3 - ZnS , también para aplicaciones como lámina “buffer”, así como el CuInS_2 depositado electroquímicamente como posible capa absorbente. El siguiente cuadro resume los materiales estudiados en esta Tesis, junto con los métodos de síntesis y aplicaciones.

Tabla 23. Materiales estudiados en esta Tesis, junto con el método de síntesis empleado y la aplicación.

Material	Método de síntesis	Aplicación
In_2S_3	Químico	“buffer”
In_2S_3	Electroquímico	“buffer”*
ZnS	Químico	“buffer”
In_2S_3 - ZnS	Químico	“buffer”
CuInS_2	Electroquímico	Absorbente*

*Se hace la síntesis pero la aplicación no se estudia.

- Los métodos de síntesis utilizados han sido depósito por baño químico y depósito electroquímico. Como técnica de estudio “in-situ” de los procesos de depósito se ha utilizado la microbalanza química (electroquímica) de cristal de cuarzo.
- Las láminas In_2S_3 obtenidas por baño químico tienen en realidad una composición In_2S_3 - In_2O_3 . Se obtienen a partir de disoluciones acuosas de tioacetamida y In(III) , donde los aniones sulfuros son aportados por la descomposición de la tioacetamida. La lámina se forma por dos procesos paralelos: precipitación química del In_2S_3 y deposición electroless-química del In_2O_3 . El In_2S_3 se encuentra como fase cristalina β - In_2S_3 , mientras que el In_2O_3 está como fase amorfa. Las proporciones de ambos dependen de las condiciones de depósito.

- Las condiciones experimentales pueden favorecer uno u otro proceso de deposición de las láminas $\text{In}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{O}_3$. Por un lado a alta temperatura (baja solubilidad del oxígeno) en soluciones estáticas, se favorece la formación del sulfuro de indio; por otro lado, la agitación, bajas temperaturas y aditivos como el HCl y el CH_3COOH retrasan las reacciones químicas favoreciendo la formación del óxido por mecanismo electroless-químico.
- Se han estudiado propiedades de las láminas de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, de interés en su aplicación como láminas “buffer” de las células solares de lámina delgada, como el coeficiente de absorción, composición y morfología. En general, láminas “buffer” con valores altos del borde absorción permiten la entrada de fotones de alta energía al absorbente, y por tanto mejoran la eficiencia.
- La presencia de oxígeno disuelto en la disolución da lugar a la formación de In_2O_3 , que desplaza los valores de E_g a valores más altos. Por otro lado, al aumentar el tiempo de depósito se obtienen láminas con menor valor de E_g debido a incremento en la proporción de In_2S_3 .
- Mayores eficiencias en células solares de tipo $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ se obtienen cuando las láminas “buffer” de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ se depositan a altas temperaturas (70°C) con una concentración de tioacetamida de 0.3M en el baño. Con este tipo de láminas “buffer” la velocidad de depósito es alta y el contenido de In_2O_3 es bajo. Las células muestran baja influencia del espesor de la lámina “buffer” sobre el rendimiento.
- Por otro lado, las láminas “buffer” de In_2S_3 depositadas a bajas temperaturas tienen más alto contenido en In_2O_3 . Aquí las eficiencias de las células son menores y dependen del espesor de la lámina “buffer” en mayor medida. Es posible que estas células diesen mayores eficiencias si se consigue depositar la lámina “buffer” rica en óxido en capas muy finas, por debajo de los 50 nm. Sin embargo esta posibilidad tiene grandes dificultades ya que capas tan finas es difícil que sean completamente compactas.
- El contenido de óxido (In_2O_3) en la lámina “buffer” parece dar estabilidad a la interfase absorbente-buffer y mejor factor de forma (FF). Sin embargo, tiene un

efecto negativo en el desarrollo de fotovoltaaje, lo que parece indicar un peor alineamiento de bandas en la interfase.

- En cuanto a las láminas $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$ crecidas por baño químico, se observa que el Zn se incorpora en mayor porcentaje en el seno de la lámina que en su superficie. La fase de ZnS se favorece cuando existen bajas concentraciones del precursor de azufre.
- El funcionamiento como lámina “*buffer*” de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$ da lugar a células solares con buen V_{OC} , FF y eficiencia (~7%).
- En cuanto al crecimiento de ZnS, se ha observado por microbalanza de cristal de cuarzo que consta de al menos cuatro etapas. Las láminas muestran una superficie con estructuras fibrilares, y se encuentra como fase secundaria sulfatos de Zn. Las células solares de estas láminas han dado resultados bajos de eficiencias inferior, al 5.5 %.
- Estudios MECC han permitido determinar las condiciones óptimas para la electrodeposición del CuInS_2 . La electrodeposición del CuInS_2 es llevada a cabo en una sola etapa mediante una voltametría cíclica reductora en disolución acuosa de Cu^{2+} , In^{3+} y SO_3^{2-} . Las láminas han sido crecidas sobre óxidos conductores. Se ha obtenido una segunda fase CuInO_4 en su composición y en pequeñas proporciones óxidos y sulfuros de Cu.
- Por su parte, en una sola etapa electroquímica y mediante una voltametría cíclica reductora en disolución acuosa de In^{3+} y azufre se ha llevado a cabo la electroposición de In_2S_3 sobre substratos de Mo. Las láminas tienen una composición $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, y una segunda fase de In_2O_3 formada durante los primeras etapas de la deposición, que hemos atribuido a la precipitación química de $\text{In}(\text{OH})_3$ o a la reducción del oxígeno disuelto.
- De estos resultados se desprende que es posible obtener una célula solar a partir de métodos puramente químicos y/o electroquímicos, al menos la parte principal de la misma; la unión absorbente / “*buffer*”. Ello puede abrir la posibilidad a un abaratamiento considerable de costes de fabricación.