

RECEIVED
NOV 13 2000
OSTI

Comportamiento del CuInSe_2
Basado en Precursores
Electrodepositados como
Absorbente Fotovoltaico en Células
Solares de Lámina Delgada

C. Guillén
M. A. Martínez
J. M. Doña
J. Herrero
M. T. Gutiérrez

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Información y Documentación, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Depósito Legal: M -14226-1995

ISSN: 1135 - 9420

NIPO: 238-00-002-0

Editorial CIEMAT

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S14

PHOTOVOLTAIC CELLS; THIN FILMS; SEMICONDUCTORS; CHEMICAL DEPOSITION;
ELECTRODEPOSITION; TESTING; PERFORMANCE

Comportamiento del CuInSe₂ Basado en Precursores Electrodepositados como Absorbente Fotovoltaico en Células Solares de Lámina Delgada

Guillén, C; Martínez, M.A.; Doña, J.M.; Herrero, J; Gutiérrez, M.T.

38 pp. 14 fig. 46 refs.

Resumen:

En el transcurso del presente trabajo de investigación se han perseguido dos objetivos principales: 1) optimizar los parámetros de preparación de CuInSe₂ a partir de precursores electrodepositados, y 2) evaluar el comportamiento fotovoltaico del material obtenido mediante la preparación y el perfeccionamiento de dispositivos del tipo Mo/CuInSe₂/CdS/OCT. Cuando los precursores Cu-In-Se del absorbente se preparan mediante electrodeposición directa, resulta esencial ajustar el potencial aplicado para mejorar las características fotovoltaicas de las células. También se ha obtenido un absorbente adecuado mediante la evaporación de una capa de In sobre precursores Cu-Se electrodepositados, en cuyo caso la temperatura a la que se mantiene el sustrato durante la evaporación determina la calidad del CuInSe₂ y las células. Resultados similares se han obtenido al sustituir el sustrato convencional de Mo en lámina delgada sobre vidrio por chapas flexibles de Mo. Asimismo, los distintos OCT utilizados (ZnO e ITO) se han mostrado equivalentes como contacto eléctrico frontal en los dispositivos desarrollados. Las células estudiadas han mostrado una mejora en su eficiencia tras un recocido en aire a 200 °C.

Behavior of Electrochemically Prepared CuInSe₂ as Photovoltaic Absorber in thin Film Solar Cells

Guillén, C; Martínez, M.A.; Doña, J.M.; Herrero, J; Gutiérrez, M.T.

38 pp. 14 fig. 46 refs.

Abstract:

Two different objectives have been pursued in the present investigation: 1) optimization of the CuInSe₂ preparation parameters from electrodeposited precursors, and 2) evaluation of their photovoltaic behavior by preparing and enhancing Mo/CuInSe₂/CdS/TCO devices. When Cu-In-Se precursors are directly electrodeposited, the applied potential fit is essential to improve the photovoltaic performance. Suitable absorbers have been also obtained by evaporating an In layer onto electrodeposited Cu-Se precursors. In this case, the substrate temperature during evaporation determines the CuInSe₂ quality. Similar results have been reached by substituting typical Mo-coated glass substrates by flexible Mo foils. Different TCO tested (ZnO and ITO) have been found equivalent as front electrical contact in the devices. Solar cell performance can be improved by annealing in air at 200 °C.

ÍNDICE

1.	Introducción	1
2.	Procedimiento experimental	7
3.	Resultados y discusión	12
4.	Conclusiones	25
5.	Agradecimientos	26
6.	Referencias	26

1. INTRODUCCIÓN

Existen tres tipos de células solares o convertidores fotovoltaicos para uso terrestre a gran escala [1], que son: las células de silicio cristalino, los sistemas de concentración y las células solares en lámina delgada. A menos que en el futuro el desarrollo industrial se decante hacia los sistemas de concentración que utilizan pequeñas pero relativamente caras células monocristalinas de alta eficiencia, parece que el desarrollo de las células solares para uso terrestre depende de la tecnología en lámina delgada [2]. Aunque la física básica de los dispositivos en lámina delgada es la más compleja, estos dispositivos ofrecen dos ventajas importantes:

- 1) debido a que el espesor requerido en las capas activas es mínimo, los costes de material constituyen una parte pequeña del coste total de la célula, y
- 2) la configuración en lámina delgada permite el uso de tecnologías de procesamiento de grandes áreas en un flujo continuo.

En un principio gran parte de la investigación en células solares de lámina delgada se realizó con láminas epitaxiales depositadas sobre substratos monocristalinos, sin embargo las ventajas reales de la tecnología en lámina delgada vienen de los dispositivos fabricados sobre substratos amorfos o policristalinos de bajo coste. La mayoría de estas láminas resultan así policristalinas o amorfas.

Básicamente una célula solar en lámina delgada consiste en un substrato, generalmente vidrio, cubierto con una capa conductora de un metal o un óxido conductor transparente (OCT), sobre la cual se dispone la unión fotovoltaica que puede formarse con un mismo material semiconductor (homounión) o con dos semiconductores (heterounión). En el caso de la heterounión podemos conseguir un mejor aprovechamiento de la radiación solar buscando un semiconductor de gap pequeño (1 a 1.5 eV) que actúe como "absorbente" de la luz y otro semiconductor de gap mayor (2.5 a 3.5 eV) que actúe como "ventana" de la radiación y permita la iluminación en la zona de la unión. Por último se deposita otra capa conductora como segundo contacto eléctrico.

Las investigaciones acerca de los dispositivos fotovoltaicos en lámina delgada se dirigen principalmente al estudio, preparación y optimización de cada una de las

capas constituyentes, con especial atención a la capa donde se produce la absorción óptica útil, es decir el absorbente. El seleniuro de cobre e indio, CuInSe_2 , es uno de los materiales absorbentes que se consideran actualmente como mejores candidatos en términos de eficiencia [3] y estabilidad [4], debido a que presenta las siguientes características:

- su energía de gap es de 1.0 eV, lo que permite un buen aprovechamiento del espectro solar,
- su coeficiente de absorción óptica es superior a 10^5 cm^{-1} , lo que permite generar el 90% de la fotocorriente máxima en tan sólo 1 μm de espesor,
- presenta un buen ajuste de red con el CdS y el (CdZn)S, que son los semiconductores más utilizados como capa ventana, lo que permite minimizar la densidad de estados interfaciales en la unión entre ambos materiales, y
- presenta una excelente fotoestabilidad que se atribuye a la estructura de bandas de este semiconductor donde los electrones que forman parte de orbitales enlazantes no intervienen en los procesos de fotogeneración de portadores.

Los requisitos que debe cumplir un método de preparación para su uso en la producción de dispositivos en lámina delgada son: a) método asequible y con posibilidad de aplicación a escala industrial, b) utilización óptima de los materiales base, c) velocidades altas de producción, y d) posibilidad de integración de todas las etapas en el proceso de fabricación. Entre los métodos desarrollados para la preparación del CuInSe_2 en lámina delgada que cumplen o pueden cumplir los requisitos anteriores se encuentra el electrodeposición.

En general, la técnica de electrodeposición presenta varias ventajas conocidas:

- no se requieren materiales inicialmente muy puros, debido a la purificación que resulta del propio proceso,
- se alcanza un alto rendimiento, debido a que el compuesto se deposita únicamente en las áreas expuestas,
- es posible producir grandes áreas de material en lámina delgada,
- es una técnica segura, ya que las especies de partida están en fase líquida, fácil de manejar, sin una presión de vapor significativa y son mucho menos tóxicas que los productos gaseosos utilizados en otros métodos.

Este método ofrece además otras características atractivas para la preparación de compuestos semiconductores en lámina delgada [5, 6]: a) el ser un proceso isoterma, controlado principalmente por parámetros eléctricos como voltaje de electrodo y densidad de corriente, que son fácilmente ajustables para controlar con razonable precisión el espesor de la lámina, morfología, composición etc. y b) el ser un proceso que generalmente tiene temperaturas de operación bajas, lo que supone aparte de las ventajas obvias en términos de ahorro de energía, la minimización de deterioros por interdifusión, contaminación y redistribución de dopantes que son típicos de los procesos de alta temperatura.

Las consideraciones tanto termodinámicas como cinéticas que afectan al proceso de depósito de un compuesto semiconductor son similares al caso de depósito de una aleación. Pero, no sólo son los factores termodinámicos o cinéticos los que afectan la calidad final del semiconductor durante la formación de éste, sino que debe tenerse en cuenta además:

- 1) La elección del sustrato. El sustrato o soporte conductor sobre el cual tiene lugar el depósito debe ser elegido de tal manera que la afinidad electrónica sea óptima para que al formarse la unión metal-semiconductor el contacto tenga carácter óhmico. Además, debe presentar una morfología adecuada para favorecer el crecimiento y adherencia del semiconductor. Los tratamientos previos de los sustratos son fundamentales para la realización de cualquier depósito electroquímico ya que una superficie metálica recubierta de capas de grasa (o de óxido) no sólo puede producir depósitos poco adherentes o no uniformes, sino que también puede introducir una resistencia entre el sustrato y el semiconductor que influye en la respuesta final del dispositivo.
- 2) Los tratamientos térmicos. El recocido posterior de los semiconductores obtenidos electroquímicamente no sólo puede producir dopado de éstos sino que también aumenta el tamaño de grano, y por lo tanto, la cristalinidad de los mismos.
- 3) Los tratamientos químicos. Éstos se realizan con el propósito de reducir la rugosidad superficial y las fases de impureza.

En el transcurso de los últimos años, el trabajo realizado en el CIEMAT ha demostrado que el método de electrosíntesis directa en modo potencioestático permite obtener depósitos uniformes, adherentes y reproducibles de CuInSe_2 tipo-p,

cuya estequiometría está directamente relacionada con el potencial aplicado [7]. Hemos observado que este material tal y como es depositado presenta características ópticas [8, 9] y eléctricas [10] típicas del CuInSe_2 policristalino, pero no alcanza las condiciones adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas, debido a dos causas: un bajo grado de cristalinidad y la coexistencia con el CuInSe_2 de fases secundarias (seleniuros de cobre, seleniuros de indio y selenio elemental, en distintas proporciones que dependen del potencial de depósito impuesto). Hemos comprobado que la optimización del material electrodepositado se consigue con una secuencia adecuada de tratamientos [11, 12]. Primero, un tratamiento térmico en atmósfera inerte a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante unos 15 minutos hace posible la eliminación de selenio elemental de la muestra, la unión de parte de los seleniuros de cobre con los seleniuros de indio presentes para formar más seleniuro de cobre e indio, y la recristalización de este CuInSe_2 en la fase calcopirita. A continuación, es necesario realizar un ataque químico en KCN para eliminar las fases secundarias de selenio y seleniuros de cobre que pueden permanecer en la muestra. Los citados tratamientos permiten alcanzar un estado monofase adecuado partiendo de láminas preparadas a distintos potenciales (que presentaban en principio distintas desviaciones composicionales), de manera que todas las láminas así tratadas han mostrado ya actividad fotovoltaica en una unión líquida [13].

Otra aproximación que ha dado buenos resultados es la preparación de precursores del CuInSe_2 mediante electrodeposición y su integración con la técnica de evaporación [14]. De este modo se ha conseguido obtener un material con características mejores que el totalmente electrodepositado pero con velocidades de crecimiento y aprovechamiento de los materiales base mejores que los correspondientes al proceso único de evaporación. Esta posibilidad se ha investigado también en nuestro laboratorio mediante la preparación electroquímica de precursores Cu-Se, la evaporación de láminas delgadas de In y los tratamientos térmicos y químicos necesarios para formar el compuesto deseado [15, 16]. Los estudios estructurales realizados han indicado que la formación del compuesto final se produce por diferentes caminos de reacción dependiendo de la secuencia de depósito realizada [15], resultando más eficiente la sucesión vidrio/Mo/Cu-Se/In. Por otra parte, una mejor interdifusión de los componentes se puede conseguir durante

el proceso de evaporación del In [16], manteniendo el substrato vidrio/Mo/Cu-Se a 130 °C que es una temperatura próxima al punto de fusión del indio ($T_f = 150^\circ\text{C}$).

En el presente trabajo se describe un conjunto de investigaciones realizadas en el Departamento de Energías Renovables del CIEMAT sobre la influencia de las condiciones de formación del CuInSe_2 , obtenido a partir de precursores preparados mediante electrodeposición, en el comportamiento fotovoltaico de dispositivos del tipo Mo/CuInSe₂/CdS/OCT. De las distintas estructuras analizadas que utilizan el CuInSe_2 como material absorbente, la que ha dado mejores resultados [17 - 19] es la que inicia la secuencia de preparación de los distintos materiales semiconductores utilizando como substrato el Mo sobre un soporte de vidrio o una ligera chapa metálica, preparando la capa de CdS mediante depósito químico en disolución y la capa de OCT mediante la técnica de pulverización catódica o sputtering.

El depósito químico en disolución (CBD) de CdS se basa en la precipitación química del material en una disolución en la que se han sumergido los substratos. Evidentemente, la precipitación del material en la disolución no garantiza la formación de una película sobre los substratos, por ello es necesario establecer de forma muy precisa las condiciones de precipitación, para que ésta se produzca a una velocidad que permita la formación de la película delgada sobre los substratos. Se ha comprobado que mediante este sistema se obtienen películas de CdS extremadamente delgadas, muy compactas y homogéneas. Por ello y por su enorme sencillez, facilidad de implementación industrial y asequibilidad económica, el depósito químico en disolución de CdS es el procedimiento más utilizado en la preparación de ventanas fotovoltaicas en lámina delgada [3, 6]. En nuestro laboratorio se ha comprobado que estas láminas delgadas de CdS presentan una buena adherencia y homogeneidad [20, 21]. Su composición coincide prácticamente con la estequiometría teórica, observándose un leve defecto de átomos de azufre, que aparece compensado por átomos de oxígeno. Se ha encontrado [22] que estas películas presentan características ópticas y eléctricas similares a las de los monocristales del mismo material, con valores de la energía de gap superiores a 2.4 eV, y conductividades medias en torno a 10^{-7} Scm^{-1} , siendo su fotoconductividad elevada.

La pulverización catódica es un proceso en el cual un átomo o molécula es arrancado de la superficie de un "blanco" formado por un precursor del material a depositar, cuando dicha superficie es bombardeada por partículas energéticas. El momento lineal de la partícula incidente se transfiere a los átomos del blanco, y esta transferencia puede conducir a la expulsión de un átomo de la superficie que, bajo determinadas circunstancias, se puede mover a través del espacio hasta golpear y condensarse sobre un sustrato. Repitiendo este proceso varias veces se puede conseguir el depósito de una lámina delgada del material del blanco sobre dicho sustrato. Para la obtención de láminas transparentes y conductoras sin calentamiento intencionado del sustrato, en nuestro laboratorio se han utilizado blancos de óxido de zinc dopado con aluminio, $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$, y de óxido de indio dopado con estaño o ITO, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$. Los procesos de pulverización catódica de dichos blancos tienen lugar en el interior de una cámara de vacío en la que el bombardeo se ha realizado con iones Ar^+ , y se ha introducido oxígeno para provocar la reacción de formación del OCT. A partir del estudio de las láminas delgadas pulverizadas se ha comprobado que es necesario establecer una adecuada relación entre el gas de pulverización y el reactivo, Ar/O_2 , ya que sólo existe un estrecho rango de presiones de O_2 en el que se puede conseguir de manera conjunta alta transparencia y baja resistividad. Los datos obtenidos indican que mediante el control preciso del flujo de oxígeno es posible preparar, sin calentamiento intencionado del sustrato, láminas delgadas de ZnO [23, 24] e ITO [25] que unen a sus propiedades conductoras, $10^3 - 10^4 \text{ Scm}^{-1}$, altos valores de transparencia a la luz visible, superiores al 85 %. Las altas velocidades de crecimiento medidas en las láminas fabricadas mediante pulverización catódica provocan la creación de un alto número de vacantes de oxígeno en la red cristalina del material, pues los átomos no tienen suficiente tiempo para formar enlaces completos. Este hecho les confiere concentraciones de portadores de carga suficientemente elevadas, de tal manera que los tratamientos térmicos posteriores no mejoran significativamente su conductividad.

En resumen, son objetivos de este trabajo de investigación:

- Ajustar los parámetros de preparación de láminas delgadas de CuInSe_2 basadas en precursores electrodepositados, de manera que dichas láminas alcancen las características necesarias para actuar como absorbentes fotovoltaicos adecuados.

- Preparar y caracterizar células solares de lámina delgada basadas en el CuInSe_2 obtenido a partir de los precursores electrodepositados, de manera que se puedan evaluar las propiedades de dicho material como absorbente fotovoltaico.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los substratos utilizados como soporte y contacto eléctrico dorsal para la construcción de los dispositivos fotovoltaicos desarrollados han sido chapas de molibdeno de 0.3 mm de grosor o bien vidrios cubiertos con una lámina de molibdeno de aproximadamente 1 μm de espesor, preparada mediante evaporación o pulverización.

Sobre dichos substratos, los precursores de la capa absorbente de CuInSe_2 se han preparado mediante depósito electroquímico en modo potencioestático. El sistema experimental utilizado, que aparece representado esquemáticamente en la figura 1, está formado por una célula electroquímica, un registrador y un culombímetro. La célula electroquímica consiste en una vasija que contiene la disolución química de partida, en nuestro caso formada por CuSO_4 3 mM, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 3 mM y SeO_2 5 mM, usando como electrolito soporte y complejante de los iones metálicos ácido cítrico. En la célula electroquímica están inmersos tres electrodos: el electrodo de trabajo (WE), el contraelectrodo (CE) y un electrodo de referencia (RE). Se considera como electrodo de trabajo aquel en el que ocurre el proceso que es objeto de estudio, en nuestro caso es el substrato conductor sobre el que se produce el depósito electroquímico y actúa como cátodo. El contraelectrodo, que en nuestro caso es el ánodo, es un electrodo auxiliar o secundario pero que resulta necesario para establecer un flujo de corriente a través de la disolución. En este caso se han utilizado electrodos de platino que resultan inertes en las disoluciones y procesos desarrollados. En todos ellos se ha utilizado como electrodo de referencia el de calomelanos (SCE: Saturated Calomel Electrode) para poder establecer de una manera definida y reproducible la diferencia de potencial a través de la interfase. El potencioestato es un sistema capaz de aplicar controladamente un potencial al electrodo de trabajo, potencial que se fija respecto al electrodo de referencia utilizado, sin que le afecten los cambios que se puedan producir en el contraelectrodo o en el

baño electrolítico. Este control del potencial aplicado al electrodo de trabajo se ha mostrado esencial en el control de las reacciones de electrodeposición, permitiendo obtener a partir de una misma disolución de partida precursores cuya relación Cu:In:Se varía desde valores 1:0.1:2 hasta 0.8:1:2, conforme el potencial de electrodeposición se mantiene entre -0.2 y -0.9 V vs. SCE. La intensidad de corriente desarrollada durante el proceso se recoge a la salida del potencióstato y se representa en función del tiempo con un registrador. También se ha acoplado un coulombímetro digital que nos permite medir la carga empleada en el proceso total, la cual está directamente relacionada con la masa total depositada y, una vez determinadas la densidad del compuesto y el área depositada, permite controlar el espesor de la lámina. En nuestro caso, dicha carga se ha fijado para obtener láminas de CuInSe_2 de aproximadamente $2 \mu\text{m}$ de espesor. Cuando los precursores se han electrodepositado a potenciales catódicos muy bajos (en torno a -0.2 V vs. SCE), y por tanto su contenido en indio es prácticamente nulo, el indio necesario se ha incorporado mediante evaporación sobre los precursores electrodepositados hasta obtener una relación Cu:In:Se = 1:1:2, manteniendo el substrato durante la evaporación bien a 25°C ó a 130°C (próxima al punto de fusión del indio, $T_f = 150^\circ\text{C}$). En la figura 2 se ilustra el equipo experimental utilizado para el proceso de evaporación.

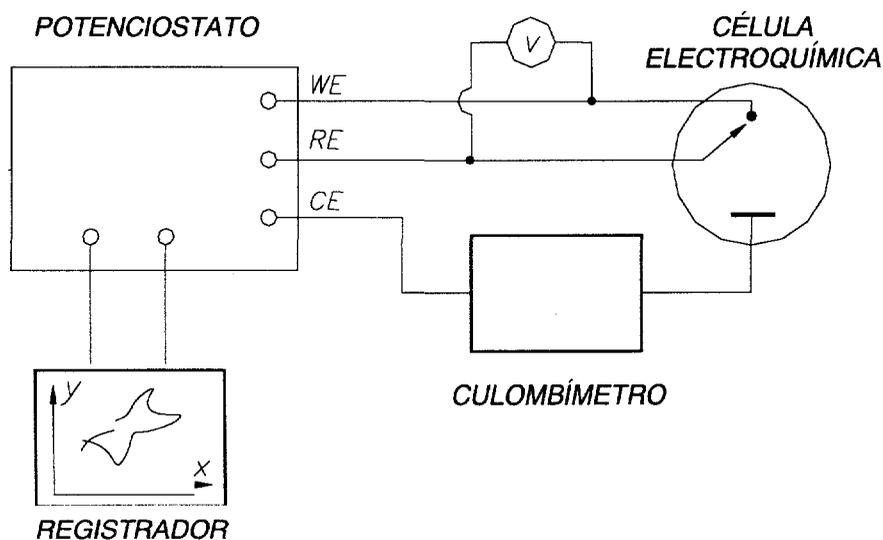


Figura 1: Esquema del sistema experimental utilizado para la preparación electroquímica de los precursores de CuInSe_2 .

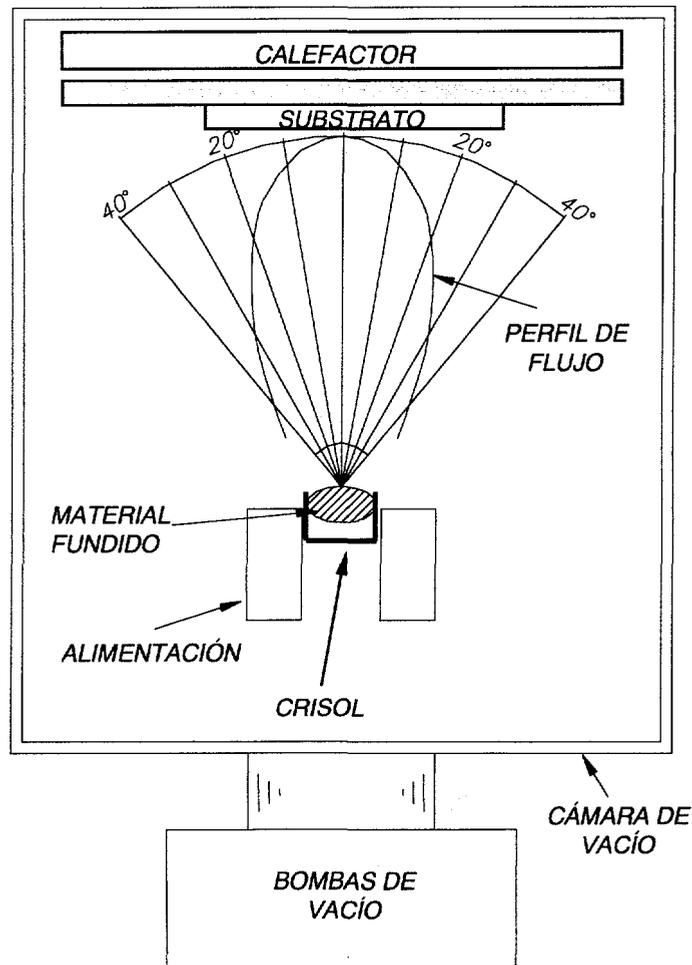


Figura 2: Esquema del sistema experimental utilizado para la evaporación de In sobre precursores Cu-Se electrodepositados.

Los tratamientos térmicos que se dieron a las muestras para obtener el compuesto CuInSe_2 a partir de los precursores preparados, fueron realizados en un horno de atmósfera controlada, cuyo esquema se encuentra representado en la figura 3. Se trata de un horno tubular con dos zonas de calentamiento independientes, cada una de ellas provista por un termopar y alimentada por un reostato que permite alcanzar temperaturas controladas de hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$. En la cámara del horno se instala un tubo de cuarzo que permite la entrada y salida de gas (N_2 o Ar con un flujo controlado), o bien puede ser evacuado hasta una presión de 5×10^{-5} mbar.

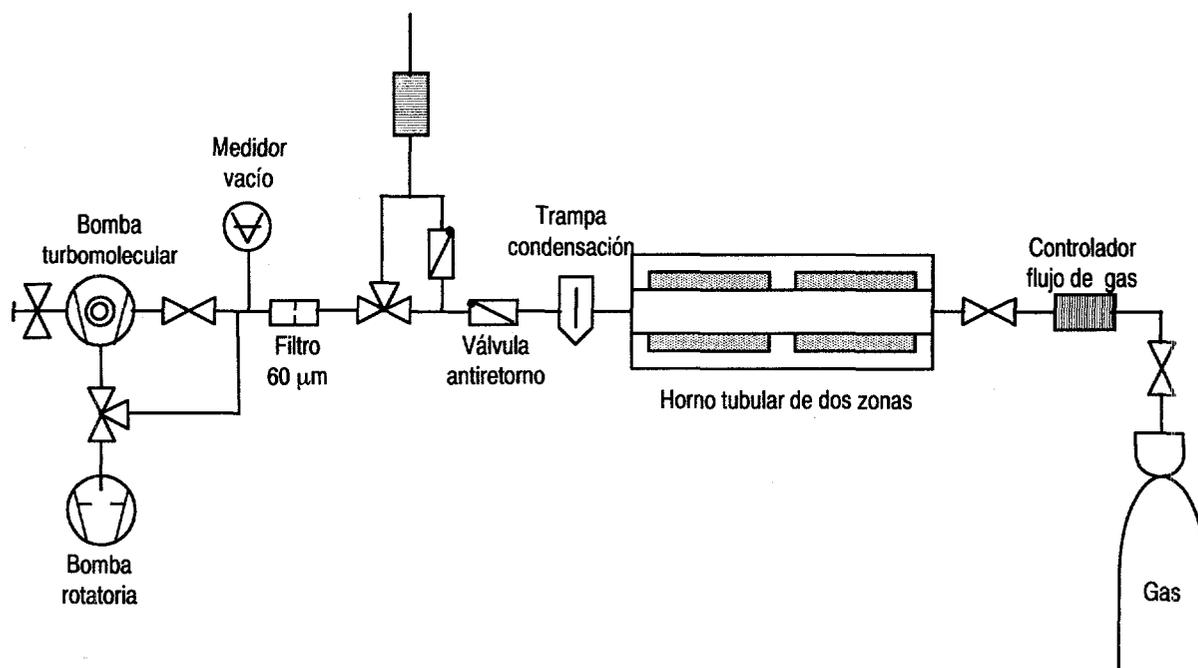


Figura 3: Esquema del sistema experimental utilizado para los tratamientos térmicos.

La siguiente capa semiconductor que necesitamos para formar el dispositivo fotovoltaico es la de CdS, que se ha preparado mediante inmersión de las muestras Mo/CuInSe₂ en un baño químico. Como ya se ha mencionado en la introducción, el depósito químico de CdS se basa en la precipitación de esta sustancia en una disolución que contiene las fuentes de los iones Cd²⁺ y S²⁻. El control de la velocidad de precipitación se realiza mediante la generación homogénea y controlada de estos iones. Así los iones Cd²⁺, provenientes del CdSO₄ en este trabajo, se han acomplexado con amoníaco (NH₃) para disminuir su concentración libre. El amoníaco nos proporciona al mismo tiempo un medio básico que evita la precipitación de Cd(OH)₂. Como fuente de iones S²⁻ se ha utilizado la tiourea (SC(NH₂)₂ o TU). Los estudios realizados han demostrado experimentalmente que el aumento en la concentración de CdSO₄ o TU, así como el aumento en la temperatura del baño químico, da lugar a un incremento de la velocidad de reacción, mientras que el aumento de la concentración de NH₃ produce el efecto contrario. En la fabricación de células solares, la preparación de la ventana de CdS sobre el absorbente CuInSe₂ electrodepositado se ha realizado mediante inmersión en un baño de composición [CdSO₄] = 25 mM, [NH₃] = 1.4 M y [TU] = 35 mM, a 60 °C, durante unos 10 minutos, para obtener láminas cuyo espesor se encuentra alrededor de los 80 nm.

Los procesos de pulverización catódica llevados a cabo para depositar un óxido conductor transparente sobre las muestras Mo/CuInSe₂/CdS se han realizado sin calentamiento intencionado de dichas muestras, que actúan aquí como sustratos, para evitar procesos de difusión entre las capas previamente depositadas. Para ello se han introducido las muestras en una cámara de vacío evacuada hasta una presión de 10⁻⁶ mbar, provista de dos blancos con composiciones diferentes: ZnO:Al₂O₃ (98/2 % peso) y In₂O₃:SnO₂ (95/5 % peso). Ambos blancos, de 75 mm de diámetro y 6 mm de espesor, van unidos a sendos cátodos de cobre situados paralelamente a los sustratos, y presentan en su parte posterior un imán permanente cuya función es la de aumentar la eficiencia de ionización del gas de descarga. Además pueden conectarse a un generador de 13.56 MHz que proporciona la potencia de radiofrecuencia. La cámara de pulverización tiene tres vías de entrada de gases: argón, oxígeno y nitrógeno. El argón (pureza 99.999 %) se utiliza para alcanzar la presión de trabajo y para producir la descarga, mientras que el oxígeno (pureza 99.999 %) se introduce para provocar la reacción de formación del OCT y el nitrógeno (pureza industrial) sirve para conseguir la presurización de la cámara. Tanto para el argón como para el oxígeno existe un controlador de flujo calibrado a la entrada de dicha cámara. Para obtener simultáneamente altas transmisiones en la zona visible del espectro y resistividades del orden de 10⁻³ – 10⁻⁴ Ωcm, el flujo de O₂ utilizado durante el proceso de pulverización catódica se restringe a un rango tan estrecho como 0.5 – 1 sccm (centímetro cúbico estándar por minuto). La utilización de altas densidades de potencia (4000 – 10000 mW/cm²) ha permitido altas velocidades de depósito, hasta 20 – 25 Å/s, para espesores de ITO y ZnO entre 5000 – 10000 Å.

En la figura 4 se presenta un esquema de los dispositivos que se han preparado enteramente en el Departamento de Energías Renovables del CIEMAT sobre sustratos de vidrio convencional. Las características I-V de estos dispositivos se han medido sobre áreas de entre 20 y 40 mm², a 25 °C, bajo 100 mW/cm² de iluminación AM1.5 producida mediante un simulador solar que utiliza lámparas halógenas. Dichas medidas se han realizado antes y después de someter los dispositivos a un tratamiento térmico en aire a 200 °C, tratamiento que de acuerdo a la bibliografía [26 - 29] permite mejorar la eficiencia de este tipo de células.

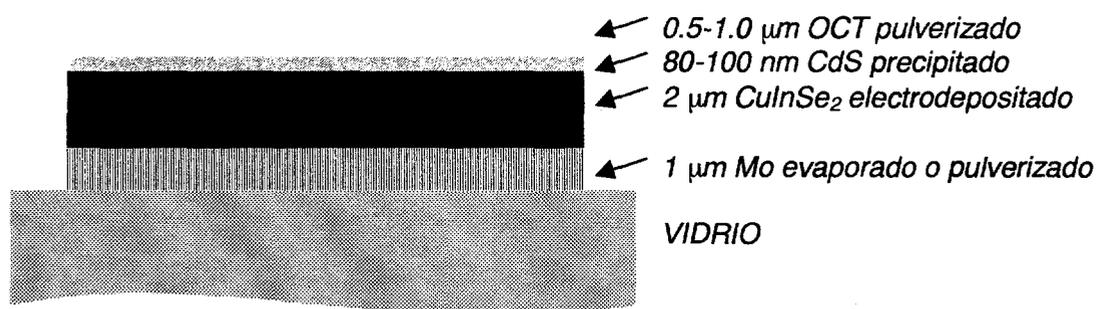


Figura 4: Esquema de las células preparadas sobre sustrato de vidrio que han sido estudiadas en el presente trabajo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Partiendo de las condiciones de trabajo que se han especificado en el apartado anterior, se han obtenido láminas delgadas de CuInSe_2 mediante electrodeposición directa en modo potencioestático sobre sustratos de Mo. La caracterización de dichas láminas ha permitido comprobar que su composición, estructura y propiedades eléctricas y ópticas están directamente relacionadas con el potencial de depósito aplicado. Las láminas antes de ser tratadas son ya policristalinas, con un tamaño de grano promedio de 8 nm, y están formadas por una combinación de diferentes componentes: el compuesto CuInSe_2 , seleniuros binarios (principalmente Cu_2Se y/o In_2Se_3) y algún elemento en exceso (generalmente Se). El análisis de los datos composicionales [11] que se muestran en la Tabla I indica que conforme se hace más negativo el potencial de electrodeposición, aumenta la proporción de seleniuros de indio y disminuye la de seleniuros de cobre y selenio elemental que coexisten con el CuInSe_2 . Los datos de la Tabla I indican también cómo los tratamientos térmico y químico realizados permiten aproximar la composición de las láminas electrodepositadas al compuesto CuInSe_2 , eliminando las fases secundarias. Las propiedades estructurales [11], eléctricas [10] y ópticas [12] de las láminas tratadas se han encontrado dependientes del potencial electroquímico de preparación, tal como se ilustra en las Figuras 5 y 6. Se ha comprobado que el tamaño de grano promedio de las muestras, su conductividad eléctrica y su coeficiente de absorción óptica aumentan cuando el potencial de electrodeposición se

hace menos negativo, es decir cuando aumenta la proporción de seleniuro de cobre que se deposita como fase secundaria. Otros autores [30 - 32] han observado un comportamiento análogo en láminas preparadas mediante diversas técnicas, señalando que las fases secundarias de seleniuro de cobre, que suelen segregarse en las fronteras de grano, actúan como agente fluyente que contribuye a una mejor cristalización del CuInSe_2 durante los procesos de tratamiento térmico. El aumento del tamaño de grano conlleva un aumento en la movilidad de los portadores de carga y en la conductividad eléctrica del material. Tras el tratamiento térmico, las fases secundarias de seleniuro de cobre deben ser eliminadas mediante un tratamiento químico adecuado [11, 12, 30 – 32] para evitar que su naturaleza semimetálica produzca cortocircuitos eléctricos entre granos y un aumento de la absorción óptica a bajas energías.

Tabla I: Composición atómica de láminas electrodepositadas sobre sustrato de Mo, en función del potencial de preparación y de los tratamientos realizados.

V_{dep} (vs. SCE)	Tratamientos	Cu (% at.)	In (%at.)	Se (%at.)	Cu:In:Se
- 0.4 V	--	32.6	16.9	50.5	1.93:1:2.99
- 0.4 V	Térmico y químico	25.5	24.3	50.2	1.05:1:2.07
- 0.5 V	--	27.2	21.3	51.5	1.28:1:2.42
- 0.5 V	Térmico y químico	24.8	24.3	51.0	1.02:1:2.10
- 0.6 V	--	25.2	24.4	50.4	1.03:1:2.07
- 0.6 V	Térmico y químico	24.4	24.4	51.2	1.00:1:2.10
- 0.7 V	--	23.6	27.4	49.0	0.86:1:1.79
- 0.7 V	Térmico y químico	24.5	25.0	50.5	0.98:1:2.02

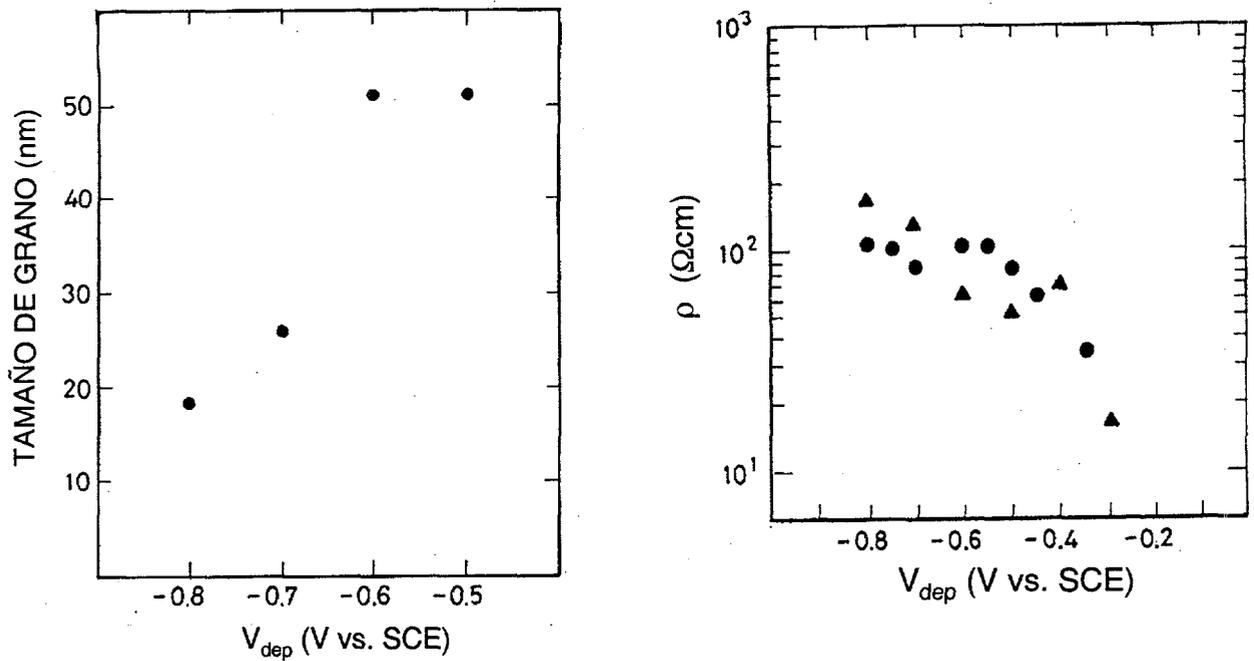


Figura 5: Evolución de las características estructurales y eléctricas de las láminas de CuInSe_2 preparadas mediante electrodeposición directa y tratadas, en función de las condiciones potencioestáticas de preparación.

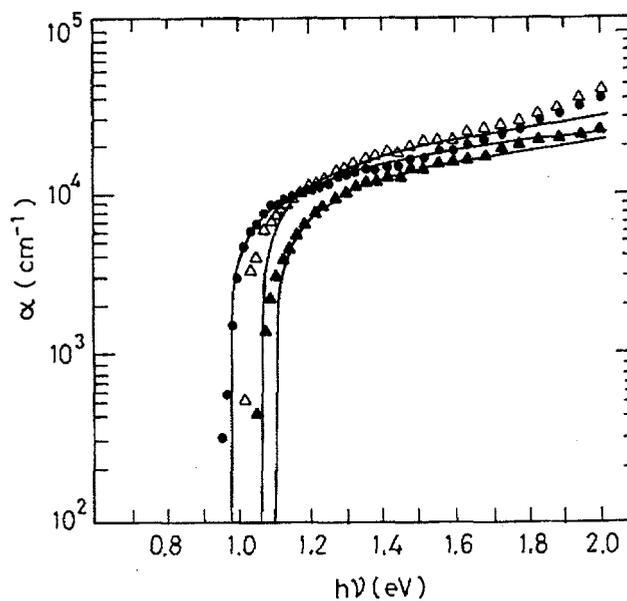


Figura 6: Evolución de las características ópticas de las láminas de CuInSe_2 preparadas mediante electrodeposición directa y tratadas térmica y químicamente, en función de las condiciones potencioestáticas de preparación: (•) -0.5 V vs. SCE, (Δ) -0.6 V vs. SCE, (\blacktriangle) -0.7 V vs. SCE.

Una vez alcanzado el primer objetivo de la investigación, consistente en la obtención de láminas delgadas de CuInSe_2 electrodepositado con características estructurales, eléctricas y ópticas adecuadas, se han preparado y analizado diversos dispositivos basados en dichas láminas con el propósito de evaluar su comportamiento como absorbente fotovoltaico. Se ha encontrado una relación directa entre las propiedades de las células y las condiciones de electrodeposición del absorbente, de manera que las mejores características fotovoltaicas se han obtenido con el CuInSe_2 depositado entre -0.5 V y -0.6 V vs. SCE, al que corresponden los mayores valores de tamaño de grano. Por otra parte, se ha comprobado que el tratamiento térmico del dispositivo completo en aire a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ permite mejorar las características J-V de las células. En general, la densidad de corriente de cortocircuito, J_{sc} , y el potencial de circuito abierto, V_{oc} , aumentan con el tiempo de recocido hasta alcanzar un máximo a partir del cual se deterioran. Este comportamiento ha sido previamente referido por otros autores sobre diversos dispositivos del tipo $\text{Mo/CuInSe}_2/\text{CdS/ZnO}$, en los cuales se han destacado dos efectos principales del tratamiento térmico en aire: 1) la pasivación de centros de recombinación situados en la zona de la unión fotovoltaica [26 – 28] y 2) la interdifusión entre las capas constituyentes, con incorporación de Zn en la capa de CdS y/o incorporación de S en la capa de CuInSe_2 [29]. De acuerdo con el modelo de Cahen et al. [26, 28], la formación de la superficie y fronteras de grano del CuInSe_2 conlleva la ruptura de enlaces In-Se, la pérdida de Se y la formación de defectos del tipo V_{Se}^{++} (vacantes de selenio) que actúan como centros de recombinación para los portadores de carga. El tratamiento térmico en aire eliminaría dichos centros de recombinación mediante la incorporación de oxígeno en las vacantes de selenio [26, 28], produciendo así en el dispositivo un aumento de la densidad de corriente debido al aumento de la densidad de portadores, y un aumento del potencial de circuito abierto debido al descenso de la corriente de fuga. Cuando la incorporación de oxígeno es excesiva, puede producirse un deterioro del dispositivo debido a una reducción del doblamiento de bandas en el absorbente por reducción de la carga positiva acumulada en la interfase [28]. En algunos casos [26, 33] se ha observado que los efectos del recocido en aire sobre la célula son reversibles mediante recocido en hidrógeno o un tratamiento reductor similar. Por otra parte, se han señalado [29] también como consecuencias del tratamiento térmico de los dispositivos la difusión de Zn desde el ZnO hacia el CdS,

que puede proporcionar un aumento en la densidad de corriente debido a la reducción de la absorción óptica en la ventana, y la difusión de S desde el CdS hacia el CuInSe_2 , que permite aumentar el potencial de circuito abierto debido al aumento de la energía de gap del absorbente. Cuando la interdifusión entre los componentes aumenta y la unión fotovoltaica pierde su identidad, se produce el deterioro de la célula [34]. La efectividad del recocido en aire y la duración óptima del mismo varían fuertemente de unos dispositivos a otros dependiendo de los procesos de preparación utilizados y de las características (composición, tamaño de grano, etc.) de los materiales implicados. En las células preparadas sobre CuInSe_2 obtenido mediante electrodeposición directa se ha observado que el tiempo óptimo de tratamiento se encuentra alrededor de los 30 min. Las Figuras 7 y 8 ilustran la influencia de dicho tratamiento sobre las características de las células, cuyos parámetros se resumen en la Tabla II.

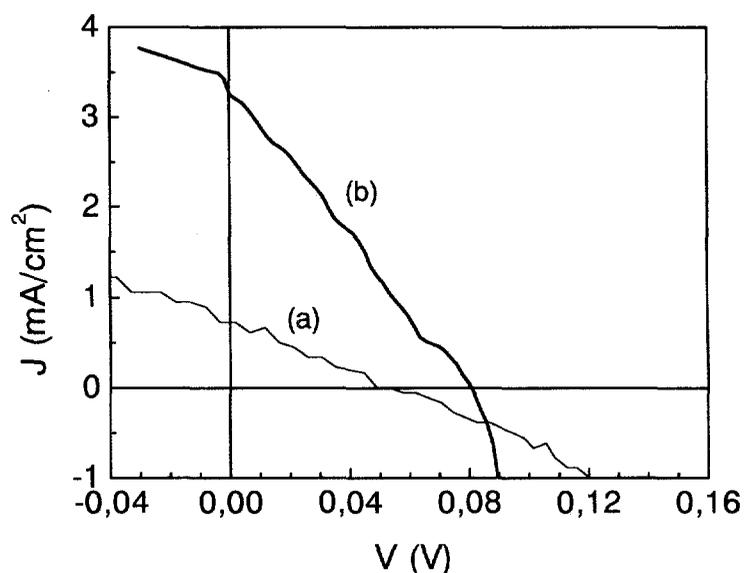


Figura 7: Evolución de las características de las células vidrio/Mo/ CuInSe_2 /CdS/ZnO cuyo absorbente se ha preparado mediante electrodeposición directa a -0.5 V vs. SCE, en función del tratamiento en aire del dispositivo completo: (a) antes del tratamiento, (b) después del tratamiento a 200 °C, 30 minutos.

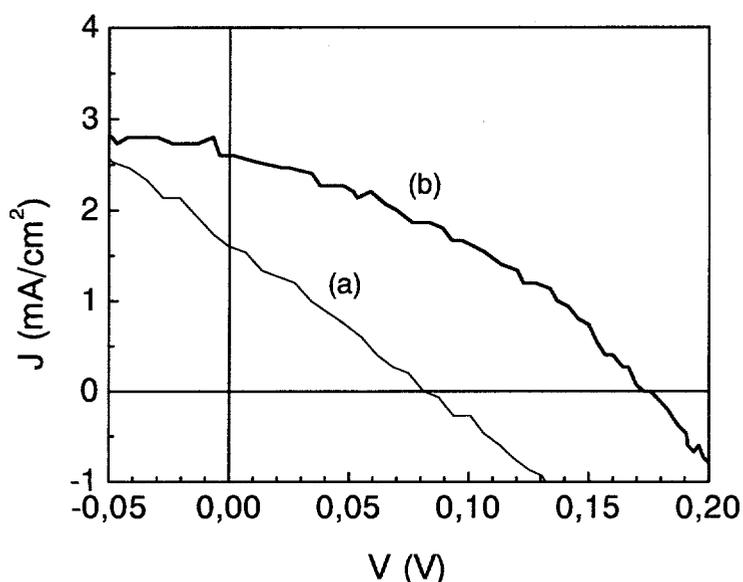


Figura 8: Evolución de las características de las células vidrio/Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO cuyo absorbente se ha preparado mediante electrodeposición directa a -0.6 V vs. SCE, en función del tratamiento en aire del dispositivo completo: (a) antes del tratamiento, (b) después del tratamiento a 200 °C, 30 minutos.

Tabla II: Relación entre las condiciones de preparación de los dispositivos y los parámetros fotovoltaicos característicos extraídos de las curvas J-V representadas en las figuras 7 y 8.

Célula	V _{dep} vs.SCE	Trat. Aire	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF	η (%)
CE6 (fig. 7 a)	- 0.5 V	--	0.7	52.3	0.28	0.01
CE6 (fig. 7 b)	- 0.5 V	200 °C 30 min	3.3	80.6	0.26	0.07
CE4 (fig. 8 a)	- 0.6 V	--	1.6	83.4	0.26	0.04
CE4 (fig. 8 b)	- 0.6 V	200 °C 30 min	2.7	173.5	0.36	0.16

Los soportes típicos que vienen siendo utilizados para este tipo de células son vidrios convencionales entre 1 y 3 mm de espesor, recubiertos por una capa de molibdeno de aproximadamente 1 μm . Sin embargo, para algunas aplicaciones específicas en las que se requieren dispositivos fotovoltaicos más ligeros y flexibles se prefiere la utilización de finas chapas metálicas o polímeros [35 – 38] como soporte substitutivo al vidrio. En las Figuras 9 y 10 se muestran las características de células preparadas en nuestro laboratorio sobre substratos de vidrio y chapas metálicas de molibdeno en distintas condiciones potencioestáticas. En la Tabla III, donde se resumen las propiedades fotovoltaicas de dichas células, se puede comprobar que sobre ambos substratos se produce un considerable aumento del potencial de circuito abierto, del factor de forma y de la eficiencia cuando el potencial de electrodepósito cambia de -0.5 V a -0.6 V vs. SCE. Esta mejora se atribuye a la disminución en la proporción de fases secundarias de seleniuros de cobre que pueden proporcionar zonas altamente conductoras entre los granos de CuInSe_2 . En cualquier caso es importante observar que la evolución de las características fotovoltaicas de los dispositivos con el potencial de electrodepósito se mantiene independiente del substrato utilizado.

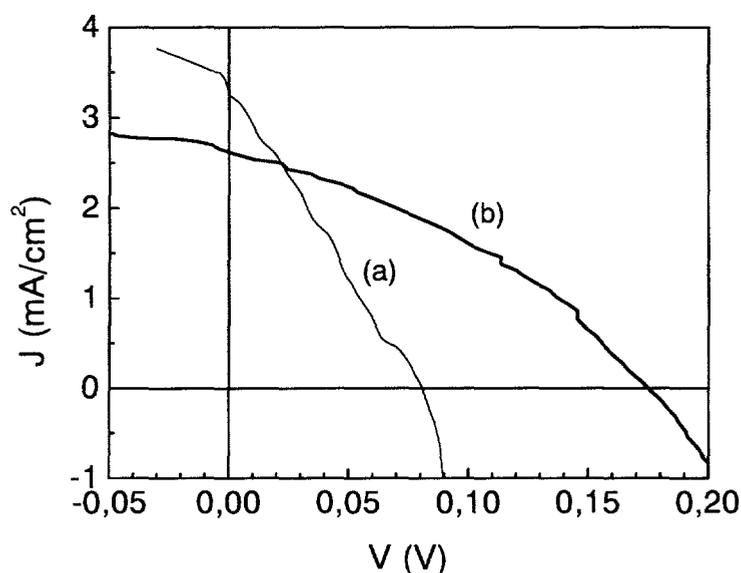


Figura 9: Evolución de las características de las células vidrio/Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO cuyo absorbente se ha preparado mediante electrodepósito directo en diferentes condiciones: (a) -0.5 V vs. SCE, (b) -0.6 V vs. SCE.

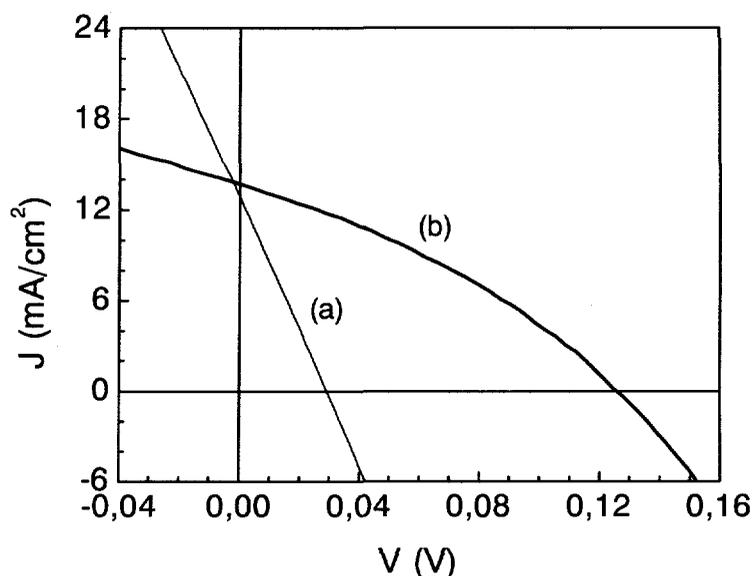


Figura 10: Evolución de las características de las células Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO cuyo absorbente se ha preparado mediante electrodeposición directa en diferentes condiciones potencioestáticas: (a) -0.5 V vs. SCE, (b) -0.6 V vs. SCE.

Tabla III: Relación entre las condiciones de preparación de los dispositivos y los parámetros fotovoltaicos característicos extraídos de las curvas J-V representadas en las figuras 9 y 10.

Célula	Substrato	V _{dep} vs. SCE	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF	η (%)
CE6 (fig. 9 a)	Vidrio/Mo	- 0.5 V	3.3	80.6	0.26	0.07
CE4 (fig. 9 b)	Vidrio/Mo	- 0.6 V	2.7	173.5	0.36	0.16
CH1 (fig.10a)	Chapa Mo	- 0.5 V	13.0	29.1	0.25	0.10
CH2 (fig.10b)	Chapa Mo	- 0.6 V	13.9	125.9	0.33	0.58

Otra aproximación que hemos utilizado para la preparación de láminas delgadas de CuInSe₂ como absorbente fotovoltaico consiste en la combinación de precursores Cu-Se electrodepositados con una capa de In evaporado. Tras los tratamientos térmico y químico realizados a estas láminas, su composición, estructura, propiedades eléctricas y ópticas se asemejan a las de las muestras preparadas

mediante electrodeposición directa a un potencial de -0.6 V vs. SCE, cuyas características se han resumido anteriormente en la Tabla I y las figuras 5 y 6. Durante el proceso de evaporación de In sobre los precursores Cu-Se electrodepositados, se han ensayado dos temperaturas de sustrato diferentes: una alrededor de 25 °C, que es la que se mantiene cuando no se realiza ningún calentamiento intencionado, y otra de 130 °C, que al estar próxima al punto de fusión del indio ($T_f = 150$ °C) puede producir un mojado de la superficie que favorezca la interdifusión entre los componentes. Esta diferencia en las condiciones de evaporación del In no ha mostrado alteraciones apreciables en las propiedades medidas sobre las láminas, pero sí ha tenido una cierta influencia sobre las características de las células fabricadas sobre ellas. La densidad de corriente de cortocircuito y la eficiencia de los dispositivos resultan mayores cuando el indio se evaporó manteniendo el sustrato a 130 °C, lo que indica que dicha temperatura puede facilitar la interdifusión y reacción entre los precursores para dar un CuInSe_2 de mejor calidad. Dicho comportamiento se ilustra en la Figura 11 con dispositivos que utilizan como óxido conductor transparente el ZnO y en la Figura 12 con dispositivos fabricados con ITO, cuyos parámetros se resumen en la tabla IV.

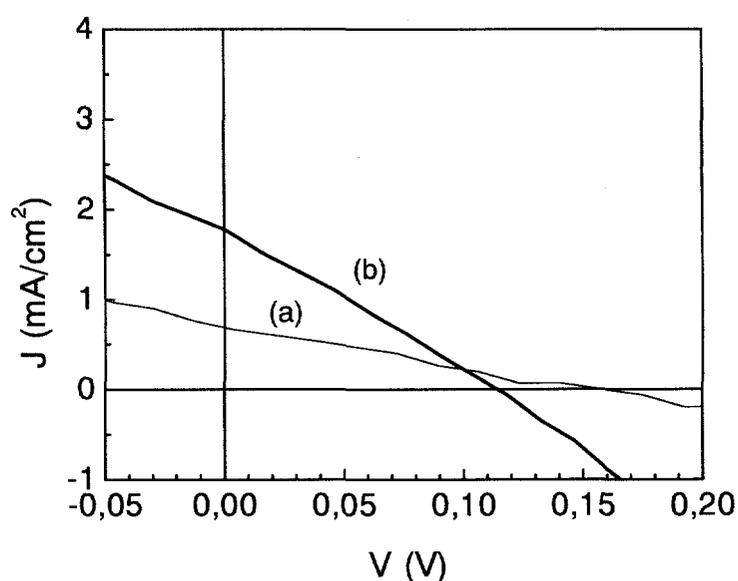


Figura 11: Evolución de las características de las células vidrio/Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO cuyo absorbente se ha preparado mediante electrodeposición de Cu-Se y evaporación de In a diferentes temperaturas del sustrato: (a) 25 °C, (b) 130 °C.

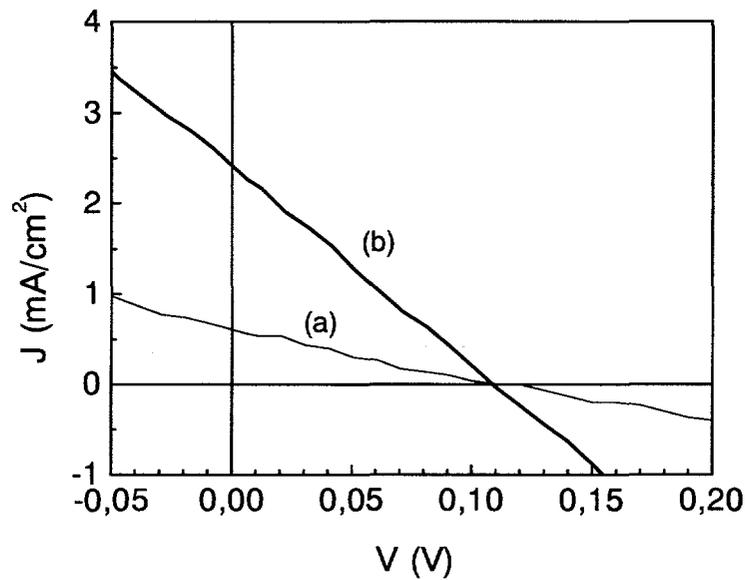


Figura 12: Evolución de las características de las células vidrio/Mo/CuInSe₂/CdS/ITO cuyo absorbente se ha preparado mediante electrodeposición de Cu-Se y evaporación de In a diferentes temperaturas del sustrato: (a) 25 °C, (b) 130 °C.

Tabla IV: Relación entre las condiciones de preparación de los dispositivos y los parámetros fotovoltaicos característicos extraídos de las curvas J-V representadas en las figuras 11 y 12.

Célula	T _{subs} (°C)	OCT	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF	η (%)
CL3 (fig. 11 a)	25	ZnO	0.7	160.6	0.26	0.03
CL4 (fig. 11 b)	130	ZnO	1.8	114.1	0.26	0.05
CL20 (fig. 12 a)	25	ITO	0.6	113.4	0.24	0.02
CL19 (fig. 12 b)	130	ITO	2.4	109.2	0.25	0.07

Las láminas de ZnO y de ITO que se han utilizado en la preparación de los dispositivos han presentado alta transparencia y conductividad eléctrica, tanto cuando se han preparado sobre sustratos de vidrio [24, 25] como cuando se han estudiado sobre vidrios cubiertos con una lámina delgada de CdS [39]. Respecto a la lámina de sulfuro de cadmio preparada por baño químico, ha de tenerse en cuenta

que conforme aumenta su espesor disminuye la corriente fotogenerada en el dispositivo debido al aumento de la absorción óptica en la región del visible (400-800 nm), pero a la vez aumentan el potencial de circuito abierto y el factor de forma de la célula debido a que disminuyen los procesos de recombinación en la heterounión [40, 41]. Por otra parte se ha comprobado que, tal y como señalan otros autores [40, 42, 43], al aumentar el nivel de dopado en los óxidos conductores transparentes preparados, la absorción óptica por portadores libres en la región del infrarrojo (800-1500 nm) aumenta, a la vez que la resistividad eléctrica disminuye. Así, la optimización del contacto frontal depende tanto del proceso de preparación como de la geometría del dispositivo, y se alcanza mediante un compromiso entre las pérdidas en transmisión debidas a la absorción por portadores libres y las pérdidas en el factor de forma de la célula debidas a su resistencia serie [42, 43]. La Tabla V resume las propiedades optoelectrónica de las mejores láminas obtenidas y señala cómo, debido a su mayor transparencia en la región del infrarrojo, la utilización de ITO en lugar de ZnO puede producir un aumento de la densidad de corriente de los dispositivos [40]. En contrapartida, algunos ejemplos han mostrado [17] que la sustitución de ZnO por ITO hace disminuir el potencial de circuito abierto de la heterounión. En cualquier caso, las diferencias observadas en los valores de los parámetros fotovoltaicos de la tabla IV son pequeñas, lo que permite afirmar que las láminas delgadas de ITO o de ZnO utilizadas en el presente trabajo son similares como contacto eléctrico frontal en los dispositivos desarrollados.

Tabla V: Propiedades optoelectrónicas de las láminas de CdS y OCT (ZnO e ITO), así como de las bicapas CdS-ZnO y CdS-ITO preparadas sobre vidrio.

CdS	OCT	T(400-800 nm)	T(800-1500 nm)	R/□ (Ω/□)
80 nm	--	71 %	89 %	≈10 ¹²
--	1 μm ZnO	86 %	69 %	16
--	0.5 μm ITO	86 %	86 %	17
80 nm	1 μm ZnO	69 %	66 %	23
80 nm	0.5 μm ITO	70 %	84 %	31

Como se ha indicado anteriormente, la eficiencia de conversión fotovoltaica de las células solares basadas en seleniuro de cobre e indio mejora con un recocido en aire a 200 °C, lo que se ha señalado tanto para dispositivos desarrollados con ZnO [17, 29] como para aquellos fabricados con ITO [44, 45]. En las células preparadas sobre CuInSe_2 obtenido mediante electrodeposición de Cu-Se y evaporación de In se ha observado que el tiempo óptimo de tratamiento depende de las condiciones de preparación de los dispositivos. Las Figuras 13 y 14 ilustran la influencia de dicho tratamiento sobre las características de las células preparadas con ZnO (fig. 13) e ITO (fig. 14) como óxido conductor transparente. En la Tabla VI se resumen los parámetros fotovoltaicos correspondientes.

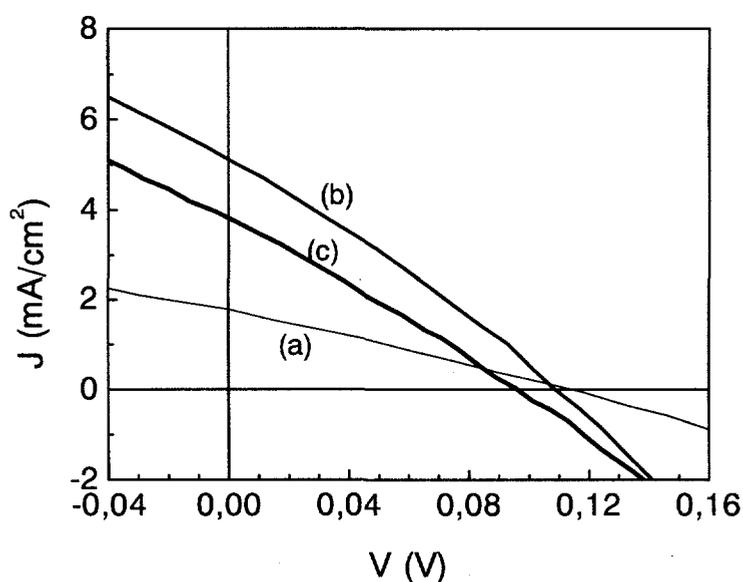


Figura 13: Evolución de las características de las células vidrio/Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO cuyo absorbente se ha preparado mediante electrodeposición de Cu-Se y evaporación de In manteniendo el substrato a 130 °C, en función del tratamiento en aire del dispositivo completo: (a) antes del tratamiento, (b) después del tratamiento a 200 °C, 10 minutos, (c) después del tratamiento a 200 °C, 30 minutos.

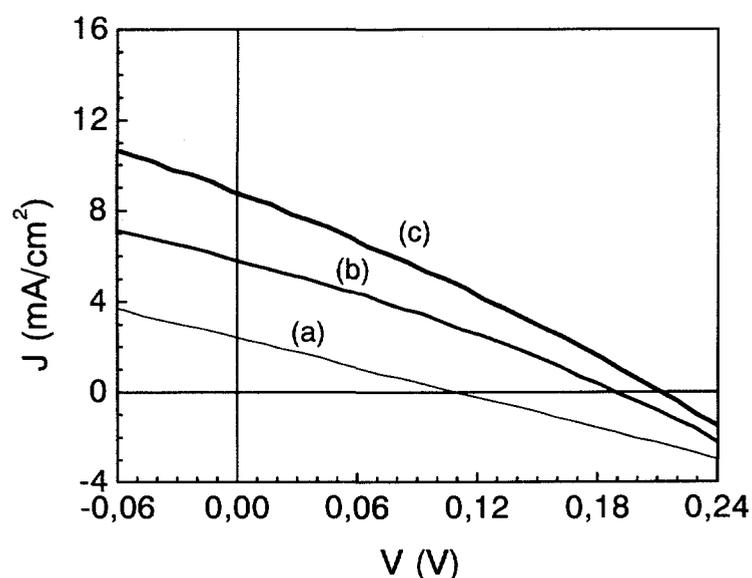


Figura 14: Evolución de las características de las células vidrio/Mo/CuInSe₂/CdS/ITO cuyo absorbente se ha preparado mediante electrodeposición de Cu-Se y evaporación de In manteniendo el sustrato a 130 °C, en función del tratamiento en aire del dispositivo completo: (a) antes del tratamiento, (b) después del tratamiento a 200 °C, 10 minutos, (c) después del tratamiento a 200 °C, 30 minutos.

Tabla VI: Relación entre las condiciones de preparación de los dispositivos y los parámetros fotovoltaicos característicos extraídos de las curvas J-V representadas en las figuras 13 y 14.

Célula	OCT	Trat. Aire	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF	η (%)
CL4 (fig.13a)	ZnO	--	1.8	114.1	0.26	0.05
CL4 (fig.13b)	ZnO	200 °C 10 min	5.1	109.2	0.28	0.16
CL4 (fig.13c)	ZnO	200 °C 30 min	3.8	95.7	0.27	0.10
CL19 (fig.14a)	ITO	--	2.4	109.3	0.25	0.07
CL19 (fig.14b)	ITO	200 °C 10 min	5.8	188.8	0.29	0.32
CL19 (fig.14c)	ITO	200 °C 30 min	8.8	211.2	0.28	0.52

Los resultados de la Tabla VI indican que en el caso de utilizar ZnO el aumento del tiempo de tratamiento por encima de los 10 minutos conlleva un empeoramiento de la eficiencia, probablemente debido a la promoción de procesos de interdifusión que degradan su estructura fotovoltaica. Cuando el contacto frontal utilizado es ITO (óxido de indio dopado con estaño), la diferencia en los procesos de interdifusión implicados hace que el tiempo de tratamiento óptimo ascienda a 30 minutos. Otros autores han indicado [46] que el indio del ITO difunde hacia el CuInSe_2 produciendo un dopado gradual en dicha capa sin la segregación de fases secundarias del tipo In_xSe , lo que puede ser ventajoso para el funcionamiento del dispositivo.

4. CONCLUSIONES

Las láminas delgadas de CuInSe_2 obtenidas a partir de precursores electrodepositados han alcanzado las características químicas, eléctricas y ópticas necesarias para actuar como absorbentes fotovoltaicos en los dispositivos del tipo $\text{Mo/CuInSe}_2/\text{CdS/OCT}$ desarrollados. Para ello ha sido necesario ajustar los parámetros de preparación y tratamiento de los precursores de CuInSe_2 y preservar sus propiedades a través de los procesos de fabricación de las sucesivas capas que constituyen el dispositivo.

Cuando los precursores del absorbente se preparan mediante electrodeposición directa, el aumento del potencial catódico aplicado favorece la formación del compuesto ternario CuInSe_2 en detrimento de otras fases secundarias altamente conductoras del tipo Cu_xSe , lo que se traduce en un aumento del potencial de circuito abierto, del factor de forma y de la eficiencia de las células. Dicha evolución de las características fotovoltaicas de los dispositivos con el potencial de electrodeposición se ha mostrado independiente de que los substratos utilizados hayan sido chapas flexibles de Mo o los típicos vidrios cubiertos con Mo en lámina delgada.

Otra aproximación utilizada para la preparación del absorbente consiste en la combinación de precursores Cu-Se electrodepositados con una capa de In evaporado. En este caso el aumento de la temperatura del substrato vidrio/Mo/Cu-Se durante el proceso de evaporación del In ha permitido obtener un aumento en la

densidad de corriente de cortocircuito y la eficiencia de las células, lo que indica que dicha temperatura puede facilitar la interdifusión y reacción entre los precursores para dar un CuInSe_2 de mejor calidad. Dicho efecto se ha observado con dispositivos fabricados utilizando como óxido conductor transparente una capa de ZnO o ITO, que se han mostrado similares como contacto eléctrico frontal en los dispositivos desarrollados.

Todas las células preparadas han mostrado una mejora en su eficiencia fotovoltaica mediante un tratamiento térmico en aire a 200 °C. En general, la densidad de corriente de cortocircuito y el potencial de circuito abierto aumentan con el tiempo de recocido hasta alcanzar un máximo a partir del cual se deterioran. El tiempo de tratamiento óptimo se encuentra entre 10 y 30 minutos, dependiendo de las condiciones de preparación y de los materiales implicados.

5. AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo de investigación se ha realizado en el Departamento de Energías Renovables del CIEMAT dentro del proyecto titulado "*Desarrollo de materiales y dispositivos fotovoltaicos*", contando con la experiencia previa adquirida en los proyectos "*EUROCIS-II: Chalcopyrite based thin film solar cells. Upscaling for submodule production and fundamental studies for improved materials and devices*" (financiado por la UE: JOU2-CT-92-0141) y "*Nuevos métodos de preparación de láminas delgadas basadas en calcopiritas. Dispositivos fotovoltaicos*" (financiado por la CICYT: TIC-96-0479). Asimismo se enmarca dentro de los proyectos titulados "*Desarrollo de dispositivos fotovoltaicos en lámina delgada basados en seleniuro de cobre indio y galio*" (financiado por ENDESA) y "*Materiales: investigación y aplicaciones para células solares*" (financiado por la Comunidad de Madrid).

6. REFERENCIAS

- [1] "Fundamentos, dimensionado y aplicaciones de la energía solar fotovoltaica". Editorial CIEMAT, ISBN: 84-7834-329-6.

- [2] A. Goetzberg y C. Hebling. "Photovoltaic materials, past, present, future", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 62 (2000) 1-19.
- [3] H. W. Schock y R. Noufi. "CIGS-based solar cells for the next millennium", *Progress in Photovoltaics* 8 (2000) 151-160.
- [4] J. F. Guillemoles. "Stability of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells: a thermodynamic approach", *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 338-345.
- [5] C. D. Lokhande y S. H. Pawar. "Electrodeposition of thin film semiconductors", *Physica Status Solidi (a)* 111 (1989) 17-40
- [6] O. Savadogo. "Chemically and electrochemically deposited thin films for solar energy materials", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 52 (1998) 361-388.
- [7] C. Guillén, E. Galiano y J. Herrero. "Cathodic electrodeposition of CuInSe₂ thin films". *Thin Solid Films* 195 (1991) 137-146.
- [8] C. Guillén y J. Herrero. "Optical properties of electrochemically deposited CuInSe₂ thin films", *Solar Energy Materials* 23 (1991) 31-45.
- [9] J. Herrero y C. Guillén. "Study of the optical transitions in electrodeposited CuInSe₂ thin films", *Journal of Applied Physics* 69 (1991) 429-432.
- [10] C. Guillén y J. Herrero. "Investigations of the electrical properties of electrodeposited CuInSe₂ thin films", *Journal of Applied Physics* 71 (1992) 5479-5483.
- [11] C. Guillén y J. Herrero. "Effects of thermal and chemical treatments on the composition and structure of electrodeposited CuInSe₂ thin films", *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994) 225-230.
- [12] C. Guillén y J. Herrero. "Improvement of the optical properties of electrodeposited CuInSe₂ thin films by thermal and chemical treatments", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 43 (1996) 47-57.
- [13] C. Guillén, J. Herrero y D. Lincot. "Photovoltaic activity of electrodeposited p-CuInSe₂/electrolyte junction", *Journal of Applied Physics* 76 (1994) 359-362.
- [14] R. N. Bhattacharya, W. Batchelor, J. F. Hiltner y J. R. Sites. "Thin-film CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ photovoltaic cells from solution-based precursor layers", *Applied Physics Letters* 75 (1999) 1431-1433.
- [15] C. Guillén y J. Herrero. "New approaches to obtain CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films by combining electrodeposited and evaporated precursors", *Thin Solid Films* 323 (1998) 93-98.

- [16] C. Guillén y J. Herrero. "Film formation studies on direct and sequentially electroplated CuInSe₂ layers", Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam (1994) 593-596.
- [17] J. Hedström, H. Ohlsén, M. Bodegard, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh y H. W. Schock. "ZnO/CdS/Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cells with improved performance", Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Louisville (1993) 364-371.
- [18] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon y R. Noufi. "Progress toward 20 % efficiency in Cu(In, Ga)Se₂ polycrystalline thin-film solar cells", Progress in Photovoltaics 7 (1999) 311-316.
- [19] M. Powalla y B. Dimmler. "Scaling up issues of CIGS solar cells", Thin Solid Films 361-362 (2000) 540-546.
- [20] J. M. Doña y J. Herrero. "Chemical bath deposition of CdS thin films: electrochemical kinetic studies", Journal of the Electrochemical Society 139 (1992) 2810-2571.
- [21] J. M. Doña y J. Herrero. "Chemical bath deposition of CdS thin films: an approach to the chemical mechanisms through the study of the film structure", Journal of the Electrochemical Society 144 (1997) 4081-4091.
- [22] J. M. Doña y J. Herrero. "Dependence of electro-optical properties on the deposition conditions of chemical bath deposited CdS thin films", Journal of the Electrochemical Society 144 (1997) 4091-4098.
- [23] M. A. Martínez, J. Herrero y M. T. Gutiérrez. "Properties of rf-sputtered zinc oxide based thin films made from different targets", Solar Energy Materials and Solar Cells 31 (1994) 489-498.
- [24] M. A. Martínez, J. Herrero y M. T. Gutiérrez. "Deposition of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films for photovoltaic application", Solar Energy Materials and Solar Cells 45 (1997) 75.
- [25] M. A. Martínez, J. Herrero y M. T. Gutiérrez. "Optimisation of indium tin oxide thin films for photovoltaic applications", Thin Solid Films 269 (1995) 80-84.
- [26] D. Cahen y R. Noufi. "Surface passivation of polycrystalline, chalcogenide based photovoltaic cells", Solar Cells 30 (1991) 53-59.
- [27] E. Moons, D. Gal, J. Beier, G. Hodes, D. Cahen, L. Kronik, L. Burstein, B. Mishori, Y. Shapira, D. Hariskos y H. W. Schock. "Effect of air annealing on the electronic

- properties of CdS/Cu(In, Ga)Se₂ solar cells”, Solar Energy Materials and Solar Cells 43 (1996) 73-78.
- [28] L. Kronik, U. Rau, J. F. Guillemoles, D. Braunger, H. W. Schock y D. Cahen. “Interface redox engineering of Cu(In, Ga)Se₂-based solar cells: oxygen, sodium, and chemical bath effects”, Thin Solid Films 361-362 (2000) 353-359.
- [29] K. Ramanathan, M. A. Contreras, J. R. Tuttle, J. Keane, J. Webb, R. Dhere, A. L. Tennant, F. S. Hasoon y R. Noufi. “Effect of heat treatments and window layer processing on the characteristics of CuInGaSe₂ thin film solar cells”, Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington (1996) 837-840.
- [30] J. R. Tuttle, D. S. Albin y R. Noufi. “Characterization of thin film CuInSe₂ and CuGaSe₂: the existence and identification of secondary phases”, Solar Cells 27 (1989) 231-236.
- [31] J. R. Tuttle, D. S. Albin, J. P. Goral y R. Noufi. “Secondary and polymorphic phase behavior of thin film CuInSe₂: ramifications on the device performance”, Proceedings of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (1990) 748-754.
- [32] V. Nadenau, D. Braunger, D. Hariskos, M. Kaiser, Ch. Köble, A. Oberacker, M. Ruckh, U. Rühle, R. Schäffler, D. Schmid, T. Walter, S. Zweigart y H. W. Schock. “Solar cells based on CuInSe₂ and related compounds: material and device properties and processing”, Progress in Photovoltaics 3 (1995) 363-382.
- [33] R. Klenk, R. H. Mauch, R. Menner y H. W. Schock. “Wide bandgap Cu(Ga, In)Se₂/(Zn, Cd)S heterojunctions”, Proceedings of the 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Las Vegas (1988).
- [34] A. Kampmann, P. Cowache, D. Lincot y J. Vedel. “Junction formation studies of one-step electrodeposited CuInSe₂ on CdS”, Journal of the Electrochemical Society, 146 (1999) 150-155.
- [35] B. M. Basol, V. K. Kapur, A. Halani y C. Leidholm. “Copper indium diselenide thin film solar cells fabricated on flexible foil substrates”, Solar Energy Materials and Solar Cells 29 (1993) 163-173.
- [36] B. M. Basol, V. K. Kapur, C. R. Leidholm y A. Halani. “Flexible and light weight copper indium diselenide solar cells”, Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington (1996) 157-162.

- [37] A. N. Tiwari, M. Krejci, F. J. Haug y H. Zogg. "12.8 % efficiency Cu(In, Ga)Se₂ solar cell on a flexible polymer sheet", *Progress in Photovoltaics* 7 (1999) 393-397.
- [38] F. Kessler, K. Herz, E. Gross, M. Powalla, K. M. Baumgärtner, A. Schulz y J. Herrero. "CIS thin-film solar cells on metal foils", *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow (2000)* en prensa.
- [39] M. A. Martínez, C. Guillén, M. T. Gutiérrez y J. Herrero. "Optimisation of CdS-TCO bilayers for their application as windows in photovoltaic solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 43 (1996) 297-310.
- [40] R. H. Mauch, M. Ruckh, J. Hedström, D. Lincot, J. Kessler, R. Klinger, L. Stolt, J. Vedel, H. W. Schock. "High efficiency ZnO-CdS-CuInSe₂ solar cells. Recent results of EURO CIS collaboration", *Proceedings of the 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Lisbon (1991)* 1415-1417.
- [41] R. R. Arya, T. Lommasson, S. Wiedeman, L. Russell and A. Catalano. "Solar cells on copper indium diselenide prepared by a novel method", *Proceedings of the 11th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Montreux (1992)* 112-115.
- [42] A. Rockett and R. W. Birkmire. "CuInSe₂ for photovoltaic applications", *Journal of Applied Physics* 70 (1991) R81-R97.
- [43] S. Wiedeman, J. Kessler, L. Russell, J. Fogleboch, S. Skibo, T. Lommasson, D. Carlson and R. Arya. "Optimization of Cu(In, Ga)Se₂ photovoltaic modules", *Proceedings of the 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Nice (1995)* 2059-2062.
- [44] J. S. Chen, E. Kolawa, C. M. Garland, M. A. Nicolet and R. P. Ruiz. "Microstructure of polycrystalline CuInSe₂/Cd(Zn)S heterojunction solar cells", *Thin Solid Films* 219 (1992) 183-192.
- [45] T. Negami, M. Nishitani, T. Wada and T. Hirao. "Preparation of CuInSe₂ films on CdS films for photovoltaic applications", *Proceedings of the 11th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Montreux (1992)* 783-786.
- [46] S. Menezes, R. Noufi and R. J. Matson. "New configuration and method for CuInSe₂ based thin film solar cells", *Proceedings of the 11th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Montreux (1992)* 779-782.