

Tesista: Matías Hernán Valdés

Ingeniero en Materiales. Universidad Nacional de Mar del Plata.

Doctor en Ciencia de Materiales. Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tema: “Deposición de CuInSe_2 (CISE) y CuInS_2 (CIS) sobre películas semiconductoras para su aplicación en celdas solares fotovoltaicas”

Director de Tesis: Dra. Marcela Vázquez

Lugar de Trabajo: INTEMA - Facultad de Ingeniería – UNMDP.

Fecha de Defensa: 11 de marzo de 2011

Jurados: Dr. Roberto Salvarezza (Universidad Nacional de La Plata)

Dr. Ricardo E. Marotti (Instituto de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Uruguay)

Dr. Celso Aldao (Facultad de Ingeniería, UNMDP)

Resumen:

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

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

El óxido de titanio es un semiconductor tipo n de amplio *bandgap*. Empleando pulverización pirolítica y *doctor blade* respectivamente, se depositó TiO_2 compacto y nanoporoso sobre vidrio conductor. Los calcogenuros de cobre e indio pueden prepararse como semiconductores p-, mostrando altos coeficientes de absorción y energías de *bandgap* que ajustan con la radiación del espectro solar. Muchas son las técnicas que se han empleado para preparar CuInSe_2 (CISE) como películas delgadas. Entre ellas, la electrodeposición presenta diversas ventajas: es económica (ya que no requiere vacío), puede copiar geometrías intrincadas o aplicarse sobre sustratos flexibles y puede ser aplicada a escala industrial.

Cuando el CuInSe_2 se deposita sobre TiO_2 , se forma una heterojuntura p-n con la que la luz puede convertirse en electricidad. Cuando el TiO_2 es nanoestructurado, la juntura p-n está espacialmente distribuida, lo que reduce la difusión de los portadores. La inclusión de una capa delgada de otro semiconductor como capa amortiguadora puede contribuir a mejorar la eficiencia del prototipo de celda solar.

Se empleó como sustrato vidrio conductor ($\text{SnO}_2\text{:F}$). Luego por rocío pirolítico se depositó una capa de anatasa TiO_2 compacta de 100 nm. Esta película previene el cortocircuito de la celda, al evitar el contacto entre el CISE y el vidrio conductor. Luego, se aplicó el recubrimiento de TiO_2 nanoestructurado mediante *doctor blade*. La película resultó de aproximadamente 5 μm y se preparó con cristalitas de 25 nm sinterizadas para formar la capa n- transparente.

Para investigar el rol de las capas amortiguadoras, se depositó eventualmente sobre el TiO_2 In_2S_3 o In_2Se_3 y el conjunto sirvió como sustrato para la electrodeposición de CISE.

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

Se prepararon varios prototipos de celdas solares por electrodeposición de una etapa de CISE sobre TiO_2

La presencia y el espesor de la capa compacta de óxido de titanio, la incorporación de una capa amortiguadora, la presencia de vapor de azufre durante el recocido y el perfil potencial-tiempo empleado en la electrodeposición, todos ellos afectan la eficiencia en la conversión de energía.

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

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

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