



Universidad de Oviedo

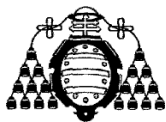
MÁSTER EN CIENCIAS ANALÍTICAS Y BIOANALÍTICAS

Trabajo Fin de Máster

**CARACTERIZACIÓN DE NUEVAS CELULAS SOLARES
(CZTS) EMPLEANDO DESCARGAS LUMINISCENTES
ACOPLADAS A ESPECTROMETRÍA DE MASAS**

Nicolás María Muñoz

Julio 2015, Oviedo



Beatriz Fernández García, Investigadora Postdoctoral del Departamento de Química Física y Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo, y

Lara Lobo Revilla, Investigadora Postdoctoral del Departamento de Química Física y Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo,

CERTIFICAR:

Que el presente Trabajo, titulado “**Caracterización de nuevas células solares (CZTS) empleando descargas luminiscentes acopladas a espectrometría de masas**” ha sido realizado por el alumno NICOLÁS MARÍA MUÑOZ bajo nuestra dirección, constituyendo su Trabajo Fin de Máster del Máster Internacional en Ciencias Analíticas y Bioanalíticas de la Universidad de Oviedo en el curso académico 2014-15, y cuya presentación autorizo.

Oviedo, 13 de Julio de 2015

Fdo: Beatriz Fernández García.

Fdo: Lara Lobo Revilla.

ÍNDICE

1. Introducción	1
1.1. Células solares de capa fina	1
1.1.1. Tipos de TFSC	2
1.1.2. Caracterización de las TFSC	7
1.1.3. Aplicación de las TFSC	8
1.2. Glow Discharge	10
1.2.1. Fundamentos de la GD	10
1.2.2. Modos de descarga en GD	13
1.2.3. Propiedades analíticas de la GD	16
1.2.4. GD acoplada a espectrometría de masas	17
1.2.5. Aplicaciones de la GD	19
2. Objetivos	21
3. Procedimiento experimental	23
3.1. Instrumentación	23
3.2 Muestras	27
4. Resultados y discusión	29
4.1. Optimización de las condiciones de medida.....	29
4.1.1. Optimización de la potencia	30
4.1.2 Optimización de la presión	32
4.2. Análisis de las muestras	35
4.2.1. Cámara de descarga de 4 mm	36
4.2.2. Cámara de descarga de 2 mm	39
5. Conclusiones	51
6. Referencias	52

1- INTRODUCCIÓN.

A día de hoy el consumo energético a nivel mundial va en aumento. Los países que son potencias mundiales y los que están en vías de desarrollo tienen una alta demanda de energía. Tradicionalmente esta demanda energética se intenta suplir con materias primas basadas en carbono como combustibles fósiles (carbón, petróleo o gas), lo que provoca una emisión de contaminantes a la atmósfera. Esto ha derivado en un gran aumento de los niveles de CO₂ en la atmósfera y por tanto en problemas como el efecto invernadero.

Una de las principales soluciones que se encuentran a este problema es el uso de las fuentes de energía renovables. La energía solar es una de las energías renovables que mejor rendimiento puede ofrecer debido a la alta radiación solar que llega a la Tierra. Por tanto, con la tecnología necesaria esta energía se puede aprovechar sin la necesidad de producir una cantidad alta de contaminación medioambiental y reduciendo los gastos debido a su larga vida útil y un mantenimiento mínimo.

1.1- Células solares de capa fina.

Las células fotovoltaicas se están convirtiendo en una interesante alternativa a la hora de la generación de energía eléctrica. Esto se debe a que este tipo de células no genera contaminación acústica o atmosférica ni requiere ningún tipo de combustible. La industria fotovoltaica ha experimentado, durante estos últimos años, un aumento significativo en el progreso tanto en términos de avance científico como en la comercialización, debido al deseo de la comunidad mundial para disminuir la dependencia de los combustibles fósiles a la hora de poder generar energía eléctrica¹.

Cuando los fotones que forman la luz inciden sobre una célula fotovoltaica pueden ocurrir tres situaciones: que los fotones sean reflejados, que los fotones sean absorbidos o que los fotones atraviesen la célula. Sólo se producirá energía eléctrica en el caso en el que el fotón sea absorbido por parte de la célula fotovoltaica. Cuando se absorbe el fotón, la energía de éste se transfiere a un electrón de un átomo que forma parte de la célula y al aumentar de energía este electrón escapa de su posición. El electrón al escapar de su posición normal pasa a formar parte de una corriente en un circuito eléctrico, de esta manera se transforma la energía luminiscente en energía

eléctrica. Por lo tanto, las partes más importantes de una célula fotovoltaica son las capas semiconductoras, pues en ellas se creará la corriente de electrones.

Las células solares de capa fina (TFSC) de silicio son una alternativa a las células solares de obleas de silicio que se han estado usando hasta hace bien poco. El material requerido para construir una TFSC es una pequeña parte de la que se utilizaría para construir una célula solar de oblea de silicio, además otra de las ventajas que tienen las TFSC es el bajo coste de su procesamiento y la facilidad de su deposición a temperaturas más bajas sobre una variedad de sustratos. Si bien el espesor de TFSC es normalmente una pequeña fracción de la de las células solares de obleas de silicio, la absorción de luz en las células de capa fina tiene que ser comparable con el fin de ser competitivos en el mercado hoy en día. Esto se puede lograr mediante el aumento de la trayectoria de la luz en la capa absorbente a través de la dispersión de la luz entrante².

Las capas absorbentes de las TFSC se caracterizan por tener un alto coeficiente de absorción ($10^{-4} - 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$) en el rango de longitudes de onda entre 350 y 1000 nm. Debido a estos altos coeficientes de absorción, si comparamos las TFSC con las obleas de silicio convencionales observamos que con unos espesores menores de 5 micras para las capas absorbentes la absorción de la luz es mayor del 90%, de ahí que sean más económicas las TFSC³.

1.1.1- Tipos de TFSC.

A día de hoy existen cuatro tipos generales de célula de capa fina: las células basadas en silicio amorfo, en CdTe, en compuestos calcopiríricos (CIGS) y en elementos abundantes (CZTS).

- TFSC basadas en Si amorfo

El silicio cristalino presenta una estructura tetraédrica en la que el silicio se encuentra unido a otros cuatro silicios colindantes. Esto provoca que este sólido tenga una estructura cristalina ordenada. A diferencia de esta estructura, el silicio amorfo no tiene este ordenamiento y por tanto presenta una gran cantidad de defectos, lo que le provoca un comportamiento eléctrico no deseado. Para reducir este número de defectos lo que se hace es pasivar el silicio con hidrógeno. En la figura 1 tenemos la estructura de una TFSC de silicio amorfo.

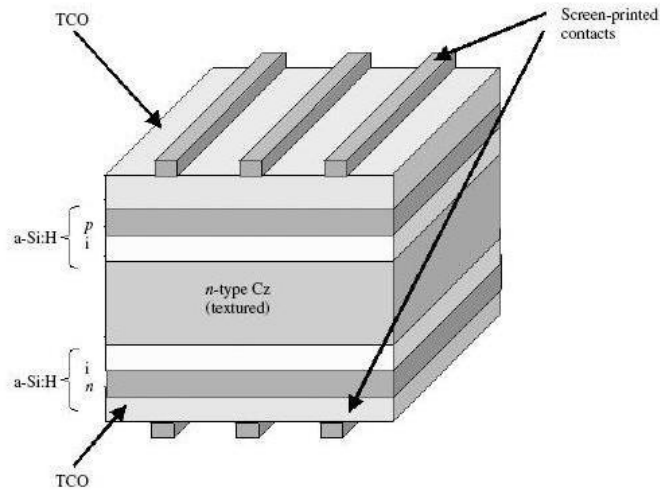


Figura 1. Estructura de una TFSC de silicio amorfo

En el diseño se ve que hay un sustrato, metálico o de algún polímero opaco, que está situado entre dos capas de silicio amorfo pasivado. El orden de las capas es el siguiente: después del sustrato viene una capa de silicio tipo i y a continuación otra de silicio tipo n o p. Después de estas capas de silicio se sitúa la capa de TCO, que son unos óxidos conductores transparentes que sirven para realizar la extracción de las cargas.

- TFSC basadas en CdTe

Las células solares basadas en CdTe consisten en unas heteroestructuras constituidas por varias capas delgadas que son depositadas sobre una matriz. En la figura 2 se puede observar cómo están dispuestas estas capas.

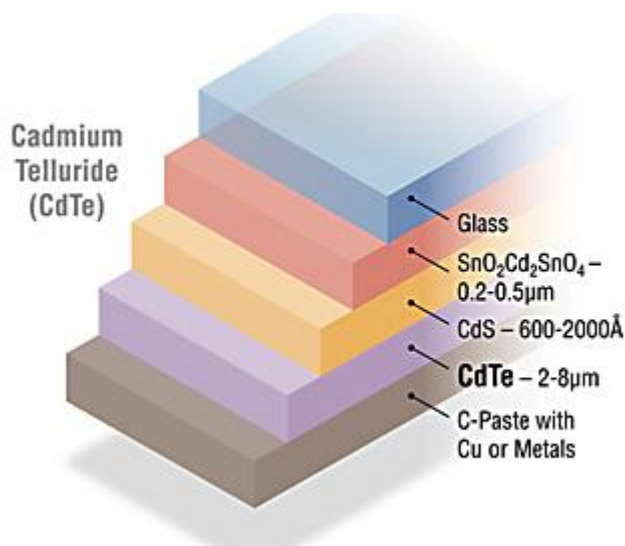


Figura 2. Esquema de las capas existentes en una célula de CdTe y su disposición.

Al principio tenemos un sustrato de vidrio que actuará como soporte de las capas de la célula, esta capa debe ser lo más transparente posible para evitar en mayor proporción posible la absorción en esta capa. Después vendría una capa de un óxido semiconductor transparente, esta capa debe ser de baja resistividad óhmica y de un grosor entre 200 y 500 nm, el material de esta capa suele ser de ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$). La siguiente capa es una película muy fina (100 nm aproximadamente) de CdS, cuya función es dejar atravesar la luz con una longitud de onda mayor de 520 nm. A continuación se sitúa la capa de CdTe, que suele ser de más de dos micras de grosor, esta capa es de un material semiconductor con un alto coeficiente de absorción que permite que la mayoría de los fotones de la luz sean absorbidos por los electrones de esta capa. La última capa consiste en una pasta de carbono que contiene normalmente cobre y se utiliza para cerrar el circuito⁴.

La fabricación de este tipo de células se lleva a cabo mediante técnicas como la deposición física en fase de vapor (se hace en vacío) o la electrodeposición (en ausencia de vacío). Pero la técnica más utilizada a nivel industrial es la deposición por sublimación en espacio cerrado, en la que se sublima un polvo de CdTe a temperaturas de unos 500°C y presiones de entre 0.1 hasta 1 Pa.

- TFSC basados en CIGS

Este tipo de células consiste en la asociación de elementos como Cu, In, Ga, Se y S para formar una capa de semiconductor. En la figura 3 se aprecian las capas que forman una célula de tipo CIGS.

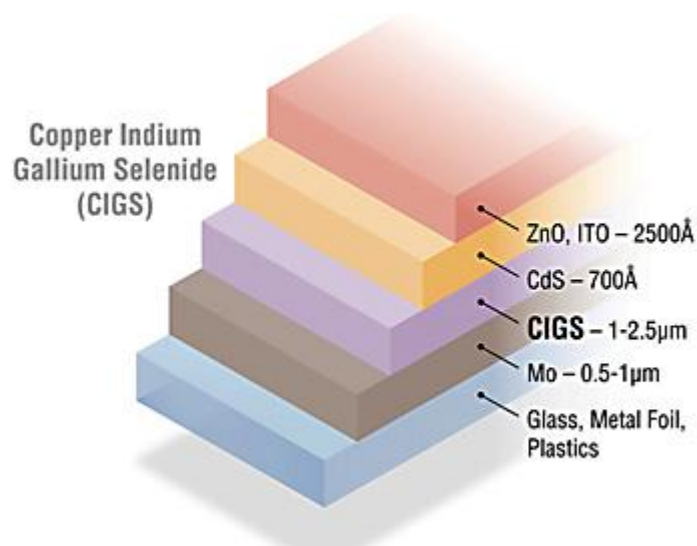


Figura 3. Esquema de la disposición de las capas de una célula de tipo CIGS.

La primera capa consiste en una serie de óxidos de baja resistividad óhmica; esta capa debe de ser transparente a la radiación para facilitar que ésta llegue con la máxima energía posible a la capa semiconductor. La siguiente capa es la más fina de toda la célula (unos 70 nm aproximadamente), esta lámina sólo deja pasar la luz que tiene una longitud de onda mayor de 520 nm. A continuación tenemos la capa de CIGS que en este caso es el material semiconductor. Esta capa esta puesta encima de una lamina de Mo, que actúa como electrodo trasero. Por último tenemos una capa que puede ser de plástico, de vidrio o de algún metal que sirve para cerrar el circuito.

Las técnicas de fabricación de este tipo de células son por deposición de las células a vacío, con el fin de abaratar costes y la más usada es el proceso de co-evaporación en tres etapas, que consiste en ir añadiendo los elementos que componen la capa semiconductor a medida que se va aumenta la temperatura hasta unos 600°C.

- TFSC basados en CZTS

Este tipo de células solares son las que se van a caracterizar en este trabajo. Estas células están compuestas de elementos como el cobre, zinc, selenio y estaño. Estos elementos son muy abundantes en la Tierra, son de bajo coste y son muy poco tóxicos con respecto a los materiales de las células CIGS, lo cual es una gran ventaja frente a este tipo de células. En 1997 el doctor Katagiri consiguió una eficiencia del 0.66% de la conversión de energía con estas células a partir de la técnica de la deposición a vacío. A día de hoy se están estudiando nuevas técnicas con las que mejorar los rendimientos de conversión⁵.

El CZTS es un compuesto semiconductor de estructura cuaternaria. El $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ se puede dividir en dos estructuras, stannite y kesterite, de acuerdo a las diferentes ubicaciones de Cu y Zn o Fe. A día de hoy todavía no existe un acuerdo total sobre cuál de las dos estructuras es más estable y la que predomina en este tipo de semiconductores⁶. En las figuras 4 y 5 se pueden observar las dos posibles estructuras.

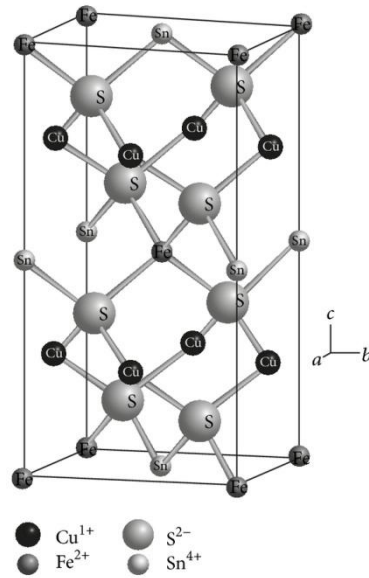


Figura 4. Estructura de stannite para el CZTS.

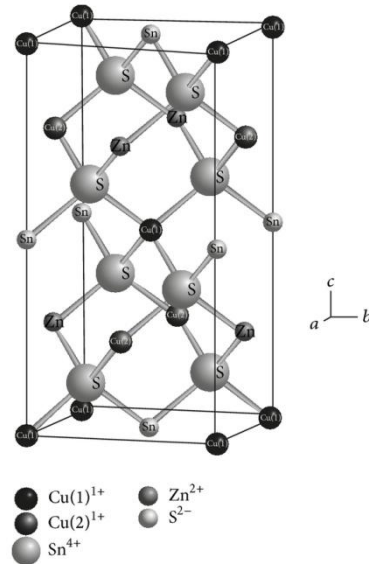


Figura 5. Estructura de la kesterite para el CZTS

En la actualidad existen varias técnicas para la preparación de células solares de capa fina basadas en CZTS. Las más utilizadas son: la deposición electroquímica, la deposición a vacío, la evaporación por un haz de electrones, la irradiación por un magnetrón, la pirólisis con spray, la deposición con láser pulsado y el método de sol-gel⁷.

1.1.2- Caracterización de las TFSC.

Para la caracterización de la composición química se utilizan sobre todo técnicas espectrométricas. Estas técnicas nos permiten conocer información sobre el

tipo de recubrimientos de las capas, los elementos que componen las capas, el grosor de las capas y la concentración elemental en estas. Las principales técnicas de espectrometría que más se han usado son las siguientes:

- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

Consiste en la medida de los electrones emitidos por los átomos que forman la superficie del sólido cuando ésta es irradiada por una fuente monocromática de rayos X. La energía de los fotoelectrones emitidos es característica del átomo y del ambiente químico que existe en la capa. Así pues, la técnica XPS puede proporcionar información estructural y de los estados de oxidación de los elementos en muestras conductoras y aislantes.

- Espectrometría de masas de iones secundarios.

Esta técnica, conocida como SIMS, consiste en el bombardeo de la superficie de la muestra con un haz de iones primarios. Este haz de iones produce el arrancado de iones de la muestra llamados iones secundarios, los cuales se analizan mediante espectrometría de masas. La técnica SIMS es una de las que tiene mayor sensibilidad para el análisis elemental e isotópico de sólidos; también permite el análisis molecular. Cuando se emplea la técnica SIMS puede ser en modo dinámico o en modo estático, la diferencia entre ellas es que en el modo estático los iones primarios son muy poco energéticos y en el modo dinámico los iones primarios son muy energéticos. La desventaja de esta técnica es el efecto matriz que se produce en el arrancado e ionización de la muestra

- Espectrometría de masas de átomos neutros arrancados.

Esta técnica, conocida también como SNMS, es muy parecida a la descrita en el apartado anterior. Consiste en la medida de los átomos neutros arrancados de la muestra (suele ser alrededor del 95% de los iones arrancados) y en su posterior ionización para poder ser analizados en un espectrómetro de masas. El ionizado se suele realizar mediante un bombardeo de electrones o de fotones. Se trata de una técnica con menos efectos de matriz que SIMS.

- Espectrometría ultravioleta-NIR⁸

Esta técnica se basa en la medida de la transmitancia y la reflectancia de las capas de las muestras. Se caracteriza la banda prohibida, por lo que esta técnica necesita un largo procedimiento para la obtención de la energía de esta banda y unos

algoritmos matemáticos para la resolución de unas ecuaciones. Además, necesita sustratos transparentes, por lo que es una técnica limitada. En su lugar se usa la elipsometría. Esta técnica de análisis óptico se basa en el cambio del estado de polarización de la luz después de su reflexión sobre una superficie. La elipsometría permite la determinación de las constantes dieléctricas sin depender de si el sustrato del material es transparente u opaco. Al ser una técnica de muy buena sensibilidad permite determinar el espesor de capa y la energía de bandas prohibidas.

- Descargas luminiscentes

Esta técnica será explicada más adelante en el apartado 1.2, que está dedicado exclusivamente a la explicación de sus fundamentos y aplicaciones, ya que es la que se ha usado en este trabajo fin de máster.

1.1.3- Aplicaciones de las TFSC.

Al principio las células solares se utilizaban como fuente de energía para pequeños artefactos y para lugares donde por diversos motivos no se podía establecer una red eléctrica en la zona. Sin embargo, a comienzo de los años noventa empezó a haber un auge del uso de las células fotovoltaicas debido al desarrollo de estas células en la construcción y su conexión a la red eléctrica. Las células solares empezaron a colocarse en los tejados de los edificios con la función de proporcionar una energía eléctrica en el mismo edificio donde están situados.

A día de hoy el uso de células fotovoltaicas está muy difundido y se usa en muchos ámbitos sociales. Uno de los grandes usos que tienen es la generación y acumulación de corriente eléctrica a gran escala. Para ello se procedió a la construcción de los llamados “huertos solares”, que consisten en una amplia llanura llena de un gran número de células fotovoltaicas colocadas a ras de suelo y conectadas a la red. También tienen cierto uso en lugares donde no es necesaria una gran cantidad de energía para el funcionamiento de artefactos y por tanto no es rentable la construcción de una red en la zona. Este puede ser el caso de sistemas de iluminación como farolas o señales de tráfico, cuyo funcionamiento solo sería necesario en horas de poca luz y durante el día almacenaría la energía captada por la célula que tiene acoplada. Otro uso menos común es en tratamientos de aguas donde la energía creada por la célula fotovoltaica se utiliza para activar una fuente de luz ultravioleta que se encarga de matar las bacterias existentes en el agua.

A parte de estas aplicaciones, también se está investigando el posible uso de células fotovoltaicas como fuente de alimentación en satélites y vehículos espaciales, para aumentar el tiempo de vida una vez que están funcionando en el espacio, y en automóviles con el fin de evitar las emisiones de CO₂ y poder producir vehículos no contaminantes.

1.2- Descarga luminiscente.

La descarga luminiscente o “glow discharge” (GD) es una descarga eléctrica en un gas a baja presión y normalmente en atmosfera inerte, producida al aplicarse una diferencia de potencial entre dos electrodo en contacto con el gas de descarga. El gas de descarga que más se utiliza es el argón, pero también se están realizando estudios para la creación de plasmas con otros gases como nitrógeno o el helio⁹. Una vez que se aplica la diferencia de potencial entre los dos electrodos, ésta provoca la ruptura del gas de descarga obteniéndose electrones e iones cargados de forma positiva. Los iones positivos se dirigen hacia la superficie catódica, la cual va a ser la propia muestra a medir. Al chocar estos iones con la muestra se produce una transmisión de la energía hacia los átomos de la muestra y se produce el arrancado de éstos. Este arrancado se produce en la misma zona, por lo que se va arrancando átomos de todas las capas que contiene la muestra. Todo este arrancado de las distintas capas de la muestra va a dar como resultado final la formación de un cráter en la muestra. El arrancado de estos átomos, iones secundarios y electrones de la muestra provoca que estas partículas choquen con otras en la cámara de descarga generándose nuevas ionizaciones y excitaciones, por lo que tendremos un plasma de baja presión con iones y fotones.

La diferencia de potencial puede ser aplicada mediante una fuente de corriente continua o con un generador de radiofrecuencia. En ambos casos se puede aplicar una descarga que opere en modo de pulsos, pero normalmente se hace en modo continuo.

1.2.1 Fundamentos de la GD.

La GD se fundamenta en la generación de unos iones positivos de Ar que son acelerados hacia la superficie catódica (muestra) aumentando su energía cinética en ese recorrido. Cuando el ion positivo choca contra la superficie de la muestra puede pasar que éste sea reflejado o que penetre y transfiera su energía a los átomos de la muestra. Si ocurre esto último, la transferencia de energía provoca que salgan emitidos electrones secundarios y átomos secundarios. Estos átomos llegan a la zona del plasma y pueden ser excitados o ionizados. Por tanto, podrán ser medidos mediante espectrometría de emisión óptica (OES) o de masas (MS) respectivamente. En la figura 6 se ve de forma general los procesos de una descarga luminiscente.

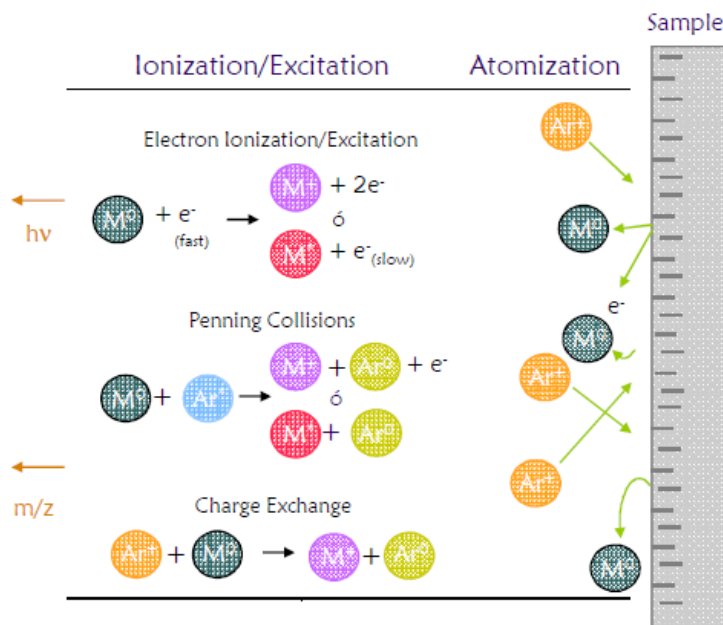
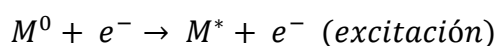
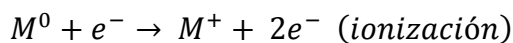


Figura 6. Procesos en una glow discharge.

En el plasma tenemos una mezcla de electrones, iones, átomos neutros y fotones, por lo tanto estos al colisionar entre ellos pueden dar lugar a una serie de procesos diferentes. A continuación vamos a ver los procesos colisionales posibles que se pueden dar en el plasma¹¹.

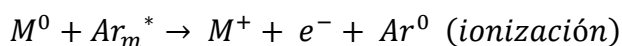
- Impacto electrónico

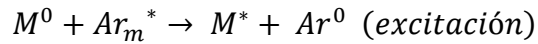
En este proceso se produce la colisión entre un electrón libre y un átomo. Es el proceso más importante de todos ya que se generan más electrones, y esto ayuda al mantenimiento del plasma¹⁰. Si las colisiones se producen con electrones de energía media, éstos producen la excitación de los átomos, en cambio si los electrones son de alta energía lo que se produce es la ionización del átomo.



- Excitación/ionización Penning

Este proceso ocurre cuando se produce la colisión entre un átomo de argón excitado en uno de sus dos niveles metaestables y un átomo de muestra. La energía de los niveles metaestables se utiliza para ionizar un átomo o para excitarlo. Si el potencial de ionización del átomo es menor que la energía del nivel metaestable se produce la ionización del átomo de analito.

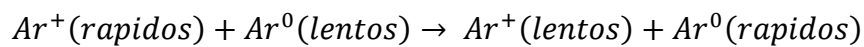




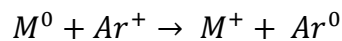
- Transferencia de carga

Existen tres tipos de transferencia de carga: simétrica, asimétrica y disociativa.

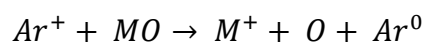
La simétrica se produce cuando existe un choque elástico entre un ion de argón rápido y un átomo de argón lento. La consecuencia de este choque es la transferencia de un electrón del átomo al ion sin que varíe la energía cinética de ninguno de los dos. Esto produce la formación de un ion de argón lento y un átomo de argón rápido. Este proceso es muy importante en la GD ya que produce un gran número de átomos rápidos de argón que colisionarán con la superficie de la muestra.



La transferencia de carga asimétrica se produce entre un ion de argón y un átomo de analito. Lo que ocurren en este choque es se transfiere un electrón desde el átomo al ion produciéndose un ión de analito.



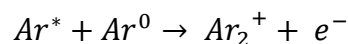
Por último, en la transferencia de energía disociativa lo que se produce es el choque entre una molécula de óxido del analito y un ión de argón. En la colisión ocurre la transferencia de un electrón desde el óxido al ion de argón, además se produce la disociación de dicho óxido, por lo que el resultado final es un ión de analito, un átomo de oxígeno y un átomo de argón.



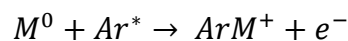
- Ionización asociativa

La ionización asociativa se produce cuando chocan un átomo excitado y un átomo, puede ser de dos tipos, homonuclear y heteronuclear.

La de tipo homonuclear se da cuando el choque es entre un átomo de argón excitado y un átomo de argón en su estado fundamental, el producto final es un ion de argón-2 y un electrón.

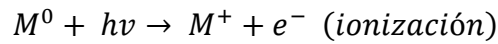


La de tipo heteronuclear se produce en la colisión entre un átomo de argón excitado y un átomo de analito, dando como resultado un ion de Ar-analito y un electrón.



- Fotoionización y excitación

Se produce cuando chocan un átomo de analito con un fotón. El resultado puede ser la ionización del átomo o su excitación.



1.2.2- Modos de descarga en GD.

Los equipos de GD presentan diferentes modos de operación de la descarga luminiscente para el análisis de muestras solidas. Los instrumentos tradicionales de GD tienen fuentes de corriente continua (dc) como alimentación, este tipo de descarga se emplea en muestras eléctricamente conductoras¹². En el caso de que las muestras no sean conductoras, éstas deben mezclarse con una matriz conductora, lo cual es un proceso que genera muchos problemas además de ser largo. Para este tipo de fuente existen dos formas de medida, la continua (o no pulsada) y la pulsada.

El otro tipo de descarga que se puede realizar es la de radiofrecuencia, este tipo de descargas tiene la gran ventaja y el atractivo de que no sólo sirve para muestras conductoras, sino que también se puede utilizar para el análisis directo en muestras no conductoras¹³. Este tipo de descarga también se puede realizar mediante forma no pulsada o pulsada. La forma pulsada tiene la ventaja de que se puede tener un control del plasma mediante la selección de los parámetros del pulso, como la anchura del pulso o la longitud del periodo. Aparte de esta ventaja, al ser una descarga de alta potencia instantánea se produce un aumento de la atomización, de la excitación y de la ionización, todo ello sin llegar a degradar térmicamente la muestra debido a la corta duración del pulso¹⁴. Como en este trabajo se utilizó la medida mediante descarga por radiofrecuencia a continuación se explicaran con más detalle los dos modos que existen de este tipo.

- Descarga de radiofrecuencia en modo no pulsado

Antes de explicar el modo radiofrecuencia vamos a ver qué ocurriría si a una muestra no conductora le aplicamos una corriente continua de alto voltaje. Como no es conductora, la corriente necesaria para mantener la descarga no se transmite a través de la muestra de manera que se crea un potencial de superficie, V_b (figura 7), que cae hasta un valor negativo de V_s . Si este potencial es grande, el gas noble al

introducirse en la cámara se romperá iniciando la descarga eléctrica; estos iones positivos al llegar a la superficie de la muestra serán neutralizados debido a la carga negativa que ha adquirido la superficie, lo que provoca que el potencial decaiga hacia valores más positivos con el tiempo. Una vez se haya alcanzado el máximo valor de iones positivos en la superficie el plasma se extinguirá.

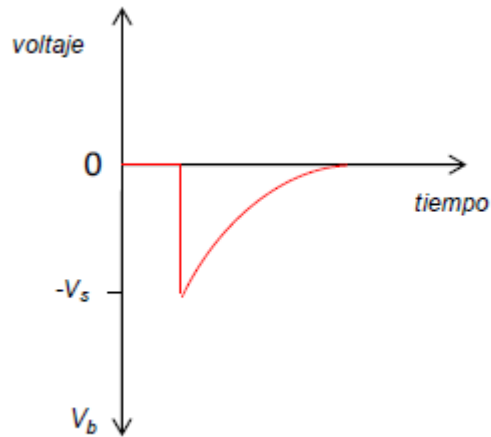


Figura 7. Respuesta de un material no conductor a un impulso de voltaje negativo a lo largo del tiempo.

Cuando aplicamos una descarga de radiofrecuencia lo que se hace es suministrar una fuente de electrones, para neutralizar los cationes, mientras se mantiene un potencial de aceleración negativo controlado en el cátodo. Consideramos que el potencial de radiofrecuencia es sinusoidal, así pues la señal transmitida a la muestra también lo será. Debido a la mayor movilidad de los electrones respecto a los iones positivos, la compensación de la carga durante el semiciclo positivo es mayor que durante el semiciclo negativo lo que da lugar al inicio de la descarga. Así pues, el potencial irá tomando cada vez valores menores y al cabo de un tiempo la corriente de electrones que bombardea la superficie será igual durante ambos semiciclos y el potencial en la superficie de la muestra será negativo durante la mayor parte del ciclo. El valor medio del potencial en la superficie del sólido (potencial real) es llamado *dc-bias* y es el que provoca el arrancado del material¹⁵, en la figura 8 se puede observar la formación de dicho potencial.

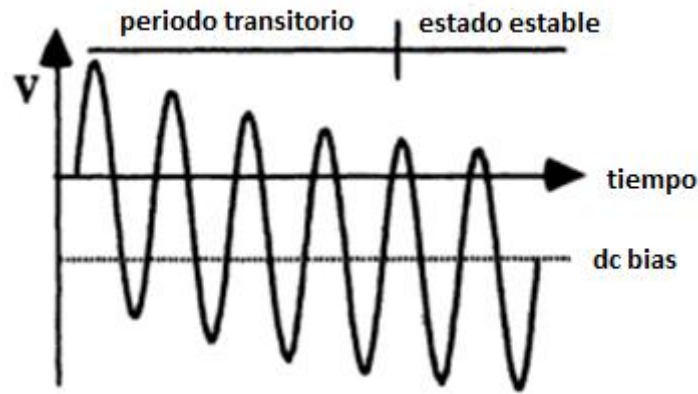


Figura 8. Formación del potencial dc-bias responsable de arrancado del material.

- Descarga de radiofrecuencia en modo pulsado

Esta descarga luminiscente consiste en aplicar un pulso durante un corto periodo de tiempo (del orden de los ms o μ s) y de elevada potencia de manera que se produzca el arrancado de átomos de la muestra durante la duración de dicho pulso. Estos átomos se difundirán por la cámara y comenzaran a colisionar con otras especies produciendo la excitación o ionización de las mismas. El pulso del voltaje no puede volver a aplicar hasta unos mili/microsegundos después produciendo otro conjunto de átomos arrancados que posteriormente son ionizados y excitados. Se estima que los plasmas creados en cada pulso son igual de estables que los creados en el pulso continuo, teniendo señales analíticas reproducibles en las condiciones adecuadas. En la figura 9 se aprecia el esquema básico del modo pulsado.

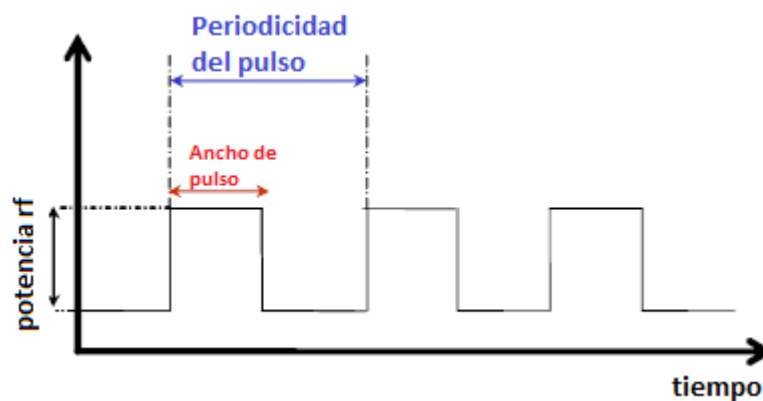


Figura 9. Esquema del modo de operación pulsado

Para cada pulso se pueden distinguir tres regiones temporales en la descarga luminiscente (figura 10). Estas partes son¹⁶:

- La zona del *prepeak* se corresponde con la región justo al comienzo del pulso hasta que el plasma se estabiliza. En esta región se produce la ionización y excitación del gas de descarga, lo que provoca intensas señales debido a mecanismos de impacto electrónico.
- La región del *plateau* va desde el prepeak hasta el final del pulso. Es en esta zona donde se produce el arrancado del material y se caracteriza porque el plasma alcanza un estado pseudo-estacionario.
- La tercera zona es el *afterpeak* o *afterglow*, esta región viene justo a continuación de haber finalizado el pulso. Se caracteriza por el aumento de argón metaestable, que interacciona con los átomos de la muestra provocando la ionización por colisiones de tipo Penning.

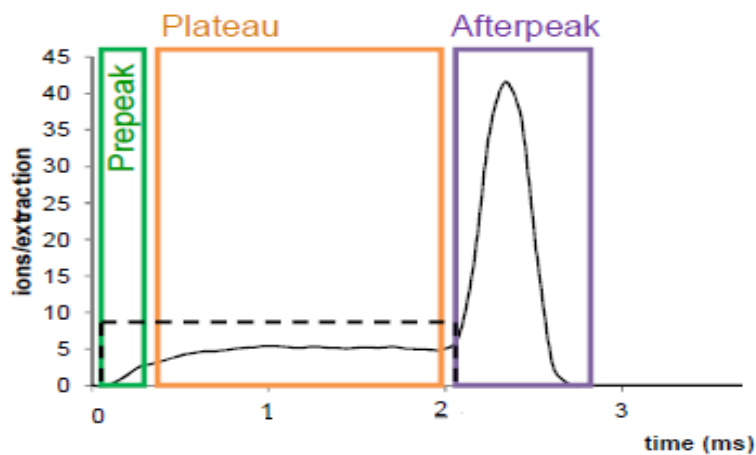


Figura 10. Regiones temporales en el pulso de descarga luminiscente.

1.2.3- Propiedades analíticas de la GD.

La técnica de descarga luminiscente tiene una serie de características que le proporcionan grandes ventajas para el análisis de distintos tipos de muestras. Las propiedades que se deben destacar son las siguientes:

- Versatilidad: es posible el análisis directo de sólidos conductores y no conductores sin la necesidad de realizar una preparación de las muestras. Además, aparte del análisis de sólidos también se pueden analizar muestras en estado líquido¹⁷ y gaseoso¹⁸.
- Mínimos efectos de matriz: esto se consigue gracias a que los procesos de arrancado y de excitación/ionización son totalmente independientes, por lo que

los átomos arrancados de la muestra pierden la información química de su entorno, provocando que no haya efectos de matriz.

- Alta sensibilidad y análisis multi-elemental: se pueden analizar casi todos los elementos de la tabla periódica con muy buenos límites de detección, de ppm en GD-OES y de ppb en GD-MS.
- Arrancado uniforme de los átomos, lo que permite que se puedan obtener perfiles en profundidad con una alta resolución.
- Baja potencia y bajo consumo de gas (menos de 1L/min), lo que simplifica la instrumentación y abarata en gran manera los costes.
- Flexibilidad en el gas de descarga: el gas que más se utiliza es el argón, pero esto no significa que se puedan usar otros gases nobles o mezclas de ellos¹⁹.
- Versatilidad en la detección: se puede aprovechar que en el plasma de iones y átomos excitados la descarga luminiscente puede acoplarse a distintos sistemas de detección. Si se aprovecha la energía que desprende un átomo excitado al volver a su estado fundamental se habla de glow discharge acoplada a espectrometría de emisión óptica²⁰ (GD-OES), en cambio si se aprovechan los iones que se forman en el plasma se habla de glow discharge acoplada a espectrometría de masas (GD-MS). En este trabajo se utilizó esta última técnica, por lo que se hablará de ella a continuación.

1.2.4- GD acoplada a espectrometría de masas.

Esta técnica tiene la capacidad de proporcionar información elemental e isotópica de manera rápida y precisa. Además, como la espectrometría de masas permite el análisis de casi todos los elementos de la tabla periódica (incluso al nivel de trazas), es una técnica que ha ganado en popularidad.

Los analizadores de masas que se utilizan en combinación con la GD son el de tipo cuadrupolo, el de sector magnético y el de tiempo de vuelo²¹ (TOF). En este trabajo se utilizó el analizador de tiempo de vuelo por lo que será el que se describa.

La separación con el TOF se basa en el principio de *dispersión temporal*²². Los iones generados en el plasma se muestrean simultáneamente en un instante, esto hace posible la determinación multi-elemental de las señales y la medida de las relaciones isotópicas con precisión. El fundamento del TOF se basa en la separación de los iones

producidos en la fuente de ionización en función de su relación m/z . Estos iones se aceleran mediante un impulso eléctrico y llegan a la entrada del analizador, donde todos los iones llegan con la misma energía cinética. La energía cinética de un ion depende de su masa y de la velocidad que lleve, por tanto si todos tienen la misma energía cinética su velocidad dependerá de la masa del ion (a menor masa mayor velocidad, así que al detector llegarán antes los iones con una m/z menor).

Existen dos geometrías básicas para introducir los iones dentro del TOF: la axial y la ortogonal²³. En la geometría axial el tubo de vuelo se coloca de forma coaxial con el haz de iones que procede de la fuente, mientras que en la disposición ortogonal, el haz de iones forma un ángulo recto con respecto al tubo de vuelo; esto se aprecia bien en la figura 11. La geometría ortogonal tiene la ventaja de que se reduce la distribución de las velocidades medias iniciales de los iones y la distribución de la velocidad de propagación en el tubo, por lo que mejora la resolución de las masas. Esto no ocurre en la distribución axial.

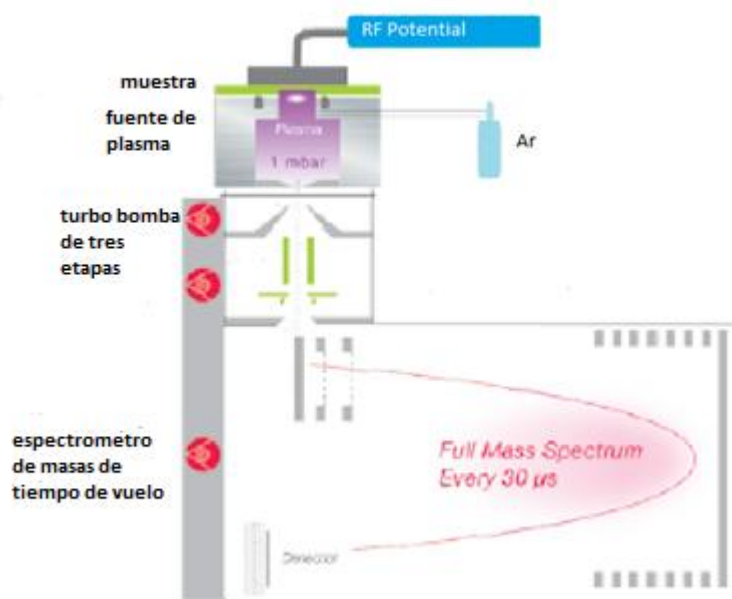


Figura 11. Esquema de un analizador TOF con geometría ortogonal.

Los analizadores TOF pueden operar a una velocidad alta de repetición, también pueden adquirir y promediar un gran número de espectros en periodos de tiempo cortos, dando como resultado una mejora de la relación señal/ruido. Esto le convierte en el analizador ideal para una fuente de descarga luminiscente en modo pulsado.

Los sistemas de detección permiten cuantificar el número de iones que salen del analizador de masas. La señal analítica viene expresada en cuentas por segundo (cps) o en voltios, dependiendo del equipo y del número de iones que lleguen al detector por unidad de tiempo. La propiedad más importante de los detectores a usar en combinación con TOF es que posean una rápida respuesta temporal ya que en el tiempo de vuelo los tiempos son muy cortos (ns). El detector que más se utiliza en los equipos de TOF-MS es el de placas multicanal, que es un multiplicador de iones secundarios que detecta y amplifica en dos dimensiones.

1.2.5- Aplicaciones de la GD.

La glow discharge es una técnica que se utiliza tanto para el análisis de muestras homogéneas como para muestras con recubrimientos en estado sólido, líquido o gaseoso.

- Análisis de muestras sólidas.

Esta es la aplicación más común en las descargas luminiscentes en la actualidad. Se puede llevar a cabo el análisis tanto en muestras homogéneas como en muestras con recubrimientos. La primera aplicación de las descargas luminiscentes fue el análisis elemental de muestras homogéneas como aleaciones metálicas²⁴, vidrios²⁵, polímeros²⁶, etc.

La facilidad con la que se eliminan las capas de la superficie de una muestra y el control que se tiene del proceso de sputtering beneficia que la glow discharge se use para el análisis de muestras con recubrimientos. Algunos ejemplos de este tipo de muestras que se suelen analizar son sin ir más lejos las células solares de este trabajo, también se analizan recubrimientos de zinc²⁷, de óxidos²⁸ o, por ejemplo de cerámicos²⁹.

- Análisis de disoluciones.

Aunque en principio las descargas luminiscentes se utilizan para el análisis de sólidos, se ha investigado la posibilidad de analizar muestras líquidas. Para poder realizar este tipo de análisis se debe eliminar previamente el disolvente, bien por secado o haciendo evaporar el elemento para introducirlo en la descarga.

- Análisis de muestras gaseosas.

Los plasmas del glow discharge no poseen un equilibrio térmico local, la temperatura cinética del gas plasma es baja y las temperaturas de excitación electrónica son altas, esto convierte a la GD en una técnica buena para el análisis de gases. La principal aplicación en este campo es como detector en cromatografía de gases para el estudio de compuestos orgánicos³⁰.

2- OBJETIVOS.

En los últimos años las células solares de capa fina han experimentado un gran incremento en su uso ya que ofrecen ciertas ventajas con respecto a las células solares convencionales de silicio cristalino. El problema reside en que el rendimiento de estas células solares de capa fina con respecto a las convencionales es menor, por lo que se están realizando estudios para mejorar la eficacia de estos dispositivos. En este trabajo se estudiarán las células solares de tipo CZTS; este tipo de células contienen una capa de semiconductor con elementos como zinc, azufre, selenio, estaño y cobre.

La descarga luminiscente acoplada a detección por espectrometría de masas ofrece interesantes prestaciones para el análisis elemental de sólidos con resolución en profundidad. Con esta técnica se puede obtener información sobre los diferentes elementos que componen las capas, posibles procesos de difusión entre capas, saber la concentración de los elementos en las capas y la profundidad de las mismas. Para realizar la caracterización de las células solares de tipo CZTS se utilizara un equipo de GD-MS que es una novedad en el mercado. Este equipo posee una fuente que trabaja en modo pulsado de radiofrecuencia y el espectrómetro de masas que utiliza es de tiempo de vuelo por lo que la técnica utilizada es rf-PGDTOFMS. El equipo se conoce comercialmente con el nombre de “PP-TOFMS”.

Por lo tanto el objetivo de este trabajo es identificar las diferentes capas de las células solares y comprobar la disposición de estas. Este paso resulta de vital importancia a la hora de conocer mejor las células solares, lo que podría ayudar a mejorar el rendimiento de las mismas optimizando su procedimiento de síntesis. Para ello, el trabajo se realizó en una serie de etapas en los que se había marcado un objetivo parcial. Estas etapas son:

- Optimización de las condiciones de medida (potencia y presión) para el análisis de las capas de la célula.
- Obtención de los perfiles cualitativos, en diferentes condiciones, con la ayuda de un perfil de pulso y un espectro de masas, ya que muchos de

los elementos presentes pueden estar interferidos por especies que existen en el plasma.

- Comprobación de las relaciones isotópicas de las especies existentes en cada capa para demostrar que la señal del elemento es correcta.
- Observación y cálculo de la resolución en profundidad de las capas a través del criterio de Morita³¹.

3- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En este apartado se describirá tanto el equipo utilizado, incluyendo el software empleado para la medida y el tratamiento de datos, como las muestras que se analizaron.

3.1- Instrumentación.

El equipo utilizado para este trabajo es un PP-TOFMS (Plasma Profiling Time Of Flight Mass Spectrometer, HORIBA SCIENTIFIC, Francia). Este equipo es nuevo en el mercado y apenas se ha comercializado en otros lugares del mundo. En la figura 12 aparece una imagen del equipo que se describirá a continuación.



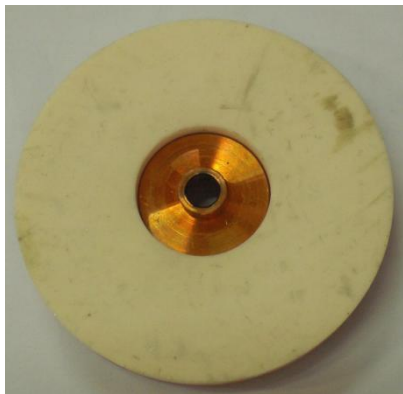
Figura 122. Imagen del equipo utilizado en este trabajo.

Este equipo consta de las siguientes partes:

- Una fuente de que puede operar en modo pulsado o no pulsado.
- Una cámara de descarga.
- Un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo de tipo ortogonal (TOFWERK, Suiza).
- Un detector de tipo microchannel plate (MCP).
- Unas bombas de vacío, las cuales son: una bomba seca que se encarga de hacer vacío en la cámara de descarga, una bomba rotatoria que sirve para conseguir el vacío en la interfase y en el tubo de vuelo, y una bomba turbomolecular que se usa para hacer el vacío en el tubo de vuelo.
- Un sistema de refrigeración (VAN DER HEIJDEN, Holanda).

- Para el manejo de los parámetros de medida y de los datos de las muestras durante análisis se utilizó el software *TOF viewer* a partir del cual una vez obtenidos los resultados se podían calibrar las medidas y tratar los espectros de masas, perfiles de pulso y perfiles en profundidad.
- Se utilizaron dos cámaras de descarga de distintos diámetros, una de 2 mm y la otra de 4 mm. En la figura 13 se pueden observar ambas.

a)



b)

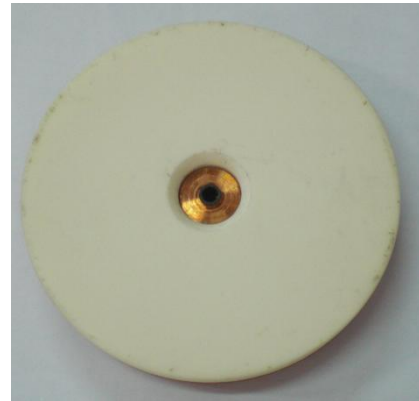


Figura 13. Cámaras de descarga usadas en este trabajo. a) 4 mm de diámetro b) 2 mm de diámetro.

- Por último también cabe indicar que el gas de descarga utilizado es Ar (AIR LIQUID, ESPAÑA) con una pureza del 99.999%

Con el software del equipo es posible es posible también llevar a cabo el tratamiento de los resultados de las muestras. En este software nos aparecen tres ventanas: una con el espectro de masas, otra con el perfil de pulso y otra con el perfil en profundidad. Lo primero, y muy importante, es calibrar el espectro de masas. Para ello se utilizan dos especies que se encuentren siempre en el plasma, en este caso se usaban los iones de C^+ y Ar_2^+ . Una vez tenemos calibrado el espectro, éste se utiliza para poner rangos de masas a cada elemento y así poder diferenciar los picos de cada elemento de sus respectivas interferencias; para ello hay que tener promediados los perfiles de pulso y profundidad. En la figura 14 aparece un ejemplo de un espectro de masas obtenido en una medida.

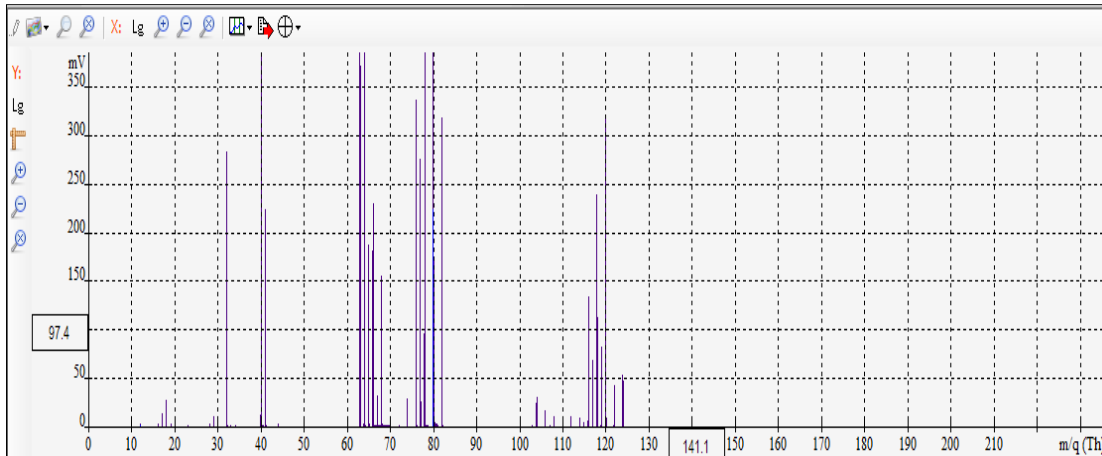


Figura 14. Ejemplo de un espectro de masas de una muestra.

Por otro lado, el perfil de pulso nos indica la zona en la que tenemos la señal analítica más alto para cada elemento de medida. Además, si se promedia es posible seleccionar un rango de pulso en el que queremos que nos aparezca el espectro de masas, normalmente se escoge la zona del máximo de pulso. Si no se promedia, aparece una zona concreta en el perfil del pulso, generalmente en el “afterglow” donde las señales son máximas, para cada elemento seleccionado que ayuda a precisar el área de la señal de ese isótopo y su desviación estándar. En la figura 15 tenemos un ejemplo de un perfil de pulso de una muestra sin promediar.

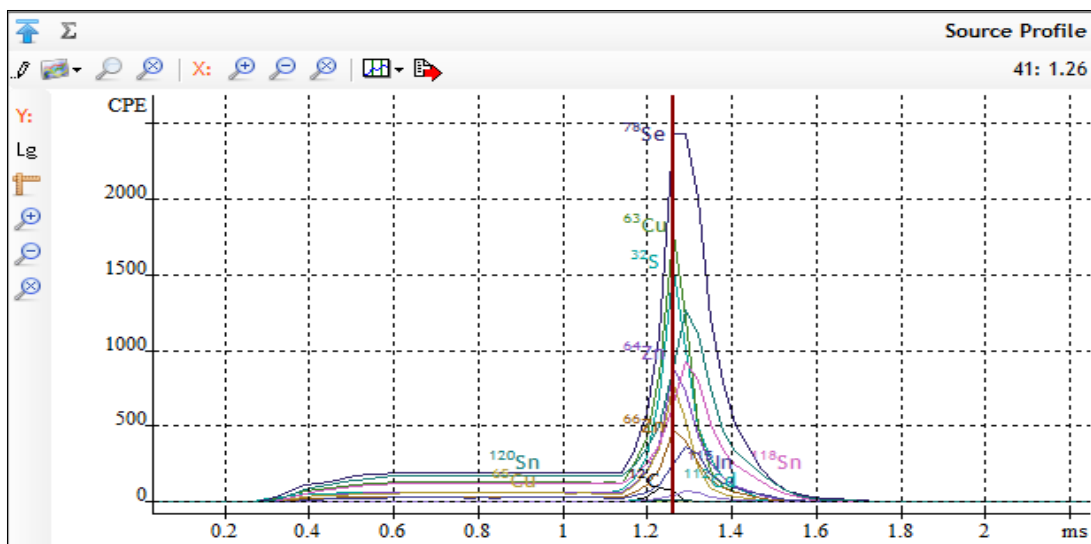


Figura 15. Ejemplo de un perfil de pulso, en este caso no hay seleccionada zona de afterglow.

Por último se encuentra el perfil en profundidad, en este perfil se ve la evolución de la intensidad de la señal de los elementos seleccionados a medida que se profundiza en la muestra. En esta zona, cuando se promedia y se elige un rango, se puede obtener el espectro de masas y el perfil de pulso de la zona seleccionada. Por

tanto, si se selecciona una capa se obtiene la información necesaria de esa capa. En la figura 16 tenemos el ejemplo de un perfil de profundidad de una muestra.

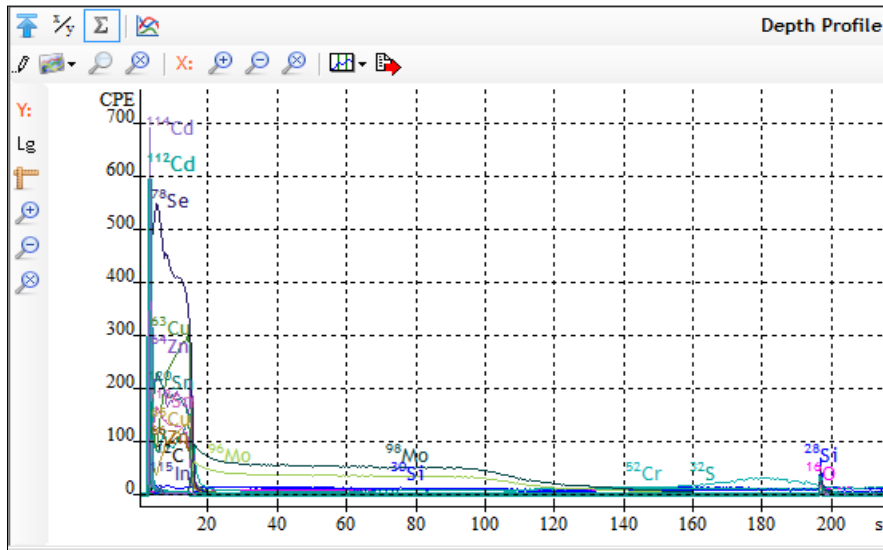


Figura 16. Ejemplo de un perfil de profundidad de una muestra.

Con la ayuda de estos tres perfiles (perfil de masa, perfil de pulso y perfil en profundidad) podemos sacar la intensidad de las señales de los respectivos isótopos en cada capa. Con estas señales se realiza la relación isotópica y se compara con la teórica; así comparándolas se ve que si está desviado del valor teórico significa que la señal no es correcta debido a algún tipo de interferencia.

A través del perfil en profundidad se puede calcular la resolución en profundidad de las capas. Este parámetro se calcula en el tramo de caída de la capa y se necesita conocer los valores de tiempo al 84%, al 16% y al 50% de la intensidad de la señal máxima del elemento en la caída de la señal de la capa. En la ecuación 1 aparece como se calcula el valor de la resolución relativa en profundidad IRRP (RRP) según el criterio de Morita.

$$RRP = \frac{t_{84\%} - t_{16\%}}{t_{50\%}}$$

Ecuación 1. Cálculo de la resolución de las capas por el criterio de Morita.

Cuanto más bajo sea el valor del resultado de la ecuación de Morita mejor, resolución tiene las capas y por tanto existe una mejor discriminación de las mismas en la muestra.

3.2- Muestras.

Las muestras que se van a investigar en este trabajo son cinco y todas provienen de la Fundación ITMA (Avilés). Las muestras consisten en las capas que forman una célula fotovoltaica depositadas sobre una base de vidrio. La primera muestra es la capa o capas iniciales y a partir de ésta se le van añadiendo capas hasta llegar a la última muestra que es la célula completa. Las capas de Cr y de CdS se depositaron por técnica de evaporación térmica (en vacío), las de Mo y de ITO por la técnica de deposición física en fase de vapor (en vacío) y la capa de CZTS se depositó por la técnica de spin coating (proceso en húmedo). A continuación se explica brevemente en qué consiste cada muestra.

- **Muestra 1:** Se trata de un vidrio homogéneo de 2 mm de grosor, este vidrio es la base de las células fotovoltaicas. La medida de este vidrio se utiliza para la optimización de los parámetros de medida. En la figura 17 a) aparece una imagen de esta muestra.
- **Muestra 2:** Se trata de una lámina que tiene una capa de molibdeno, otra de cromo y la base de vidrio. Estas capas que se añaden sirven para cerrar el circuito de la célula. En la figura 17 b) se puede ver una foto de esta muestra.
- **Muestra 3:** Esta muestra es igual que la muestra 2 pero con una capa extra de CZTS. Esta capa actúa como semiconductor y contiene elementos como cobre, zinc, azufre, estaño y posiblemente selenio. La figura 17 c) contiene la imagen de esta muestra.

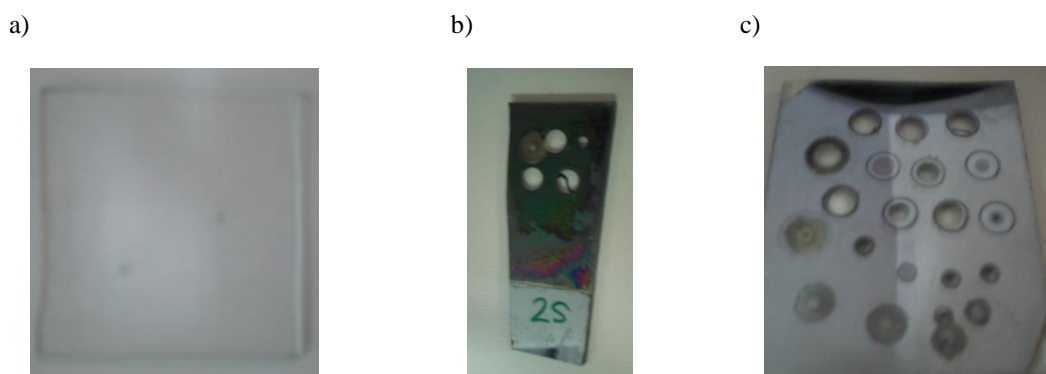


Figura 17. Imágenes de las muestras: a) 1, b) 2 y c) 3.

- **Muestra 4:** En este caso tenemos la misma estructura que en la muestra 3 con la única diferencia que en este caso tenemos una capa muy fina de sulfuro de cadmio (zona azul en la imagen de la figura 18). Esta capa sirve para la selección el máximo de longitud de onda de luz que va a llegar al semiconductor. La muestra 4 y la muestra 5 se encuentran en la misma oblea, lo que dificultó un poco la medida de ambas.
- **Muestra 5:** Esta muestra se corresponde ya a la célula completa. Es igual que la muestra 4 pero contiene una capa de ITO (que en teoría es una mezcla de indio y oxido de estaño) y sirve para dejar pasar la gran mayoría de la radiación solar. En la imagen de la figura 18 se ve que esta zona se corresponde con la zona de círculos.



Figura18. Imagen de la oblea que contiene la muestra 4 (zona azul) y la muestra 5 (zona de los círculos).

4- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1- Optimización de las condiciones de medida.

La optimización de las condiciones de medida es una etapa muy importante a la hora de conseguir buenos resultados de la medida de la muestra. Con unos parámetros apropiados de medida se consigue un buen arrancado de los átomos de la muestra y que los cráteres de medida sean círculos perfectos (lo que significa que el plasma no se ha expandido en la superficie de la muestra), de paredes verticales y del fondo plano. Los dos parámetros que más influyen en el arrancado de material y en la forma de los cráteres son la potencia de radiofrecuencia y la presión del gas de descarga en la GD. Por tanto, estos dos parámetros serán los que se optimizarán. Para la medida de las muestras se utilizaran dos cámaras de descarga distintas, una con un ánodo de 2 mm de diámetro interno y la otra de 4 mm de diámetro interno, por lo que la optimización de las condiciones se debe hacer con las dos cámaras de descarga.

En la optimización de los parámetros de medida se utiliza una muestra que consiste en una placa de vidrio homogéneo de 2 mm de grosor. La optimización se realiza sobre esta placa de vidrio ya que las capas de las células fotovoltaicas a analizar están depositadas sobre un sustrato de vidrio de un grosor similar. Para optimizar las condiciones se escogieron ciertos elementos que contiene el vidrio para ver su evolución durante las medidas. Un aspecto a tener en cuenta a la hora de las medidas es que ciertos elementos pueden estar interferidos por otras especies presentes en el plasma. En la tabla 1 se exponen las posibles interferencias de algunos de los elementos medidos en la optimización.

Tabla 1. Elementos medidos en la optimización con sus respectivas especies interferentes.

Elemento	Interferencia
^{23}Na	-
^{24}Mg	$^{12}\text{C}_2$
^{27}Al	-
^{28}Si	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$
^{29}Si	$^1\text{H}^{14}\text{N}_2$
^{30}Si	-
^{32}S	$^{16}\text{O}_2$
^{39}K	$^{16}\text{O}^{23}\text{Na}$
^{41}K	$^1\text{H}^{40}\text{Ar}$
^{44}Ca	$^{16}\text{O}^{28}\text{Si}$
	$^1\text{H}^{16}\text{O}^{27}\text{Al}$
	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$
^{120}Sn	-

Para evitar estas interferencias lo máximo posible, se puede ajustar la zona del afterglow en el perfil de pulso, para seleccionar de forma correcta el elemento deseado. También se tienen que ajustar los rangos de masas de cada elemento en el espectro de masas. Entre los isotopos de Si, el que se seleccionó para la medida fue el de ^{30}Si ya que no tenía especies interferentes. En el caso del potasio el elegido fue el ^{39}K debido a que la interferencia que posee no existe en un porcentaje muy alto. Por el contrario, la especie que más dificultad tiene a la hora de ver la señal es la del ^{44}Ca ya que posee un alto número de especies que interfieren y, además, alguna de estas especies tiene una señal notoria (p.e. CO_2). Las condiciones en las que se realizó la optimización fueron un ancho de pulso de 1 ms, un periodo de 4 ms y una frecuencia de 250 Hz; se recoge un punto del espectro cada 400 ms. Además se seleccionó un *blanking* a las siguientes especies: $^{40}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$ y $^{40}\text{Ar}_2^+$. El blanking se realizó a estas tres especies ya que son las que existen mayoritariamente en el plasma y pueden saturar la señal; de esta manera conseguimos que esto no ocurra.

4.1.1- Optimización de la potencia.

Para optimizar la potencia se escogió un rango de 10 W hasta 100 W variando la potencia de 10 en 10 W. En algunos casos cuando la potencia es muy pequeña el plasma no enciende, por lo que no se puede obtener medida de la muestra a esa potencia.

- ***Cámara de descarga de 4 mm.***

En este caso el rango final de la medida de la potencia fue de 20-100 W. La presión a la que se realizó la medida fue de 110 Pa.

Para las medidas de la potencia si se representa la intensidad de la señal de cada elemento frente a la potencia empleada en la medición nos queda la siguiente gráfica que aparece en la figura 20.

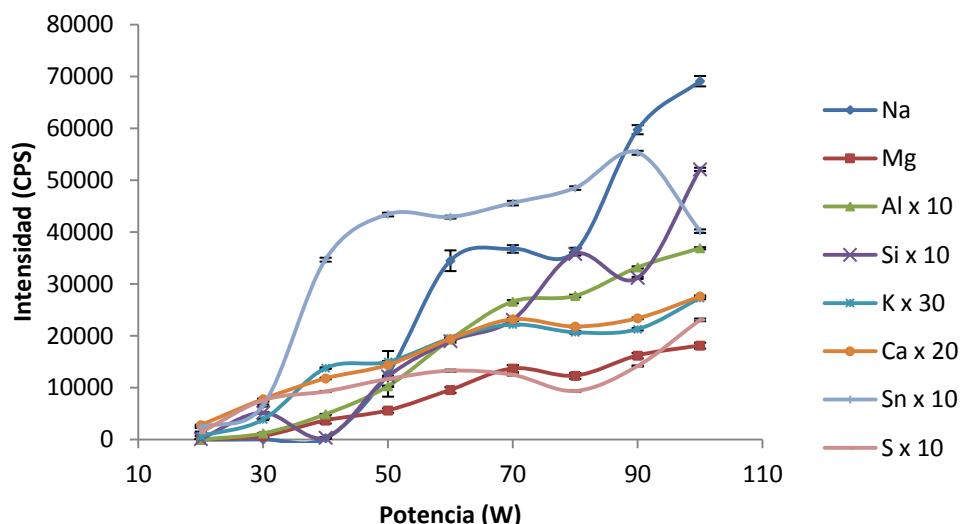


Figura 20. Representación de la evolución de las señales de los elementos seleccionados para la optimización de la potencia con la cámara de descarga de 4 mm.

Como se observa en la figura 20 además de la señal de los diferentes isótopos también se incluye la desviación estándar de la intensidad, en forma de intervalo. En algunos casos, y para que en la gráfica se aprecie bien, se han multiplicado las señales ya que sus valores de intensidad eran muy bajos y no se veían bien o solapaban con otros elementos por ser de valores parecidos.

Si nos fijamos en los valores de las señales, como lógicamente se podía esperar, a mayor potencia mayor señal. La limitación de emplear potencias altas es que se puede producir la rotura de la muestra durante la medida, por lo que la potencia elegida para esta cámara de descarga es de 70 W. Esta potencia fue elegida debido a que en la medida se observó que había un punto de inflexión a esta potencia y en los elementos que seguía creciendo la señal con la potencia se vio que la pendiente entre 70 y 80 era mucho menor que entre 60 y 70, por lo que el aumento de la señal en 70 W era mayor.

- **Cámara de descarga de 2 mm.**

La optimización con esta cámara de descarga se hizo de la misma manera que con la cámara de 4 mm. El rango de potencias con el que se midió fue el mismo también, la única diferencia en las condiciones de medida es que en este caso la presión del gas de descarga fue de 130 Pa. En este caso las medidas de 10, 20 y 30 W no daban señal, por lo que la medida comienza a una potencia de 40 W. En la figura

21 aparece la evolución de las señales de los elementos mientras se va aumentando la potencia.

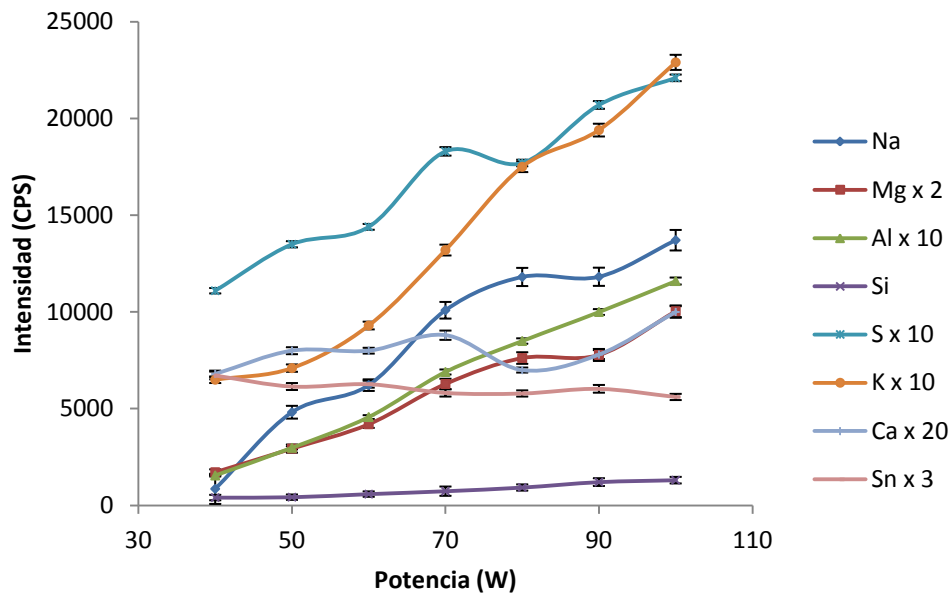


Figura 21. Representación de la evolución de las señales de los elementos seleccionados para la optimización de la potencia con la cámara de descarga de 2 mm.

La potencia escogida en este caso es de 80 W. Se escogió esta potencia porque en la mayoría de los elementos tenemos un punto de inflexión o una pendiente máxima al llegar a 80 W. Si nos fijamos en la gráfica vemos que en algunos casos (p.e. S ó Ca) parece que es mejor la potencia de 70 W, pero hay que tener en cuenta que las señales han sido multiplicadas, por lo que la diferencia entre la señal de una potencia y otra es en realidad prácticamente despreciable.

4.1.2- Optimización de la presión.

En el caso de la presión se monitorizaron las señales en un rango de 80-200 Pa variando de 20 en 20 Pa. De este modo se pudo observar cuál era el mejor rango. A continuación, una vez obtenido el rango óptimo, en la misma medida se varió la presión de 10 en 10 Pa para poder elegir la presión ideal de medida.

- **Cámara de descarga de 4 mm.**

Con esta cámara de descarga se pondrá una potencia de arranque de 70 W. Una vez visto la variación de las señales en el rango de 80 a 200 Pa, se eligió como rango de optimización de 80-130 Pa. Los elementos que se midieron fueron exactamente los mismos que para la optimización de la potencia. A continuación en la figura 22 vemos la gráfica de la medida que se realizó con la cámara de descarga de 4 mm de diámetro.

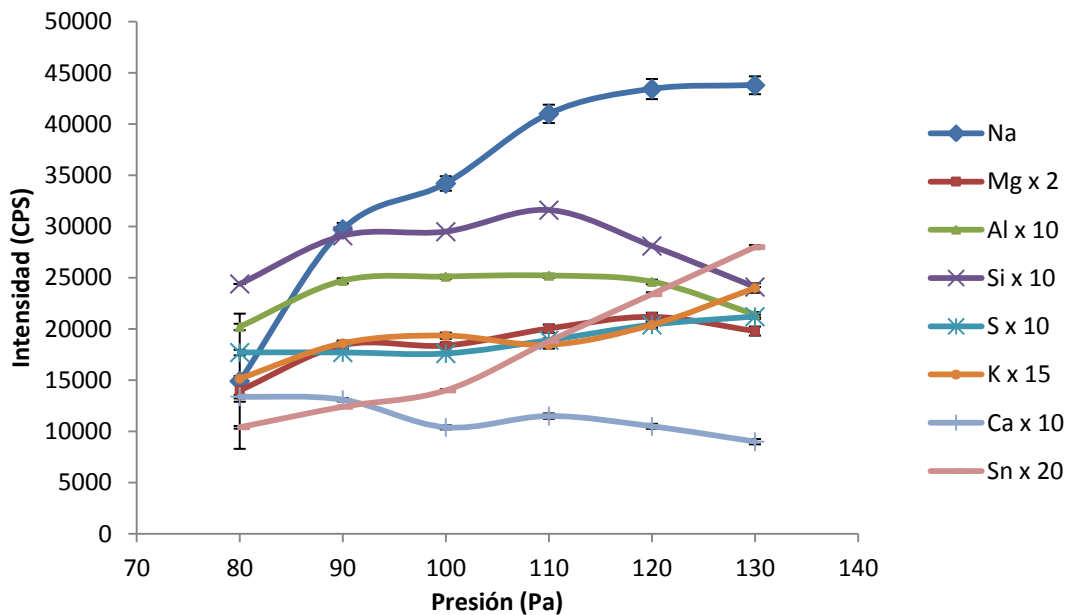


Figura 22. Representación de la evolución de las señales con la variación de la presión con la cámara de descarga de 4 mm.

Si nos fijamos en la gráfica vemos que en la mayoría de los elementos la presión óptima está entre 110 Pa y 120 Pa, ya que aparece un máximo o una señal cercana a la máxima en estos valores de presión. Finalmente se eligió 110 Pa como presión para la cámara de descarga de 4 mm de diámetro ya que la mayoría de los elementos tenían una mayor señal a esta presión.

- **Cámara de descarga de 2 mm.**

La optimización de la presión con esta cámara se realizó a una potencia de 60 W. Una vez visto como variaban las señales en el rango de medida de 80-200 Pa se decidió que la optimización se haría en el rango de 100-160 Pa. En la figura 23 vemos la evolución de las señales con la variación de la presión.

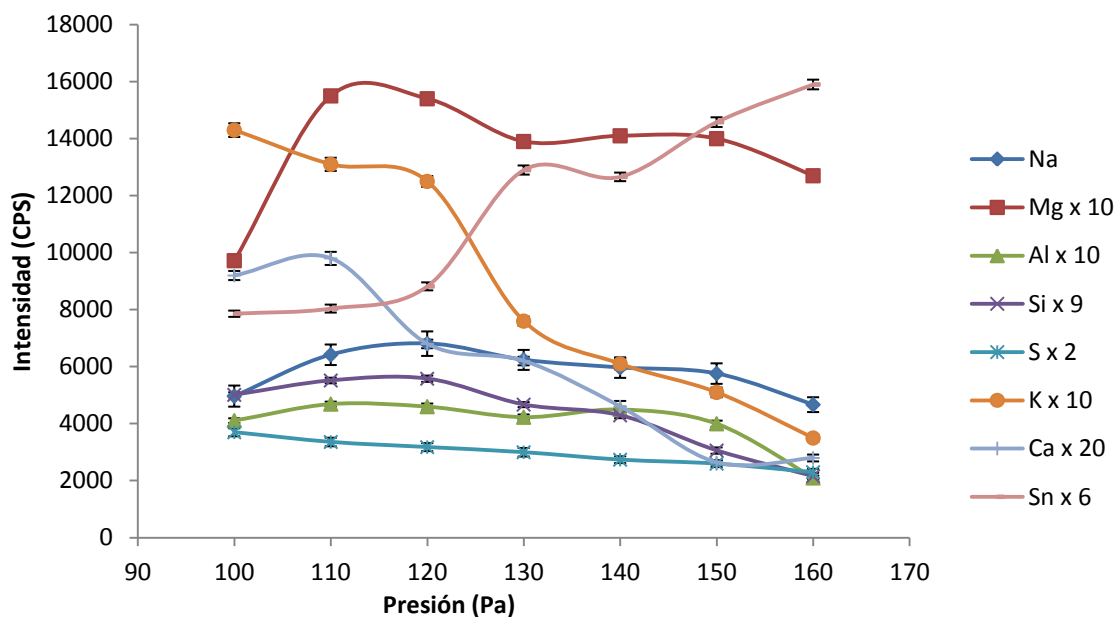


Figura 23. Representación de la evolución de la señal frente a los cambios de presión con la cámara de descarga de 2 mm.

Como se puede apreciar en la gráfica la presión óptima vuelve a estar otra vez entre 110 y 120 Pa. La diferencia es que esta vez se escogió 120 Pa porque la mayoría de los elementos dan una mayor señal a esta presión que a 110 Pa.

A modo de resumen, en la tabla 2 se recogen las condiciones elegidas para la medición de las muestras.

Tabla 2. Condiciones finales elegidas para la medida de las muestras.

Cámara de descarga	Potencia	Presión
4 mm	70 W	110 Pa
2 mm	80 W	120 Pa

4.2- Análisis de las muestras.

Las muestras que se analizaron fueron cuatro. Casi todas ellas se analizaron bajo dos condiciones de medida, una fue en las condiciones óptimas que se obtuvieron en el apartado anterior y las otras condiciones modificando la presión para evaluar si se podía mejorar la resolución en profundidad de las capas. Las otras condiciones de medida (ancho de pulso, periodo frecuencia, etc.) son exactamente las mismas que en el apartado de optimización. La muestra 2 se midió con la cámara de descarga de 4 mm y la de 2 mm de diámetro, mientras que el resto de las muestras se midieron solo con la cámara de descarga de 2 mm de diámetro. Las otras muestras no se pudieron medir con la cámara de descarga de 4 mm por falta de espacio en la muestra para un cráter de tales dimensiones.

Lo primero que se pretende en este trabajo es la comprobación de los elementos que forman cada una de las capas de la célula. A continuación se expone, en la tabla 3, los principales elementos que se van a medir, sus isótopos y las posibles interferencias que tiene cada isótopo.

Tabla 3. Principales isótopos que componen las capas de las muestras con sus respectivas interferencias.

Isótopo	Interferencia
^{16}O	-
^{32}S	$^{16}\text{O}_2$
^{52}Cr	$^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}$
^{53}Cr	-
^{63}Cu	$^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}$
^{64}Zn	-
^{65}Cu	-
^{66}Zn	-
^{76}Se	-
^{78}Se	-
^{80}Se	$^{40}\text{Ar}_2$
^{96}Mo	-
^{98}Mo	-
^{112}Cd	-
^{113}In	-
^{114}Cd	-
^{115}In	-
^{118}Sn	-
^{120}Sn	-

Como puede verse en la tabla 3, los elementos que tienen interferencias son los de masas menores a 80, que son las masas comunes de las especies existentes en el plasma. Para el selenio no se puede medir el isótopo de masa 80, ya que la interferencia del argón es enorme (debido al plasma), por tanto en este caso se miden los otros dos isótopos mayoritarios.

El azufre es otro caso en el que también su interferencia da una señal muy amplia; además a este problema hay que sumarle que de azufre solo hay otro isótopo, de muy poca abundancia. Como se verá más adelante, las relaciones isotópicas en el azufre no se cumplirán debido a que la señal del isótopo mayoritario se ve aumentada en gran cantidad por la interferencia de la molécula de oxígeno.

De las otras dos posibles interferencias que nos quedan, la del cobre es la que menos problemas da y la que tiene más facilidad a la hora de discriminarla en el espectro de masas, pero la del cromo es algo más problemática tal y como se encuentra recogido más adelante cuando para este elemento no se cumplan las relaciones isotópicas.

A continuación se irán mostrando los resultados de los análisis de las muestras.

4.2.1- Cámara de descarga de 4 mm.

- Muestra 2

La muestra 2 se midió primero en las condiciones óptimas experimentales (70W y 110 Pa) para ver el perfil cualitativo, la resolución de las capas y si se cumplen las relaciones isotópicas en las señales.

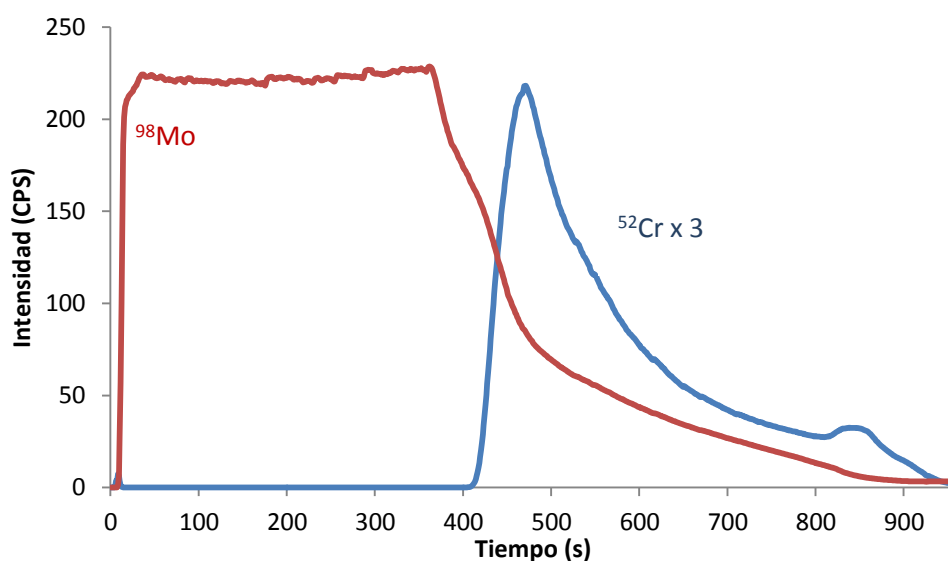


Figura 24. Perfil cualitativo de la muestra 2 medido a 70 W y 110 Pa.

En el perfil de la figura 24 se observan las dos capas que tenemos sobre el sustrato de vidrio. Por tanto, el orden de las capas es: molibdeno, cromo y vidrio. La señal de cromo se ha aumentado tres veces para una mejor apreciación. Los dos isótopos que salen representados son los más abundantes; con los menos abundantes las capas salen igual, pero la señal no es tan grande. Vemos que la capa de molibdeno y cromo no bajan de una manera rápida, esto es probablemente debido a que las condiciones de medida no son las correctas o bien a que las dos capas se han mezclado durante el proceso de síntesis de las muestras. Si nos fijamos en el criterio de Morita y en la relación isotópica ($^{98}\text{Mo}/^{96}\text{Mo}$ y $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$) se obtienen los valores recogidos en la tabla 4:

Tabla 4. Valores del criterio de morita y de las relaciones isotópicas de la muestra 2 medidas con la cámara de descarga de 4 mm, a 70 W y 110 Pa.

Elemento	Morita	Relación isotópica experimental	Relación isotópica teórica	SD isotópica experimental
Mo	0.559	1.523	1.450	0.003
Cr	0.469	7.800	8.819	3.093

Con respecto al valor de Morita, como ya se ha expuesto, cuánto más bajo es este valor mejor resolución en profundidad para las capas en estudio. En este caso salen valores buenos, por lo que la resolución de las capas es apropiada. Si nos fijamos en los valores de las relaciones isotópicas vemos que para el molibdeno se cumple y esto era de esperar ya que para este elemento no tenemos ninguna interferencia. Pero en el caso del cromo vemos que ya hay más diferencia entre los valores numéricos; esto puede deberse a la interferencia de $^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}$ con la señal del ^{52}Cr . El poder de resolución de masas del espectrómetro no es suficiente para distinguir entre las señales del analito y del interferente en el espectro de masas. En este trabajo se van a estudiar las formas de los cráteres sobre la superficie de la muestra para la medida de la muestra 2. Para esta medida y con las condiciones descritas anteriormente la forma del cráter se ve en la figura 25.

a) Interfase Mo-Cr



b) Interfase Cr-vidrio



Figura 25. Forma de los cráteres en la medida hecha con la cámara de descarga de 4 mm, a 70 W y 110 Pa.

En la figura 25 a) tenemos la interfase Mo-Cr, se ve que en el cráter todavía está la capa de cromo, de un color grisáceo. Mientras que en la figura 25 b) aparece la interfase Cr-vidrio y se ve que la diferencia es que el interior del cráter es ahora de color negro debido a que se ha llegado ya al vidrio.

Si la medida se realiza en otras condiciones (70 W y 180 Pa), que no eran las seleccionadas inicialmente, obtenemos el perfil cualitativo de la figura 26.

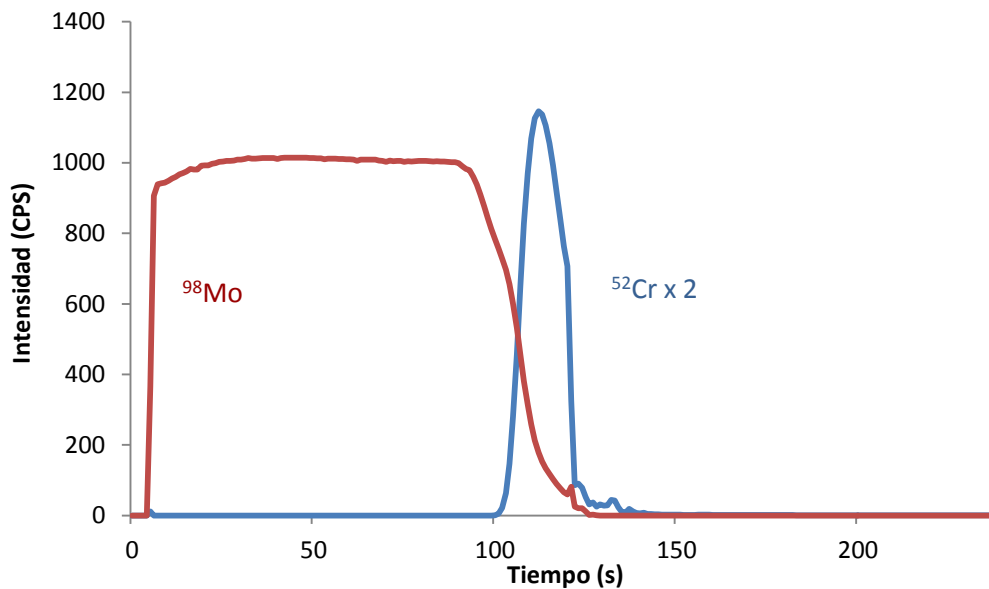


Figura 26. Perfil cualitativo de la muestra 2 medido a 70 W y 180 Pa con la cámara de descarga de 4 mm.

Como era de esperar, a mayor presión, mayor velocidad de arrancado, ya que el gas choca con más energía contra la superficie de la muestra, de ahí que el tiempo de medida sea menor. Si nos fijamos en este último perfil vemos que sale mejor que con respecto al de las condiciones inicialmente seleccionadas. Este hecho podría atribuirse a que las condiciones elegidas en la optimización se hicieron empleando un vidrio, una muestra no conductora, mientras que las muestra bajo estudio tienen un sustrato de vidrio pero capas más conductoras en la superficie.. Con respecto a la resolución y a las relaciones isotópicas ($^{98}\text{Mo}/^{96}\text{Mo}$ y $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$) tenemos los datos en la tabla 5.

Tabla 5. Valores del criterio de morita y las relaciones isotópicas para la medida hecha a 70 W y 180 Pa con la cámara de descarga de 4 mm.

Elemento	Morita	Relación isotópica experimental	Relación isotópica teórica	SD isotópica experimental
Mo	0.125	1.590	1.450	0.032
Cr	0.033	6.495	8.819	2.028

Como era de esperar, la resolución es aun mejor que en el caso anterior, pero por el contrario las relaciones isotópicas son algo peores.

Por último en la figura 27 tenemos las formas de los cráteres de esta medida.

a) Interfase Mo-Cr



b) Interfase Cr-vidrio



Figura 27. Forma de los cráteres en la medida a 70 W y 180 Pa con la cámara de descarga de 4 mm.

Si comparamos la forma de los cráteres a 110 Pa y a 180 Pa, observamos que a presiones mayores el plasma se expande más y por tanto se observa mejor la interfase entre las capas (la circunferencia interior es más grande). Esto también plantea un riesgo ya que si se expande demasiado se puede romper el cráter.

4.2.2- Cámara de descarga de 2 mm.

- Muestra 2

La muestra 2 se midió primero con las condiciones optimas experimentales (80 W y 120 Pa). El perfil cualitativo que sale para esta muestra está representado en la figura 28.

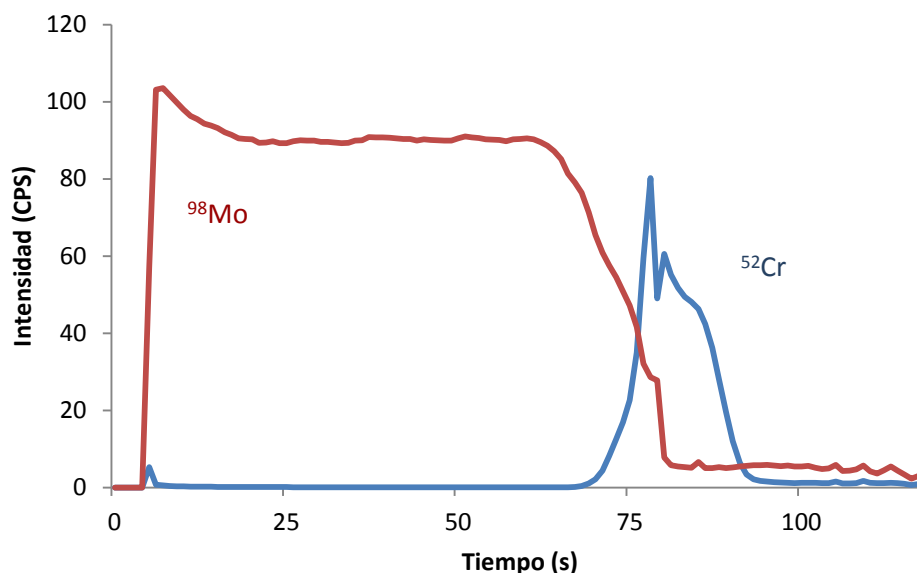


Figura 28. Perfil cualitativo de la muestra 2 medido a 80 W y 120 Pa con la cámara de descarga de 2 mm.

Si lo comparamos con la medida de la cámara de descarga de 4 mm vemos que el perfil sale parecido, la diferencia es que esta vez le ha costado menos tiempo arrancar los átomos de la muestra ya que al ser la cámara de menor diámetro el plasma está más focalizado, otra diferencia es que la resolución de las capas parece mejor ya que la caída de la capa parece más rápida que con la cámara anterior. Si nos fijamos en los datos de la resolución de las capas y de la relación isotópica ($^{98}\text{Mo}/^{96}\text{Mo}$ y $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$) de la tabla 6, observamos que la resolución de las capas mejora considerablemente, mientras que las relaciones isotópicas se mantienen en valores parecidos.

Tabla 6. Datos del criterio de morita y las relaciones isotópicas para la muestra 2 medida a 80 W y 120 Pa con la cámara de descarga de 2 mm.

Elemento	Morita	Relación isotópica experimental	relación isotópica teórica	SD isotópica experimental
Mo	0.143	1.395	1.450	0.008
Cr	0.048	7.480	8.819	2.335

Por último, si comparamos los cráteres de las interfases de las capas que se han medido con la nueva cámara (figura 29) con los de la cámara de 4 mm vemos que

además de ser lógicamente de diámetro menor, se sigue apreciando bien que en la interfase Mo-Cr figura 29a) queda la capa de cromo mientras que en el otro cráter, figura 29b), se ve la transparencia del vidrio.



Figura 29. Cráteres con las interfaces de las capas medidas a 80 W y 120 Pa con la cámara de descarga de 2 mm.

Si medimos esta misma muestra a la misma potencia de radiofrecuencia pero cambiando la presión a 180 Pa nos sale el perfil cualitativo de la figura 30:

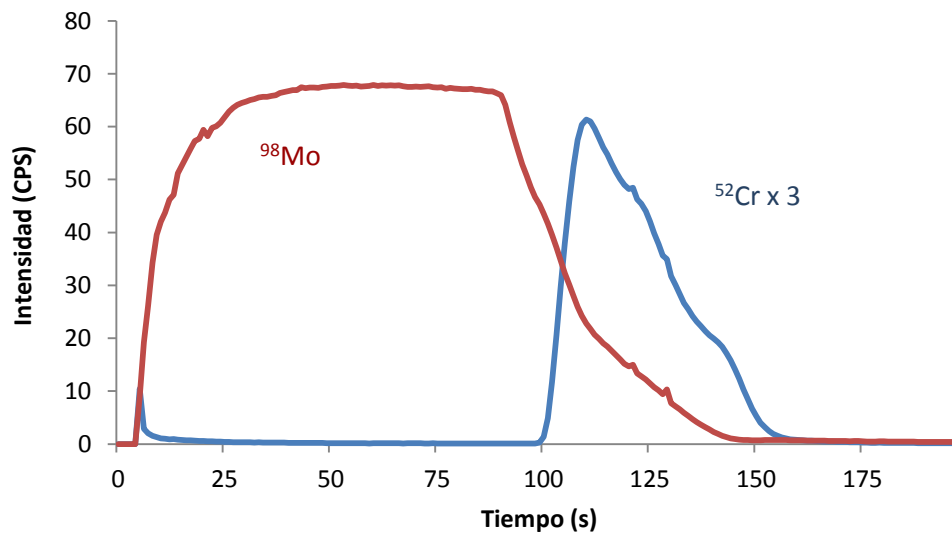


Figura 30. Perfil cualitativo de la muestra 2 medido a 80 W y 180 Pa con la cámara de descarga de 2 mm.

Si lo comparamos tanto con el perfil anterior como con el hecho en las mismas condiciones pero con la otra cámara de descarga, vemos que en este caso el perfil tarda algo más de tiempo en salir. Además, en este caso el perfil presenta una peor resolución. En principio no tendría que ser así ya que estas condiciones le favorecen, sin embargo esto podría atribuirse a que durante la medida hubo una fuga de gas, ya que al mirar en el perfil del pulso el O_2 y el N_2 se observó una bajada durante un instante de tiempo.

A continuación en la tabla 7 se exponen los datos de las resoluciones de las capas y de las relaciones isotópicas ($^{98}\text{Mo}/^{96}\text{Mo}$ y $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$) para esta medida.

Tabla 7. Datos de la resolución de las capas y las relaciones isotópicas de la muestra 2 medida a 80 W y 180 Pa con la cámara de descarga de 2 mm.

Elemento	Morita	Relación isotópica experimental	Relación isotópica teórica	SD isotópica experimental
Mo	0.310	1.359	1.450	0.033
Cr	0.236	7.110	8.819	1.332

Al comparar estos datos con los de antes vemos que con respecto al criterio de Morita los valores han empeorado un poco, aunque siguen siendo buenos, mientras que con respecto a las relaciones isotópicas se podría decir que se siguen manteniendo los mismos valores, por lo que las condiciones de medida no influyen mucho en este aspecto.

Finalmente, hay que decir que en este caso no se pueden ver los cráteres de las interfases de las capas, porque a presión de 180 Pa se expande tanto el plasma que difumina completamente la forma del cráter, tal y como se ve en la figura 31.



Figura 31. Imagen del cráter roto por la expansión del plasma debido a la presión de 180 Pa

- Muestra 3

La muestra 3 es la que incorpora una capa de semiconductor CZTS a la muestra 2. En esta muestra al haber muy poco espacio para la medida se realizó una única medida en las condiciones óptimas de experimentación. Como esta muestra puede contener selenio, en este caso se quita el blanking al $^{40}\text{Ar}_2^+$, ya que si no el blanking podría anular la señal de selenio, ya que el ion $^{80}\text{Se}^+$ y el $^{40}\text{Ar}_2^+$ tienen el mismo número másico. De la misma manera, en todas las muestras que puedan contener selenio se quitara el blanking a dicho ion. El perfil cualitativo de la muestra 3 se aprecia en la figura 32:

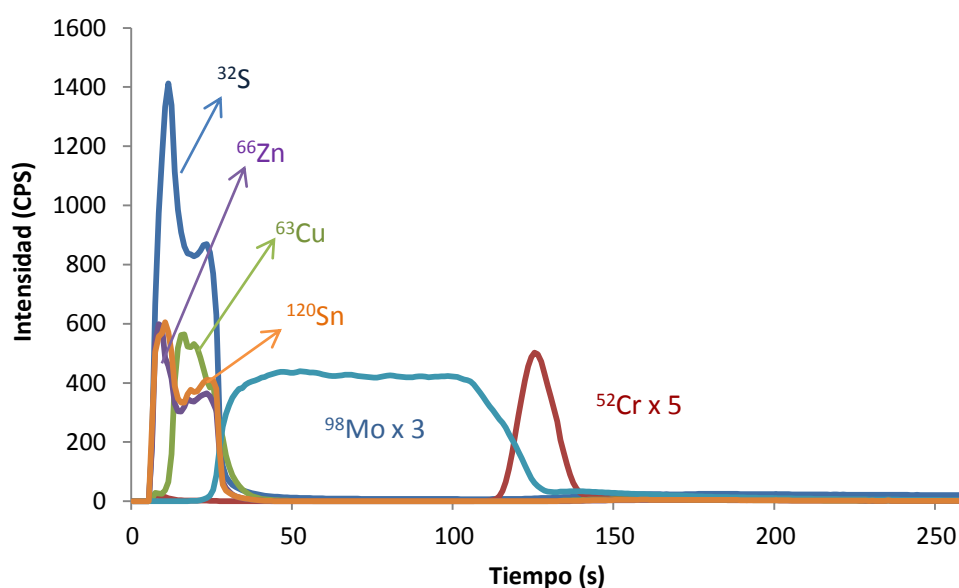


Figura 32. Representación del perfil cualitativo de la muestra 3 medida a 80 W y 120 Pa con la cámara de descarga de 2 mm.

Como se ve en la figura 32, como era de esperar, la capa de CZTS de esta muestra está compuesta de azufre, cobre, estaño y zinc. Después de esta capa viene la de molibdeno, que es la de mayor espesor, luego la de cromo y por último llegaríamos al vidrio.

Tabla 8. Datos del criterio de morita y relaciones isotópicas de la muestra 3.

Capa	Elemento	Morita	Relación isotópica experimental	Relación isotópica Teórica	SD isotópica experimental
CZTS	Sn	0.061	1.395	1.345	0.448
	Zn	0.084	2.190	1.725	0.807
	Cu	0.324	1.699	2.241	1.223
	S	0.093	19.355	22.350	-
Mo	Mo	0.130	1.311	1.450	0.097
Cr	Cr	0.062	7.873	8.819	3.178

Para ver la resolución de las capas (tabla 8) con fijarnos en un elemento por capa es suficiente, vemos que en esta muestra todas las capas tienen muy buena resolución ya que los valores del criterio de Morita son muy bajos. Con respecto a las relaciones isotópicas ($^{98}\text{Mo}/^{96}\text{Mo}$, $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$, $^{120}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$, $^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$, $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ y $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$) observamos que todos los elementos se acercan a los valores teóricos, aunque hay dos que tienen unos valores un poco alejados y la desviación estándar de la relación isotópica de la señal es un poco elevada. Estos dos elementos son el Cu y el Cr, que son los dos elementos que tienen algún isótopo interferido. El caso del Cr ya se ha explicado en la muestra anterior; el del Cu es parecido, ya que tenemos que la relación isotópica de las señales es menor que la teórica. Esta diferencia observada entre las relaciones isotópicas teóricas y experimentales puede deberse a que es difícil distinguir entre la interferencia de $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}$ y el isótopo de ^{63}Cu (no tenemos un poder de resolución de masas suficiente como para distinguir entre ambas señales).

- Muestra 4

La muestra 4 se corresponde a la misma célula de la muestra 3, pero a la cual se le ha añadido una capa de CdS. Esta muestra se midió en las condiciones óptimas de medida y en unas condiciones de mayor presión.

El perfil cualitativo de esta muestra en las condiciones óptimas está representado en la figura 33:

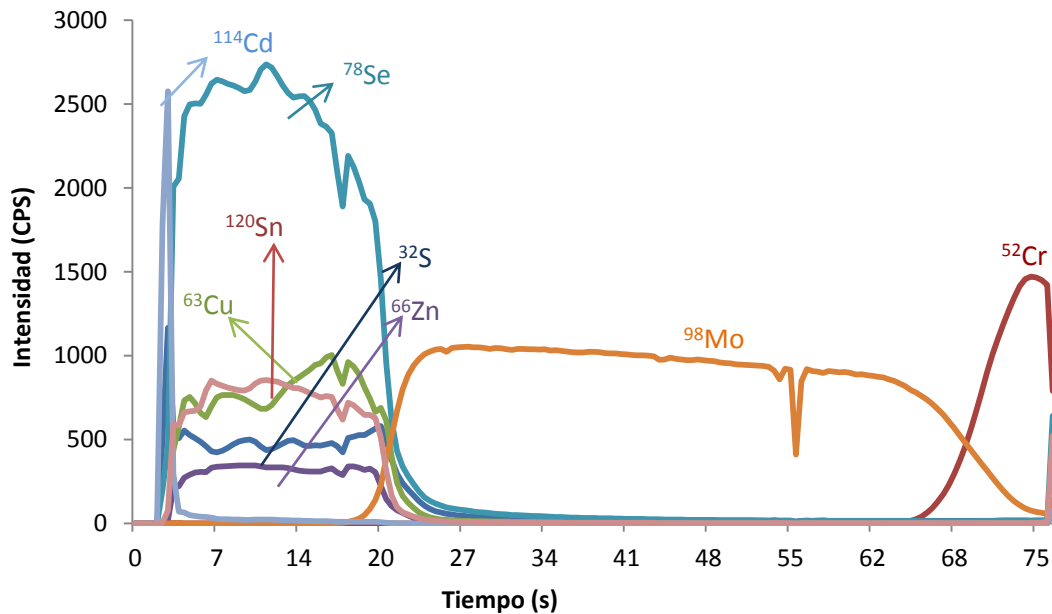


Figura 33. Perfil cualitativo de la muestra 4 medida a 80 W y 120 Pa con la cámara de descarga de 2 mm.

Como se ve en la figura 33, la primera capa que tenemos es la de CdS, la cual es una lámina muy fina, de muy poco espesor. La siguiente capa es la de CZTS, en este caso hay una diferencia considerable con respecto a la muestra anterior, y es que esta capa ahora contiene los mismos elementos de antes y además contiene también Se, algo muy común en los semiconductores tipo CZTS. Después de esta capa viene la de Mo, la cual es la de mayor espesor, y por último antes de llegar a la zona del vidrio tenemos la capa de Cr. En la tabla 9 podemos encontrar los datos de la resolución de las capas y las relaciones isotópicas ($^{98}\text{Mo}/^{96}\text{Mo}$, $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$, $^{120}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$, $^{78}\text{Se}/^{76}\text{Se}$, $^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$, $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$, $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ y $^{114}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$).

Tabla 9. Datos de la resolución de las capas y de las relaciones isotópicas de la muestra 4 medida a 80 W y 120 Pa con la cámara de descarga de 2 mm.

Capa	Elemento	Morita	Relación isotópica experimental	Relación isotópica Teórica	SD isotópica experimental
CdS	S	0.088	-	-	-
	Cd	0.093	1.185	1.191	0.154
CZTS	Sn	0.065	1.291	1.345	0.168
	Zn	0.112	1.845	1.725	0.138
	Cu	0.153	1.690	2.241	0.330
	S	0.151	108.416	22.350	-
	Se	0.180	2.604	2.537	0.372
Mo	Mo	0.098	1.505	1.450	0.077
Cr	Cr	-	6.563	8.819	2.788

Viendo los datos de la resolución de las capas podemos decir que todas las capas tienen muy buena resolución, en el caso de la capa de Cr no se pudo realizar el cálculo de la resolución debido a que hubo que parar la medida justo cuando se llegó al vidrio. La parada de la medida experimental se realizó ya que a veces cuando se pasa de un material metálico a un material no conductor la descarga no es estable. En el caso de las relaciones isotópicas se cumplen todas menos la del Cr y la del Cu, por el motivo que se explicó antes. Se puede ver una mayor desviación en la relación isotópica del Cr con respecto a la del cobre ya que la especie interferente del Cr existe en mayor abundancia que la del Cu.

Si se mide la muestra bajo otras condiciones como 80 W y 180 Pa las capas se visualizan peor en el perfil cualitativo (figura 34) y además tardan más tiempo en salir. Por lo que cabe pensar que a medida que se van añadiendo capas las medidas salen mejor en las condiciones que se seleccionaron en la etapa de optimización. La causa de que tarde más en salir puede ser una pequeña fuga de gas, ya que durante la medida de la capa de cromo en el perfil de pulso aparece una bajada de la señal del gas de descarga.

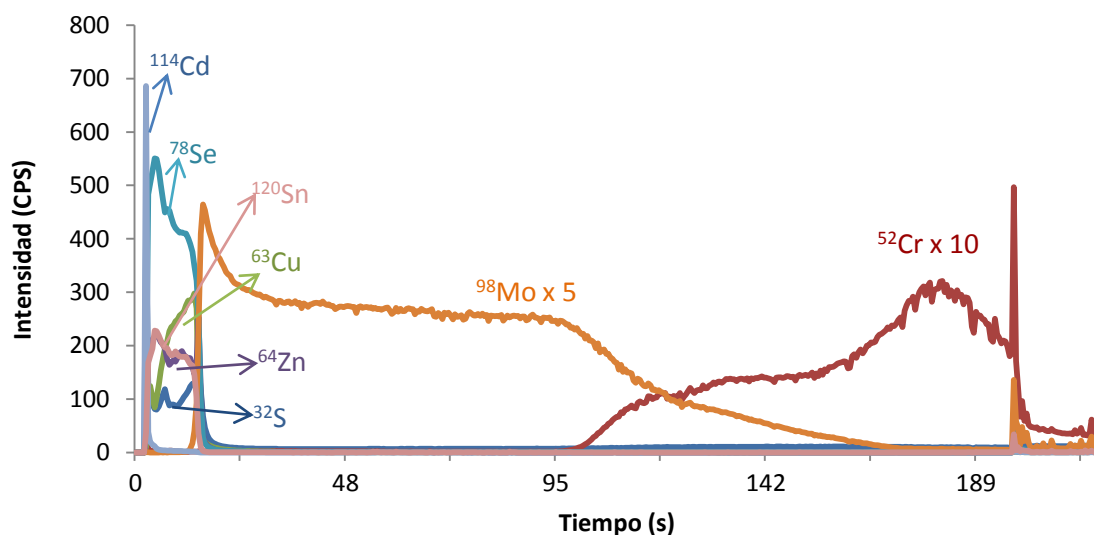


Figura 34. Representación del perfil cualitativo de la muestra 4 medido a 80 W y 180 Pa con la cámara de descarga de 2 mm.

Tabla 10. Datos de la resolución de las capas y relaciones isotópicas de la muestra 4 medida a 80 W y 180 Pa con la cámara de descarga de 2 mm.

Capa	Elemento	Morita	Relación isotópica experimental	Relación isotópica Teórica	SD isotópica experimental
CdS	S	0.103	-	-	-
	Cd	0.094	1.020	1.191	0.001
CZTS	Sn	0.076	1.293	1.345	0.264
	Zn	0.049	1.808	1.725	0.289
	Cu	0.072	1.825	2.241	0.851
	S	0.129	52.592	22.350	-
	Se	0.101	2.313	2.537	0.487
Mo	Mo	0.395	1.658	1.450	0.124
Cr	Cr	0.058	8.494	8.819	1.039

Con respecto a la resolución de las capas y a las relaciones isotópicas ($^{98}\text{Mo}/^{96}\text{Mo}$, $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$, $^{120}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$, $^{78}\text{Se}/^{76}\text{Se}$, $^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$, $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$, $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ y $^{114}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$), tal y como se ve en la tabla 10, no hay muchas diferencias entre una medida y otra. En principio parece que la relación isotópica del Cr ha mejorado mucho, pero si nos fijamos en el perfil cualitativo (figura 34) la capa de cromo no presenta una señal homogénea a lo largo de la capa. Por lo tanto esta mejora aparente de la relación isotópica del Cr podría deberse a que se coge más señal de los isótopos de cromo de la que hay en realidad.

- Muestra 5

La muestra 5 se corresponde a la célula completa y es igual que la muestra 4 pero con una capa de ITO en la superficie. Esta muestra se medirá bajo dos condiciones, las inicialmente seleccionadas como óptimas y con una presión mayor. En la figura 35 se muestra el perfil cualitativo de esta muestra medida en las condiciones que se escogieron en la optimización. En el perfil se ve que la capa de ITO es la primera, y que está compuesta por indio, estaño y oxígeno; en teoría el estaño y el indio se encuentran en forma de óxido. Después de esta capa vienen el resto en el mismo orden que en la muestra 4.

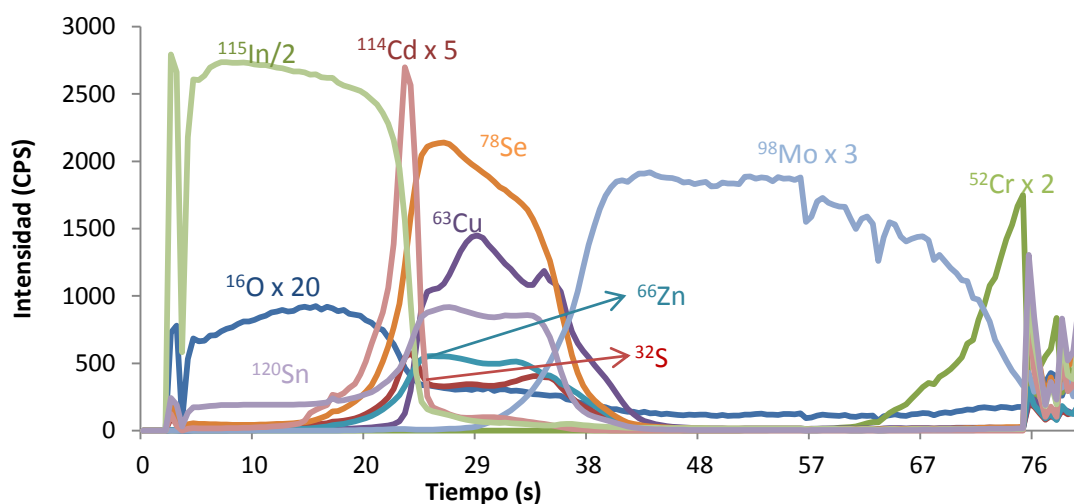


Figura 35. Perfil cualitativo de la muestra 5 medida a 80 W y 120 Pa con la cámara de descarga de 2 mm.

En la tabla 11 vemos los datos criterio de Morita y las relaciones isotópicas ($^{98}\text{Mo}/^{96}\text{Mo}$, $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$, $^{120}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$, $^{78}\text{Se}/^{76}\text{Se}$, $^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$, $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$, $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$, $^{114}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ y $^{115}\text{In}/^{113}\text{In}$).

Tabla 11. Datos de la relación isotópica y del criterio de morita de la muestra 5 medida a 80 W y 180 Pa con la cámara de descarga de 2 mm.

Capa	Elemento	Morita	Relación isotópica experimental	Relación isotópica Teórica	SD isotópica experimental
ITO	In	0.353	16.022	22.310	0.439
	Sn	-	1.375	1.345	0.064
CdS	S	0.038	-	-	-
	Cd	0.047	1.185	1.191	0.040
CZTS	Sn	0.086	1.393	1.345	0.086
	Zn	0.167	1.803	1.725	0.168
	Cu	0.142	2.146	2.241	0.390
	S	0.139	147.469	22.350	-
	Se	0.192	3.500	2.537	0.473
Mo	Mo	0.200	1.324	1.450	0.121
Cr	Cr	0.005	6.250	8.819	2.706

En este caso aparte de la relación isotópica del cromo, que es normal que no se cumpla, tenemos que la de selenio está un poco alejada del valor teórico y que la del indio lo está bastante. En el caso del indio la desviación observada para la relación isotópica experimental frente a la teórica puede deberse a que uno de los dos isótopos es muy poco abundante (menor de un 5%) y por tanto apenas hay señal de ese isótopo. En el caso del selenio se debe también a que la señal de este se encuentra saturada en la capa de CZTS. Los valores del criterio de Morita son buenos en esta medida. Para el caso del oxígeno, al ser la señal tan baja fue imposible calcular los datos de las relaciones isotópicas y el criterio de Morita.

Por último veremos cómo es la medida de esta muestra con los parámetros de medida de 80 W y 180 Pa (Figura 36).

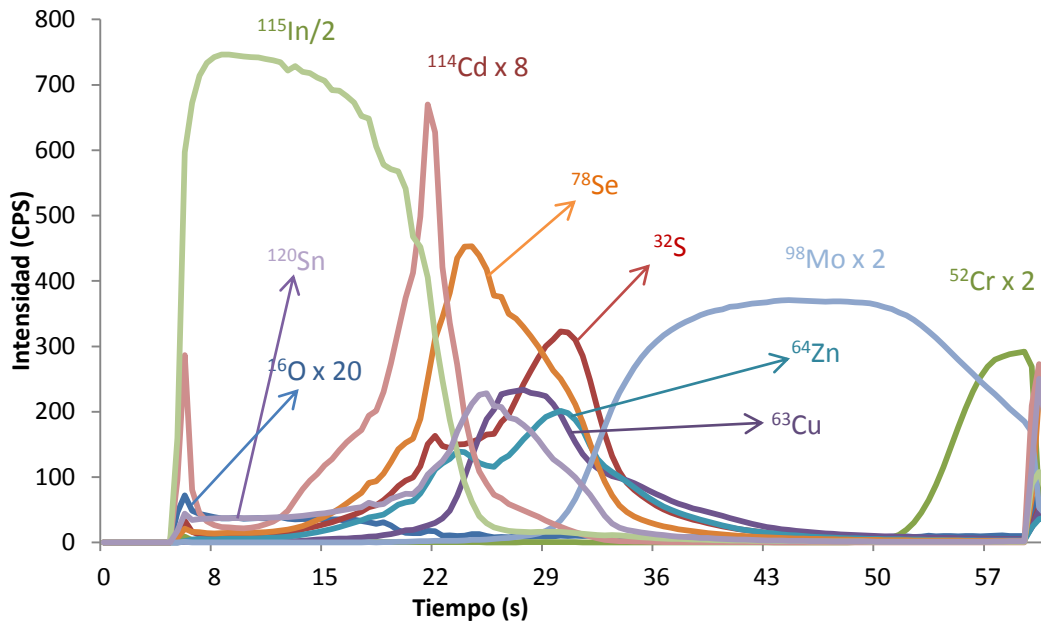


Figura 36. Perfil cualitativo de la muestra 5 medida a 80 W y 180 Pa con la cámara de descarga de 2 mm.

Como se puede observar en la figura 36, con estos parámetros de medida las capas no se diferencian bien. Vemos que la capa de CdS se mezcla con la de ITO y con la de CZTS. La capa de CZTS sale de forma irregular ya que el Se sale antes que el resto de los elementos y el S y el Zn salen más tarde, además tampoco se aprecia el final de la capa de Mo.

Tabla 12. Datos de las resoluciones de las capas y de las relaciones isotópicas de la muestra 5 medida con la cámara de descarga de 2 mm.

Capa	Elemento	Morita	Relación isotópica experimental	Relación isotópica Teórica	SD isotópica experimental
ITO	In	0.256	18.431	22.310	0.543
	Sn	-	1.227	1.345	0.238
CdS	S	-	-	-	-
	Cd	0.121	1.292	1.191	0.546
CZTS	Sn	0.165	1.228	1.345	0.718
	Zn	0.233	1.712	1.725	0.609
	Cu	0.345	2.485	2.241	0.525
	S	0.147	35.484	22.350	-
	Se	0.147	2.754	2.537	-
Mo	Mo	-	1.363	1.450	0.073
Cr	Cr	-	8.400	8.819	0.568

En este caso a la hora de calcular la resolución de las capas aparte del estaño y del azufre tampoco se pudo calcular la del cromo y molibdeno, debido a lo que se comentó anteriormente de que la descarga no era estable. En cuanto a los datos de estos valores (tabla 12) vemos que sólo aumentan un poco y siguen siendo buenos resultados. Con respecto a las relaciones isotópicas ($^{98}\text{Mo}/^{96}\text{Mo}$, $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$, $^{120}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$, $^{78}\text{Se}/^{76}\text{Se}$, $^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$, $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$, $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$, $^{114}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ y $^{115}\text{In}/^{113}\text{In}$) se obtienen los resultados esperados con respecto a las medidas anteriores, aunque cabe destacar el buen resultado del cromo en comparación con otras medidas.

5- CONCLUSIONES.

En este trabajo se realizó el estudio de las capas de las células fotovoltaicas de tipo CZTS, mediante la técnica de descarga luminiscente generada por radiofrecuencia en modo pulsado y acoplada a un espectrómetro de masas de tipo de tiempo de vuelo. Como principales conclusiones se han podido extraer los siguientes puntos:

- La técnica rf-GD-TOFMS ha permitido llevar a cabo la caracterización de células solares de capa fina tipo CZTS con una buena resolución en profundidad. En este estudio se ha empleado un sustrato de vidrio como soporte de las células.
- Se ha llevado a cabo una optimización de las condiciones experimentales de medida (potencia de radiofrecuencia y presión del gas de descarga) empleando dos cámaras de descarga diferentes con un diámetro interno de 2 mm y 4 mm. En ambos casos es posible analizar las muestras de interés con una buena resolución en profundidad, aunque la cámara de 2 mm tiene la ventaja de que el cráter es más pequeño y permite analizar muestras con una superficie menor.
- Se ha llevado a cabo el estudio de las relaciones isotópicas experimentales para los diferentes analitos de interés con objeto de evaluar la presencia de interferencia en la medida de los diferentes isótopos. En la mayoría de los casos se ha encontrado una buena concordancia entre las relaciones isotópicas experimentales y las teóricas.
- Se ha aplicado el criterio de Morita para calcular la resolución en profundidad de cada una de las capas que forman la célula fotovoltaica. Tanto a las condiciones experimentales optimizadas como a unas condiciones un poco diferentes se ha observado que la resolución de las capas en las muestras en estudio era aceptable.

6.- REFERENCIAS.

- ¹ N. Samia Ahmed , C. Puvaneswaran , Z. Zaihasraf, A. Mohammad Mezbaul, A. Zeid, S. Kamaruzzaman , A. Nowshad, *Postdeposition Annealing Effect on Cu₂ZnSnS₄ Thin Films Grown at Different Substrate Temperature*, International Journal of Photoenergy, vol 2014 (2014) 1-7.
- ² S. Sayan , B. Vinay , J. Liming , V. Vasundara, *Enhanced Light Trapping in Thin Film Solar Cells Using a Plasmonic Fishnet Structure*, International Journal of Photoenergy, vol 2015 (2015) 1-8.
- ³ A.J. McEvoy, T. Markvart, L. Castaner, *Practical handbook of photovoltaic: Fundamentals and Applications*, Ed Academic Press, 2^o edición (2012) Capitulo IC-1.
- ⁴ J. A. Flores Livas, J. L. Peña, E. Martínez Guerra, E. Pérez Tijerina. *Primeras etapas en el crecimiento de películas delgadas de telururo de cadmio (CdTe) por sublimación en espacio cerrado*, Ciencia UANL, vol 14 (2011) 46-52.
- ⁵ L. Tung-Cheng, H. Yi, *Preparation and Characterization of CZTSe Films through Electrochemical Deposition Route*, International Journal of Electrochemical Science, vol 9 (2014) 2985-2992.
- ⁶ S.R. Hall, J.T. Szymanski, J.M. Stewart, *Kesterite Cu₂(Zn,Fe)SnS₄ and stannite Cu₂(Fe,Zn)SnS₄ structurally similar but distinct minerals*, The Canadian Mineralogist, vol 16 (1978) 131–137.
- ⁷ S. Xiangbo , J. Xu , L. Ming , L. Weidong , L. Xi , Z. Hua, *A Review on Development Prospect of CZTS Based Thin Film Solar Cells*, International Journal of Photoenergy, vol 2014 (2014) 1-12.
- ⁸ P.I Sánchez, O. Lorenzo, A. Menéndez, J.L. Menéndez, D. Gomez, R. Pereiro, B. Fernández, *Characterization of Doped Amorphous Silicon Thin Films through the Investigation of Dopant Elements by Glow Discharge Spectrometry*, A Correlation of Conductivity and Bandgap Energy Measurements. International Journal of Molecular Sciences, vol 12 (2011) 2200-2215.
- ⁹ M. Villa, O. Flores, F. Castillo, P. G. Reyes, H. Martinez, *Study of N₂/He DC glow discharge*, Journal of Physics: Conference Series, vol 591 (2015) conference 1, 1-4.
- ¹⁰ A. Bogaerts, R. Gijbels, *Description of the argon-excited levels in a radio-frequency and direct current glow discharge*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, vol 55 (2000) 263-278.

- ¹¹ F. Adams, R. Gijbels, R. Van Grieken. *Inorganic mass spectrometry*, Ed Wiley. (1988).
- ¹² C. Modanese, L. Arnberg, M. Di Sabatino, *Analysis of impurities with inhomogeneous distribution in multicrystalline solar cell silicon by glow discharge mass spectrometry*, Material science and engineering B-advanced functional solid-state materials, vol 180 (2014) 27-32.
- ¹³ J. Pisonero, J.M. Costa, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, *A radiofrequency glow-discharge-time-of-flight mass spectrometer for direct analysis of glasses*, Analytical and bioanalytical chemistry vol 379 (2004) 658-667.
- ¹⁴ A. Surmeian, C. Diplasu, A. Groza, P. Chapon, A. Tempez, M. Ganciu, *Ionization and excitation processes in analytical plasma of GDOES and GDMS systems working in pulsed rf regime*, Romanian journal of physics vol 56 (2010) 114-119.
- ¹⁵ R. d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi, *Plasma Processing of Polymers*, Kluwer academic publishers (1997) pag 54.
- ¹⁶ J. N. Robertson-Honecker. *Development of Direct Elemental Speciation in Solid State Materials Using Pulsed Glow Discharge Mass Spectrometry*, Ed. Proquest (2008) 21-24.
- ¹⁷ C. Quarles, Jr. Derrick, S. Niemann, R.K. Marcus, *Conversion of a commercial gas chromatography-mass spectrometer to a liquid chromatography-particle beam/glow discharge mass spectrometer*, Journal of analytical atomic spectrometry, vol 25 (2010) 1780-1786.
- ¹⁸ C. Gonzalez Gago, J. Pisonero, R. Pereiro, N. Bordel, P. Mazón Ramos, A. Sanz-Medel, *Evaluation of a glow discharge chamber coupled to time of flight mass spectrometry for the analysis of small gas volumes and bubbles in glass*, Journal of analytical atomic spectrometry, vol 25 (2010) 1612-1617.
- ¹⁹ B. Lange, R. Matschat, H. Kipphardt, *Enhancement of intensities in glow discharge mass spectrometry by using mixtures of argon and helium as plasma gases*, Analytical and bioanalytical chemistry, vol 389 (2007) 2287-2296.
- ²⁰ A.B. Martín-Rojo, M. González, F.L. Tabarés, *Glow Discharge Emission Spectrometry (GDOES): Introducción Teórica, Aspectos Generales y Aplicabilidad en el Marco del Programa Technofusion*, Informes técnicos CIEMAT, (2013).

- ²¹ J.A.C. Broekaert, B. Welz, M. Sperling, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, Atomic Absorption Spectrometry, Ed. Wiley-VCH, vol 3 (2006) 76-78.
- ²² R.J. Cotter. *Time-of-Flight Mass Spectrometry: Instrumentation and applications in Biological Research*, Journal American Chemical Society, vol 120 (1998) 4256-4257.
- ²³ M. Hohl, M. Gonin, K. Fuhrer, T. Nelis, J. Michler, D. Piazza, P. Wurz, J. Blatter, *Pulsed Glow-discharge time-of-flight mass spectrometry for elemental and molecular analysis*, Swiss Federal Institute for Materials Science and Technology, Surface and Interface Analysis, vol 38 (2006) 292-295.
- ²⁴ J.V. Widiatmo, K. Harada, K. Yamazawa, M. Arai, *Impurity effect in silver-point realization*, International journal of thermophysics, vol 29 (2008) 158-170.
- ²⁵ G. Chen, A.J. Ge, S.J. Zhuo, P.L. Wang, *Analytical applications of glow discharge mass spectrometry for non-metal inorganic materials*, Chinese journal of analytical chemistry (2004) 107-112.
- ²⁶ T. Gibeau, R. Marcus, *Characterization of bis-(phenoxy)phosphazene polymers using radio frequency glow discharge mass spectrometry*, Journal of applied polymer science, vol 76 (2000) 954-961.
- ²⁷ A. Nicolay, A. Lanzutti, M. Poelman, B. Ruelle, L. Fedrizzi, P. Dubois, M.G. Olivier, *Elaboration and characterization of a multifunctional silane/ZnO hybrid nanocomposite coating*, Applied surface science, vol 327 (2015) 379-388.
- ²⁸ M. Santamaria, S. Terracina, Y. Konno, H. Habazaki, F. Di Quarto, *Physicochemical characterization and photoelectrochemical analysis of iron oxide films*, Journal of solid state electrochemistry, vol 17 (2013) 3005-3014.
- ²⁹ S. Janz, S. Reber, H. Habenicht, H. Lautenschlager, C. Schetter, *Processing of c-Si thin-film solar cell on ceramic substrate with conductive sic diffusion barrier layer*, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, vol 2 (2006) 1403-1406.
- ³⁰ A. Sola-Vazquez, A. Martin, J.M. Costa-Fernandez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Tuneable Microsecond-Pulsed Glow Discharge Design for the Simultaneous Acquisition of Elemental and Molecular Chemical Information Using a Time-of-Flight Mass Spectrometer*, Analytical chemistry, vol 81(2009) 2591-2599.
- ³¹ H. Morita, K. Wagatsuma, K. Hirokawa, *Surface and interface analysis, New glow discharge lamp with Co-axially-arranged dual hollow anodes*. Surface and Interface Analysis, vol 17 (2004) 116-119.