

03074

2

24



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**COLEGIO DE CIENCIAS Y HUMANIDADES  
UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS PROFESIONALES Y DE**

**POSGRADO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
LABORATORIO DE ENERGÍA SOLAR  
Maestría en Energía Solar**

**Depósito Electroquímico y Caracterización  
de películas delgadas de CdTe y CuInSe<sub>2</sub>  
Para Aplicaciones en Celdas Solares  
y Celdas Fotoelectroquímicas.**

**T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE  
MAESTRO EN ENERGÍA SOLAR  
P R E S E N T A  
Andrea Carlos Hernandez.  
Director de tesis: Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph.**

**TEMIXCO, MORELOS.**

**FEBRERO DE 1996.**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Con mucho cariño,

A mi esposo Jorge.

A mis hijos, Jorge Jadder (pillín) y la pequeña Samantha.

A mis padres, Andrea y Tranquilino.

A mis hermanos, Alicia, Francisco, Raymundo,

Ismael, Silvia, Tranquilino, Olivia, Ricardo y Elvia.

A mis suegros, a mis cuñados y a mis sobrinos.

A mis amigos.

## **Agradecimientos.**

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. P.J. Sebastian del Grupo de Sistemas Fotovoltaicos, del IIM, U.N.A.M. por la dirección y su valiosa colaboración en la realización de este trabajo.

Al Laboratorio de Energía Solar del Instituto de Investigación en Materiales de La Universidad Nacional Autónoma de México, por permitir la realización de este trabajo, muy especialmente al coordinador de la Maestría en Energía Solar, Dr. Roberto Best Brown, por su gran apoyo durante la realización de mis estudios de maestría.

A los integrantes del jurado: Dra. Julia Tagüeña Parga, Dra. Hailín Zhao Hu, Dr. Omar Solorza, Dr. Arturo Fernández Madrigal y Dr P.J. Sebastian, por que gracias a sus valiosos consejos se llegó a la culminación de este trabajo.

Tambien deseo expresar mi sincero agradecimiento a mis compañeros del Grupo de Sistemas Fotovoltaicos, por su colaboración. A José Campos por su asistencia en las caracterizaciones eléctricas de las películas, a Leticia Baños por su asistencia en los estudios de rayos X, a Ruben Rivera Noriega del CINVESTAV - IPN, por su colaboración en las caracterizaciones óptica y fotoelectroquímica, a mi amiga Dora por cuidar de mis hijos y a Erendira por mil cosas.

El agradecimiento más especial es para mi hijo Jorge Tadder y a mi esposo Jorge, por la infinita paciencia, el gran apoyo y cariño que recibí de ellos durante el transcurso de mis estudios y a mi hija Samantha por haberme ayudado con su buen comportamiento a terminar esta tesis.

## ÍNDICE

### Introducción.

### CAPITULO I: INTRODUCCIÓN.

- 1.1. Semiconductores.
- 1.2. Películas Delgadas.
- 1.3. Celdas Solares.
- 1.4. Celdas fotoelectroquímicas.
- 1.5. Energía de Hidrógeno y Celda Combustible.
- 1.6. Método Electroquímico.
- 1.7. Características de materiales semiconductores:
  - 1.7.1. CdTe.
  - 1.7.2. CuInSe<sub>2</sub>.

### CAPITULO II: TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

- 2.1. Desarrollo experimental .
- 2.2. Descripción experimental de:
  - 2.2.1. XRD.
  - 2.2.2. Fluorescencia de rayos X.
  - 2.2.3. EPMA.
  - 2.2.4. SEM
- 2.3 Mediciones:
  - 2.3.1. Corriente-Voltaje ( I - V).
  - 2.3.2. Corriente-Temperatura ( I - T).
- 2.4 Caracterización electroquímica.
  - 2.4.1. Mediciones de fotorrespuesta.
  - 2.4.2. Mediciones de capacitancia-voltaje.

## **CAPÍTULO III: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.**

**3.1 Resultados y análisis de mediciones para películas delgadas de:**

**3.1.1. CdTe**

**3.1.2. CuInSe<sub>2</sub>**

### **CONCLUSIONES Y APLICACIONES.**

- a) Conclusiones y aplicaciones.
- b) Investigaciones a futuro sobre elaboración y aplicaciones de estos materiales.
- c) Referencias.

## INTRODUCCIÓN

El hombre tiene a su disposición una amplia gama de posibles fuentes energéticas, cada una de las cuales es capaz de realizar el trabajo útil, pero con características especiales que definen su uso en ciertas áreas. Los recursos disponibles se encuentran de muchas formas que se podrían identificar del modo siguiente:

- a) Madera, residuos vegetales, residuos animales.
- b) Carbón, petróleo, gas, turba, alquitranes.
- c) Radiación solar, hidráulica, viento, olas.
- d) Mareas.
- e) Geotérmica
- f) Fisión nuclear.
- g) Fusión nuclear.
- h) Química.

En las últimas décadas se ha incrementado la demanda energética mundial, por lo que, es necesario contar con nuevas formas de explotación para recursos energéticos renovables (el sol, el viento y las olas), antes de agotar los recursos no renovables (petróleo, combustibles fósiles, etc). Se requiere de un avance tecnológico que permita lograr la explotación de estos nuevos recursos, con el fin de aprovecharlos al máximo.

El sol es una fuente inagotable de energía, no obstante si el hombre deseara obtener del sol toda la energía necesaria para abastecerse, tendría dificultades, ya que la tecnología actual de explotación del recurso solar no resulta viable desde el punto de vista económico, además cuenta con ciertas desventajas, entre las cuales se encuentran que, en caso de requerir grandes potencias, se necesitaría una área grande de captación. La tecnología para fabricación de celdas solares es muy elaborada, incluye materiales caros, etc. es por esto que una de las principales aplicaciones de la energía solar es en áreas alejadas de la red, de suministro de energía eléctrica, como islas o desiertos.

El sol se comporta aproximadamente como un cuerpo negro con una temperatura superficial efectiva de unos 5800 K, lo cual significa que la distribución espectral de la radiación recibida por la tierra es amplia. La incidencia total sobre la atmósfera terrestre es de  $1.3 \text{ kwm}^{-2}$  (llamada constante solar). Una parte de esta radiación se regresa al espacio por dispersión y otra proporción es absorbida selectivamente por gases que se encuentran en la atmósfera, de tal modo que sólo  $1 \text{ kwm}^{-2}$  alcanza la superficie terrestre.

Los principales tipos de convertidores de energía solar en energía eléctrica son:

- a) Convertidores termoeléctricos.
- b) Convertidores termoiónicos.
- c) Convertidores fotovoltaicos.

Debido a que este trabajo esta en parte enfocado a usos fotovoltaicos, se hace incapie en los dispositivos fotovoltaicos.

Los dispositivos fotovoltaicos son los más comercializados de todos los convertidores de energía solar y constituyen el camino más prometedor hacia la generación de energía eléctrica a partir de la radiación solar, además estos presentan ciertas ventajas sobre otro tipo de convertidores, entre las cuales se puede mencionar: i) en la producción de energía no se producen desechos contaminantes que afecten el medio ambiente, ii) las celdas solares son dispositivos de larga duración, ya que tienen un tiempo de vida promedio de alrededor de 20 años, iii) el mantenimiento de un sistema fotovoltaico es prácticamente nulo (1).

Este trabajo forma parte de una línea de investigación llevada a cabo por el grupo de Sistemas Fotovoltaicos del Laboratorio de Energía Solar, IIM, UNAM y su objetivo fundamental es el de depositar películas delgadas semiconductoras de CdTe y  $\text{CuInSe}_2$  con el fin de definir su posible aplicación en la fabricación de celdas solares y celdas fotoelectroquímicas para la producción de hidrógeno (fotocátodos). Se eligieron estos materiales, debido a que según estudios preliminares que se hicieron y a referencias bibliográficas, resultaron ser muy prometedores para los objetivos que se persiguen; en cuanto al método de



depósito, se eligió el método electroquímico debido a su sencillez y a que es un método de depósito económico, con respecto a otros.

En la presente tesis se muestran algunos trabajos relacionados con este tipo de dispositivos. A continuación se hace el resumen del contenido de esta tesis.

En el capítulo I se exponen las teorías básicas acerca de Semiconductores, películas delgadas, celdas solares, celdas fotoelectroquímicas, energía del hidrógeno y celda de combustible. Se dan además las características del método electroquímico, así como las principales características y aplicaciones de las películas delgadas semiconductoras de (CdTe y CuInSe<sub>2</sub>) electrodepositadas.

En el capítulo II se exponen las teorías sobre las técnicas analíticas y mediciones aplicadas a las muestras (XRD, XRF, EPMA, I-V, I-T, fotoconductividad). Además se describen las condiciones experimentales bajo las cuales se llevaron a cabo los depósitos de las películas.

En el capítulo III se muestran y se discuten los resultados obtenidos de los estudios realizados.

En una sección aparte se presentan las conclusiones, aplicaciones, estudios a realizar a futuro y las referencias bibliográficas consultadas en la elaboración de este trabajo de tesis.

## **CAPITULO I: INTRODUCCIÓN.**

### **Antecedentes.**

Los semiconductores son materiales electrónicos cuyos valores de la resistividad eléctrica están generalmente en el intervalo de  $10^{-2}$  a  $10^9$  ohm-cm a temperatura ambiente, intermedia entre los buenos conductores ( $10^{-6}$  ohm-cm) y los buenos aislantes ( $10^8 - 10^{12}$  ohm-cm). La resistividad eléctrica de un semiconductor puede depender en gran medida de la temperatura. Los dispositivos basados en las propiedades de los semiconductores incluyen transistores, rectificadores, termistores, celdas solares y celdas fotoelectroquímicas (2).

Los materiales semiconductores utilizados en la fabricación de sistemas fotovoltaicos se depositan sobre un sustrato en forma de películas delgadas. Existen varios métodos experimentales para llevar a cabo el depósito de películas delgadas, entre los cuales se encuentran: depósito electroquímico, depósito químico, rocío pirrolítico, transporte de vapor químico (CVT), depósito por medio de reacciones químicas con vapores (CVD), evaporación, serigrafía, sputtering, etc.

### **1.1 SEMICONDUCTORES.**

La historia de los semiconductores se remonta por lo menos a un siglo atrás. Pero es a partir de 1948, cuando se inicia un acelerado desarrollo de la investigación de las propiedades físicas de los sólidos en general y de los semiconductores en particular, esto debido a que en esta fecha se inició el uso del transistor.

Faraday en 1833, observó que la resistencia eléctrica del sulfato de plata disminuye con el aumento de temperatura. Este comportamiento es una de las características que diferencian a los semiconductores de los metales. En estos últimos, la resistividad aumenta con la temperatura. En 1873 W. Smith observó otra importante propiedad de los semiconductores (en selenio): la fotoconductividad, la cual consiste en la disminución de la resistencia eléctrica bajo la influencia de luz. El fenómeno de rectificación, que se da

cuando hay una unión de dos materiales, uno p con uno n, la estructura de la unión presenta una impedancia muy elevada en la dirección de polarización inversa y una impedancia muy pequeña en la dirección de polarización directa, por lo cual la unión se comporta como un rectificador (4). Este efecto fue observado por F. Braun, usando sustancias tales como el sulfuro de plomo y piritas de hierro. Se encontraron estos tres efectos en otras sustancias, principalmente sulfuros y óxidos metálicos y en silicio. Uno de los descubrimientos más importantes para el desarrollo de los semiconductores fue el del efecto Hall en 1879, ya que gracias a él se llegó a un mejor entendimiento de la conducción eléctrica en semiconductores.

En los años 1920-30 se aplicaron estas propiedades para la fabricación de las primeras celdas fotoeléctricas semiconductoras. Basándose en la observación de H. Hertz, en 1888 acerca de la existencia de ondas electromagnéticas, se implantó el uso de los semiconductores como detectores de ondas de radio.

El progreso en las investigaciones de semiconductores se desarrolló debido a la necesidad de contar con materiales más puros para la elaboración de dispositivos electrónicos. Por lo tanto fue necesario contar con nuevos métodos para la producción de monocristales, que han permitido estudiar las varias propiedades físicas de los semiconductores en función de sus imperfecciones. En el laboratorio, es posible introducir en ellos, de manera controlada, distintas impurezas que influyen notablemente sobre estas propiedades.

En la década 1950- 59 se intensificó la investigación de las propiedades eléctricas, térmicas, magnéticas y ópticas de los semiconductores. Al mismo tiempo se aplicó la mecánica cuántica a los sólidos y se logró describir, en gran detalle, la estructura electrónica de los semiconductores. En el lado práctico se establecen las bases para el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos tales como lasers, detectores de rayos gamma y otros. Este progreso contribuye también al avance de la física de otros sólidos como los metales(3).

Por estas razones, el estudio de los semiconductores ofrece un fructífero campo de investigación, tanto teórica como experimentalmente.

Una de las características que facilita el estudio de los semiconductores es que casi siempre se puede usar la estadística de Maxwell-Boltzman para

estudiar la mecánica estadística de los portadores de carga. El hecho de comprender estos efectos nos proporciona una ayuda valiosa para comprender los efectos equivalentes en sustancias metálicas. Los procesos electrónicos se pueden comprender con mayor facilidad en semiconductores que en otro tipo de cristales.

La tecnología de crecimiento de cristales semiconductores se ha desarrollado más, con respecto a la de metales y aislantes. El hecho de tener cristales puros implica una mayor precisión en la observación de los efectos termoeléctricos y galvanométricos, que a su vez tiene una implicación directa en el análisis y la comprensión del funcionamiento de los dispositivos electrónicos.

El semiconductor es un material que tiene una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos, completamente llena, a la temperatura cero, se separa de otra que está totalmente vacía por medio de una región angosta de energías prohibidas, como se ilustra esquemáticamente en la figura 1.1.1 a) (2).

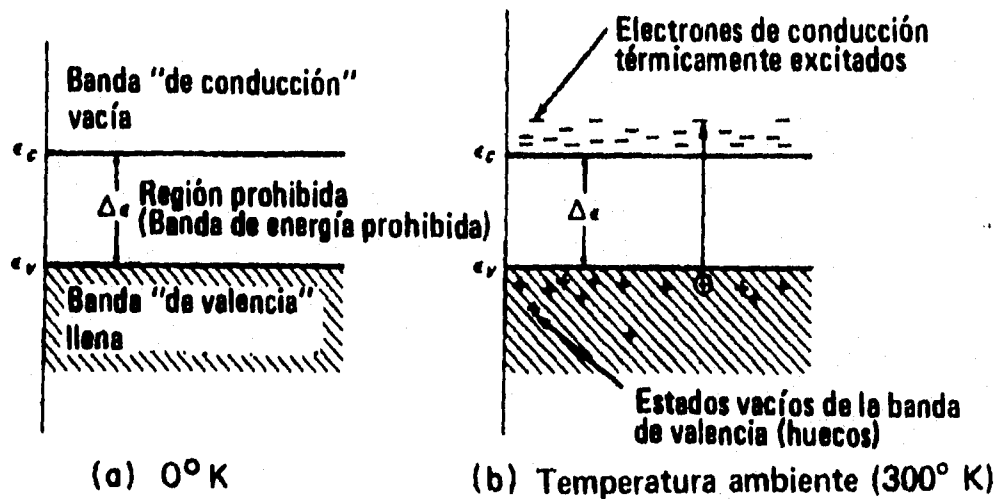


Diagrama de bandas de un semiconductor, a) 0° C y b) 300° C.

figura 1.1.1 a) y b).

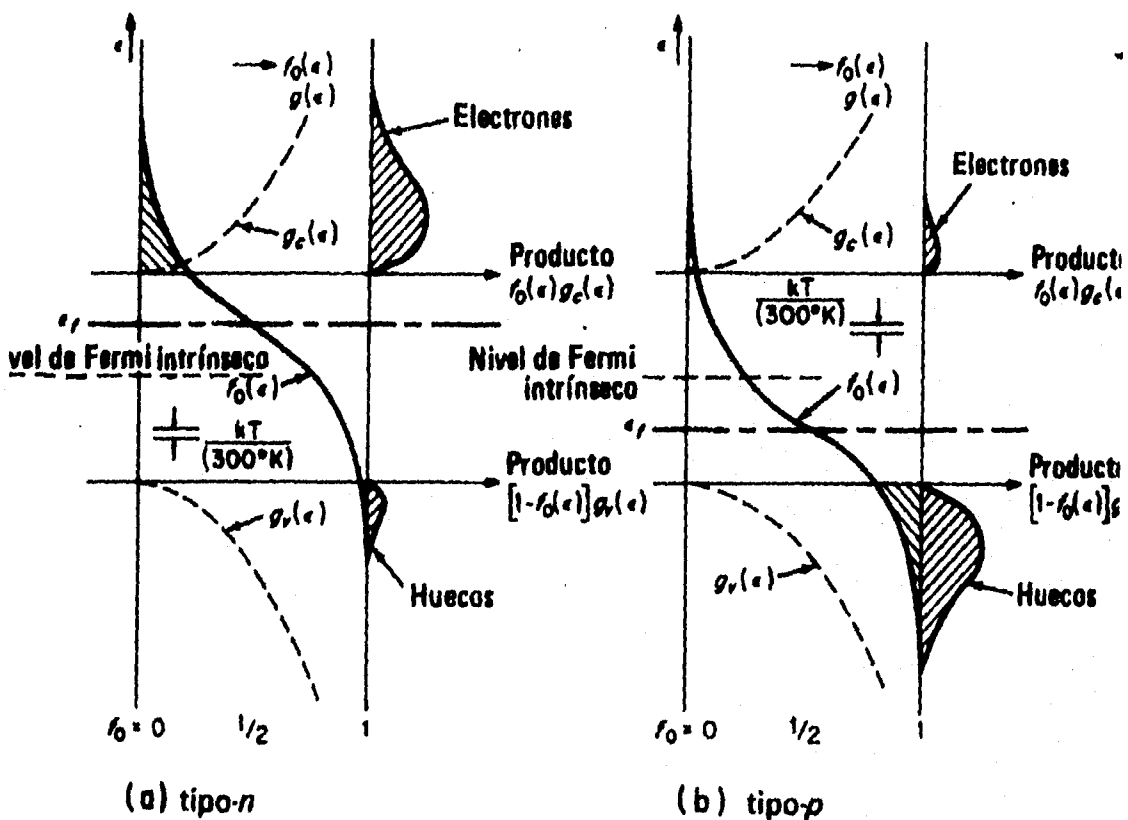
A temperaturas más altas, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía para excitarse a través de la banda prohibida con el fin de convertirse en electrones de conducción en la banda de conducción, que hasta entonces estaba vacía. Los estados vacíos que quedan en la banda de valencia contribuyen a la conductividad, comportándose como huecos positivamente cargados. Tanto el número de electrones como el de huecos se incrementa con la temperatura, por lo tanto también incrementa la conductividad. como se ve en la figura 1.1.1 b).

Los electrones de la banda de valencia son los que forman los enlaces covalente de parejas de electrones tetraédricamente dispuestos entre los átomos. La excitación térmica de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción corresponde físicamente a la supresión de un electrón de la pareja del enlace covalente. Tanto los electrones como los huecos generados son migratorios. Los electrones libres y los huecos se moverán también en respuesta a un campo eléctrico y pueden dar origen a una corriente macroscópica que fluye por el material. La corriente neta de electrones, por ejemplo, hacia la derecha da origen nuevamente a un flujo convencional de corriente hacia la izquierda que puede representarse como una corriente de huecos positivos en tal dirección. Por lo tanto el flujo de la corriente puede deberse tanto al movimiento de electrones libres como a la migración de electrones de valencia dentro y fuera de estados vacíos de la banda de valencia, que se puede considerar como la migración de huecos positivos(4).

Existen varias formas de clasificar a los semiconductores, entre las cuales podemos encontrar: intrínsecos y extrínsecos, degenerados y no degenerados, II-IV, III-V, IV-IV Esta última clasificación se basa en el grupo de la tabla periódica al que pertenezcan los elementos que componen el semiconductor.

Cuando generamos electrones y huecos mediante una excitación térmica a través de la banda prohibida, tenemos un semiconductor intrínseco ya que el número de electrones es igual al número de huecos, a ambos se les conoce como portadores intrínsecos, la población de huecos y electrones en un semiconductor intrínseco se describe estadísticamente de acuerdo con la función de distribución de Fermi-Dirac y las funciones de densidad de

estados para la banda de valencia y conducción, debido a que la relación  $\epsilon$  vs  $k$  de la parte superior de la banda de valencia y la parte baja de la banda de conducción muestran un comportamiento parabólico. En estas regiones tanto electrones como huecos se comportan como si fueran partículas libres, si las masas efectivas de electrones y huecos son iguales la energía de Fermi debe quedar exactamente en el centro de la región prohibida; si las masas efectivas no son iguales (en el caso de semiconductores extrínsecos), la energía de Fermi debe sufrir un ajuste hacia arriba o hacia abajo, alejándose del centro de la banda prohibida, para igualar las integrales de población y así quedar cerca del centro de la brecha de energía prohibidas. Como se muestra en las figuras 1.1.2. a) y b) (4).



Función de distribución, nivel de Fermi y poblaciones de electrones y huecos para, a) un semiconductor con impureza tipo n y b) un semiconductor con impureza tipo p.

figura 1.1.2 a) y b).

En materiales puros, tales como Germanio y silicio, es posible introducir cantidades muy pequeñas de otras sustancias tales como arsénico, antimonio u otros elementos del grupo V de la tabla periódica, estos átomos ocupan sitios de la red, que normalmente estarían ocupados por átomos del semiconductor covalente. De los cinco electrones con los que cuentan estos átomos, sólo se enlazan cuatro, quedando el quinto unido al cristal sólo por fuerzas electrostáticas muy débiles, por lo tanto se pueden ionizar con facilidad mediante agitación térmica de la red a temperaturas ordinarias, produciéndose así una conducción adicional. En materiales que tienen este tipo de impureza donadora, se tienen más electrones que huecos, llamándoseles semiconductores extrínsecos tipo n (o sólo semiconductores tipo n).

Además de poder agregar este tipo de impurezas a los materiales, es posible agregar impurezas del grupo III tales como aluminio, indio, galio, etc. Cuando esto pasa, se tiene una situación distinta a la anterior, ya que estos átomos cuentan sólo con tres electrones, quedando por lo tanto un enlace incompleto; en estos tipos de semiconductores existe una población mayor de huecos que de electrones, este tipo de impurezas se conocen como impurezas aceptoras, y a los semiconductores que contienen este tipo de impurezas se les llama semiconductores extrínsecos tipo p (o sólo semiconductores tipo p).

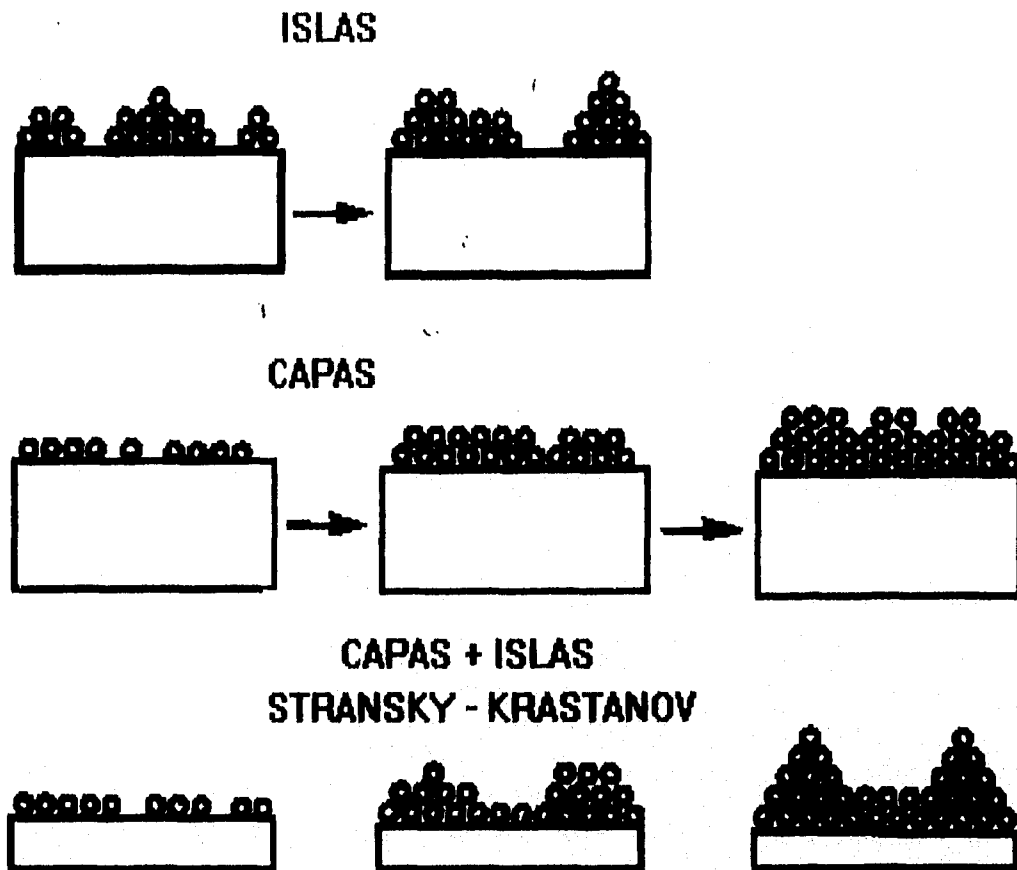
La representación estadística de los semiconductores tipo n y p se caracterizan por la presencia del nivel de Fermi superior (para el tipo n) o inferior (para el tipo p) en relación con el nivel de Fermi del cristal intrínseco.

## 1.2. PELÍCULAS DELGADAS

Una película delgada se define como un material creado por una aglomeración de especies atómicas, moleculares o iónicas, una película delgada también puede ser formada por una pasta (en este caso se les llama "películas gruesas"), Sin embargo, el espesor no es el elemento más importante para definir una película, sino la manera en que es formada y los efectos consecuentes que esto causa en sus propiedades y en su microestructura (6).

Desde 1920, durante la investigación de los laboratorios Cavendish en Inglaterra, ha habido gran interés en el proceso de formación de películas delgadas. Todas las transformaciones de fase, incluyendo la formación de películas delgadas, involucran los procesos de nucleación y desarrollo. En la primera etapa del proceso de formación de una película delgada, se da la aglomeración de átomos, iones o moléculas, formando así islas; después se empiezan a desarrollar hasta alcanzar un tamaño determinado hasta que se satura la densidad de islas rápidamente. El siguiente paso involucra la unión de las islas, por medio de un proceso de ligamiento, este proceso disminuye la densidad de islas, así que se puede llevar a cabo una nucleación posterior. Este proceso de formación se lleva a cabo hasta que la película alcanza un espesor de unos cientos de amstrongs. Las observaciones que se han hecho en la formación de películas delgadas han puntualizado tres modos básicos de desarrollo: (1) Islas (ó Volmer - Weber), (2) Capas (ó Frank-van der Merwe), y (3) Stranski Krastanov. Estos modelos se ilustran esquemáticamente en las figuras 1.2.1. a), b) y c) (7).





Procesos de formación de una película delgada, a) islas, b) capas y c) capas + islas.  
figuras 1.2.1 a), b) y c).

El desarrollo de islas ocurre cuando se establece una nube de núcleos sobre el sustrato y se desarrolla en tres dimensiones para formar islas. Esto sucede cuando átomos o moléculas en el depósito están más fuertemente ligadas a otras que al sustrato.

En el desarrollo de capas sucede lo opuesto, ya que la extensión de los núcleos más pequeños ocurre principalmente en dos dimensiones, por lo cual se forman hojas planas. En este modo de formación de películas los núcleos están más fuertemente ligados al sustrato, que entre ellos. Una vez que se forma la primera capa, la segunda es formada de la misma manera, aunque queda más débilmente ligada al sustrato. Un ejemplo muy específico de este tipo de formación es el desarrollo epitaxial de un monocristal de una película semiconductor.

En la formación de capas + islas o Stranski-Krastanov, hay un intermedio entre los dos procesos mencionados anteriormente, después de formar una o varias capas, se da la formación de islas.

Existen varias teorías que explican el proceso de nucleación, entre ellas tenemos: i) La teoría de la capilaridad y ii) La teoría de Walton - Rhodin (7).

#### **i) Teoría de la capilaridad.**

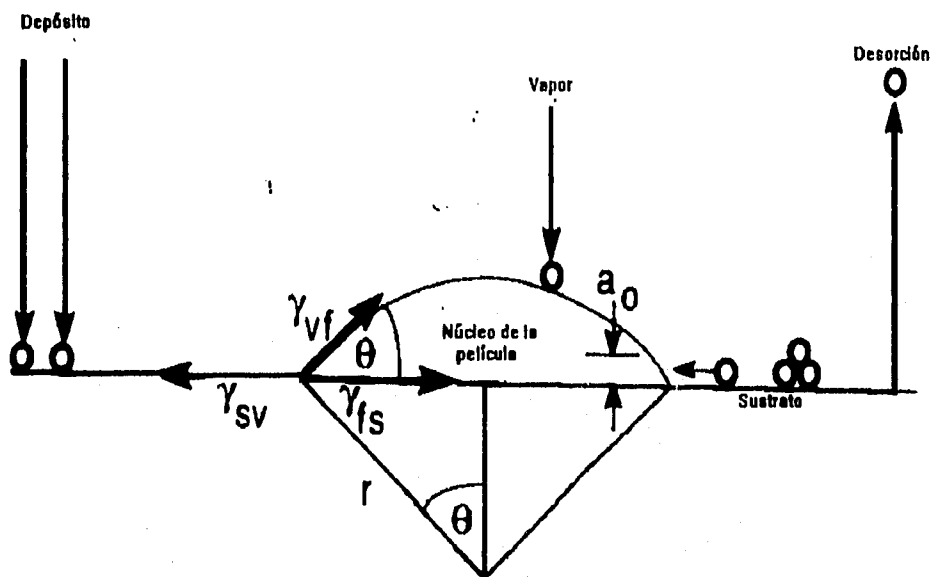
Esta teoría posee un modelo de nucleación cualitativo, simple conceptualmente hablando, sin embargo cuantitativamente inexacto. El modelo hace conexiones útiles entre variables tales como temperatura del sustrato, velocidad de depósito y tamaño crítico de los núcleos en las películas. Se considera la nucleación heterogénea de una película sólida sobre un sustrato planar. En la formación de películas de átomos o moléculas en la fase de vapor se asume una formación de conglomerados sobre el sustrato, creando conglomerados que tienden a crecer en tamaño, ó a desintegrarse en pequeñas entidades, através de un proceso de disociación.

El cambio de energía libre  $G$ , que acompaña la formación de un conglomerado de una dimensión promedio está dado por:

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_v + a_1 r^2 \gamma_v + a_2 r^2 \gamma_s - a_2 \gamma_{sv}. \quad (1)$$

El cambio químico en energía libre por unidad de volumen,  $\Delta G_v$ , lleva a la reacción de condensación. Hay varias tensiones superficiales  $\gamma$ , identificadas

por los subíndices f, s y v que representan película, sustrato y vapor respectivamente. Para el núcleo representado en la figura 1.2.2.



Proceso de formación de una película delgada.

figura 1.2.2.

El área de la superficie curvada ( $a_1 r^2$ ), el área circular proyectada sobre el sustrato ( $a_2 r^2$ ), y el volumen ( $a_3 r^3$ ), están involucrados, y las respectivas constantes geométricas son:

$$a_1 = 2\pi(1 - \cos\theta), \quad a_2 = \pi \sin^2\theta, \quad a_3 = \pi(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/3 \quad (2)$$

Considerando el equilibrio mecánico entre las tensiones interfaciales o fuerzas se produce la ecuación de Young:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \cos \theta \quad (3)$$

El ángulo de contacto  $\theta$  depende solamente de las propiedades superficiales de los materiales involucrados. Se pueden distinguir los tres modos de desarrollo de películas sobre las bases de la ecuación anterior. Para el desarrollo de islas,  $\theta > 0$ , y por lo tanto:

$$\gamma_{sv} < \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \quad (4)$$

Para el desarrollo en capas, el depósito moja el sustrato y  $\theta = 0$ , así que:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \quad (5)$$

Un caso especial de esta condición es el ideal homo ó autoepitaxial. Debido a que la interface entre la película y el sustrato tiende a desaparecer,  $\gamma_{fs} = 0$ . Para un desarrollo Stranski-Krastanov:

$$\gamma_{sv} > \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \quad (6)$$

En este caso, la energía por unidad de área de un sobrecrecimiento de película es grande con respecto a  $\gamma_{vf}$ , permitiendo la nucleación por encima de las capas (7).

## ii) Teoría de Walton - Rhodin.

Las teorías atomísticas de nucleación describen el comportamiento de átomos individuales y su asociación con otros átomos, durante las primeras etapas de formación de la película. La teoría de Walton trata con conglomerados y macromoléculas y con conceptos de mecánica estática aplicados en su descripción. Esta teoría introduce la energía de disociación crítica  $E_i$ , definida como la energía requerida para desintegrar un conglomerado que contienen  $i$  átomos. La concentración de conglomerados por unidad de área, de tamaño  $i$ ,  $N_i$ , está dada por:

$$\frac{N_i}{n_o} = \left| \frac{N_i}{n_o} \right|^{i^*} \exp \frac{E_i^*}{kT} \quad (7)$$

La cual expresa el equilibrio químico entre los conglomerados y los monómeros. no es la densidad total de sitios de adsorción, y  $N_i$  es la densidad de monómeros, que está dada por:  $N_i = R\tau_i$ , reordenando  $N_i = Rv^{-1} \exp \frac{E_{des}}{kT}$ . La velocidad crítica del monómero está dada por la velocidad de interacción del vapor y el área sobre la cual los átomos son capaces de difundirse.

$$RX^2 = Ra_o^2 \exp \frac{E_{des} - E_s}{kT} \quad (8)$$

Combinando las ecuaciones anteriores se obtiene la velocidad crítica de nucleación:

$$N_i = R_o \left( \frac{R}{vn_o} \right)^{i^*} \exp \left( (i^* + 1) \frac{E_{des} - E_s + E_i^*}{kT} \right) \quad (9)$$

Esta expresión para la velocidad de nucleación de pequeños conglomerados ha sido muy utilizada en tratamientos teóricos y en variadas formas para determinar datos experimentales. Tiene la ventaja de expresar la velocidad de nucleación en términos de parámetros medibles, más que en cantidades macroscópicas tales como  $\Delta G^*$ ,  $\gamma$  ó  $\theta$ , que no son conocidos con certidumbre, y que no son fáciles de medir (7).

### 1.3 CELDAS SOLARES.

Históricamente las primeras plantas piloto para fabricación de celdas solares fueron Cleve Corporation en Estados Unidos y S.A.T. en Francia. El concepto de celdas solares de película delgada fue desarrollado en 1955.

La conversión fotovoltaica ocurre através de tres procesos separados que son: i) La absorción de luz para crear pares electrón-hueco en un semiconductor, ii) colección y separación de estos portadores por medio de un campo eléctrico interno y iii) producción de una corriente eléctrica. La absorción y generación de portadores ocurre para fotones de energías

mayores que el ancho de banda de energías prohibidas del material; para obtener una mayor generación de portadores y, como consecuencia, una alta fotocorriente, el ancho de banda debe ser menor. Es posible obtener una alta eficiencia de conversión empleando uniones múltiples en serie, o integrando sistemas fotovoltaicos con sistemas fototérmicos. Para esto es necesaria la elección correcta de materiales semiconductores. Se tienen que si examinar los materiales tienen un ancho de banda apropiado, coeficiente de absorción  $\alpha$ , tiempo de vida de portadores minoritarios  $\tau$ , o longitud de difusión de portadores minoritarios  $L_D$ , y velocidad de recombinación superficial, adecuados. Además no es suficiente el hecho de que un material tenga las propiedades ópticas y eléctricas deseables para fabricar un sistema fotovoltaico, es necesario que esté disponible en la naturaleza, o que sea fácil su producción.

Para construir un sistema fotovoltaico generalmente se usan películas delgadas con un gran número de granos que tienen espesores en un rango de 1 a 10 $\mu\text{m}$  de espesor, dependiendo del proceso y las condiciones usados en el depósito. Las fronteras de grano proveen superficies de recombinación para los portadores minoritarios, por lo tanto son indeseables, ya que intervienen en el funcionamiento del sistema, además de que proveen trayectorias de difusión para iones móviles y átomos, lo cual puede causar interdifusión de ciertas especies atómicas o difusión de un elemento particular de una superficie a otra. La actividad de las fronteras de grano puede ser neutralizada por hidrogenación (pasivación), por anodización selectiva de fronteras de grano, o por impurificación. Una manera de reducir las fronteras de grano (incremento del tamaño de grano) es aplicando un recocido posterior al depósito de la película.

Dispositivos electrónicos de películas delgadas pueden tener un espesor de 5 a 50 $\mu\text{m}$ , en contraste con los dispositivos de volumen que tienen un espesor entre 150 y 250 $\mu\text{m}$ .

Una celda solar es un dispositivo fotovoltaico diseñado para convertir luz solar directamente en electricidad. En el pasado la aplicación más importante de las celdas solares fue en el espacio, hay más de 500 satélites de varios tipos girando alrededor de la tierra fabricados con celdas solares de silicio. Las ventajas principales de una celda solar son la de proveer potencia

ininterrumpida, teniendo sólo calor como producto de desecho, y la de convertir luz solar directamente en electricidad, sin procesos intermedios.

Las celdas solares utilizan el efecto fotovoltaico, este efecto fue descubierto por Becquerel en 1839, quien detectó un fotovoltaje entre dos electrodos, uno de AgCl y el otro de Pt, inmersos en un electrolito. El primer sistema en estado sólido que exhibía este tipo de efecto fue fabricado de selenio (fabricado por Adams y Day), posteriores estructuras utilizaban Cu-Cu<sub>2</sub>O. Sin embargo fue hasta 1954 que se demostró el efecto fotovoltaico en silicio, de aquí que se utilizó este efecto para proveer energía eléctrica a escala y en una manera apropiada primeramente para aplicaciones espaciales y posteriormente para usos terrestres.

Los materiales más apropiados para construir celdas solares son semiconductores sólidos en los cuales se puede introducir una inhomogeneidad electrostática con el fin de separar los electrones y huecos fotogenerados. Se pueden construir dos tipos de estructuras: homouniones y heterouniones.

En la unión de dos materiales de diferente tipo de conductividad se presenta una región angosta de transición, llamada unión p-n y con ella se asocian propiedades físicas sorprendentes que, aunque tienen interés específico desde un punto de vista puramente fundamental, poseen una importancia fundamental, ya que son la base de operación de la mayoría de los dispositivos electrónicos semiconductores (4).

Las celdas solares basadas en homouniones son fabricadas por técnicas de difusión térmica, algunos otros métodos que se usan son, implantación iónica y epitaxial; este último también es apropiado para fabricar heterouniones semiconductor-semiconductor. Las celdas solares tipo Schottky son fabricadas por la técnica de depósito por evaporación de una capa delgada de metal sobre un semiconductor.

Todas las celdas solares consisten de una oblea del material semiconductor de un espesor de 0.2 a 0.5  $\mu\text{m}$  y tienen una región difundida en la superficie para formar la unión p-n. El contacto eléctrico es hecho en la región difundida, de tal manera que permita la incidencia de la máxima cantidad de luz posible sobre el semiconductor. El contacto óhmico es colocado en la parte de atrás de la oblea. Para evitar pérdidas por reflexión en la superficie se coloca una capa antireflectora y finalmente se coloca una cubierta de

vidrio, de cuarzo, zafiro, o vidrio tratado especialmente, con filtros adicionales de antirreflexión para rechazar los rayos ultravioleta. La celda se fija con un adhesivo transparente para prevenir que partículas radiactivas de alta energía degraden el dispositivo. La región de la unión altamente impurificada, es llamada la región de tope de la celda solar, el otro lado de la unión, que consiste de la parte restante del sustrato, excepto para la región de transición, es llamada la base. La teoría indica que los semiconductores que poseen un ancho de banda aproximadamente de 1.5 eV, son los candidatos más apropiados para la fabricación de celdas solares, Sin embargo los semiconductores que poseen un ancho de banda en el rango de 1.1 a 2 eV, se pueden considerar como buenos candidatos (6).

El comportamiento de una celda solar puede ser examinado a través de tres parámetros principales: El voltaje a circuito abierto  $V_{oc}$ , que es el voltaje de salida cuando la impedancia de carga es mucho menor que la impedancia del dispositivo; la corriente a corto circuito,  $I_{sc}$  que es la corriente de salida cuando la impedancia de carga es mucho más pequeña que la del dispositivo; el factor de llenado ó factor de curva, que es la razón de la máxima potencia de salida al producto de  $V_{oc}$  y  $I_{sc}$  ( el voltaje y la corriente para máxima salida son conocidos como  $V_m$  e  $I_m$ , respectivamente). Estos tres parámetros determinan la eficiencia y las condiciones de circuito a ser usadas, con la celda o el arreglo de celdas (8).

El voltaje a circuito abierto de una celda solar de unión p-n está directamente relacionado con el ancho de banda del semiconductor, a través de la altura de la barrera de potencial. A menudo se escribe como función de la fotocorriente a corto circuito, la corriente en oscuridad  $I_0$  de la unión y el factor de calidad de la unión  $A_0$ :

$$V_{oc} = A_0 \left( \frac{kT}{q} \right) \ln \left[ \left( \frac{I_{sc}}{I_0} \right) + 1 \right] \quad (10)$$

para una unión perfecta  $A_0$  es igual a 1 y  $V_{oc}$  alcanza su valor máximo, mientras que para grandes valores de  $A_0$ ,  $I_0$  es grande, de tal manera que  $V_{oc}$  se reduce. El logaritmo natural de la relación anterior hace que  $V_{oc}$  sea una función de la intensidad de la luz. La corriente en la oscuridad  $I_0$  es determinada principalmente por el ancho de banda del material y la



temperatura;  $I_0$  decrece y  $V_{OC}$  consecuentemente se incrementa, con incremento del ancho de banda o con el decremento de la temperatura.

La corriente a corto circuito  $I_{SC}$  es determinada por el espectro de la fuente de luz y la respuesta espectral (pares electrón-hueco generados por el fotón incidente) de la celda. La respuesta espectral depende del coeficiente de absorción óptica  $\alpha$ , la profundidad de la unión  $x_j$ , el ancho de la región de transición  $w$ , los tiempos de vida y movilidades en ambos lados de la unión, la presencia o ausencia de campos eléctricos en ambos lados de la unión y la velocidad de recombinación superficial  $S$ . La energía contenida en la luz solar está distribuida sobre un amplio rango de longitudes de onda y la eficiencia de conversión requiere una amplia respuesta espectral; materiales con ancho de banda grande absorben menos luz solar y tienen una  $I_{SC}$  muy pequeña, comparados con materiales de anchos de banda pequeños.

El factor de curva FF es determinado por la magnitud del voltaje a circuito abierto, el valor de  $A_0$  y las resistencias en serie y paralelo con la unión. Los altos valores de  $V_{OC}$  y  $R_{sh}$  (resistencia en paralelo) y un bajo valor de  $A_0$  y  $R_s$  (resistencia en serie) darán un factor de curva grande, el valor ideal de este factor es la unidad (8).

### **1.3.1 Eficiencia ideal de conversión.**

En las celdas convencionales (celdas de uniones p-n), cuando son expuestas al espectro solar e incide un fotón con energía menor que  $E_g$  (ancho de banda de energías prohibidas), éste no contribuye a la fotocorriente de salida. Si incide un fotón con energía mayor que  $E_g$ , el exceso de energía se pierde en forma de calor. Para obtener la eficiencia de conversión ideal se considera el diagrama de bandas de energía de una unión p-n bajo la influencia de radiación solar, se asume que la celda tiene características I-V ideales. El circuito equivalente es donde una fuente de corriente constante está en paralelo con la unión. La fuente  $I_L$  resulta de la excitación del exceso de portadores por la radiación solar,  $I_s$  es la corriente inversa de saturación del diodo y  $R_L$  es la resistencia de carga

Las características I-V de este dispositivo están dadas por:

$$I = I_s \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - I_L \quad (11)$$

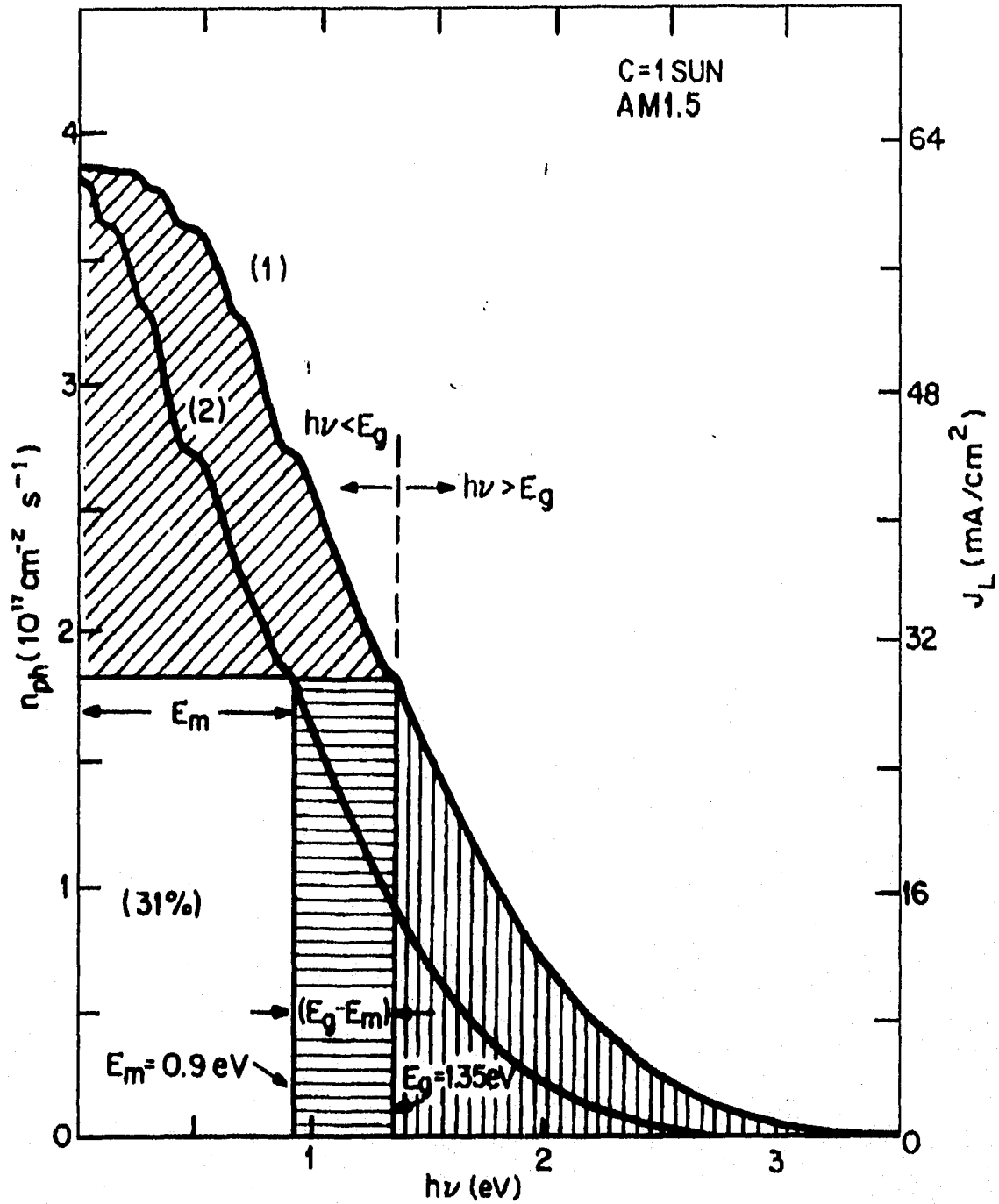
$$J_s = \frac{I_s}{A} = qN_v N_c \left( \frac{1}{N_A} \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_D} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \right) e^{-\frac{E_g}{kT}} \quad (12)$$

donde A es el área del dispositivo.

En la figura 1.3.1. se representa la curva I-V de una celda solar, con sus respectivos parámetros. Se presentan dos curvas, la curva 2 representa la eficiencia ideal y la curva 1 representa la eficiencia real, la eficiencia ideal  $\eta$  puede ser obtenida gráficamente de la figura y es la razón de la máxima potencia de salida a la potencia incidente  $P_{in}$ :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{I_L \left( \frac{E_m}{q} \right)}{P_{in}} = \frac{\left[ V_m^2 I_s \left( \frac{q}{kT} \right) e^{qV_m/kT} \right]}{P_{in}} \quad (13)$$

La curva 2 está elaborada en condiciones AM1.5. Las pequeñas oscilaciones son causadas por absorción atmosférica. La eficiencia ideal también ha sido calculada usando el método de balance detallado., asumiendo solamente pérdidas por recombinación radioactiva (5). Existen muchos factores que interfieren negativamente para obtener una alta eficiencia en las celdas, unos de ellos son: degradación por interacción con partículas de alta energía (en el caso de satélites), utilización parcial de la energía de los fotones (desacoplamiento con el  $E_g$  del semiconductor), alta resistencia en serie, baja resistencia en paralelo, mal diseño de la rejilla colectora y reflexiones en la superficie. Para evitar la influencia de estos parámetros en la eficiencia de la celda solar, se necesita llevar a cabo un buen control de calidad al elaborar la celda.



Curvas I-V, para obtener las eficiencias, real e ideal de una celda solar.

figura 1.3.1

## **1.4 CELDAS FOTOELECTROQUÍMICAS**

El cambio en el potencial del electrodo (a circuito abierto) o en la corriente que fluye en el circuito externo (bajo condiciones de corto circuito) de un sistema electrodo-electrolito sobre el cual hay una irradiación, es llamado efecto fotoelectroquímico. Las celdas fotoelectroquímicas (PEC) emplean una unión semiconductor-electrolito. Estas celdas han ganado popularidad en años recientes en vista de algunas ventajas potenciales sobre celdas solares convencionales de estado sólido, que son:

- i) Las celdas fotoelectroquímicas pueden almacenar energía en forma de combustibles convencionales y convertir luz directamente en energía eléctrica.
- ii) Estos dispositivos pueden ser fabricados fácilmente y las características del semiconductor pueden ser modificadas en una manera apropiada para combinarse con diferentes electrolitos.
- iii) No se presentan problemas asociados con expansión diferencial térmica, como en uniones sólido-sólido.
- iv) Tienen capacidad de almacenamiento.
- v) Es posible fabricar sistemas híbridos (fotovoltaicos y fototérmicos).

La fotorespuesta y estabilidad características del semiconductor determinan el desempeño del sistema. Los principios que gobiernan la elección de la combinación apropiada electrodo-electrolito, para obtener una alta eficiencia de conversión, están íntimamente relacionados con los conceptos básicos en electroquímica de semiconductores, por lo cual se dan a continuación algunos conceptos electroquímicos.

### **1.4.1 Interface semiconductor - electrolito.**

Se considera el comportamiento de un semiconductor tipo n y un semiconductor tipo p en contacto con un electrolito. Cuando un semiconductor se pone en contacto con un electrolito que contiene un sistema redox, se alcanza el equilibrio por el intercambio electrónico en la interface. En el equilibrio los niveles de Fermi son ajustados por la formación de una capa eléctrica doble entre el semiconductor y el electrolito. La

estructura de esta doble capa depende principalmente de la concentración de los portadores de carga móviles e inmóviles en ambos lados de la interface, por lo tanto en celdas fotoelectroquímicas, se usan soluciones electrolíticas concentradas para minimizar la resistencia interna, los iones se presentan en concentraciones del orden de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (cerca de 1M). Para efectuar la separación de cargas durante la iluminación, el campo eléctrico en la capa de carga espacial bajo la superficie del semiconductor tiene que ser extendido, lo cual significa que la densidad de portadores en el semiconductor debe ser mantenida mucho más baja que para el electrolito. En ausencia de cualquier interacción específica entre las especies cargadas y la superficie, se da una estructura simple de doble capa, con una carga espacial difusa sobre el lado del semiconductor y una contracarga iónica condensada del lado del electrolito. Sin embargo la presencia de estados electrónicos superficiales en el semiconductor ó enlaces químicos entre los componentes iónicos del electrolito y los átomos de la superficie del semiconductor pueden traer consigo interacciones específicas. La situación en un semiconductor tipo n con exceso de cargas positivas, de tal manera que la capa de transición es formada con una densidad constante de cargas positivas de donadores ionizados en el interior de la región de carga espacial.

El nivel de Fermi  $E_{F, \text{redox}}$  del electrolito es equivalente al potencial redox de equilibrio  $U_0$  electroquímico y la relación entre estos dos está dada por:

$$E_{F, \text{redox}} = \text{constante} - U_0 e \quad (14)$$

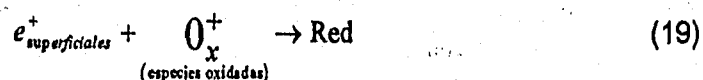
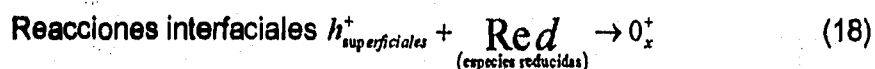
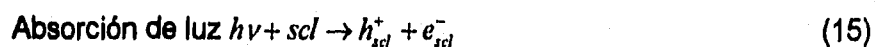
donde  $U_0$  es medida con relación al electrodo estandar  $\text{H}_2$ , la constante tiene un valor aproximado de 4.5eV.

Si un semiconductor está en contacto con un electrolito, la capa de deplexión se desarrolla como consecuencia del ajuste de los niveles de Fermi del semiconductor y del electrolito. En el equilibrio el doblamiento de las bandas es energéticamente igual a la diferencia inicial en los niveles de Fermi. A un potencial particular redox del electrolito, cuando los niveles de Fermi son

iguales, no hay exceso de carga en el semiconductor y por lo tanto no hay doblamiento de las bandas. Las bandas son planas desde el interior hasta la superficie y los correspondientes potenciales redox son llamados potenciales de banda plana  $V_{FB}$ , y su valor depende de las propiedades del semiconductor y de la naturaleza química, del control de la concentración de impurezas y de la composición del electrolito, debido a que las capas iónicas dobles ó las capas de dipolos orientados son formadas por la interacción específica con iones con moléculas polares, lo cual cambia el trabajo para la transferencia de electrones en el electrolito.

La situación equivalente a una celda fotoelectroquímica en estado sólido es una barrera Schottky entre un semiconductor y un metal, Aquí el electrolito hace la función del metal, con el contraelectrodo actuando como una malla. En principio, todos los materiales semiconductores ya sean n ó p, pueden ser usados como fotoelectrodos, una vez que se elija un sistema redox apropiado, con el cual se induzca a la formación de la capa de depleción espacial de carga en contacto con el semiconductor particular.

Los pares electrón-hueco son generados cuando luz de energía  $h\nu \geq E_g$  incide sobre la superficie del semiconductor, después de cruzar la capa transparente del electrolito, si los portadores son generados en la región de carga espacial, se mueven en direcciones opuestas como resultado del campo eléctrico. Si no hay recombinación la mayoría de los portadores se mueven al interior y los portadores minoritarios a la superficie. Así, los semiconductores tipo n actúan como fotoánodos y cátodos oscuros, mientras que los materiales tipo p actúan como fotocátodos y ánodos oscuros. En un caso ideal, los huecos reaccionan en la interface exclusivamente con el electrolito, oxidando los electrones donadores del sistema redox. Las siguientes ecuaciones describen los pasos que toman lugar:



La última reacción, que ocurre cuando los electrones pueden alcanzar la superficie en contra de la fuerza del campo eléctrico dentro de la capa de carga espacial, es importante para alcanzar el equilibrio en el electrodo que necesita la acumulación de cargas positivas sobre el semiconductor.

Con iluminación se obtiene un fotovoltaje (a circuito abierto), que puede ser medido versus cualquier electrodo de referencia en contacto con el electrolito. La fotogeneración de portadores de carga causa una desviación de la distribución de carga de equilibrio y una reducción en el doblamiento de las bandas; el estado estable es alcanzado cuando se genera carga por las reacciones de absorción de luz, separación de carga e interfaciales y es balanceada por pasos con la recombinación y la obtención de las especies reductoras.

La concentración de portadores minoritarios en exceso generados por la luz sobre la superficie de un electrodo semiconductor es determinada por el espectro incidente, la intensidad incidente, el coeficiente de absorción del semiconductor, la eficiencia cuántica para la producción de pares electrón-hueco, las velocidades de recombinación en la región espacial de carga y los fenómenos de transporte. A bajos niveles de iluminación, la concentración superficial de portadores minoritarios varía linealmente con la intensidad de la luz. A altas intensidades se dan procesos no lineales y fotocorrientes saturadas. En la saturación, el doblamiento de bandas en la región espacial de carga, es drásticamente reducido y la distribución de potencial es cercana a la situación de bandas planas.

#### **1.4.2 Fotocorriente y Fotovoltaje.**

La celda fotoelectroquímica puede ser modelada como una barrera tipo Schottky. La corriente fotogenerada en el semiconductor (tipo n) consiste de dos componentes básicos: i) La corriente propia de los portadores generados en la región de transición y ii) La corriente proveniente de los portadores generados en el interior y que se difunden en la región de transición. El primer componente está dado por:

$$J_{dep} = e \int_0^L g(x) dx = -eI_0 [\exp(-\alpha L) - 1] \quad (20)$$

donde  $g(x)$  es la función que describe la generación de pares electrón-hueco,  $I_0$  es el flujo de fotones,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica,  $x$  es la distancia dentro del semiconductor y  $L$  es la anchura de la capa de depleción. El componente de difusión de la fotocorriente está dado por:

$$J_{\text{dif}} = eI_0 \frac{\alpha L_p}{1 + \alpha L_p} \exp(-\alpha L) + eI_0 \frac{D_p}{L_p} \quad (21)$$

donde  $D_p$  y  $L_p$  son la constante de difusión y la longitud de difusión, para huecos respectivamente. Para semiconductores con grandes brechas de energías prohibidas el último término en la ecuación anterior puede ser despreciado. Así la densidad de corriente total  $J$ , dada por la suma de las dos ecuaciones, puede expresarse como:

$$J = J_{\text{dep}} + J_{\text{dif}} = eI_0 \left[ 1 - \frac{\exp(-\alpha L)}{1 + \alpha L_p} \right] \quad (22)$$

En celdas fotoelectroquímicas se han obtenido eficiencias del orden de 7 a 12%, las cuales son bajas, en comparación con las celdas en estado sólido. La elaboración de celdas fotoelectroquímicas viables requieren: i) Estudio sistemático de varios procesos en la interface semiconductor/electrolito, tales como fenómenos de transferencia de carga, corrosión y estados superficiales, ii) Desarrollo de fotoelectrodos a bajo costo y con alta eficiencia, con semiconductores amorfos y películas delgadas policristalinas y caracterización de electrolitos acuosos y no acuosos conteniendo varios sistemas redox y iii) Desarrollo y caracterización de dispositivos electroquímicos con sello propio, encapsulación y configuración óptima de la celda (6).



## **1.5 ENERGÍA DE HIDRÓGENO Y CELDAS COMBUSTIBLE.**

El hidrógeno puede ser producido comercialmente por gasificación de carbón o por electrólisis del agua, usando electricidad generada a partir de carbón, fisión nuclear, energía solar o posiblemente fusión nuclear.

El proceso de electrólisis (descomposición de agua en hidrógeno y oxígeno, por medio de una corriente eléctrica) se ha usado en la industria desde del siglo XVII, con el fin de obtener hidrógeno como fuente de energía, pero uno de los principales tropiezos para llevar a cabo este proceso, es el costo de la electricidad. El desarrollo de los sistemas fotovoltaicos es muy importante en este contexto, ya que gracias a ellos, se ha reconsiderado el uso del hidrógeno como fuente de energía. Una de las bases principales para considerar al hidrógeno como una fuente de energía es que es un combustible limpio, ya que no emite agentes contaminantes al medio ambiente, como monóxido de carbono, componentes orgánicos volátiles y dióxido de azufre (uno de los principales causantes de las lluvias ácidas); el único agente contaminante emitido por la combustión de hidrógeno es el óxido de nitrógeno y puede ser controlado a muy bajos niveles. Cuando el hidrógeno se obtiene de fuentes no fósiles, tales como un sistema fotovoltaico, no se desprende dióxido de carbono. El hecho de utilizar hidrógeno ayuda a no seguir contribuyendo con el efecto invernadero, que se da por el quemado de combustibles fósiles, que propician una acumulación de dióxido de carbono en la atmósfera que, a pesar de ser un gas incoloro e inodoro y no causar daño directo en la salud humana, ni a la ecología local, su acumulación en la atmósfera puede cambiar el clima global, propiciando un calentamiento y por lo tanto un aumento de algunos grados en la atmósfera terrestre. Los gases que contribuyen principalmente al efecto invernadero son: clorofluorocarbonos, ozono, metano y óxidos nitrosos).

Existen problemas significantes asociados con el uso de hidrógeno, especialmente concernientes con su producción y almacenamiento. Hay tres maneras de almacenar el hidrógeno: como gas disuelto en un metal (hidruros metálicos), como un líquido criogénico ó como un gas comprimido. El almacenamiento formando hidruros metálicos es el más fácil y el más seguro, pero incrementa el peso de los vehículos al ser transportado, lo cual trae

como consecuencia más gasto de combustible. El hidrógeno líquido es ligero, pero debido a su baja densidad, ocupa tres veces más volumen que la gasolina. Por otra parte, el almacenamiento como gas comprimido no es caro, pero su principal problema son el peso y volumen.

El uso de hidrógeno en automóviles fue promovido durante la segunda guerra mundial en gásgeno (50% de hidrógeno en promedio). Actualmente se sigue experimentando en algunos países como U.S.A., Japón y Alemania. La principal aplicación de las celdas combustibles de hidrógeno ha sido en carros eléctricos, en los cuales proveen más potencia motriz que las baterías eléctricas. En la actualidad, la mayoría de las compañías automotrices están involucradas en la investigación y desarrollo de motores que usan hidrógeno.

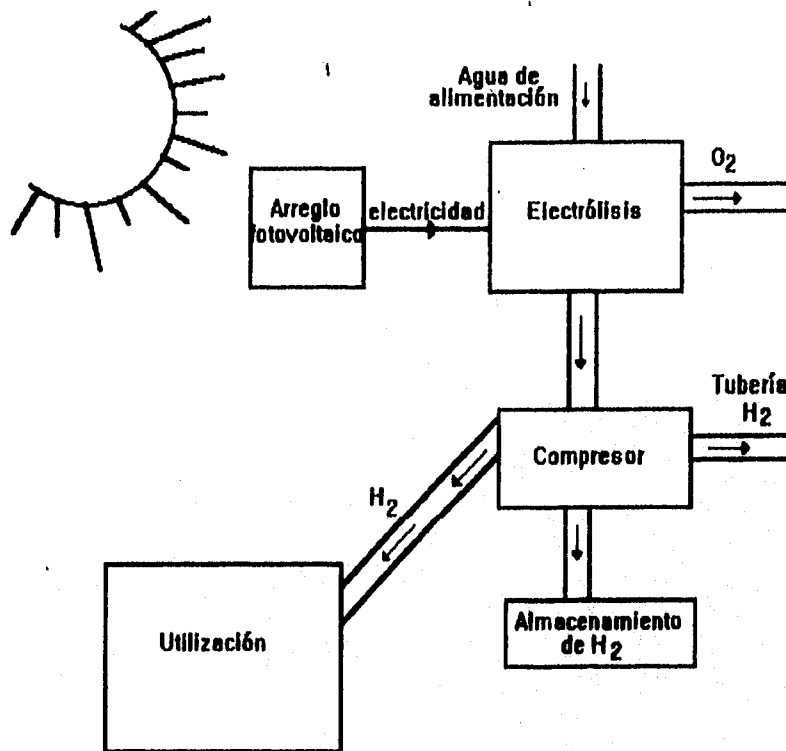
Debido a que no se produce ningún compuesto dañino y debido a su alta eficiencia, las celdas combustibles de hidrógeno también se tienen aplicaciones navales, como sucede en Alemania y Australia. En aplicaciones espaciales, de las primeras que se tienen noticias es en la Unión Soviética y en U.S.A. en 1974. En la actualidad también el hidrógeno es usado en varios países, debido a su ligereza. Tiene aplicaciones en aviones aeroespaciales, el combustible seleccionado para este avión es el llamado "Slush-hidrógeno", ya que es una mezcla de hidrógeno, líquido y sólido.

Una de las propiedades del hidrógeno es combinarse con ciertos metales y aleaciones fácilmente, en grandes cantidades, formando hidruros, con reacciones químicas exotérmicas. Cuando se calientan los hidruros, se desplaza hidrógeno. La temperatura y presión características varía para los diferentes metales y aleaciones; estas propiedades se aprovechan para aplicaciones termoquímicas y electroquímicas. En el mercado hay pequeñas baterías de hidruros de hidrógeno.

Otra propiedad importante del hidrógeno que se aprovecha es la de combustión catalítica (combustión sin flama). Esta se da en presencia de algunos catalizadores como platino o paladio. Las aplicaciones de combustión catalítica tienen muchas ventajas sobre las de combustión con flama, unas de las principales son seguridad y compatibilidad con el medio ambiente.

El gran avance que se tiene en la fabricación de sistemas fotovoltaicos, trae consigo la utilización de los mismos para la producción de hidrógeno, Actualmente se fabrican celdas solares con altas eficiencias (15 - 20 %), El

siguiente esquema muestra un proyecto para una planta de producción de hidrógeno, utilizando un sistema fotovoltaico como generador de electricidad. Un arreglo fotovoltaico, que convierte luz solar en electricidad (DC), y le da potencia a una celda electrolítica, que descompone el agua en sus dos elementos constituyentes (hidrógeno y oxígeno); el compresor se utiliza para presurizar el hidrógeno para almacenamiento y las tuberías para transporte (9). fig. 1.5.1.



Esquema de un arreglo fotovoltaico para producción de hidrógeno.

figura 1.5.1.

## **1.6 MÉTODO ELECTROQUÍMICO.**

El electrodeposición está definido como el depósito de un recubrimiento sobre un electrodo, con el propósito de asegurar una superficie con propiedades o dimensiones diferentes de las del metal base, por medio de electrólisis (Es decir, la producción de cambios químicos por el paso de corriente a través de un electrolito).

Un electrolito es un medio conductor en el cual el flujo de corriente está acompañado por el flujo de materia. El electrodo en el que se da la reducción es el cátodo, mientras que en el que se da la oxidación es el ánodo. En una celda electrolítica el cátodo es el electrodo negativo y el ánodo el positivo; los iones que tienen una carga positiva, son atraídos al cátodo (cationes) y los iones que tienen una carga negativa son atraídos al ánodo (aniones).

Los conductores electrolíticos son soluciones iónicas (usualmente soluciones de ácidos, bases, sales, sales fundidas o algunos gases) dentro de las cuales los iones se mueven por el potencial aplicado.

Los iones en solución son usualmente hidratados o complejados en algunas otras maneras.

Los principales parámetros que afectan un depósito electroquímico son los siguientes:

- 1) pH.
- 2) Densidad de corriente aplicada.
- 3) Temperatura del baño, influencia la convección, velocidades de difusión y a menudo la naturaleza y estabilidad de los complejos.
- 4) Agitación, tiene influencia sobre la velocidad de depósito.
- 5) Composición del baño. La composición inicial y los cambios en la misma, son una función del tiempo.

El fenómeno de electrólisis es gobernado por las siguientes dos leyes:

Primera ley de Faraday (1833): La magnitud de los cambios químicos ocurridos por el paso de una corriente, es proporcional a la cantidad de corriente que se hace pasar.

Segunda ley de Faraday: Las masas de las diferentes especies depositadas o disueltas por electrodos, por la misma cantidad de electricidad, están en proporción directa a sus pesos químicos equivalentes.

Las dos leyes pueden ser combinadas y expresadas matemáticamente como:

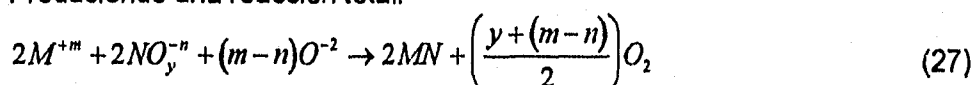
$$W = \frac{IEt}{F} \quad (23)$$

donde W es la masa (en gramos) de la sustancia depositada, I es la corriente (en amperes), E es el peso químico equivalente (en gramos) y t es el tiempo de reacción (en segundos), F es una constante llamada Faraday, igual a 96,500 Coulombios y es la cantidad de carga requerida para depositar un equivalente de cualquier ión a partir de una solución (6).

El electrodeposición de compuestos semiconductores, como de algunos otros procesos químicos, está gobernado por consideraciones termodinámicas. En el caso de electrodeposición, las reacciones son termodinámicamente desfavorables, el cambio en energía libre para la reacción es positivo ( $\Delta G$ ) y la energía eléctrica provee la energía necesaria para llevar a cabo la reacción. Para el caso de electrodeposición de semiconductores compuestos, como CdTe, Cu<sub>2</sub>O y CuInSe<sub>2</sub>, en términos generales las reacciones involucradas son:



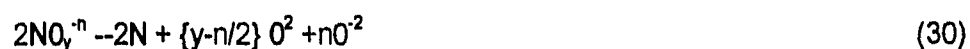
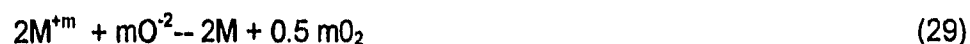
Produciendo una reacción total:



El potencial de la celda esta dado por:

$$E = E_o' - \frac{RT}{(2y+m-n)F} \ln \frac{1}{[M^{+m}]^2 [NO_y^{-n}]^2 [O^{-2}]^{(m-n)}} \quad (28)$$

donde  $E_o$  es la suma de los potenciales para las reacciones 26, 27 y 28. Desde un punto de vista práctico, es importante decir que las reacciones anteriores ocurren simultáneamente. Esto ocurrirá si los potenciales de las dos reacciones son iguales. Las reacciones en las dos celdas son:



con potenciales de la celda dados por:

$$E^M = E_o^M - \frac{RT}{2mF} \ln \frac{1}{[M^{+m}]^2 [O^{2-}]^m} \quad (31)$$

$$E^N = E_o^N - \frac{RT}{2[2y-n]F} \ln \frac{(O^{2-})^n}{(NO_y^{-n})^2} \quad (32)$$

donde  $E_o^M$  y  $E_o^N$  son las sumas de los potenciales estandar para las reacciones 26, 27 y 28, respectivamente. La condición deseada para el depósito es  $E^M = E^N$ . Las ecuaciones 31 y 32 pueden ser combinadas para dar una expresión que determina la composición de la solución para el depósito:

$$E_o^M - E_o^N = \frac{RT}{2F} \left[ \frac{1}{m} \ln \left[ \frac{1}{[M^{+m}]^2 [O^{2-}]^m} \right] - \frac{1}{(2y-n)} \ln \left[ \frac{[O^{2-}]^n}{[NO_y^{-n}]^2} \right] \right] \quad (33)$$

La ec. 33 es usada solamente si se conocen los potenciales de las especies involucradas. A menudo no se tiene esta información, la solución a este problema es el uso de voltametría cíclica; en esta técnica se incrementa ligeramente el voltaje en una celda electroquímica y se monitorea la corriente, idealmente no hay flujo de corriente hasta que se excede el potencial de depósito. Es necesario elaborar una curva I-V para determinar el potencial de depósito. Una serie de curvas I-V para diferentes concentraciones de solución proporcionará la variación de los potenciales de depósito con la concentración (10).

## **1.7 CARACTERÍSTICAS DE MATERIALES SEMICONDUCTORES:**

### **1.7.1. CdTe.**

En la última parte de la década de los cincuenta, el telururo de cadmio (CdTe), fue una de las primeras películas delgadas que se depositaron para ser estudiadas; El CdTe tiene un ancho de banda de 1.5 eV, por lo cual fue considerado para celdas solares de homouniones. Debido a que el CdTe representa la máxima eficiencia teórica (28%). En los últimos años de la década de los setenta se fabricaron celdas solares de CdTe, que presentaron eficiencias del orden del 8 al 10%, con métodos de depósito relativamente simples, tales como electrodeposición, sublimación en espacio cerrado y serigrafía, de los cuales todos son de relativo bajo costo. El recocido postdepósito ayuda a incrementar la eficiencia de los dispositivos basados en CdTe (11).

#### **i) Propiedades estructurales:**

A temperatura ambiente, las películas de CdTe preparadas por evaporación presentan una estructura cúbica, siendo tipo p; al depositar por el mismo método a altas temperaturas se obtiene una estructura tipo hexagonal. En el caso de las películas depositadas por espurreo se obtiene un crecimiento de película en dirección perpendicular a la superficie del sustrato. Las películas elaboradas por electrodeposición muestran una fuerte adherencia y una buena cristalización, aún sin recocido, en este caso el CdTe se presenta en estructura de Zinc blende, con una constante de red de  $6.482 \text{ \AA}$  (6).

#### **ii) Propiedades eléctricas y ópticas.**

Las películas depositadas por espurreo a bajas temperaturas presentan una resistividad de aproximadamente  $10^8 \text{ } \Omega\text{-cm}$ , a altas temperaturas la resistividad toma valores aproximados a  $10^6 \text{ } \Omega\text{-cm}$ . Las películas de CdTe impurificadas con In preparadas en un reactor epitaxial de pared caliente a temperaturas del sustrato entre 480 y 500°C, presentan movillidades en el

rango de 54 a 69  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  y concentración de portadores cercanas a  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ . Los valores de las movilidades que se toman en cuenta, considerando la estructura de zinc blende son 1050 y 100  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  para electrones y huecos respectivamente (6).

Análisis de absorción revelan que las películas de CdTe presentan un ancho de banda de 1.50 eV y exhiben un desdoblamiento espín-orbital en la banda de valencia de 0.88eV (6).

### **1.7.2 CuInSe<sub>2</sub>.**

En términos de eficiencia y estabilidad, las películas delgadas de CuInSe<sub>2</sub> (CIS), alcanzaron un mayor auge durante la década de los ochenta, debido a que CIS es representado por una sola compañía Siemens Solar Industries (SSI) (U.S.A.) CIS atrajo la atención de los investigadores en 1970. Los trabajos pioneros en la investigación de CIS fueron elaborados por los Laboratorios Bell de 1973 a 1975, culminando con la preparación de celdas de CIS monocristalinas, de un 12% de eficiencia. La estructura de los dispositivos basados en CIS, fue establecida en el periodo de 1978 a 1981, por científicos de la compañía Boeing. El sustrato original era alúmina, pero fue reemplazado subsecuentemente por vidrio. El contacto de la parte de atrás de la celda fue hecho de molibdeno, esto en base a que este elemento no reacciona con los constituyentes de la película (Cu, In y Se), pero la desventaja es que no tiene muy buena adherencia, para esto se deposita una capa muy delgada de cromo, sobre el vidrio, antes de depositar el molibdeno, que es a su vez depositado por la técnica de espurreo. Además con la capa de cromo se evitan defectos de porosidad.

Actualmente Arco Solar Industries (U.S.A.), fabrica celdas solares de CIS, utilizando una técnica llamada selenización, esta técnica consta de dos pasos. En el primero se forma una aleación de CuIn, después pasa a la selenización, a altas temperaturas (400 C), usando compuestos de selenio tales como selenuro de hidrogeno. El proceso produce capas CIS de alta calidad, el tamaño de los granos es grande y mejor ordenado que en el caso de las películas depositadas por evaporación al vacío (11).



### **i) Propiedades estructurales.**

Las películas CIS preparadas por evaporación sobre sustratos mantenidos a 500° K están preferentemente orientadas hacia el eje X. El tamaño de grano se incrementa conforme aumenta la temperatura del sustrato, (0.5  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ ). Cuando se hace el depósito por evaporación sobre vidrio, a una temperatura aproximada a 77° K se obtienen películas policristalinas con un tamaño de grano aproximadamente de 0.1  $\mu\text{m}$  (6).

### **ii) Propiedades eléctricas y ópticas.**

El transporte de portadores en las películas CIS está dominado por la dispersión en las fronteras de grano, mientras que el tipo de portadores y la concentración están determinados por la desviación en la estequiometría. Cuando se tiene un exceso de Se se tiene una película tipo p y la conductividad se incrementa, conforme se incrementa el exceso de selenio. Por otra parte, las películas deficientes en Se presentan una conductividad tipo n. Cuando las películas son depositadas por evaporación a 500° K, se obtiene una conductividad tipo n con una movilidad de 1 a 20  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Las películas depositadas a temperaturas más bajas (480° K) presentan dispersión por impurezas; al recocer las películas se mantiene el tipo de conductividad, sin embargo se incrementan la movilidad y el tamaño de grano (6).

Las películas CIS preparadas por evaporación flash son policristalinas y presentan un ancho de bandas de 1.02 eV. Las películas preparadas por espureo de radio frecuencia presentan anchos de banda en el rango de 0.8 a 1 eV, en películas depositadas por rocío pirolítico se han observado anchos de banda de 0.95 eV, utilizando temperaturas del sustrato entre 300 y 400 °C (6).

Las películas delgadas fueron depositadas a diferentes condiciones y caracterizadas por varias técnicas. Los detalles experimentales y de caracterización se dan en el siguiente capítulo.

## **CAPITULO II: TÉCNICAS EXPERIMENTALES.**

### **INTRODUCCIÓN.**

La caracterización de películas delgadas juega un papel muy importante en la determinación de las propiedades, con el fin de definir su uso específico en la fabricación de un dispositivo. La caracterización de películas delgadas sigue ciertos lineamientos de acuerdo con los parámetros que se vayan a determinar, por lo tanto se clasifica en:

a) **Caracterización estructural:** se basa en la determinación de parámetros que están directamente relacionados con la estructura física de la película, como son: tamaño de grano, forma, análisis cualitativo y cuantitativo, etc. Estas determinaciones son importantes ya que las propiedades estructurales de la película afectan directamente las propiedades ópticas y electrónicas.

b) **Caracterización cristalográfica:** La difracción de rayos X es la técnica más usada para determinar la estructura cristalográfica de películas delgadas, ya que generalmente no requiere que el tipo de muestra sea muy elaborado y no causa destrucción de las muestras, con la anchura de la línea de difracción también es posible determinar el tamaño promedio de los granos.

c) **Caracterización microestructural:** Con el fin de conocer la topografía de la muestra se utilizan varias técnicas, una de las cuales es SEM (microscopía electrónica de barrido), la conveniencia de usar esta técnica estriba principalmente en que existe una distancia considerable entre la superficie de la muestra y los lentes del microscopio, también a la facilidad de enfocar una región específica de la muestra.

d) **Caracterización óptica:** Para este tipo de caracterización se hacen estudios de reflectancia y transmitancia, con este tipo de mediciones se puede determinar el ancho de banda de energías prohibidas y otros parámetros como el coeficiente de absorción  $\alpha$ , el tipo de banda (directa o indirecta).

e) **Caracterización eléctrica:** Consiste en determinación de parámetros tales como resistividad, conductividad y mediciones del efecto Hall, que a su vez nos proporcionan el conocimiento de parámetros importantes como tipo de conductividad y densidad de portadores.

En este capítulo se describen las técnicas analíticas utilizadas para la determinación de los parámetros de las películas, así como detalles

experimentales de la elaboración de las muestras y caracterización de las películas delgadas.

## **2.1 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS.**

### **2.1.1 Preparación del CdTe.**

La elaboración de las películas delgadas de CdTe, se realizó empleando la técnica de electrodeposición, tanto en su modo potenciostático como galvanostático. El depósito en modo potenciostático se llevó a cabo en un potenciómetro marca Solartron tipo Schlumberger que tiene una interface electroquímica modelo 1286. Para determinar el potencial de depósito se hizo un barrido de potenciales con un electrodo rotante de níquel, variando la corriente desde 0 a 10mA y el voltaje desde 0 a -1.1 volts, la frecuencia del electrodo fue de 500 r.p.m. y la velocidad de barrido de 2mV/seg. El depósito se llevó a cabo en un baño que contenía CdCl<sub>2</sub> 1M, TeCl<sub>4</sub> M/100 y KI M/3.3, se utilizó como disolvente etilén-glicol, el pH de la solución se mantuvo entre 9 y 12, la temperatura de la solución se fijó a 50 °C y el tiempo de depósito fue de 10 minutos. Se utilizó como ánodo una malla de platino y como electrodo de referencia un electrodo de calomel; los depósitos se hicieron sobre sustratos de níquel, previamente pulidos y limpios, y sobre vidrio conductor transparente (SnO<sub>2</sub>), se encontró que para un intervalo de potencial de 0.8 a 0.85 Volts se obtiene un depósito tipo n y de 0.4 a 0.45 para tipo p.

El depósito en modo galvanostático se llevó a cabo con la misma solución, en este caso se utilizó un equipo diferente, una fuente de poder conectada en serie con un multímetro. Para determinar la densidad de corriente se utilizó la curva I-V obtenida en el barrido de potencial, los depósitos se llevaron a cabo utilizando una densidad de corriente de 2mA/cm<sup>2</sup>, los otros parámetros de depósito fueron los mismos, excepto que en este caso no se utilizó electrodo de referencia y se usó como ánodo una barra de grafito; las películas obtenidas por este método fueron tipo n. En ambos modos de depósito se utilizó agitación lenta; el tratamiento postdepósito fue un lavado con agua destilada y después de secarlas se les hizo un recocido a 200 °C por un lapso de 1 hora en atmósfera de aire. A otras muestras se les hizo un

recocido a 400 °C, por un lapso de 15 minutos. Después se procedió a la caracterización.

### **2.1.2 Preparación de CuInSe<sub>2</sub>.**

El depósito de estas películas se hizo utilizando los dos modos, potencioestático y galvanostático. Para la determinación del potencial de depósito se hizo un barrido de potenciales en las mismas condiciones que para CdTe. Para la elaboración de la solución que se usó como base para el depósito, se requirieron las siguientes soluciones: CuCl 2.5mM (10ml), InCl<sub>3</sub> 1.6 mM (10ml), ácido cítrico 0.25M (10ml), Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> (10ml) y NH<sub>4</sub>OH (10ml). Los depósitos se llevaron a cabo a una temperatura de la solución de 80 °C, por un tiempo de 10 minutos, se utilizaron como sustratos vidrio conductor transparente (SnO<sub>2</sub>), como ánodo se utilizó una malla de platino y como electrodo de referencia un electrodo de cálmel; los depósitos se hicieron en el mismo equipo que el CdTe. El potencial de depósito fue de 1.5 mV, obteniéndose películas tipo p.

En el caso del depósito en modo galvanostático se utilizó también una fuente de poder conectada en serie con un multímetro; las condiciones de la solución fueron las mismas, la densidad de corriente aplicada estuvo en un rango de 5 a 7 mA, y se utilizó como ánodo una barra de grafito, sin utilizar electrodo de referencia, el tiempo de depósito fue el mismo que para el modo potencioestático. En ambos casos se utilizó agitación lenta. Se les hizo un recocido posterior a 180 °C, durante un lapso de 1 hora, para proceder a caracterizarlas.

## **2.2 DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS.**

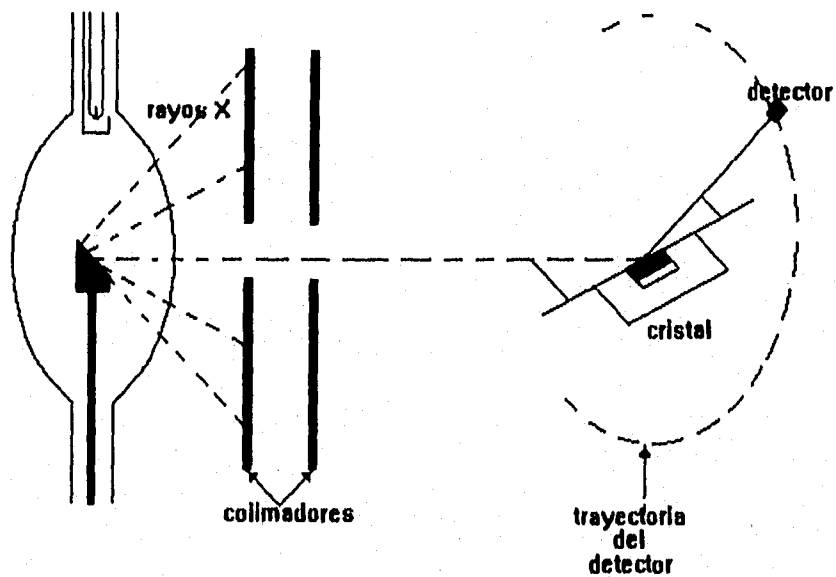
### **2.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).**

La difracción de rayos X es una técnica analítica de gran interés, se aplica al estudio de materiales cristalinos que producen difracción. No existen dos sustancias químicas que formen cristales en los cuales el espaciado de

planos sea igual en todas las direcciones análogas, por lo tanto se tiene sólo un patrón de difracción para cada sustancia.

Un cristal esta formado por una distribución regular de átomos, cada uno de los cuales es capaz de dispersar cualquier onda electromagnética que incida sobre él. La dispersión ocurre en forma directa. El proceso de dispersión consiste en que un átomo absorbe ondas incidentes planas y emite ondas esféricas de la misma frecuencia.

El diseño de un espectrómetro de rayos X se muestra en la figura 2.2.1. Un haz colimado de rayos X incide sobre un cristal bajo un ángulo  $\theta$  y se coloca un detector, de modo que registre los rayos cuyo ángulo de dispersión sea también  $\theta$ . Cualquier rayo X que llegue al detector obedecerá la primera condición de Bragg, si varía  $\theta$ , el detector registrará los picos de intensidad correspondientes a los ordenes predichos por la ecuación de Bragg. Si se conoce el espaciamiento  $d$  entre planos de Bragg adyacentes en el cristal, la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos X se puede calcular (14).



Representación esquemática de un equipo de difracción de rayos X.

figura 2.2.1

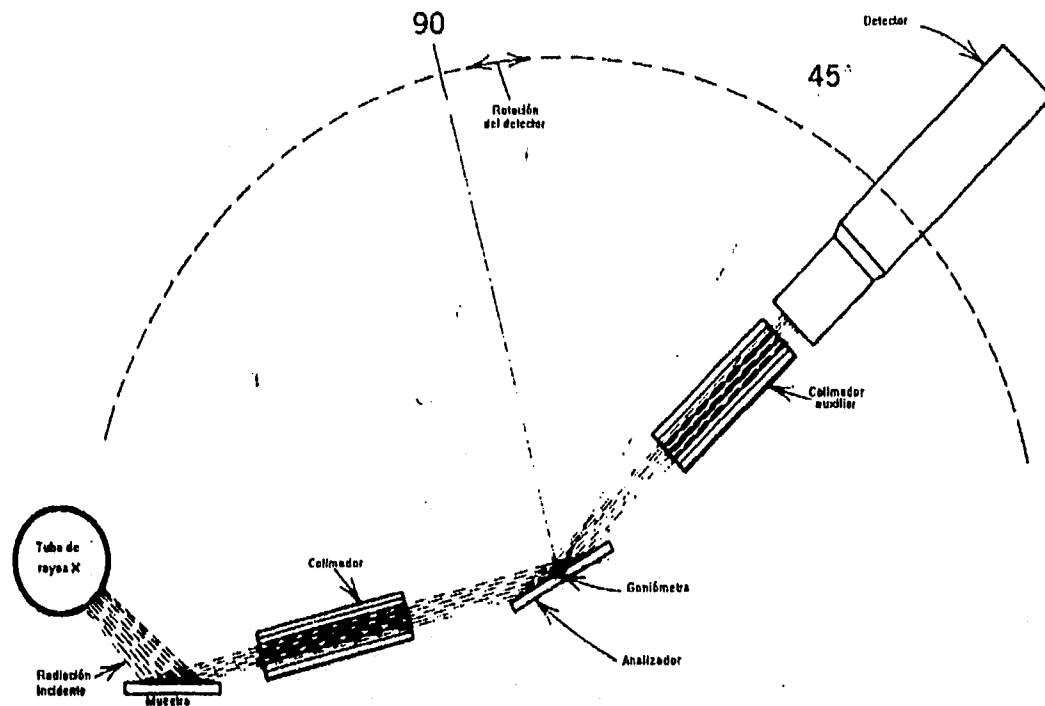
## **2.2.2. FLUORESCENCIA DE RAYOS X.**

La fluorescencia de rayos X es una de las técnicas analíticas más importantes para el análisis e identificación de elementos pesados. El método no es útil para analizar elementos más ligeros que el sodio.

La muestra es irradiada por un haz primario de rayos X, que tiene el mismo efecto que un haz de electrones energéticos, por lo tanto se produce un movimiento de electrones de las capas de los orbitales más internos. El haz primario de rayos X debe consistir de fotones con una energía mayor que los rayos X secundarios que se espera sean emitidos por la muestra, la radiación de alta energía de un tubo de tungsteno, que es el blanco, es más comúnmente seleccionada. La radiación no necesita ser monocromática.

Cada elemento pesado en la muestra emite radiación de las mismas frecuencias como si fuera hecho un blanco separado de un tubo de rayos X, pero esencialmente libre del umbral continuo. La radiación emitida por la muestra es analizada con la ayuda de un goniómetro y un detector, como se ve en la figura 2.2.1. La resolución para cada cristal está dada por la curva de dispersión, que es una gráfica del ángulo  $2\theta$  (leída del goniómetro) como una función del número atómico Z del elemento. Las muestras en las cuales los principales constituyentes sean elementos con grandes pesos atómicos absorberán un mayor porcentaje de la radiación, con respecto a las muestras que contienen elementos ligeros. El límite de detección puede ser tan pequeño como unas cuantas partes por millón.

La fluorescencia de rayos X ha sido aplicada en la determinación de Hf en Zr y de Ta en Nb, además, en análisis de trazas (15).



Representación esquemática de un equipo de fluorescencia de rayos X.  
 figura 2.2.1

### 2.2.3 ANÁLISIS POR MICROSONDA.

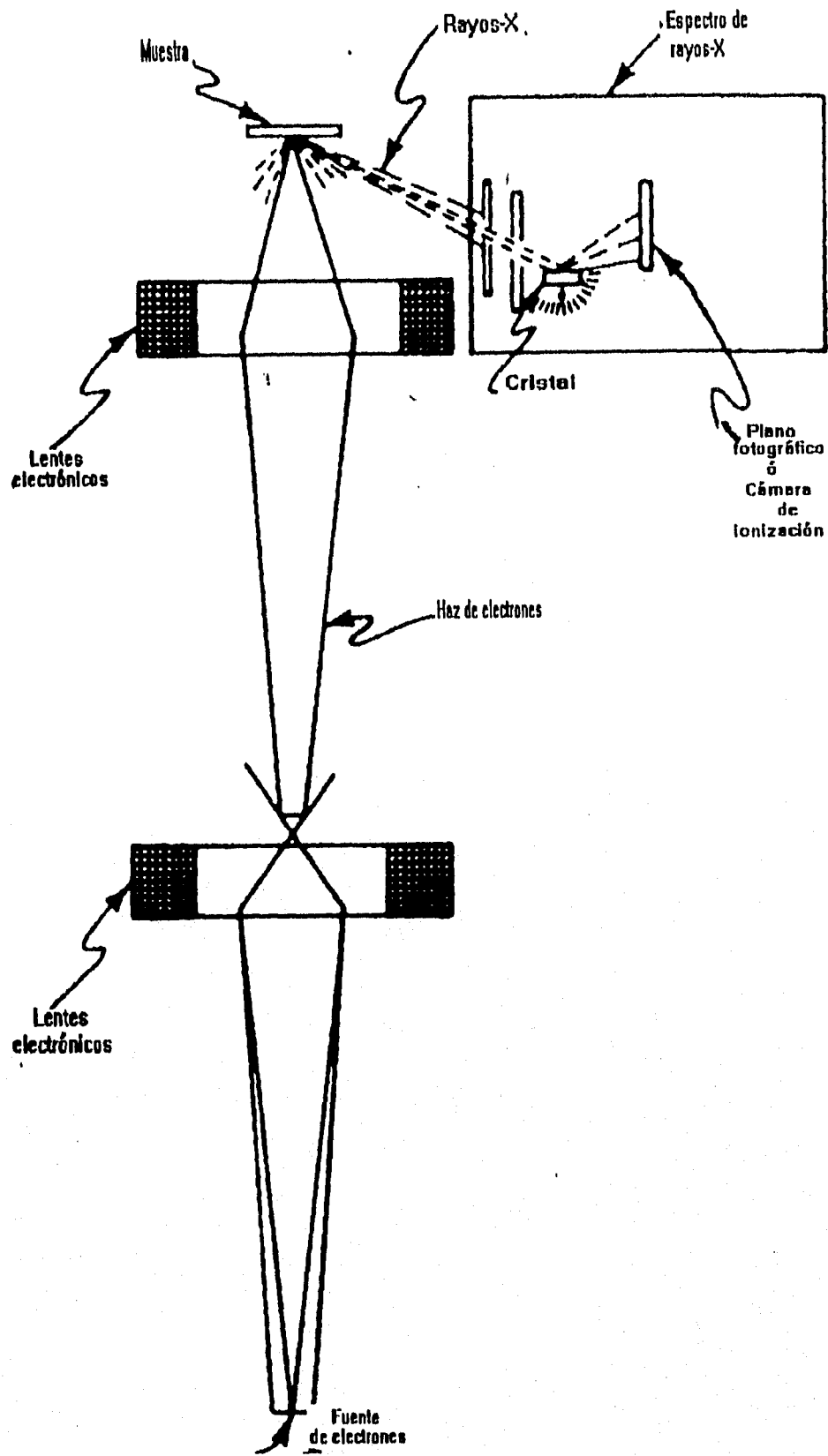
Esta técnica es útil para el estudio de la composición y la estructura de muestras sólidas, encuentra mayor aplicación en muestras pequeñas, del orden de micras. Estos análisis involucran microscopía electrónica y espectrometría de rayos x. La técnica involucra la interacción de un haz de electrones monoenergético en el rango de energía de 5-50KeV, con una muestra sólida.

Un haz de electrones es generado en un filamento caliente, un lente electromagnético magnifica la imagen de la fuente de electrones y forma una primera imagen de esta, el límite de apertura, el diámetro del haz y el control del flujo de electrones a la muestra. Un segundo lente magnifica la primera imagen, se muestra un detector secundario de electrones. Se genera un espectro de rayos X y choca con el cristal analizador, que puede rotar en sincronización con el detector de rayos X, solamente se difractarán aquellas longitudes de onda que interfieran constructivamente con el detector. El movimiento del cristal y el detector está diseñado para mantener un ángulo constante. El movimiento de la muestra está controlado desde el exterior. El sistema está equipado con una cámara de vacío.

#### **2.2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).**

La microscopía electrónica de barrido es quizá el instrumento más ampliamente utilizado en la caracterización de películas delgadas. Un diagrama esquemático de un aparato de SEM es mostrado en la figura 2.2.4. Electrones termoiónicamente emitidos desde un cátodo de filamento de tungsteno ó  $\text{LaB}_6$  son dirigidos a un ánodo, enfocados por dos lentes condensados sucesivos, dentro de un haz con un tamaño muy pequeño ( $\sim 50 \text{ \AA}$ ). Un par de bobinas localizadas en el objetivo de los lentes deflecan el haz ya sea linealmente o en un región definida sobre un área rectangular de la superficie del espécimen. El haz de electrones tiene energías en el rango de unos cuantos cientos de keV a 50 keV, el valor más usual es 30 keV. Una vez que chocan con el espécimen los electrones primarios se desaceleran y pierden energía, transfiriéndola inelásticamente a otros electrones y a la red. A través de eventos aleatorios de dispersión continuos, el haz primario, efectivamente cubre todo el volumen de interacción, con una multitud de interacciones electrónicas. El resultado es una distribución de electrones que llegan al espécimen con una cierta energía, en respuesta se emiten blancos de rayos X y otras señales tales como luz, calor y corriente en el espécimen, las causas que originan estas reacciones pueden ser identificadas con detectores especiales (17).





## 2.3 MEDICIONES.

### 2.3.1. Corriente - Voltaje (I-V).

Una medición I-V consiste en aplicar una diferencia de potencial a una muestra y medir la corriente que pasa a través de ella; con el fin de obtener una curva característica del comportamiento I-V. Esta medición de corriente se hace aplicando la diferencia de potencial en un rango determinado de valores para cada muestra en particular, ya que al aplicar la diferencia de potencial, la respuesta será diferente para cada material. Esta diferencia está marcada por la resistencia, la cual está definida por la Ley de Ohm como:

$$R = \frac{V}{I} \quad (34)$$

donde  $V$  es el voltaje aplicado e  $I$  es la corriente eléctrica. Si definimos a la resistividad como la constante de proporcionalidad entre el campo eléctrico y la densidad de corriente:

$$E = \rho(E)J \quad (35)$$

Si  $\rho(E)$  es independiente del campo eléctrico, se dice que el material es óhmico, es decir obedece la ley de ohm y por lo tanto el valor de la resistencia permanece constante para todas las diferencias de potencial aplicadas. Para llevar a cabo esta medición es necesario colocar a la muestra dos pequeños contactos metálicos que generalmente son de pintura de plata y son colocados en forma de un pequeño cuadro, es decir la distancia de separación debe ser igual al largo de los contactos, con el fin de medir la resistencia de cuadro; los contactos son colocados con un pincel fino. Para obtener buena calidad en la medición, la resistencia de los contactos debe ser mucho menor que la de la película semiconductor. Para una muestra uniforme y despreciando los efectos de punta la resistividad está dada por:

$$\rho = \{AV/IL\} \quad (36)$$

donde A es el área y L la longitud.

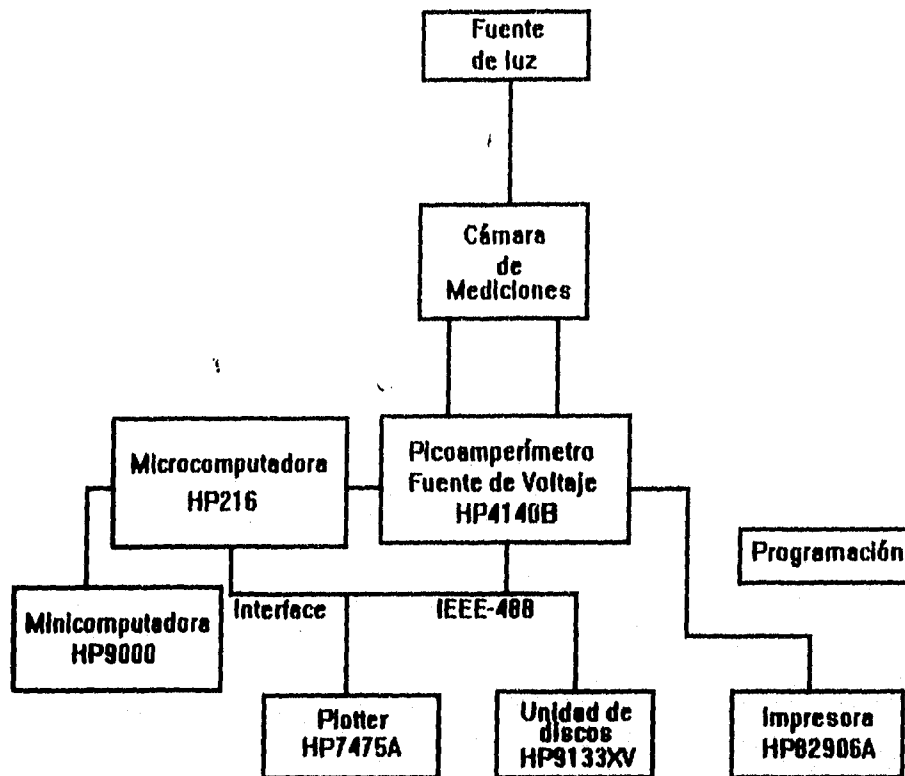
Otro parámetro importante es la resistencia dinámica que se define como:

$$R_d = \left| \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial I} \right| \quad (37)$$

Mediante la determinación de la resistencia dinámica se puede saber si un contacto es óhmico o rectificante. Si  $R_d$  es constante para todo el rango de diferencias de potencial aplicadas, entonces el contacto es óhmico. Por otro lado, si  $R_d$  disminuye exponencialmente para un cierto rango en polarización directa (a temperatura constante) y se mantiene en un valor muy elevado en polarización inversa, entonces el contacto será rectificante.

Con el fin de obtener información más precisa, las mediciones se hacen en forma automatizada, utilizando un módulo cuyo circuito se muestra en figura 2.3.1. La cámara de medición está compuesta por una caja metálica, en su interior se encuentran dos electrodos, consta además de un electrómetro Keithley 619, una fuente de voltaje cd Keithley 230, y una interface IEEE-448.

Se utiliza una serie de subrutinas en lenguaje BASIC, que piden al usuario el intervalo de voltajes a los cuales se va a llevar a cabo la medición y el tiempo de aplicación entre cada uno de los valores, al finalizar la medición se despliega en la pantalla la curva I-V y se tiene la posibilidad de almacenar los datos en un archivo (18).



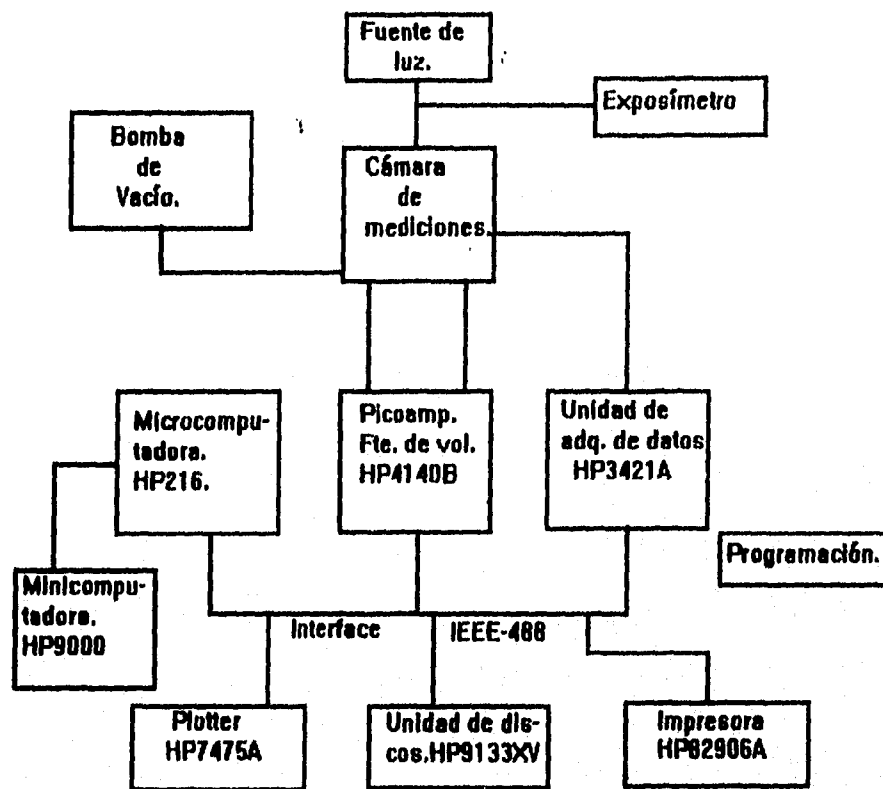
Representación esquemática de un equipo para mediciones I - V.  
 figura 2.3.1.

### 2.3.2. Corriente - Temperatura (I - T).

Las mediciones de corriente vs temperatura se utilizan para conocer dos parámetros importantes en un material, la energía de activación y la corriente termicamente estimulada.

En una medición de corriente contra temperatura se requiere tomar simultáneamente datos de corriente, tiempo y temperatura. El equipo utilizado en esta medición se especifica en la figura 2.3.2. Para medir la

corriente se necesita aplicar un voltaje y medir así la corriente que pasa por la muestra, estas mediciones las lleva a cabo el picoamperímetro, la medición del tiempo la hace la computadora y la temperatura se mide con un termopar, el cual se coloca en forma plana y se presiona con un portaelectrodo. Debido a las dimensiones y a la conductividad térmica de la placa portamuestras, la temperatura en la placa es uniforme (18).



Representación esquemática de un equipo para medir I - T.

figura 2.3.2.1

### **2.3.3. Transmitancia óptica ( %T vs $\lambda$ ).**

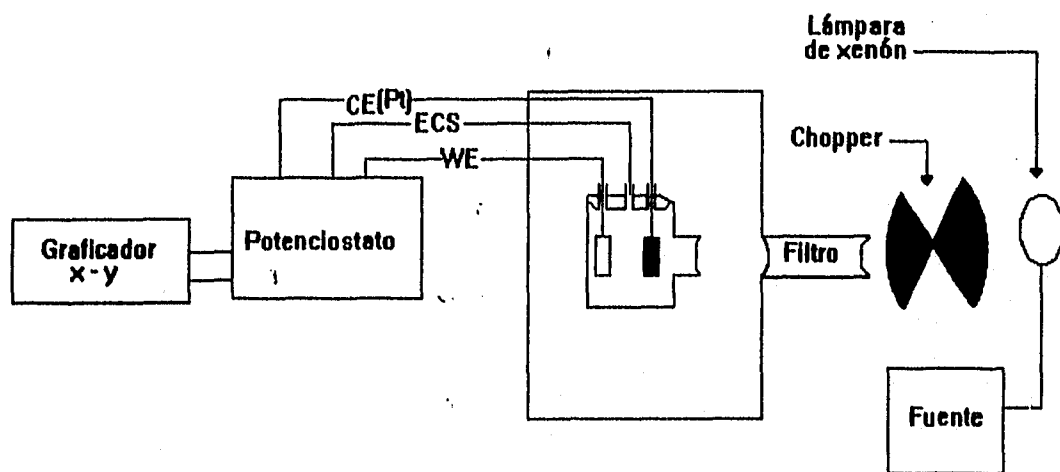
La caracterización óptica de las películas fue hecha usando un espectrofotómetro Cary 17D.

Se hicieron curvas de calibración de %T vs longitud de onda, con el propósito de determinar el rango de longitudes de onda de absorción del material. Se hizo un barrido de longitudes de onda desde 600 a 1500 nanómetros, con lo cual se abarcó el espectro del visible, que es donde se esperaba que las películas absorbieran. El fin de este estudio fue el de determinar el uso de las películas para aplicaciones en Celdas Solares y Celdas Fotoelectroquímicas.

## **2.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.**

### **2.4.1. Mediciones de fotorrespuesta.**

La caracterización electroquímica de las películas fue llevada a cabo en una solución de ácido sulfúrico 0.5M, como fuente de iluminación se utilizó una lámpara de xenón de 1000w, ajustando la intensidad con una termopila de 45 mW/cm<sup>2</sup>, el área iluminada de la muestra fue de 1cm<sup>2</sup>. En la figura 2.4.1 se muestra la manera en que están dispuestos los componentes de un equipo para medición de fotorrespuesta, el cual consta de una celda electroquímica que contiene la solución y dentro de la cual están inmersos los electrodos, los cuales a su vez están conectados a un potenciostato (Solartrón FRA 1250, con una interfase electroquímica modelo 1286), la celda está dentro de una caja negra, con el fin de aislar la muestra de la luz exterior, esta caja contiene un orificio, por el cual se enfoca la lámpara, a la salida de este orificio se encuentra un filtro de agua, cuyo objetivo es aislar la radiación IR y UV; después del filtro se encuentra un chopper, que se utiliza para poder realizar las mediciones alternadas luz-obscuridad, adicionado a este equipo se encuentra un graficador automático.



Representación esquemática de un equipo para medir fotorrespuesta.  
 figura 2.4.1.1.

#### 2.4.2. Mediciones de Capacitancia - Voltaje.

Para determinar el potencial de banda plana se realizaron mediciones de capacitancia-voltaje.

El potencial de banda plana es un parámetro muy importante en un sistema semiconductor/electrolito, ya que determina los niveles de Fermi del electrolito y del semiconductor y el doblamiento que sufren las bandas en la interface (altura de la barrera de potencial).

En una capa de deplexión ideal, en el equilibrio, en ausencia de variación de carga y estados superficiales, la capacitancia medida depende solamente de la caída de potencial en la región espacial de carga, de acuerdo con la ec. de Mott- Schottky.

$$1/c^2 = V - V_{fb} - (KT/e)/_{1/2\epsilon\epsilon_0N_D} \quad (38)$$

Donde  $V$  es el voltaje aplicado,  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío y  $N_D$  es la concentración de portadores por  $\text{cm}^3$ .

Al efectuar las diferentes caracterizaciones se obtienen los resultados por medio de gráficas o de espectros, los cuales nos permiten hacer una comparación entre las diferentes películas, ya sea que estén depositadas a diferentes condiciones, o que difieran en el tratamiento térmico post-depósito. Dichos resultados se presentan y se discuten en el siguiente capítulo.



## CAPITULO III

### ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

#### Introducción.

El CdTe y CIS son materiales policristalinos que tienen aplicación en celdas solares, fotoelectrodos para la producción de hidrógeno, reducción de CO<sub>2</sub> y celdas fotoelectroquímicas (18 y 19). En años recientes el CdTe y el CIS han sido obtenidos y caracterizados por métodos fisicoquímicos. El objetivo fundamental es obtener materiales de buena calidad y a bajos costos. El CdTe posee un ancho de banda de 1.4eV por lo cual es altamente absorbente en la región del visible, esto lo hace útil como capa absorbente en estructuras para celdas solares. En cuanto al CIS se refiere, este material posee un ancho de banda que oscila entre 0.95 a 1.03eV por lo cual es también fuertemente absorbente en la región del visible. Tanto para el CdTe como para el CIS se han tenido eficiencias de conversión del orden del 15% (20).

#### 3.1 Análisis y discusión de resultados para películas delgadas de CdTe.

##### 3.1.1. Patrones de difracción de rayos x.

En las figuras 3.1.1 a) y b). se presentan los patrones de difracción para las películas delgadas de CdTe depositadas por método potencioestático. Los potenciales en el cátodo se indican en las figuras, la temperatura de depósito fue mantenida a 50° C en ambos casos; como se esperaba la composición de la película varía con el potencial del cátodo. El potencial del electrodo estuvo alrededor de -0.8V/SCE para obtener películas de CdTe. El patrón de difracción de rayos X para CdTe depositado sobre sustratos de níquel es el de la figura 3.1.1 b), los potenciales del electrodo se indican en las curvas. De las anteriores figuras se observa que las películas depositadas exhiben cristalinidad muy pobre,

contienen Cd elemental (hexagonal) en exceso, comparado con Te (hexagonal), la fase de CdTe (hexagonal) no es muy prominente.

En la figura 3.1.1 c) se observan resultados similares para CdTe depositado sobre sustratos de SnO<sub>2</sub>. En este caso la fase del Cd se ve reducida considerablemente. El tipo de conductividad fue medido por el método de punta caliente, el cual indica que independientemente del sustrato, Ni ó SnO<sub>2</sub>, las películas depositadas son de tipo n. Estos resultados se fundamentan con la presencia de cadmio en exceso en las películas depositadas.

También se hicieron estudios para las películas depositadas por método galvanostático. En este caso también se depositó sobre níquel y sobre SnO<sub>2</sub>. Los resultados están representados en las figuras 3.1.1 c) y d). En estos casos la densidad de corriente se fijó en 1 y 2 mA/cm<sup>2</sup> y la temperatura de depósito fue mantenida a 80°C. En la figura 3.1.1 d) se observa el patrón de difracción de rayos X para las películas de CdTe depositadas sobre sustratos de níquel, recocidas a 200°C y sin recocer, como se indica en la figura. Se observa que la película depositada presenta una naturaleza amorfa o una cristalinidad muy pobre, pero cuando se hace el recocido a 200°C se forman las fases de CdTe, Cd y Te, por lo cual se desarrolla una mayor cristalinidad. Se eligió esta temperatura del recocido debido al desarrollo de una fase estequiométrica a la misma, esta información es obtenida del diagrama I Vs T (21).

La aparición del CdTe después del recocido puede deberse a:

- i) Recristalización de la fase de CdTe amorfo.
- ii) Reacción entre las fases de Cd y Te durante el recocido.

Considerando la baja temperatura de recocido, el caso 2 es el más probable. Las películas recocidas muestran conductividad n o p, dependiendo del exceso de Cd o Te presente en la película; generalmente el CdTe depositado sobre níquel se forma con más Cd que Te.

La influencia del recocido sobre la estructura y composición de CdTe depositado en condiciones similares, sobre sustratos de SnO<sub>2</sub> se muestra en la figura 3.1.1 e), los patrones de difracción de rayos X para las películas recocidas y sin

contienen Cd elemental (hexagonal) en exceso, comparado con Te (hexagonal), la fase de CdTe (hexagonal) no es muy prominente.

En la figura 3.1.1 c) se observan resultados similares para CdTe depositado sobre sustratos de SnO<sub>2</sub>. En este caso la fase del Cd se ve reducida considerablemente. El tipo de conductividad fue medido por el método de punta caliente, el cual indica que independientemente del sustrato, Ni ó SnO<sub>2</sub>, las películas depositadas son de tipo n. Estos resultados se fundamentan con la presencia de cadmio en exceso en las películas depositadas.

También se hicieron estudios para las películas depositadas por método galvanostático. En este caso también se depositó sobre níquel y sobre SnO<sub>2</sub>. Los resultados están representados en las figuras 3.1.1 c) y d). En estos casos la densidad de corriente se fijó en 1 y 2 mA/cm<sup>2</sup> y la temperatura de depósito fue mantenida a 80°C. En la figura 3.1.1 d) se observa el patrón de difracción de rayos X para las películas de CdTe depositadas sobre sustratos de níquel, recocidas a 200°C y sin recocer, como se indica en la figura. Se observa que la película depositada presenta una naturaleza amorfa o una cristalinidad muy pobre, pero cuando se hace el recocido a 200°C se forman las fases de CdTe, Cd y Te, por lo cual se desarrolla una mayor cristalinidad. Se eligió esta temperatura del recocido debido al desarrollo de una fase estequiométrica a la misma, esta información es obtenida del diagrama I Vs T (21).

La aparición del CdTe después del recocido puede deberse a:

- i) Recristalización de la fase de CdTe amorfo.
- ii) Reacción entre las fases de Cd y Te durante el recocido.

Considerando la baja temperatura de recocido, el caso 2 es el más probable. Las películas recocidas muestran conductividad n o p, dependiendo del exceso de Cd o Te presente en la película; generalmente el CdTe depositado sobre níquel se forma con más Cd que Te.

La influencia del recocido sobre la estructura y composición de CdTe depositado en condiciones similares, sobre sustratos de SnO<sub>2</sub> Se muestra en la figura 3.1.1 e), los patrones de difracción de rayos X para las películas recocidas y sin

recocer, indican que sobre  $\text{SnO}_2$ , la película se desarrolla con más Te que Cd, recociendo la película se desarrolla una fase de CdTe superior a la fase de Te. El CdTe sobre  $\text{SnO}_2$  también muestra conductividad n ó p dependiendo del exceso de Cd o Te en la muestra.

Se depositaron películas de CdTe sobre níquel a diferentes temperaturas de baño, con el fin de estudiar la influencia de la temperatura de depósito en las propiedades de la película. La figura 3.1.1 e) nos representa el patrón de difracción de rayos X para estas películas, las temperaturas están indicadas en cada una de las curvas, Un análisis cuidadoso de estas figuras indica que los depósitos a altas temperaturas de baño favorecen la formación de la fase de CdTe, aunque también se forman fases de Cd y Te en la película, la ventaja de utilizar un solvente como el ethylenglicol estriba en el hecho de que se pueden hacer depósitos a temperaturas mayores que  $100^\circ\text{C}$  lo cual no es posible en el caso de los baños acuosos. Las fases de Cd y Te que se forman se pueden eliminar con un recocido postdepósito o con un control adecuado de la densidad de corriente (21).

# XRD de CdTe depositado a diferentes potenciales

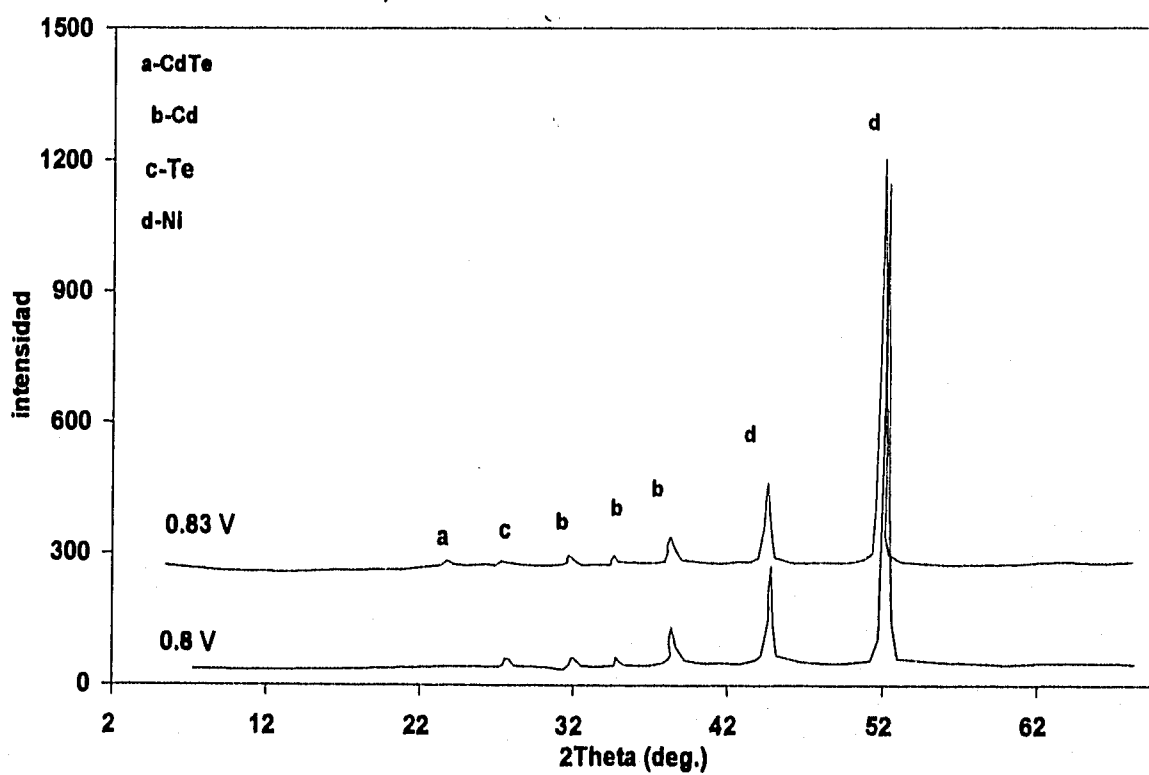


Figura 3.1.1. a)

# XRD de CdTe depositado a diferentes potenciales

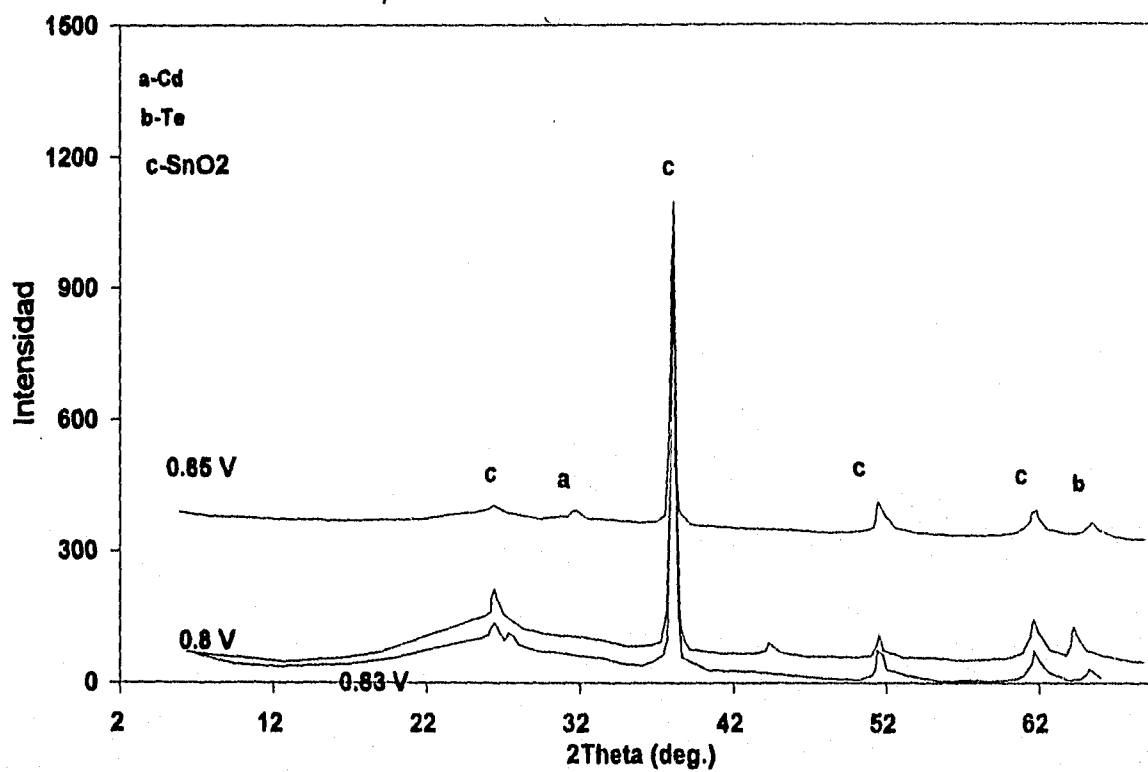


Figura 3.1.1. b)

# XRD de CdTe/Ni (sin recocer y recocido)

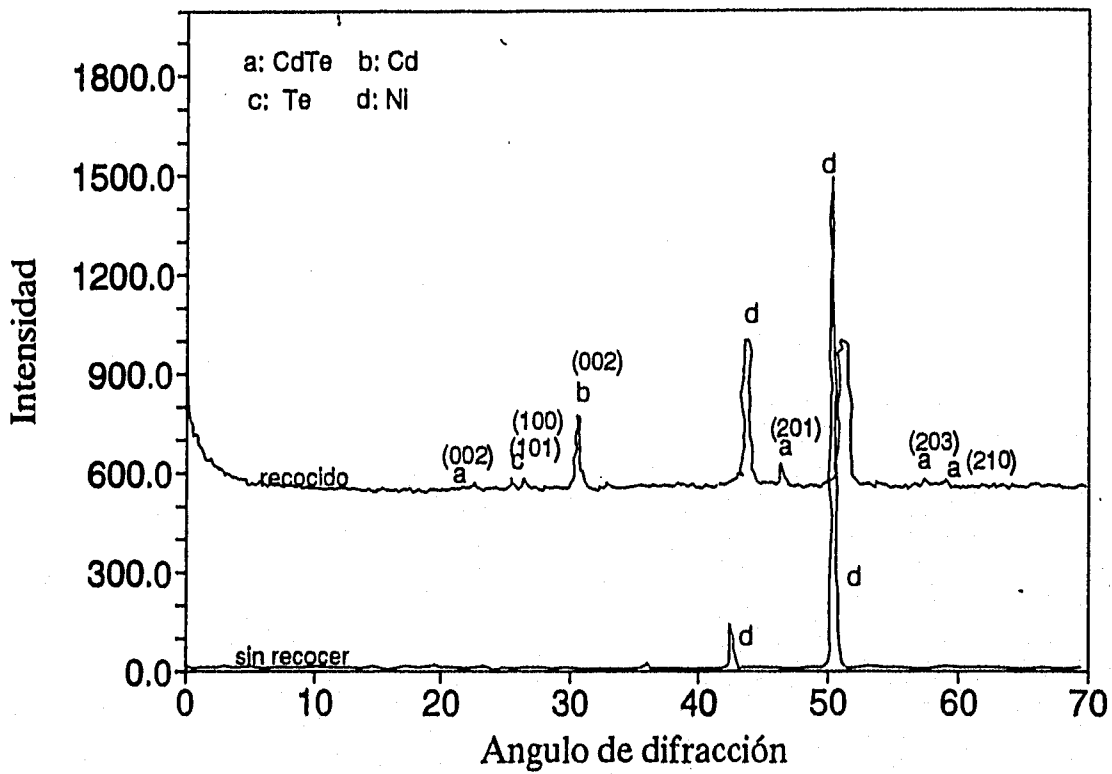


Figura 3.1.1. c)

*XRD de CdTe/SnO<sub>2</sub>)*  
(sin recocer y recocido)

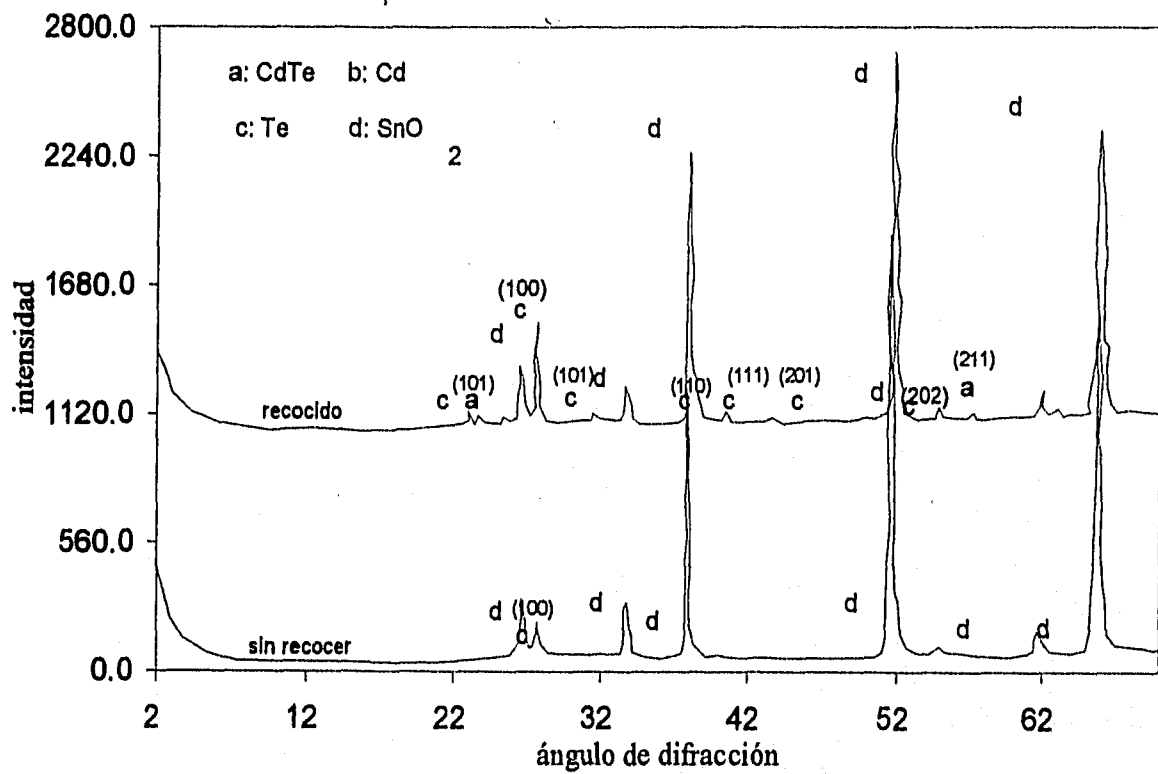


Figura 3.1.1. d)



# XRD de CdTe a diferentes temp. de depósito

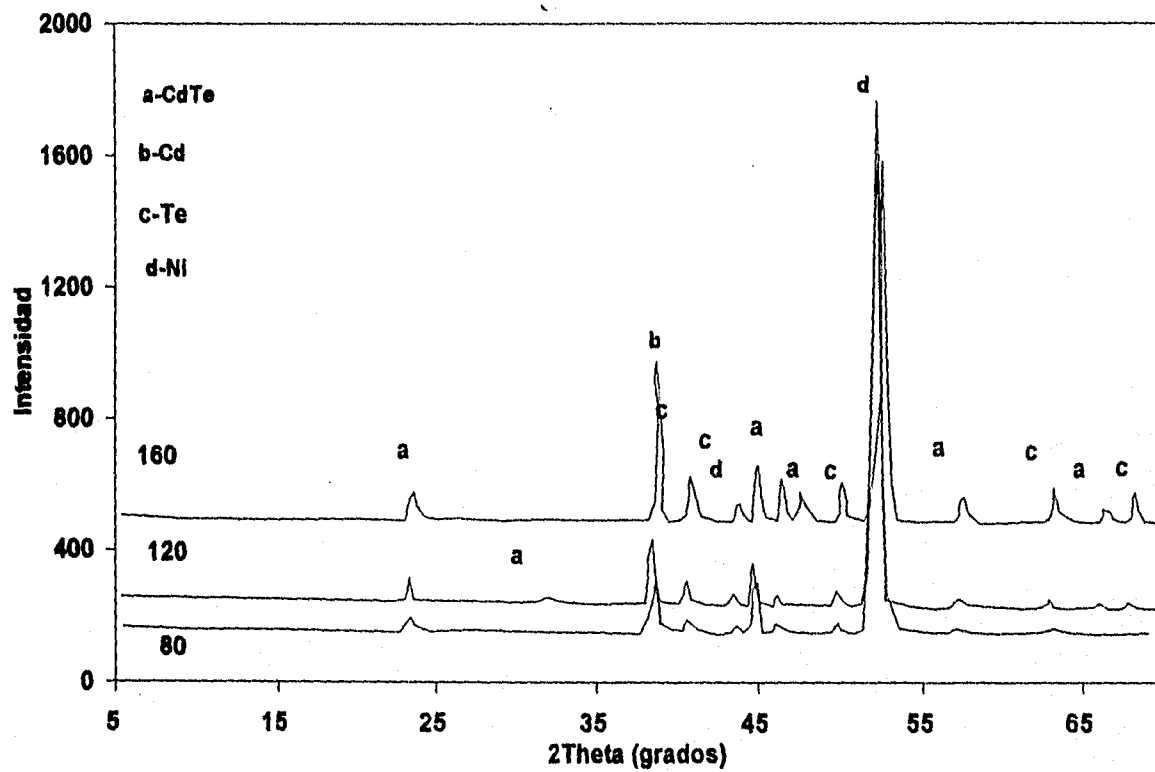


Figura 3.1.1. e)

### 3.1.2 Fluorescencia de rayos X.

Un estudio semicuantitativo de las cantidades de Cd y Te, antes y después de hacer el recocido nos determina cual es la variación en el contenido de estos en la película. En las figuras 3.1.2 a) y b) observamos los picos para el contenido de Cd y para el contenido de Te respectivamente, en ambos casos se tiene una disminución en la cantidad de estos elementos, lo cual demuestra la existencia de una reacción entre el Cd y el Te, trayendo consigo la formación de una fase más estable de CdTe. Lo anterior se puede justificar suponiendo una posible difusión de cadmio al sustrato o una posible evaporación de telurio.

## XRF de CdTe (Cd) (sin recocer y recocido)

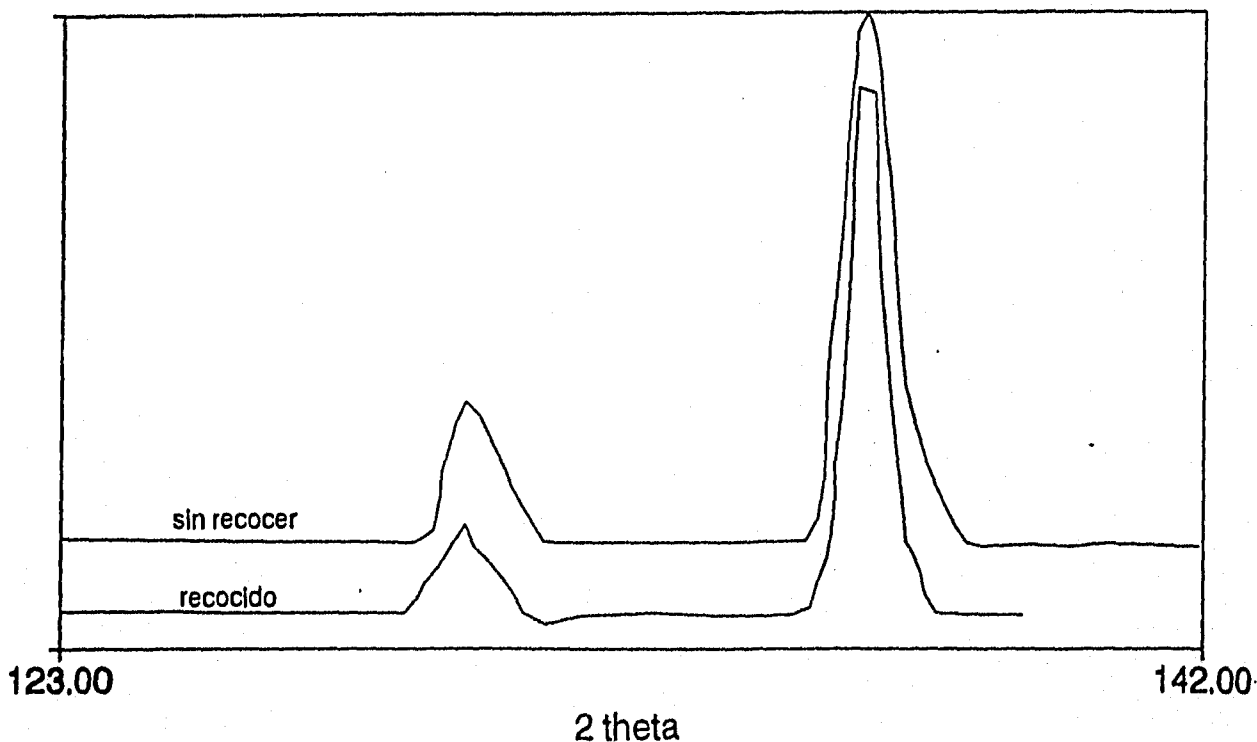


figura 3.1.2 a)

# XRF de CdTe (Te)

(sin recocer y recocido)

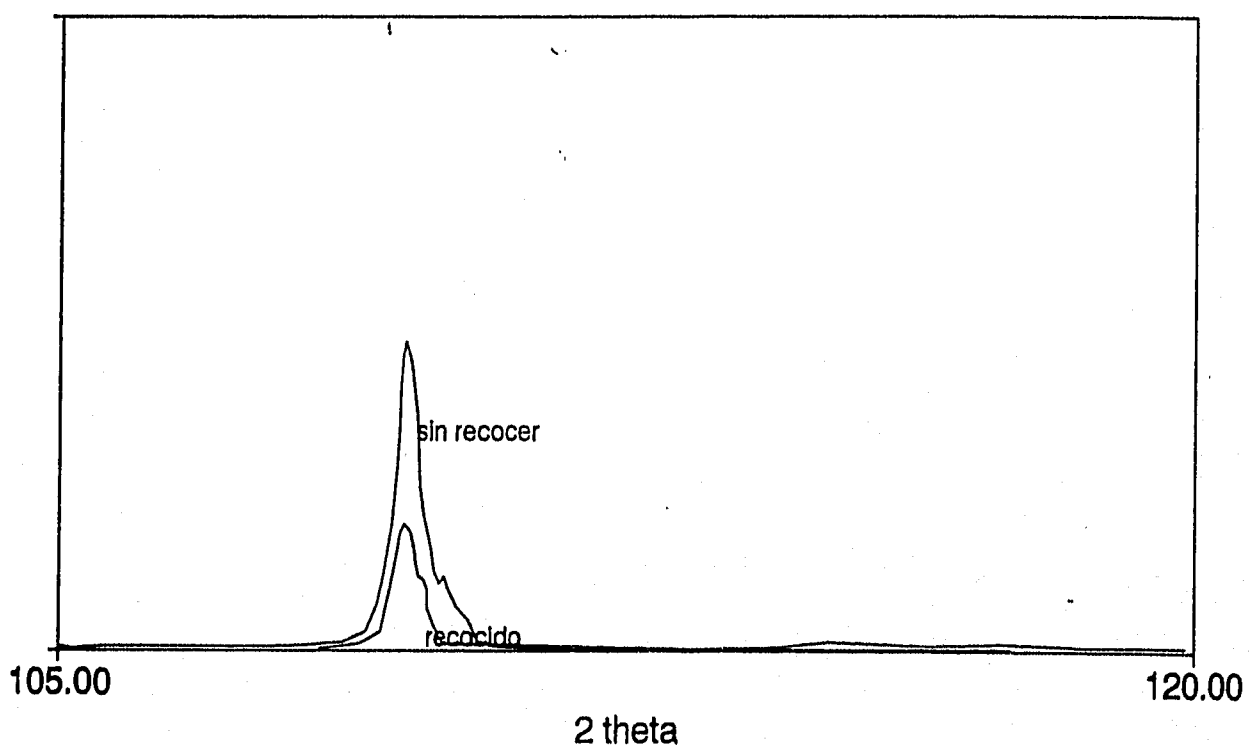
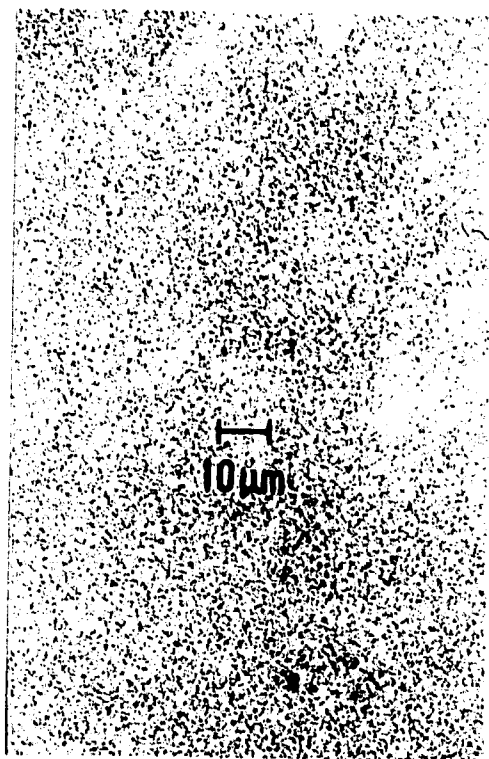


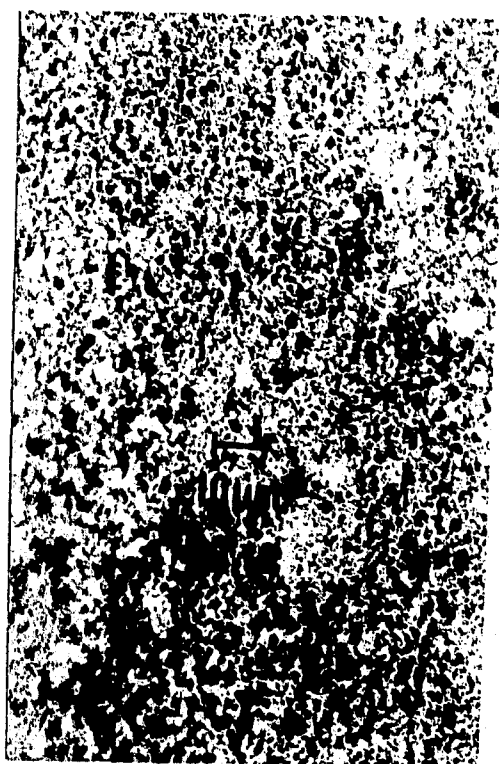
figura 3.1.2 b)

### **3.1.3 SEM**

Para tener una visualización de la morfología de las películas, se tomaron fotografías, (figuras 3.1.3 a) y b)). Haciendo una comparación de ambas podemos observar el incremento en los tamaños de grano con el recocido. En este caso se demuestra que los resultados de los patrones de difracción de rayos X, en lo referente a la poca cristalinidad o estructura casi amorfa de las películas antes del recocido, ya que a mayor tamaño de grano es mayor la cristalinidad de la película. Lo cual sucede en este proceso.



Fotografía de una película de CdTe  
sin recocer  
figura 3.1.3 a)



Fotografía de una película de CdTe  
recocida a 200°C  
figura 3.1.3 b)

### **3.1.4 Mediciones.**

#### **a) Voltametría ( I-V ).**

El primer paso en el electrodeposición de un semiconductor es la caracterización I-V del baño que se va a utilizar. La curva I-V para el electrodeposición de CdTe se encuentra representada en la figura 3.1.4 a), es un diagrama de densidad de corriente vs el potencial del cátodo, con respecto a un electrodo de calomel saturado (SCE). Los rasgos típicos de la curva, son un cambio de inclinación muy pronunciado entre -0.2 y -0.3 V/SCE, correspondientes al potencial de depósito de Te elemental y entre -0.8V/SCE se favorece principalmente el depósito de cadmio elemental (21). Así la densidad de corriente límite para el depósito de CdTe corresponde al rango de 0.4 a 0.8V/SCE.

Con la información que nos proporciona esta curva se hicieron los depósitos por ambos métodos (galvanostático y potencioestático), sobre níquel y SnO<sub>2</sub>. Se observó que en adición a la densidad de corriente y potencial del cátodo, el tipo de sustrato y la temperatura de depósito también tienen influencias considerables en las propiedades de la película (25).

# I vs V SCE (CdTe)

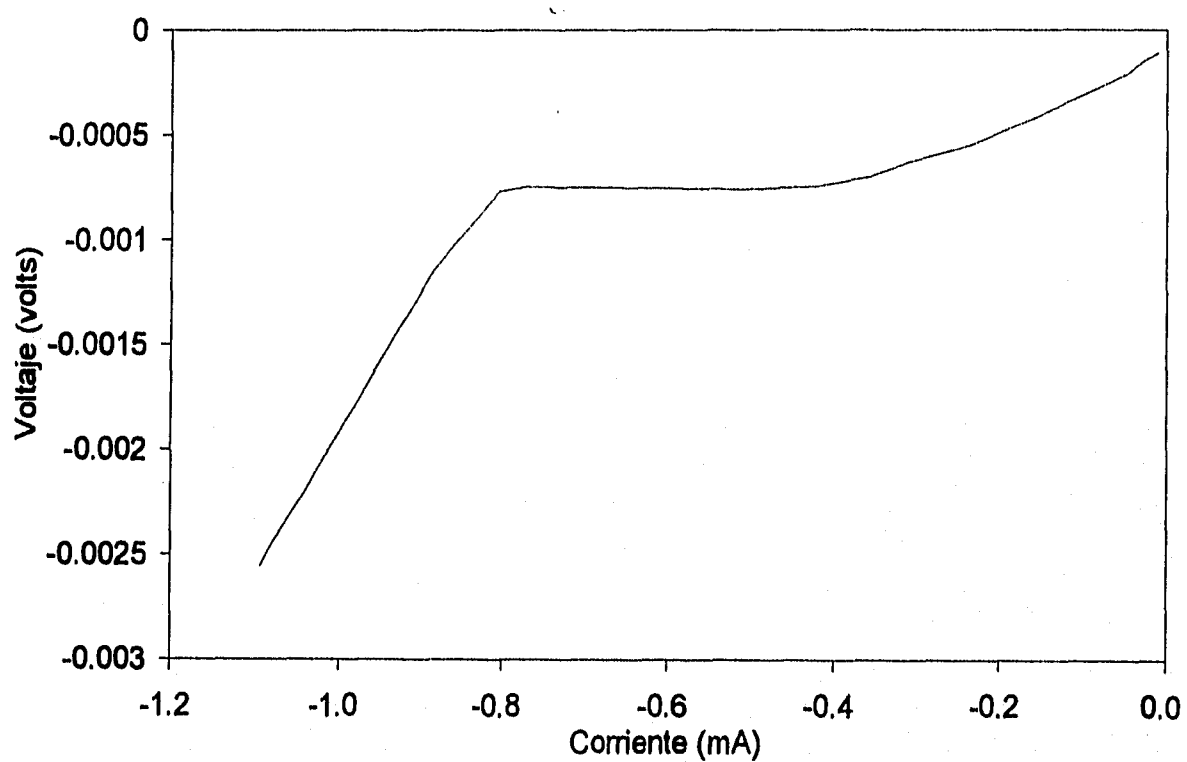


figura 3.1.4 a)

### **b) Corriente - Temperatura (I-T).**

Para estudiar la variación de la temperatura con la corriente en la oscuridad, se calentó una película con aire en una cámara oscura. La variación de la temperatura se dió en un rango de 50 a 400°C. La curva I-T se muestra en la figura 3.1.4 b) en donde se nota el decremento de la corriente con el incremento de la temperatura. El resultado puede ser explicado considerando la cantidad de Cd y Te que se evapora de la película a una temperatura superior a los 200°C. Guo y Dong (22), reportaron la influencia de la temperatura sobre películas de CdTe electrodepositadas, ellos observaron que la razón Cd/Te decrece con el incremento de la temperatura de recocido por encima de los 300°C y también se incrementa con un posterior incremento en la temperatura del recocido. La película cambia de tipo de conductividad de p a n para temperaturas superiores a los 350°C, esto se atribuye a la evaporación de Cd y Te a temperaturas más bajas que 350°C y a altas temperaturas la velocidad de evaporación para Te es más alta que para Cd (25).

El resultado obtenido en la variación de la corriente puede explicarse considerando la evaporación de Cd y Te a temperaturas inferiores a 200°C, cerca de esta temperatura encontramos la formación de una película casi estequiométrica. La corriente se incrementa nuevamente al rebasar los 200°C, con la probable evaporación de Te en mayor proporción que Cd.



# diagrama I-T

CdTe

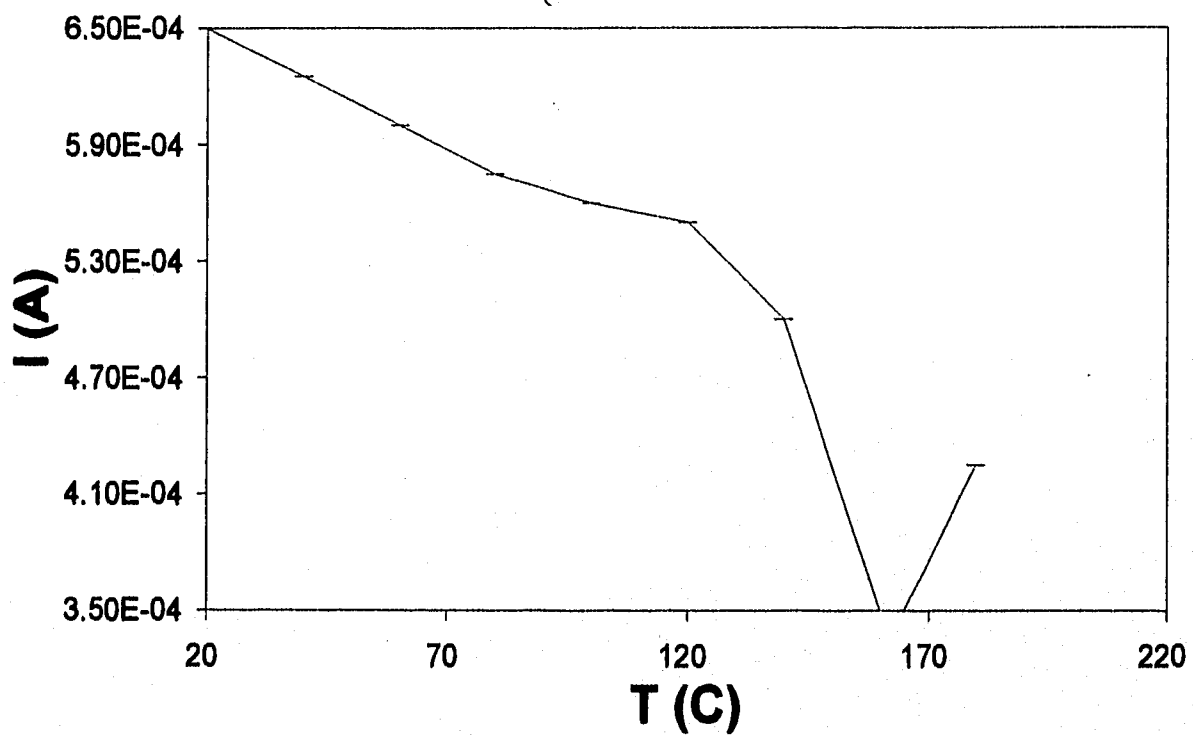


figura 3.1.4 b)

**c) Transmitancia Óptica (%T vs  $\lambda$ ).**

La transmitancia óptica de la película de CdTe recocida, en un rango de 600 a 1500nm, se muestra en la figura 3.1.4 c). El ancho de banda de energías prohibidas del material fue determinado de estos datos, dando como resultado 1.39eV, el cual es un resultado muy cercano a 1.4eV que es el reportado en bibliografía.

*%T vs longitud de onda.*  
(CdTe)

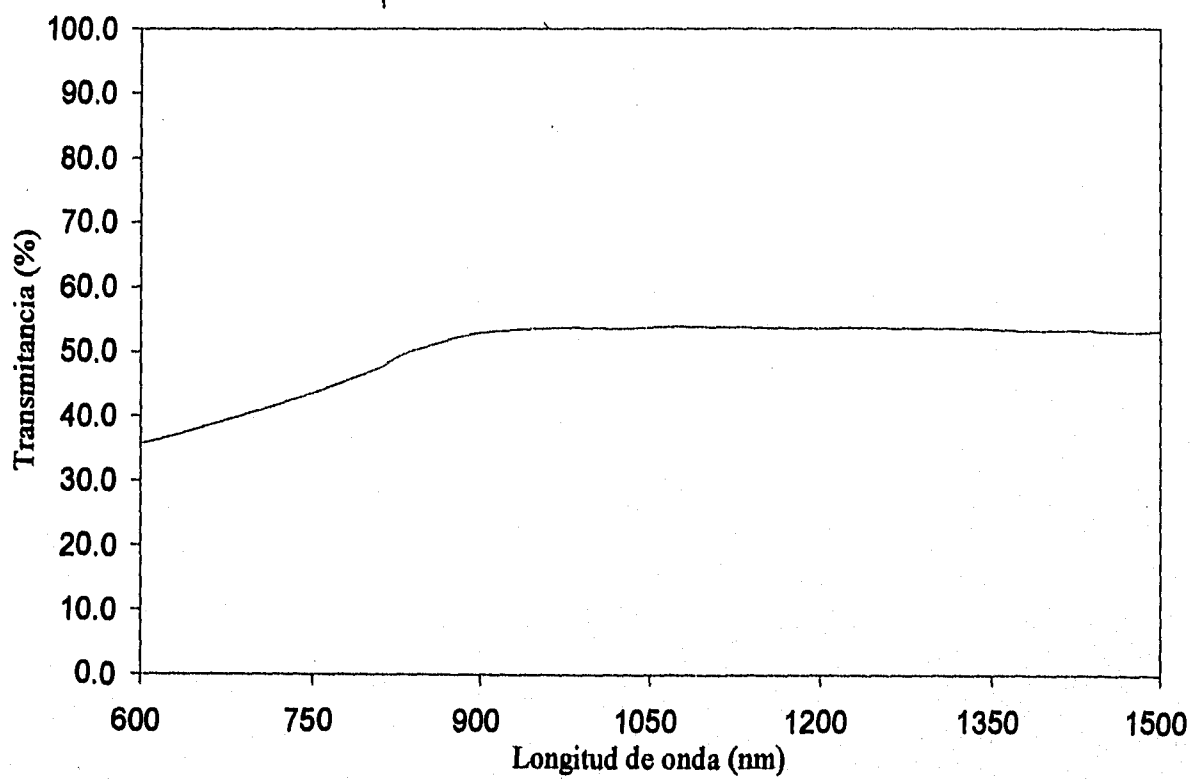


figura 3.1 4 c)

### 3.1.5 Caracterización Fotoelectroquímica.

#### a) Mediciones de fotorrespuesta.

La caracterización fotoelectroquímica de las películas de CdTe recocidas, se llevó a cabo en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M. La figura 3.1.5 a) representa la curva de fotocorriente -potencial, esta figura indica un incremento en la fotocorriente anódica en la dirección del potencial anódico, esta es una característica de un material semiconductor con conductividad tipo n. También se puede observar que la fotocorriente se incrementa muy lentamente hasta alcanzar un valor de saturación. Este comportamiento es atribuido a una conversión fotónica incompleta, lo cual causa una recombinación de portadores de carga en las fronteras de grano del semiconductor, pero en una solución redox apropiada o en un medio alcalino se mejora la fotorrespuesta (23).

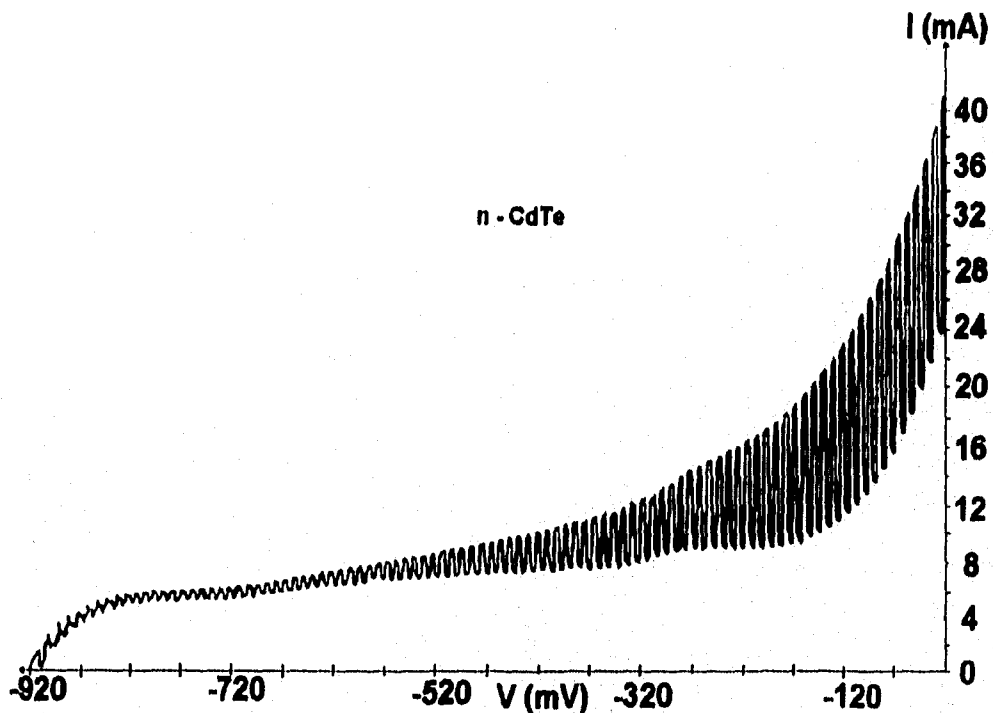


Diagrama de fotorrespuesta para una película de CdTe, recocida a  $200^\circ\text{C}$ , por 1 hr.

### b) Mediciones de Capacitancia-Voltaje.

La capacitancia diferencial como una función de un potencial aplicado fue deducida de mediciones de impedancia, para películas de n-CdTe en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. La relación entre la capacitancia y el potencial aplicado para un semiconductor tipo n está dada por la ecuación de Mott-Schottky (24).

$$1/C^2 = 2/\epsilon\epsilon_0 N_D A^2 (V - V_{fb} - kT/e) \quad (39)$$

donde C es la capacitancia de la región de carga espacial, V el voltaje aplicado,  $\epsilon_0$  la permitividad,  $\epsilon$  la constante dieléctrica del material y A el área superficial. En la figura 3.1.5 b) se representa la curva  $C^{-2}$  vs V. El potencial de banda plana,  $V_{fb} = -0.365V$  vs SCE, fue determinado extrapolando  $C^{-2} = 0$ .

La densidad de portadores  $N_D = 1.35 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  fue obtenida con la pendiente de la aproximación a una recta utilizando la relación de Mott-Schottky. La concentración de portadores obtenida fue relativamente alta, lo cual puede atribuirse al exceso de cadmio presente en las películas de tipo n.

### Capacitancia vs voltaje CdTe

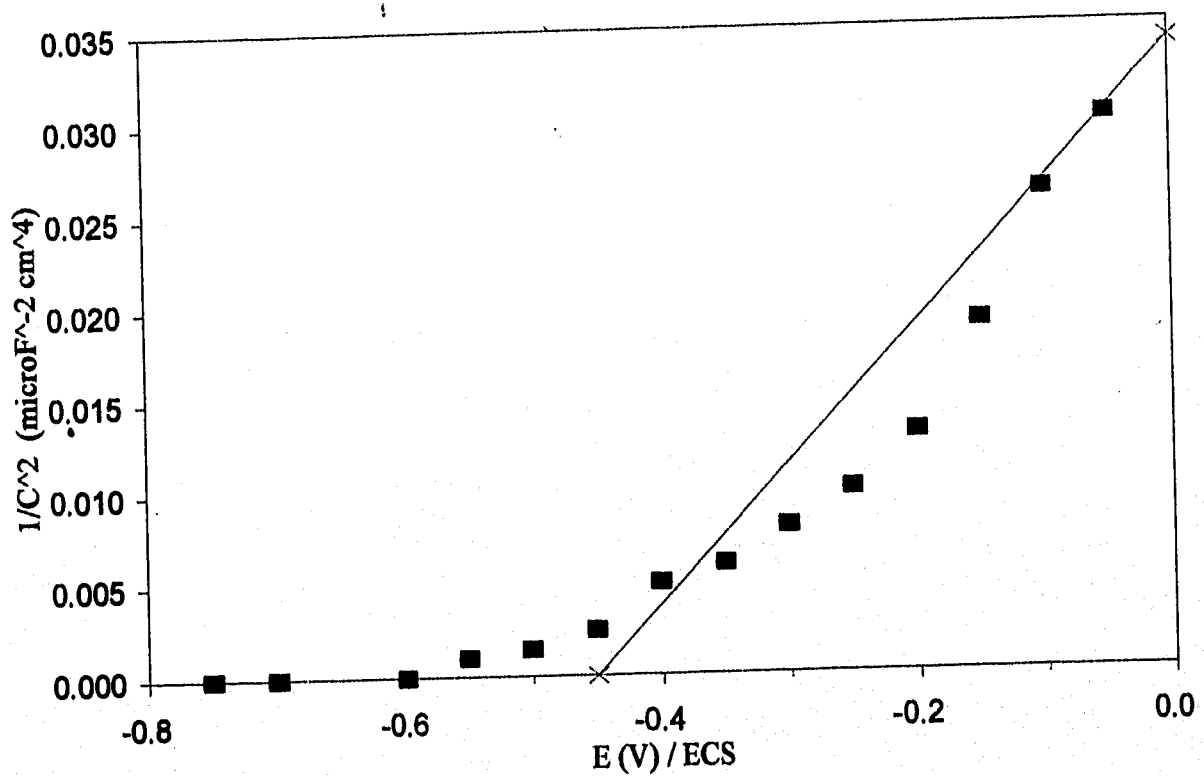


figura 3.2.5 b)

## **3.2 CuInSe<sub>2</sub>.**

### **3.2.1 Difracción de rayos X.**

La estructura de las películas depositadas por ambos métodos (galvanostático y potencioestático) fue determinada por medio de los patrones de difracción de rayos X, tomados a las películas antes y después del recocido. Estos patrones de difracción se muestran en la figura 3.2.1. La fase de CIS tiene una estructura igual a la de una calcopirita hexagonal. Se puede observar de la figura que algunos picos se logran definir con más claridad para las películas recocidas (a 180°C, por lapso de una hora), lo cual indica una mejor cristalinidad en estas películas (26).

# XRD de CIS

recocido y sin recocer

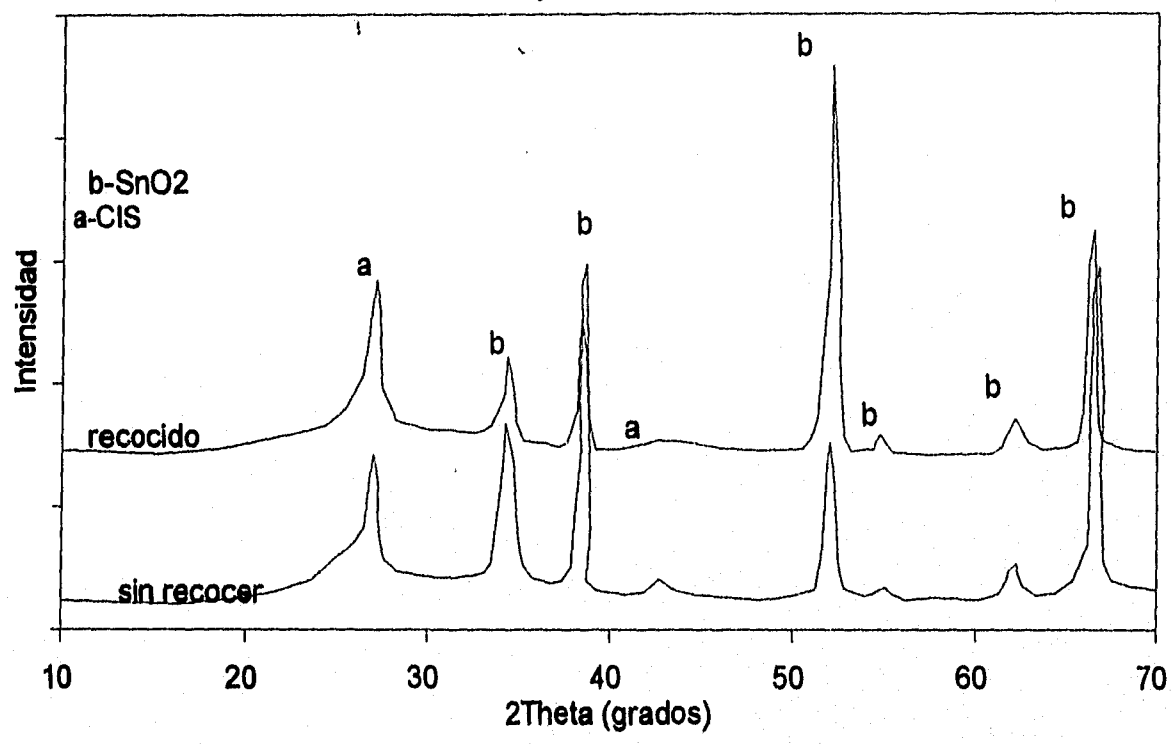


Figura 3.2.1



### **3.2.2 Fluorescencia de rayos X.**

Los espectros de fluorescencia de rayos X, para el Cu, In y Se, con y sin recocido, se representan en las figuras 3.2.2 a), b) y c) La técnica XRF es utilizada para determinar en forma semicuantitativa, la composición de los elementos en las películas. En el presente caso la intensidad en las líneas de Cu, In y Se nos dan una idea acerca de la variación de los componentes elementales en la película, antes y después del recocido. Observando las figuras podemos notar un decremento en el indio, cuando recocemos a 180°C, para el cobre el decremento en la intensidad de los picos en el espectro, fue menos que para el indio, pero en el caso del selenio se aprecia muy poco.

Estos decrementos son debidos a que al recocer la película se da una reacción entre estos elementos, formando una fase más definida de CIS; también puede haber difusión hacia el sustrato y sublimación (26).

*XRF de CIS (Cobre)*  
(recocido y sin recocer)

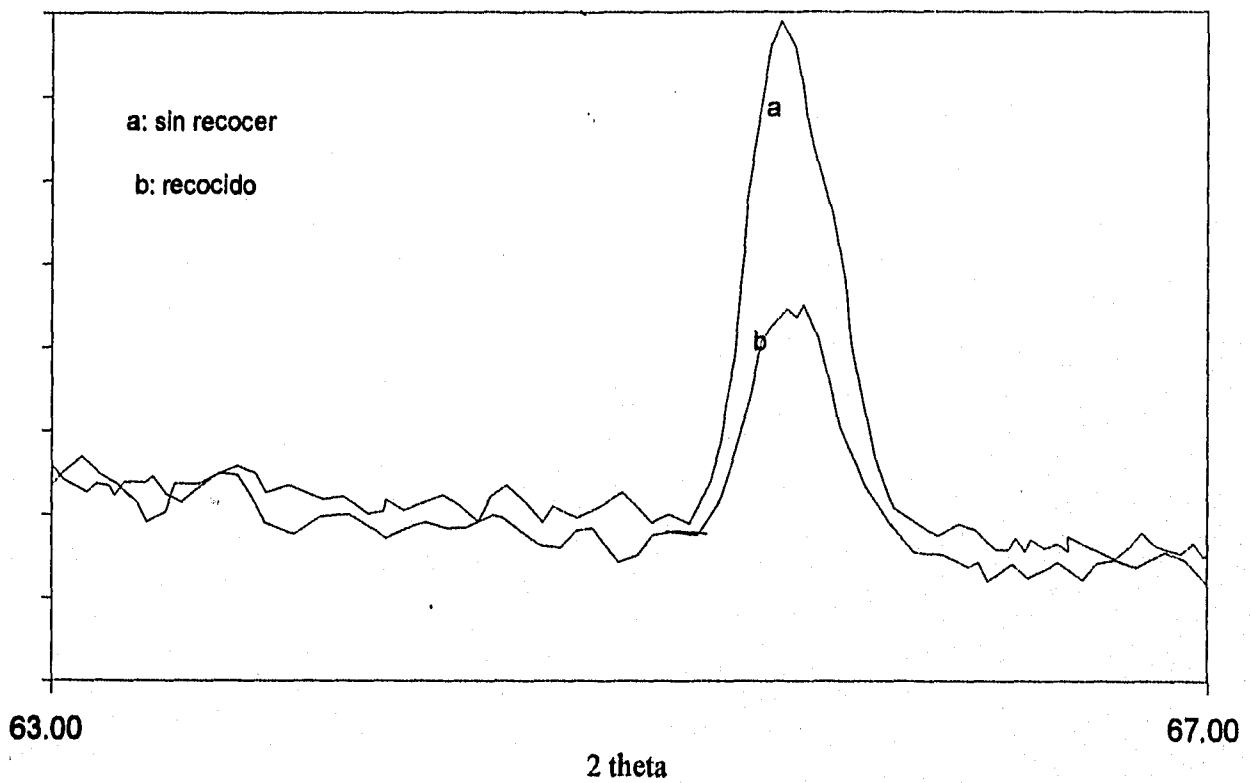


Figura 3.2.2. a)

*XRF de CIS (Indio)*  
(recocido y sin recocer)

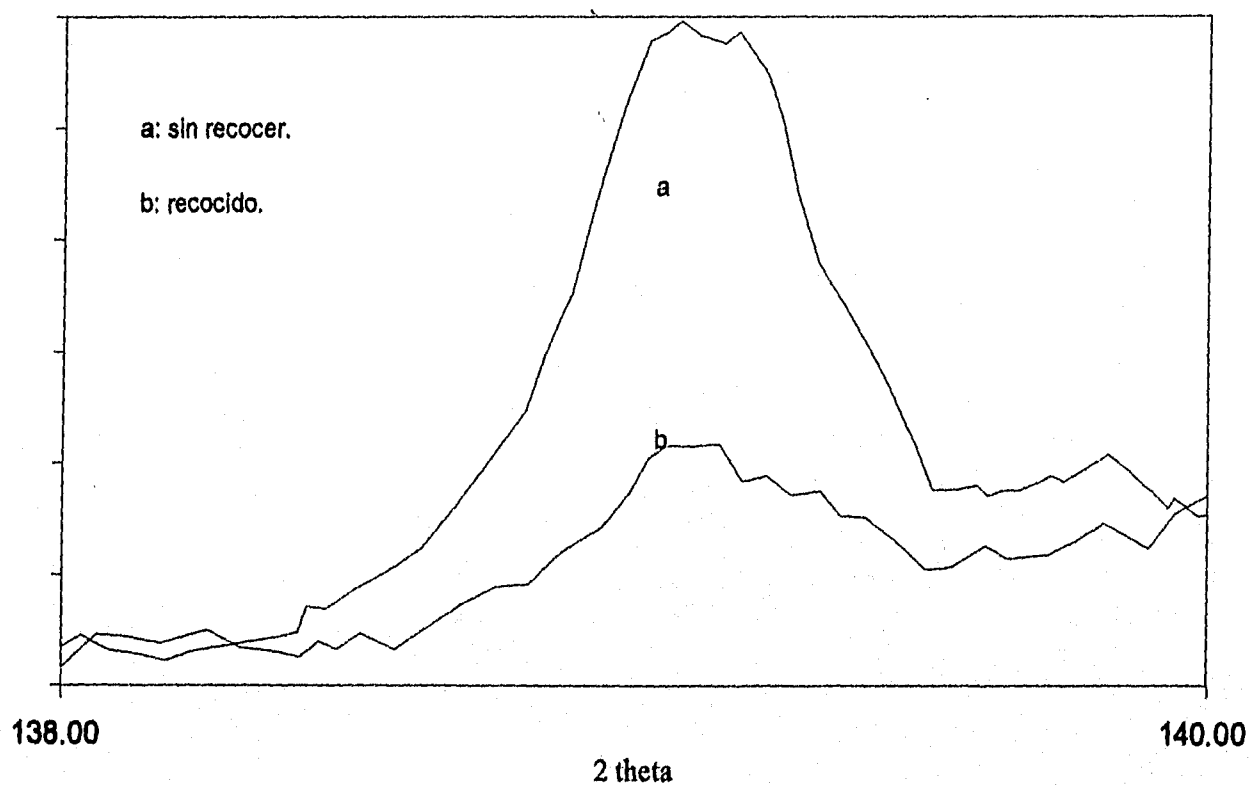


Figura 3.2.2. b)

*XRF de CIS (Selenio)*  
(recocido y sin recocer)

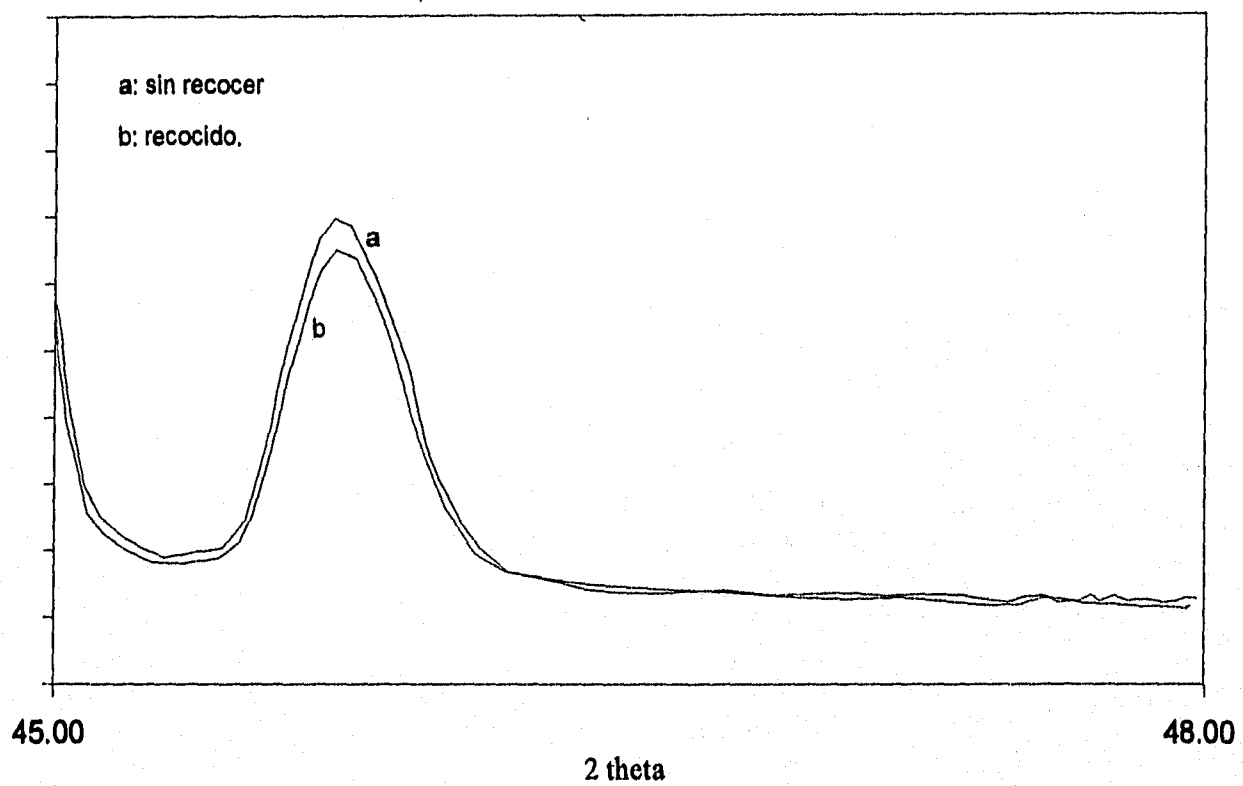


Figura 3.2.2. c)

### 3.2.3 SEM

Para estudiar la morfología de las películas se tomaron fotografías antes y después del recocido, estas fotografías se muestran en las figuras 3.2.3 a) y b), respectivamente. En las fotografías se puede observar el incremento de los tamaños de grano y la mejora de la nucleación, cuando sometemos las películas a tratamiento térmico.

Esto se explica debido a la reacción de los compuestos elementales (Cu, In y Se) al incrementarse la temperatura, para formar una fase de CIS (26).

Es por esto que en los patrones de difracción de las películas recocidas se pueden apreciar un poco mejor los picos para el CIS.



Fotografía de una película de CIS  
sin recocer.  
figura 3.2.3 a)



Fotografía de una película de CIS  
recocida a 180°C.  
figura 3.2.3 b)

### **3.2.4 Mediciones.**

#### **a) Voltametría (I-V).**

El baño electroquímico para el CIS fue caracterizado por mediciones I-V (curvas de polarización), combinadas con un análisis de frecuencia de respuesta para las mediciones de impedancia. La curva I-V (diagrama potenciodinámico) para el depósito de CIS por método potencioestático, para un electrodo de disco rotante de níquel, está dada en la figura 3.2.4 a); refiriéndose a esta figura se observa que hay dos picos catódicos, uno alrededor de  $-0.7V$  y el segundo cerca de  $-1.1V$ . Entre estos dos picos se observa una región de límite de corriente, el primer pico es atribuido a la formación de  $Cu_2Se$  y el segundo a la formación de una aleación de  $Cu-In$  en la película. La región limitante de la corriente corresponde a la fase de formación del CIS en la película. Así que el potencial aplicado para el depósito de CIS fue entre  $-0.7$  y  $-1.1V$  vs SCE (13).

# I vs V SCE (CIS)

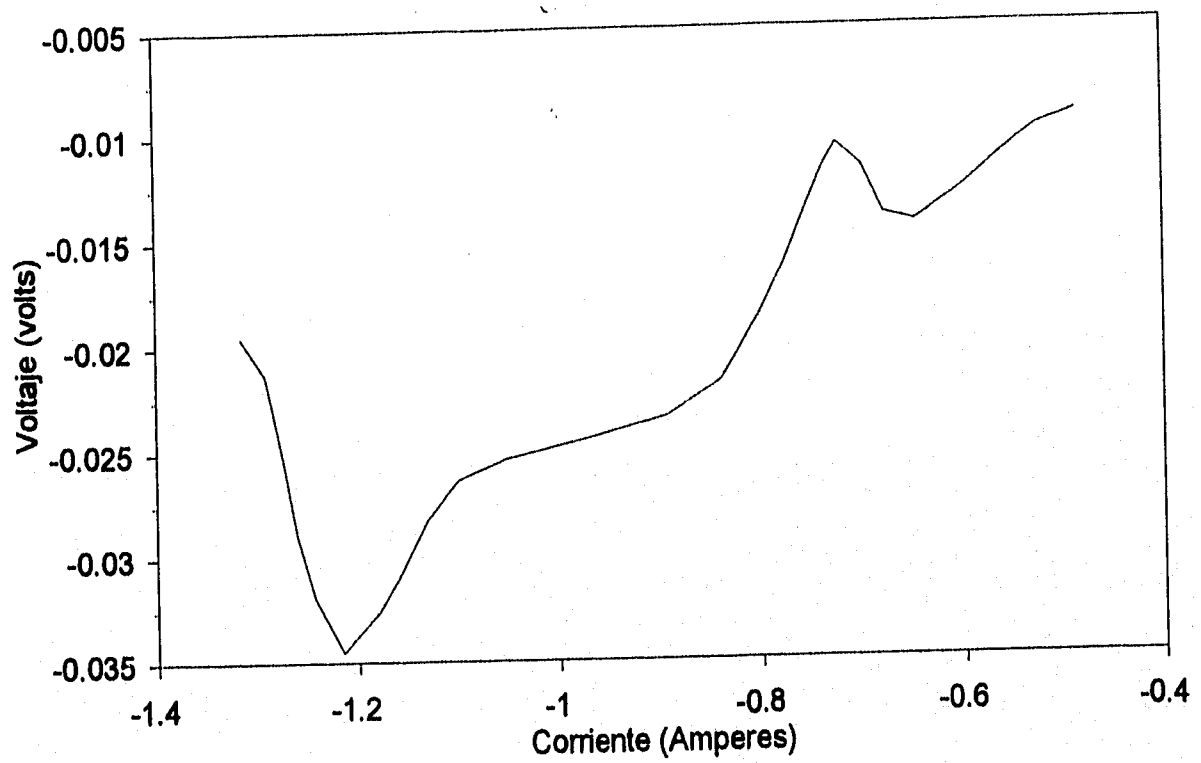


figura 3.2.4 a)



### **b) Corriente - Temperatura (I-T).**

Ha sido reportado que la eficiencia de las celdas solares basadas en  $\text{CuInSe}_2$  se mejora cuando estas son recocidas en aire a una temperatura cercana a  $200^\circ\text{C}$ . Para estudiar la variación de la temperatura con la corriente en la obscuridad, se calentó una película de CIS en aire, en una cámara oscura, se hizo un seguimiento de temperatura en un rango de  $50$  a  $250^\circ\text{C}$ , registrándose la variación de la corriente. La gráfica obtenida se encuentra representada en la figura 3.2.4 b), se puede notar que la corriente decrece con el incremento de la temperatura por encima de  $180^\circ\text{C}$  y comienza nuevamente a incrementarse con posteriores incrementos de temperatura (26).

Este resultado puede ser explicado considerando la pérdida relativa de In o Se de la película, según los resultados de fluorescencia de rayos X.

La película recocida tiene una conductividad tipo p. El decremento en la corriente con el incremento de la temperatura puede estar relacionado con la pérdida de In y por lo tanto la película puede ser más estequiométrica, pero el posterior incremento en la corriente para temperaturas superiores a  $180^\circ\text{C}$  es debido a la pérdida de Se de la película, ya que el selenio tiene una temperatura de evaporación cercana a los  $180^\circ\text{C}$ , así que un recocido a esta temperatura es apropiado para mejorar la calidad de la película y por lo tanto la eficiencia de las celdas fabricadas de estos materiales.

# I vs Temperatura

CIS

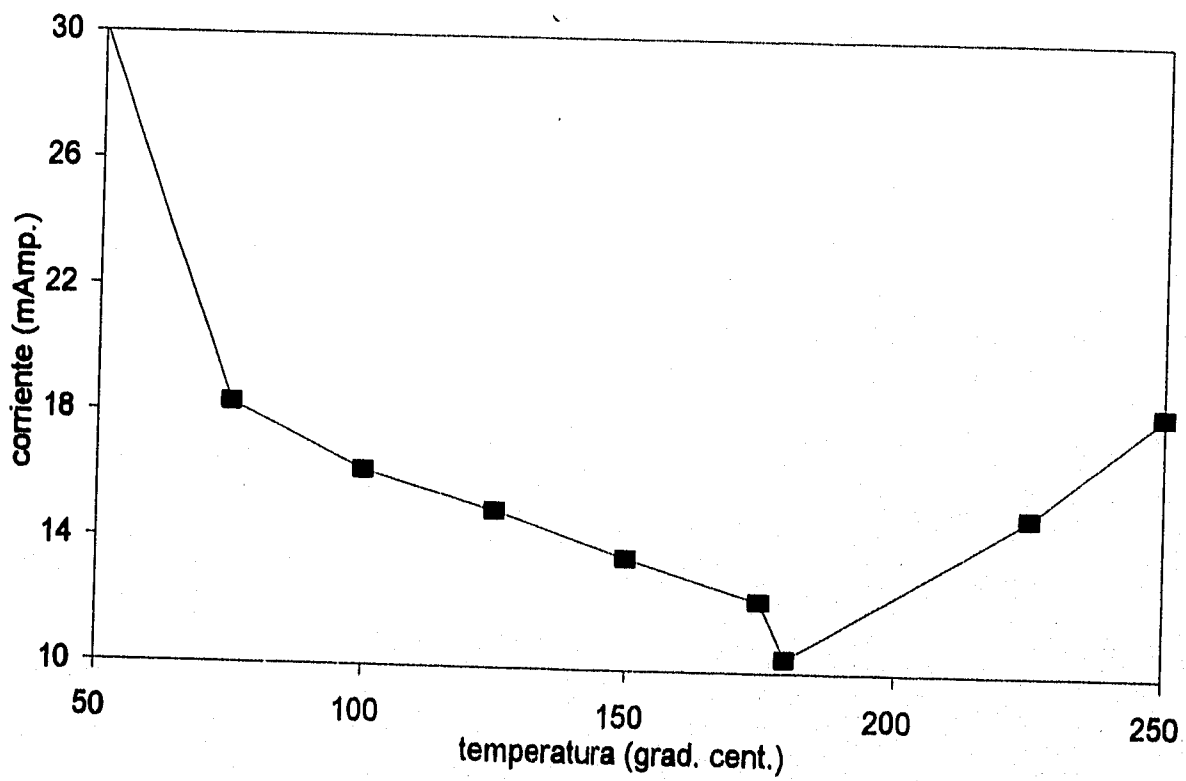


figura 3.2.4 b)

**c) Transmitancia Óptica (%T vs  $\lambda$ ).**

La transmitancia óptica de las películas de CIS recocidas, obtenida en un rango de 600 a 1500nm, se muestra en la figura 3.2.4 c). El ancho de banda de energías prohibidas de la película fue determinado de datos de transmitancia óptica, el resultado fué de 1.1eV. Este resultado es muy aproximado al reportado en la bibliografía (0.95 - 1.03eV) (24). Es por esto que el CIS tiene un alto coeficiente de transmitancia óptica (aproximadamente  $3 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$  en la región del visible), además de ser un semiconductor de banda directa y muy estable, por lo cual es un material muy prometedor para conversión de energía solar fotovoltaica y fotocatalítica.

# Transmitancia óptica CIS

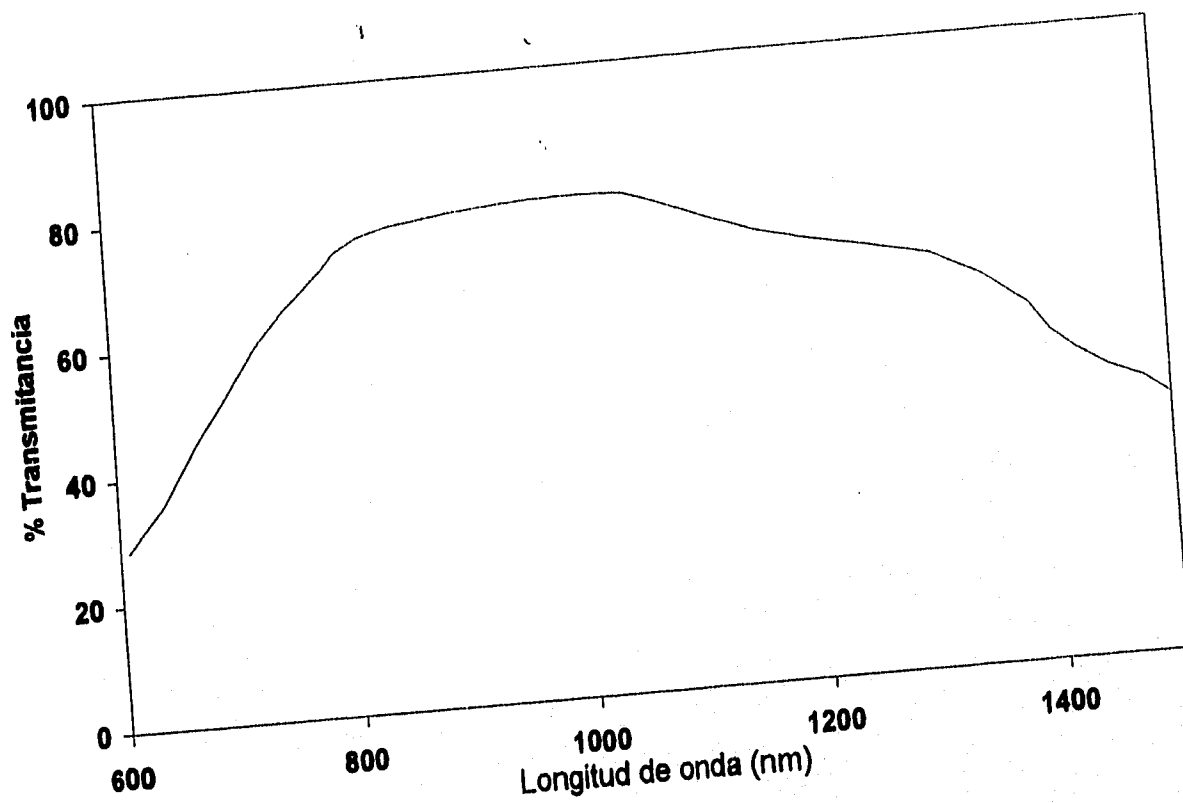


Figura 3.2.4. c)

### **3.2.5 Caracterización fotoelectroquímica.**

#### **a) Mediciones de fotorrespuesta.**

La caracterización fotoelectroquímica de películas CIS recocidas a 180°C por una hora, fue llevada a cabo en una solución de ácido sulfúrico 0.5M. La figura 3.2.5 a) muestra la curva de fotocorriente obtenida. Esta curva indica un incremento en la fotocorriente catódica en la dirección del potencial catódico, esta es una característica de un material semiconductor tipo p. También puede verse que la fotocorriente se incrementa muy lentamente sin llegar a un valor de saturación, este comportamiento es atribuido a una conversión fotónica incompleta, lo cual causa una recombinación de los portadores de carga en las fronteras de grano del material semiconductor (13).

La fotorrespuesta se puede mejorar con una solución redox apropiada o en un medio alcalino (26).

#### **b) Mediciones de Capacitancia-Voltaje.**

La capacitancia diferencial como función del potencial aplicado, fue deducida de mediciones de impedancia para películas p-CIS, en una solución 0.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La curva de C<sup>2</sup> vs V se encuentra representada en la figura 3.2.5 b). El potencial de banda plana V<sub>fb</sub>=0.15eV vs SCE fue determinado extrapolando C<sup>2</sup>=0. La densidad de portadores N<sub>A</sub>= 6x10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup> fue obtenida con la pendiente, por medio de la relación de mott-Schottky (ecuación 39) (24).

En términos generales, las pruebas realizadas a las películas dieron buenos resultados, las conclusiones y la utilidad de estas películas se presentará en un apartado especial.

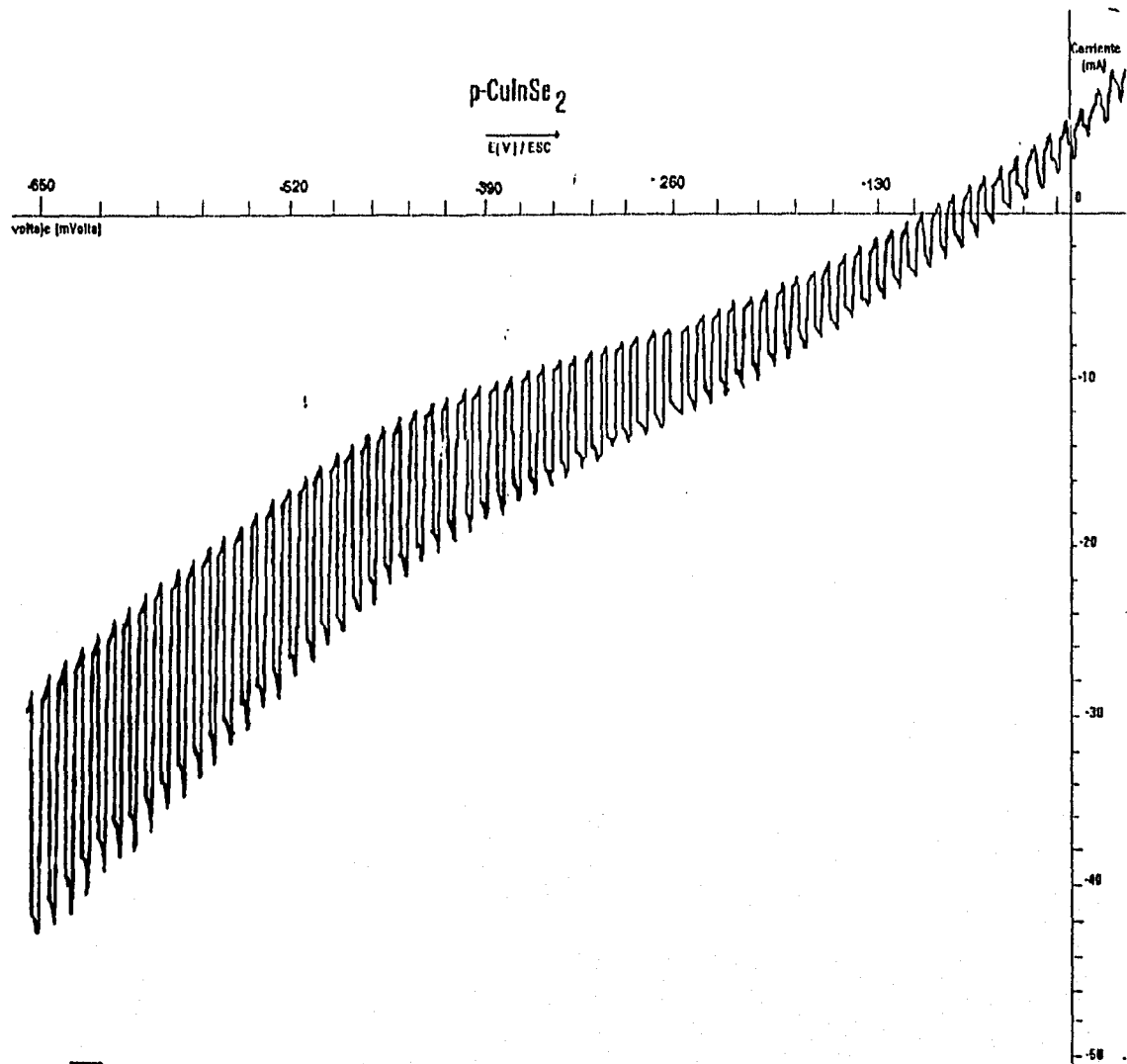


Diagrama de fotorrespuesta, de una película de CIS  
recocida a 180°C por 1 hr.

figura 3.2.5 a)

*Capacitancia vs voltaje*  
CIS

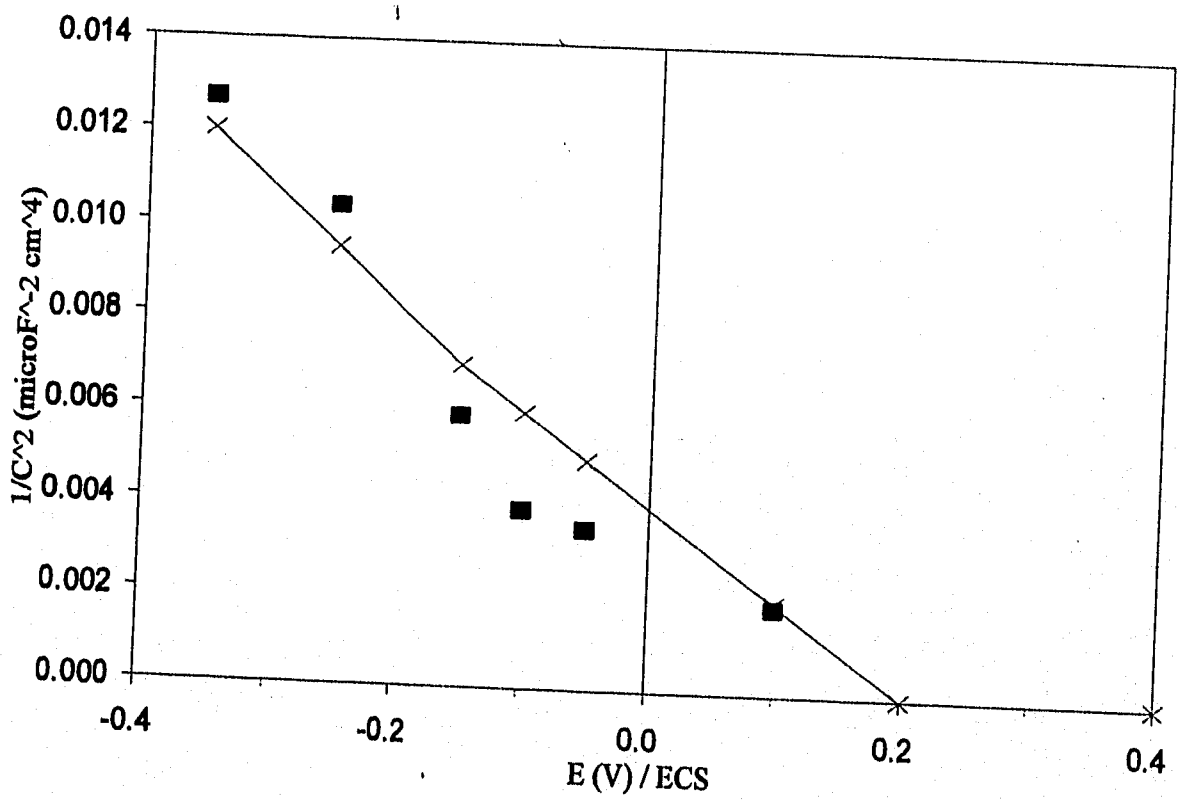


Figura 3.2.5. b)

## CONCLUSIONES Y APLICACIONES.

Películas delgadas de CdTe fueron depositadas sobre sustratos de níquel y SnO<sub>2</sub>, a partir de un baño en el que se utilizó como disolvente ethylenglicol, el depósito se hizo por los dos métodos conocidos (potenciostático y galvanostático) (25 y 26). Las propiedades eléctricas y la composición de las películas dependen de parámetros tales como: El potencial del electrodo de trabajo (potenciostático), la densidad de corriente (galvanostático), temperatura de depósito, tipo de sustrato, pH de la solución y tratamientos post-depósito. Es posible incrementar el tamaño de grano de las películas y mejorar su estequiometría con un tratamiento térmico post-depósito en una atmósfera de aire, a 200°C por un lapso de una hora. El tipo de conductividad fue determinado a partir del diagrama de fotocorriente y se verificó por el método de probador de punta caliente, mostrando conductividad tipo n. Las mediciones de capacitancia, llevadas a cabo en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M a una frecuencia de 10khz, mostraron un comportamiento lineal.

A partir de esta gráfica se obtuvieron los valores del potencial de banda plana  $V_{fb} = -0.365V$  vs SCE y la densidad de portadores  $N_D = 1.35 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ .

A partir de los patrones de difracción de rayos X se encontró que el CdTe tiene una estructura hexagonal. La fase de CdTe de las películas se mejora con el recocido.

Las películas de CuInSe<sub>2</sub> (CIS), también fueron depositadas por ambos métodos (galvanostático y potenciostático), fueron caracterizadas estructural, óptica, eléctrica y fotoelectroquímicamente, con el fin de determinar su posible aplicación en celdas solares y fotoelectroquímicas.

La caracterización fotoelectroquímica de las películas mostró que estas pueden ser utilizadas como fotodiodos para la producción de hidrógeno por método catalítico. También tienen aplicación en celdas solares como capas altamente absorbentes, debido a su ancho de bandas de energías prohibidas (1.1eV) y a que es un semiconductor de banda directa.



La concentración de portadores y el potencial de banda plana fueron determinados a partir de mediciones C-V dando los valores de  $V_{fb} = 0.15\text{eV}$  y  $N_A = 6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ .

El tipo de conductividad se determinó con mediciones de fotorrespuesta y se verificó con el método de probador de punta caliente.

El electrodeposición ha sido probado como una de las técnicas más prometedoras para el depósito de películas de CdTe y CIS, estos materiales son importantes, ya que son policristales que se pueden utilizar como base para estructuras de celdas solares, fotoelectrodos para producción de hidrógeno, reducción de  $\text{CO}_2$  y celdas fotoelectroquímicas.

#### **SUGERENCIAS PARA TRABAJOS A FUTURO.**

Debido a que se presentan algunos problemas al llevar a cabo el electrodeposición con soluciones acuosas, tales como:

- 1) La naturaleza del solvente restringe la temperatura a un valor menor a  $100^\circ\text{C}$ .
- 2) El  $\text{TeO}_2$  generalmente disuelve Te elemental en agua, por lo cual es difícil el control de la estequiometría de la película.

También se presentan problemas cuando se pretende producir hidrógeno durante el depósito de la película.

Se planea llevar a cabo estudios en los cuales se aplique un tratamiento de telurización post-depósito, en una cámara con vapor de telurio; este tratamiento se aplicará con el fin de mejorar la calidad de las películas y hacerlas útiles en la fabricación de dispositivos.

También se tiene en proyecto elaborar celdas solares y celdas fotoelectroquímicas basadas en estos semiconductores.

Se planea modificar el CIS y el CdTe con fotocatalizadores para formar fotoelectrodos.

Para el CIS se planea de igual manera llevar a cabo una selenización, también con el fin de mejorar las propiedades de las películas

## **REFERENCIAS.**

- 1) J.I.B. Wilson  
La Energía Solar.  
Editorial Alhambra, 1982.
- 2) Kittel Charles  
Introducción a la Física del Estado Sólido.  
Jhon Wiley & Sons, 1981.
- 3) R.A. Smith  
Semiconductors.  
Cambridge University, 1979.
- 4) Jhon P. Mckelvey  
Física del Estado Sólido y de Semiconductores.  
Editorial Limusa, 1993.
- 5) S. M. Sze  
Physics of Semiconductor Devices.  
Jhon Wiley & Sons, 1981.
- 6) Thin Films Proceses.  
Chopra.  
Academic Press, Inc.
- 7) Ohring Milton  
The Materials Science of Thin Films  
Academis Press, Inc. 1992.
- 8) Hovel Harold J.  
Semiconductors and Semimetals,  
Solar Cells.  
Academic Press, 1975.
- 9) Ogden Joan M. and Williams Robert H.  
Solar Hidrogen Moving Beyond Fossil Fuels.  
World Resources Institute, 1989.
- 10) McHardy Jhon and Ludwing Frank  
Electrochemistry of Semiconductors and Electronics.  
Noyes Publications, 1992.

- 11) Johansson Thomas, Kelly Henry, Reddy Amulya K.N.  
and Williams Robert H.  
Renewable Energy.  
Island Press, 1993.
- 12) Rajendra Kumar Pandey, Giancarlo Razzini and Luisa Peraldo Bicelli.  
Solar Energy Materials and Solar Cells, 26 (1992).  
Department of Physics, Bhopal University, India.
- 13) Omar Solorza, Ruben Rivera y Antonio de Ita.  
Fotoelectroquímica de Películas Delgadas de p-  $\text{CuInSe}_2$   
Electrodepositado.  
Departamento de Química, CINVESTAV- IPN.  
Área de Ciencia de Materiales, UAM - Atzacapitzalco.
- 14) Instrumental Methods for Chemical Analysis.
- 15) Analytical Technics for Thin Films.  
K.N.T.V. and R. Rosenberg.  
Academic Press, Inc.
- 16) Propiedades Optoelectrónicas de Películas Delgadas.  
Tesis de Maestría.  
M en F. José Campos Álvarez.  
LES, IIM, U.N.A.M.
- 17) Celdas Solares de  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$  de barrera Schottky, de  
Pared Anterior.  
Tesis de Licenciatura.  
M en F. Aarón Sanchez Juárez.  
LES, IIM, U.N.A.M
- 18) J. O'M, Bockris and J.C. Wass.  
Materials Chemistry and Physics, 1989, 22, 249.
- 19) K. Rajeshwar.  
Advanced Materials, 1992, 4, 1.
- 20) C. Ferekides, J. Britt, Y. Ma. and L. Killian.  
Proc. 23rd IEEE PVSC, 1993, p. 389.
- 21) R.N. Bhattacharya and K. Rjeshwar.  
J. Electrochem. Soc., 1984, 131, 2032.
- 22) Y. Guo and X. Deng.  
Solar Energy & Solar Cells, 1993, 29, 115.

23) Sebastian et al.  
Thin Solid Films.

24) W.P. Gomes and F. Cardon.  
Progress in Surface Science, 1982, 12, 155.

25) A. Carlos, P.J. Sebastian y O. Solorza.  
Electrochemical Deposition and Characterization of CdTe Thin Films From  
an Ethylene Glycol Based Bath.  
Grupo de Sistemas Fotovoltaicos, LES, IIM, U.N.A.M.

26) Andrea Carlos, Omar Solorza y P.J. Sebastian.  
Characterization of Electrodeposited  $\text{CuInSe}_2$  Thin Films for Photovoltaic  
and Photoelectrochemical Applications.  
Grupo de Sistemas Fotovoltaicos, LES, IIM, U.N.A.M.