

00358

2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

PELÍCULAS DELGADAS DE SELENUROS DE METALES
(Bi, Cd, Cu y Zn) POR DEPÓSITO QUÍMICO Y
TRATAMIENTOS POSTDEPÓSITO PARA
APLICACIONES FOTOVOLTAICAS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

DOCTOR EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)

26 37 11

P R E S E N T A

VÍCTOR MANUEL GARCÍA SALDIVAR

DIRECTORA DE TESIS: DRA. SANTHAMMA NAIR MAILEPPALLIL THANKAMMA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1998



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.

DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mis adorados hijos:

Juan Diego, Rocío y Vicky,

Con todo el amor de un padre orgulloso de sus hijos, y en espera de ver superado este trabajo. ¡Es un reto!

A mi amada esposa,

María Isabel,

Por su amor, estímulo, paciencia y comprensión.

A mis padres,

Gonzalo y Rafaela.

A mis hermanos,

**Patricia, Jesús, Gonzalo, Pablo,
Alejandro, Guadalupe, Vidal y Martha.**

A mis amigos, todos.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a la **Dra. Santhamma Nair Maileppallil Thankamma**, y al **Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy**, por su incondicional ayuda e invaluable enseñanzas recibidas durante el desarrollo de mi proyecto de investigación. Agradezco también la paciente, minuciosa y enriquecedora revisión de este trabajo, de los demás miembros del jurado de tesis: **Dra. Julia Tagüña Parga**, **Dra. Marina Elizabeth Rincón González**, **Dr. Armando Ortiz Rebollo**, **Dr. Jorge Rickards Campbell** y **Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas**.

Tuve la fortuna de contar con la excelente colaboración, confianza, enseñanzas y amistad de varios miembros del Centro de Investigación en Energía. En particular deseo expresar mi agradecimiento a: **Dr. R. Suárez**, **M en C. A. Sánchez**, **Ing. O. Gómez-Daza**, **M. en C. J. Campos**, **Dr. A. Jiménez**, **Dra. H. Zhao**, **Dr. S. Pathiyamattom** y **Dr. A. Fernández**, **Lic. A.M. Ramírez**, y a los compañeros estudiantes **Airel**, **Alfredo O.**, **Aracely**, **Cambray**, **Estela**, **Gabriela G.**, **Gabriela M.**, **Ivone**, **Juan Carlos**, **Laura**, **Marciano**, **Olga**, **Osiris**, **Sergio**, **Tamaríz**, **Yamilet** y **Yolanda**. Así mismo, agradezco la valiosa colaboración del **Dr. P.J. George** (investigador visitante), a la **Dra. Ling Huang** y al **Dr. Ralph Zingaro** de **Texas A & M University**, al **Dr. José Saniger** del Centro de Instrumentos y al **Dr. Eduardo Andrade** del Instituto de Física de la UNAM. También deseo agradecer la colaboración de la **M. en C. Leticia Baños** del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por las mediciones de XRD y XRF.

Agradezco a la **Universidad Autónoma de Zacatecas**, a la **Facultad de Ciencias Químicas de la U.A.Z.** y al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología**, por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios de Doctorado. Deseo expresar mi reconocimiento y gratitud a la institución donde obtuve mi formación académica, la **Facultad de Ciencias de la UNAM**.

Agradezco al **Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México**, al **Dr. Manuel Martínez Fernández** y al **Dr. J. Cervantes** (ex-Director del LES, ahora CIE), por las facilidades otorgadas para el uso de sus instalaciones, para la realización de mi proyecto de investigación, en particular al **Departamento de Materiales Solares**. Agradezco también el apoyo económico recibido para la realización de este trabajo, de **DGAPA-UNAM** (proyectos IN502594 y IN500997), **CONACyT** (proyecto 1816-E) y **PADEP-UNAM** (proyecto 3307).

RESUMEN

Es ampliamente aceptado que una tecnología fotovoltaica que requiere de mínima inversión de capital y es apta para su fabricación en países en desarrollo, contribuirá inmensamente al desarrollo rural, a la prosperidad global y a una paz duradera. El satisfacer los requerimientos energéticos de la humanidad, con energía solar, es un propósito noble y conveniente. Muchos grupos de investigación alrededor del mundo, han trabajado durante los últimos veinte años, en busca de tecnologías fotovoltaicas que cumplan con estos requisitos, aún sin éxito hasta el momento. Este trabajo fue motivado por la hipótesis de que las películas delgadas semiconductoras, químicamente depositadas, son útiles en la fabricación de las estructuras fotovoltaicas del tipo heterounión, capaces de contribuir al desarrollo de estas tecnologías. El depósito en baño químico es una técnica simple, barata, capaz de producir películas delgadas en áreas grandes, y que puede satisfacer las especificaciones antes mencionadas, para su aceptación global. El depósito de diferentes películas delgadas semiconductoras de distintos materiales, tales como CdSe, ZnSe, Bi₂Se₃, CuSe, y Cu_{2-x}Se, presentados en este trabajo, prueba el potencial de esta técnica de depósito. Se ha demostrado, con excelentes resultados, el uso de la N,N-dimetilselenourea, preparada en nuestro laboratorio, como fuente de los iones selenuro en el baño químico, para la preparación de estas películas. Mediante procesos térmicos postdepósito y en combinación con películas delgadas de indio evaporado, se modifica la estructura, composición, propiedades ópticas y eléctricas de estos materiales. Es factible ajustar sus propiedades, para hacer posible su empleo en dispositivos de heterounión de películas delgadas. Los materiales semiconductores reportados en esta tesis, incluyen materiales absorbedores intrínsecos - CdSe con alta fotosensibilidad ($\sim 10^5$) cuando es horneado en aire a 400°C, a partir del cual se obtiene la heteroestructura (n)CdSe-In₂O_{3-x}, del horneado de CdSe-In; materiales intrínsecos/tipo-n - Bi₂Se₃ y Bi₂Se₃:Bi₂O₃, con brecha de energía entre 1 eV y 1.4 eV, y conductividad eléctrica controlable mediante el horneado en atmósfera de nitrógeno a temperaturas de entre 200°C y 400°C; materiales ventana de ZnSe con brecha de energía de 2.7 eV, con el que se produce la heteroestructura ZnSe- In₂O_{3-x}, del horneado de ZnSe-In; y materiales tipo p, CuSe, Cu_{2-x}Se y CuInSe₂. Todos estos materiales pueden ser útiles como componentes de las heterouniones p-i-n. Se hacen sugerencias para continuar con este trabajo, tendiente a mejorar las características de los materiales reportados en esta tesis, lo cual conducirá al desarrollo de heterouniones aptas para la conversión fotovoltaica de la energía solar.

ABSTRACT

Meeting the energy requirement of the human race through photovoltaic and photothermal conversion of solar energy is noble and healthy. It is widely accepted that a photovoltaic technology requiring minimum capital investment and adaptable for manufacturing in developing countries could contribute immensely to the realization of rural development, global prosperity, and lasting peace. While several research groups all over the world have been working in search of such a photovoltaic technology for the past twenty-five years or so, success is yet to come. The present work has been motivated by the hypothesis that semiconductor thin films obtained by chemical bath deposition techniques could result in photovoltaic device structures capable of leading to the development of this technology. Chemical bath deposition is a low-capital, large area thin film technique that would meet the specification mentioned for global acceptance. The deposition of thin films of different semiconducting materials, viz., CdSe, ZnSe, Bi₂Se₃, CuSe, and Cu_{2-x}Se, reported here testify to the potential of this deposition technique. The use of N,N dimethylselenourea prepared in our laboratory as the source of selenide ions in the chemical bath has been demonstrated with excellent results in the case of these films. Modification of the structure, composition, and the electrical and optical properties of the films which could be achieved by post deposition thermal processing, including that done on the films in combination with a thermally evaporated indium film, suggests the possibility of tailoring their properties for heterojunction device structures. The semiconductor materials reported here represent intrinsic absorber material - CdSe which attains a high photosensitivity ($\sim 10^5$) when annealed in air at 400°C and which produces the heterostructure (n)CdSe-In₂O_{3-x} through annealing of CdSe-In; intrinsic/*n*-type absorber materials - Bi₂Se₃ and Bi₂Se₃/Bi₂O₃ with optical band gap in the 1 - 1.4 eV range and electrical conductivity controllable through annealing at 200°C - 400°C in a nitrogen atmosphere; window material - ZnSe with a band gap of 2.7 eV which produces the heterostructure ZnSe-In₂O_{3-x} through annealing of ZnSe-In; and *p*-type materials - CuSe, Cu_{2-x}Se and CuInSe₂. All of these could serve as components in *p-i-n* heterojunctions. Further work on the improvement of the characteristics of the materials reported here, which would lead to the development of suitable heterojunctions for photovoltaic conversion of solar energy, is suggested.

ÍNDICE

RESUMEN	v
INTRODUCCIÓN	xi
Capítulo I. ANTECEDENTES	
I.1. Tecnologías Fotovoltaicas	1
I.2. Efecto Fotovoltaico y Dispositivos Fotovoltaicos de Tipo Heterounión	3
I.2.1. Efecto Fotovoltaico y Heterouniones	3
I.2.2. Comportamiento I vs. V de Celdas Solares	4
I.2.3. Parámetros de los Materiales y Factores de Eficiencia	7
I.3. Estado Actual de la Tecnología Fotovoltaica de Películas Delgadas	15
I.4. Películas Delgadas Semiconductoras	17
I.4.1. Conductividad Eléctrica	17
I.4.2. Movilidad de Portadores y Procesos de Dispersión en Semiconductores	18
I.4.3. Conductividad Eléctrica en Oscuridad y Bajo Iluminación de Películas Policristalinas	21
I.4.4. Conductividad Eléctrica Experimental	22
I.4.5. Propiedades Ópticas en Semiconductores	23
I.4.6. Espesor de Película y Tamaño de Grano	27
I.4.7. Técnicas de Preparación de Películas Delgadas Semiconductoras	28
I.5. Depósito por Baño Químico (DBQ)	28
I.5.1. Importancia de la Técnica DBQ	28
I.5.2. Aspectos Generales del DBQ	31
I.5.3. Proceso de Crecimiento de Películas	33
Capítulo II. PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS INTRÍNSECAS	
II.1. Películas Delgadas de Selenuro de Cadmio	
II.1.1. Introducción	38
II.1.2. Sistemas Experimentales	40
II.1.2.1. Materiales Empleados	40
II.1.2.2. Preparación de la N,N-dimetilselenourea	41
II.1.2.3. Preparación del Selenosulfato de Sodio	42
II.1.2.4. Depósito Químico de las Películas	43
II.1.2.5. Películas Substrato	44
II.1.3. Caracterización	45
II.1.4. Resultados y Discusión	46
II.1.4.1. Crecimiento de Películas de CdSe	46
II.1.4.2. Caracterización Óptica	50
II.1.4.3. Caracterización Estructural	54
II.1.4.4. Caracterización Eléctrica	55
II.1.5. Conclusiones	63

II.2. Películas Delgadas de Selenuro de Bismuto	
II.2.1. Introducción	66
II.2.2. Sistemas Experimentales	67
II.2.2.1. Materiales Empleados	67
II.2.2.2. Composición del Baño Químico y Condiciones de Depósito	68
II.2.3. Caracterización	69
II.2.4. Resultados y Discusión	69
II.2.4.1. Crecimiento de las Películas Delgadas de Bi_2Se_3	69
II.2.4.2. Estructura y Composición de las Películas	71
II.2.4.3. Caracterización Óptica	73
II.2.4.4. Evaluación de la Brecha de energía	75
II.2.4.5. Caracterización Eléctrica	80
II.2.5. Posibles Aplicaciones	84
II.2.6. Conclusiones	85
II.3. Películas Delgadas de Bi_2Se_3 Obtenidas a Alta Temperatura ($T > 40^\circ\text{C}$)	
II.3.1. Introducción	87
II.3.2. Sistemas Experimentales	87
II.3.3. Resultados y Discusión	88
II.3.3.1. Crecimiento de películas	88
II.3.3.2. Caracterización Estructural	92
II.3.3.3. Propiedades Ópticas y Brecha de Energía	99
II.3.3.4. Caracterización Eléctrica	103
II.3.4. Conclusiones	110
II.4. Películas Delgadas de Selenuro de Zinc y Conversión a ZnO	
II.4.1. Introducción	112
II.4.2. Sistemas Experimentales	113
II.4.2.1. Materiales Empleados	113
II.4.2.2. Composición del Baño Químico	114
II.4.2.3. Caracterización	114
II.4.3. Resultados y Discusión	114
II.4.3.1. Crecimiento de las Películas Delgadas de ZnSe	114
II.4.3.2. Caracterización Estructural	115
II.4.3.3. Caracterización Óptica	119
II.4.3.4. Caracterización Eléctrica	124
II.4.4. Conclusiones	128
II.5. Aplicaciones Propuestas para los Materiales Intrínsecos en Celdas Solares de Tipo Heterounión	130

III. PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS EXTRÍNSECAS TIPO *n*

III.1. Películas Delgadas de CdSe(In)-In₂O₃, y CdSe(In):In₂O₃

III.1.1. Introducción	132
III.1.2. Sistemas Experimentales	133
III.1.2.1. Depósito de las Películas delgadas de CdSe	133
III.1.2.2. Evaporación de las Películas Delgadas de In	134
III.1.3. Caracterización	135
III.1.4. Resultados y Discusión	135
III.1.4.1. Estructura y Composición de las Películas	135
III.1.4.2. Propiedades Eléctricas	143
III.1.4.3. Caracterización Óptica	145
III.1.5. Estructura de In-CdSe y su comparación con la estructura CdSe-In	147
III.1.5.1. Elaboración de la Estructura In-CdSe	147
III.1.5.2. Caracterización estructural	147
III.1.5.3. Caracterización Óptica	151
III.1.5.4. Caracterización Eléctrica	153
III.1.6. Posibles Aplicaciones	155
III.1.7. Conclusiones	155

III.2. Películas Delgadas de ZnSe-In

III.2.1. Introducción	158
III.2.2. Sistemas Experimentales	158
III.2.3. Resultados y Discusión	159
III.2.3.1. Depósito de Películas de ZnSe y de In	159
III.2.3.2. Caracterización Estructural	159
III.2.3.3. Caracterización Óptica	163
III.2.3.4. Caracterización Eléctrica	165
III.2.4. Conclusiones	167

III.3. Aplicaciones Propuestas para Materiales Extrinsecos tipo *n* en Celdas Solares de Tipo Heterounión

170

IV. PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS EXTRÍNSECAS TIPO *p*

IV.1. Películas Delgadas de Selenuro de Cobre

IV.1.1. Introducción	173
IV.1.2. Sistemas Experimentales	175
IV.1.2.1. Materiales Empleados	175
IV.1.2.2. Composición del Baño Químico	175
IV.1.3. Resultados Experimentales y Discusión	176
IV.1.3.1. Crecimiento de las Películas Delgadas de Selenuro de Cobre	176
IV.1.3.2. Caracterización Estructural de las Películas Delgadas de Selenuro de Cobre	179
IV.1.3.3. Caracterización Óptica de las Películas Delgadas de Selenuro de Cobre	191

IV.1.3.4. Caracterización Eléctrica de las Películas Delgadas de Selenuro de Cobre	199
IV.1.4. Conclusiones	202
IV.2. Películas de Selenuro de Cobre e Indio	
IV.2.1. Introducción	206
IV.2.2. Sistemas Experimentales	207
IV.2.2.1. Materiales Empleados	207
IV.2.2.2. Composición del Baño Químico	208
IV.2.2.3. Equipo para Horneado de Muestras	208
IV.2.2.4. Caracterización	208
IV.2.3. Resultados Experimentales y Discusión	209
IV.2.3.1. Preparación de las Películas de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}:\text{In}$ e $\text{In}:\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$	209
IV.2.3.2. Caracterización Estructural	209
IV.2.3.3. Caracterización Óptica	219
IV.2.3.4. Caracterización Eléctrica	221
IV.2.4. Conclusiones.	225
IV.3. Aplicaciones de Materiales Extrínsecos Tipo p en Celdas Solares de Tipo Heterounión	227
RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES	
Materiales Intrínsecos	229
Materiales Extrínsecos Tipo n	231
Materiales Extrínsecos Tipo p	233
Propuestas de Aplicación de Selenuros de Metales (Cd, Cu, Bi y Zn) para la Obtención de Estructuras Fotovoltaicas	235
Conclusiones Generales	237
Sugerencias para Investigación en Proyectos Futuros	239
Lista de Artículos de Investigación	240
Bibliografía	242

INTRODUCCIÓN

*El sol es una fuente inagotable de energía!.
La energía proveniente del sol es gratuita!.
La energía solar es una fuente de energía limpia!.*

En décadas pasadas, los argumentos para justificar proyectos relacionados con las fuentes no convencionales de energía, eran los problemas de salud derivados de la contaminación ambiental y el carácter finito de las fuentes no renovables de energía. Actualmente, se debe añadir el problema derivado del notable incremento de las emisiones de bióxido de carbono, conocido como efecto invernadero, y el hecho de que es económicamente más redituable usar el petróleo y el carbón como materias primas para la industria farmacéutica y de polímeros que para la generación de energía eléctrica.

La energía solar es una de las fuentes no convencionales de energía más prometedoras para satisfacer cierto porcentaje de la demanda mundial de energía, principalmente en regiones localizadas lejos de las líneas de distribución de energía eléctrica. Lo antes dicho, podría ser una realidad en el mediano plazo si en el presente se inician esfuerzos de investigación serios en esta área, y si se otorgan los recursos económicos suficientes para la exitosa culminación de los mismos.

Existen en la actualidad una gran cantidad de aplicaciones de la energía solar, que se agrupan en dos grandes áreas: la conversión fotovoltaica y la conversión fototérmica. El presente trabajo se ubica en el área de la conversión fotovoltaica. Está relacionado con la preparación, caracterización y desarrollo de películas delgadas semiconductoras policristalinas cuyas propiedades permitan su aplicación en dispositivos capaces de convertir, de manera directa, la energía solar a energía eléctrica, a través de generadores fotovoltaicos, comúnmente llamados celdas solares. Cabe mencionar, que también es posible la obtención de electricidad a partir de la energía solar de manera indirecta. A través de procesos fototérmicos se obtiene calor de proceso mediante de colectores de concentración, por ejemplo, el cual puede ser usado para generar electricidad con máquinas térmicas convencionales.

El aprovechamiento de la energía solar prácticamente no produce efectos nocivos al medio ambiente. La tecnología solar se considera una tecnología limpia, desde el punto

de vista de su impacto ambiental. En particular, los módulos fotovoltaicos no requieren de partes móviles, operan de manera silenciosa y sin emisiones al medio ambiente. Uno de los factores que dificultan el empleo masivo de la tecnología fotovoltaica es su alto costo, el cual puede no ser competitivo respecto a los sistemas convencionales, dependiendo de la ubicación geográfica en la que se pretenda hacer la instalación. Se debe mencionar también que existen algunos problemas derivados de las bajas eficiencias de las celdas solares, tales como la necesidad de grandes áreas de colección para satisfacer de manera adecuada una demanda determinada. Otros inconvenientes de la energía solar son la imposibilidad de generación continua y la necesidad de almacenamiento debida a la naturaleza intermitente de la disponibilidad del recurso solar. Hay además problemas menores relacionados con contaminantes provenientes de los procesos de fabricación de las celdas solares y de su disposición, una vez que ha terminado su ciclo de vida.

Existen cuatro tipos de sistemas de generación fotovoltaica para aplicaciones terrestres a gran escala: 1) Celdas solares basadas en silicio cristalino y policristalino, 2) Celdas solares basadas en silicio amorfo, 3) Sistemas fotovoltaicos de concentración y 4) Sistemas fotovoltaicos basados en películas delgadas policristalinas.

En fechas recientes, la mayor participación de los sistemas fotovoltaicos en el mercado, le corresponde a las tecnología fotovoltaicas basadas en el Si, monocristalino, policristalino y amorfo. El costo promedio de los módulos solares se ha reducido de U.S. \$20 /watt en 1976 a aproximadamente U.S. \$6 - \$7 /watt en nuestros días, representando éste solamente el 50 - 60 % del costo del sistema fotovoltaico ya instalado, el cual oscila entre U.S. \$10 y U.S. \$15 /watt [1], con eficiencias ligeramente superiores al 10 %. La participación de las tecnologías de concentración y de películas delgadas es apenas incipiente.

Los dispositivos fotovoltaicos basados en películas delgadas policristalinas más estudiados a la fecha son los de diselenuro de cobre indio (CIS) y telurio de cadmio (CdTe). Las eficiencias que se han obtenido recientemente para celdas solares basadas en estos materiales son [2]: ~ 17 % para el caso del CIS con galio, Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS), y de 15.8 % para el caso de celdas basadas en el CdTe, eficiencias observadas en celdas de áreas pequeñas, ~ 1 cm^2 .

Está cercano el día en que podamos disponer en el mercado de celdas solares de películas delgadas, basadas en alguno de los materiales antes citados. Se estima [1] que el costo que podrían tener los módulos con eficiencias de entre 8 y 10 % es de aproximadamente U.S. \$200 /m², comparado con el costo de las celdas convencionales de silicio cristalino, el cual es de U.S. \$400 - \$800 /m². Se espera que la eficiencia de los sistemas basados en películas delgadas semiconductoras se eleve hasta valores de 15%, con lo que los costos podrían reducirse hasta aproximadamente U.S. \$50 /m².

Existen condiciones mínimas que deben satisfacer los generadores fotovoltaicos para que ocupen un lugar importante en la industria mundial de generación de electricidad:

- La eficiencia de conversión lo más alta posible, y el costo de generación, competitivo con las fuentes convencionales de generación de energía eléctrica.
- El tiempo de vida del generador debe ser el mayor posible, para garantizar que la energía producida por éste, supere con mucho a la energía invertida en su fabricación.
- Los materiales empleados en la fabricación de las celdas solares, deben ser abundantes en la naturaleza.
- Los procesos involucrados en la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos deben ser los de más bajo costo.

La combinación de las condiciones antes citadas, debe ser tal que la tecnología de conversión fotovoltaica de la energía solar, sea competitiva con las fuentes convencionales, desde el punto de vista costo - eficiencia.

El presente trabajo, incide en el problema de reducción de costo, al utilizar la técnica de depósito por baño químico para la obtención de películas delgadas semiconductoras, con potencial aplicación en la fabricación de celdas solares del tipo heterounión de películas delgadas. La reducción en el costo de los materiales es doble; al combinar el depósito en forma de película delgada y la selección de una técnica de depósito barata, como el depósito en baño químico; se minimiza por un lado la cantidad de material requerida, y por otro lado, se reduce su costo de producción.

Hay grandes expectativas respecto a la fabricación de celdas solares basadas en películas delgadas; el posible incremento en su eficiencia y el decremento en su costo de fabricación, sustentan la idea de explorar la posibilidad de construir celdas solares

basadas en otros materiales semiconductores tales como CdSe, Bi₂Se₃, Cu_xSe, ZnSe. Se considera que la técnica de depósito en baño químico de películas delgadas semiconductoras para aplicaciones relacionadas con la energía solar, es una excelente opción para la producción de estos nuevos materiales, por ser una técnica de depósito en área grande, sencilla y barata. Ésta es la técnica seleccionada en este trabajo de investigación, para explorar el desarrollo de nuevos materiales y su posible aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

La hipótesis de investigación de esta tesis doctoral es que *la técnica de depósito químico permite obtener materiales semiconductores en forma de película delgada, con conductividades tipo n, p e intrínseca, con potencial aplicación en el desarrollo de celdas solares del tipo heterounión basadas en películas delgadas de bajo costo, coadyuvando de esta manera al desarrollo de materiales para aplicaciones fotovoltaicas.*

Las metas particulares de este trabajo de investigación son:

1. *Preparar películas delgadas semiconductoras de selenuros de metales, tales como Bi, Cd, Cu y Zn, mediante la técnica de depósito en baño químico.*
2. *Someter los materiales preparados a distintos tratamientos posdepósito para modificar sus propiedades ópticas y eléctricas, en caso necesario.*
3. *Obtener información básica de los materiales preparados, principalmente en lo que se refiere a sus características estructurales, ópticas y eléctricas.*
4. *Profundizar en los mecanismos de transformación de materiales sometidos a procesos posdepósito.*
5. *En función de los resultados obtenidos, proponer aplicaciones en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, de los materiales en estudio.*

La organización de esta tesis es como sigue:

En el capítulo I se presentan los antecedentes y conceptos básicos relacionados con materiales semiconductores y los principios de operación de las uniones *p-n*, de las cuales están constituidas las celdas solares. También se hace una descripción de los principios fundamentales de la técnica de depósito en baño químico para la preparación de las películas delgadas de materiales semiconductores.

En el capítulo II se presentan los resultados experimentales de la investigación realizada en películas delgadas de materiales semiconductores intrínsecos (selenuro de

cadmio, selenuro de bismuto y selenuro de zinc). Se describen los procesos de depósito respectivos, los procesos postdepósito empleados para modificar sus propiedades, y la discusión sobre sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

En el capítulo III se discuten las películas delgadas semiconductoras tipo *n*; se presentan las técnicas mediante las cuales es posible obtener recubrimientos semiconductores tipo *n*, a partir de tratamientos postdepósito de estructuras tales como CdSe-In, In-CdSe, y ZnSe-In, obteniendo recubrimientos impurificados con In y heteroestructuras del tipo CdSe(In)-In₂O₃, CdSe(In):In₂O₃ y ZnSe(In)-In₂O₃. Se presentan y discuten sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, y se propone su aplicación como materiales ventana en estructuras de heterounión.

En el capítulo IV se aborda el tema de las películas delgadas semiconductoras tipo *p*, selenuro de cobre y selenuro de cobre indio, obtenidos por depósito químico y tratamientos postdepósito. Se presentan y discuten sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, y se propone su aplicación como materiales absorbedores en estructuras de heterounión.

En los últimos tres capítulos, se explora, teniendo como base los resultados obtenidos, la posibilidad de emplear estos materiales en estructuras fotovoltaicas específicas, del tipo heterounión de películas delgadas.

Finalmente, se presentan las conclusiones generales del trabajo, y una propuesta de trabajos de investigación a futuro.

Capítulo I. ANTECEDENTES

Este capítulo contiene una introducción a los tópicos clave alrededor de los cuales se ha concebido y desarrollado el presente trabajo: el contexto de la energía fotovoltaica y la importancia del desarrollo de celdas solares de películas delgadas policristalinas, del tipo heterounión; las peculiaridades de las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas semiconductoras policristalinas, comparadas con las de los semiconductores monocristalinos; y el depósito en baño químico, como una técnica para obtener películas delgadas uniformes sobre áreas grandes, apropiadas para el desarrollo de la tecnología de celdas solares de película delgada del tipo heterounión.

I.1. Tecnologías Fotovoltaicas.

La búsqueda de alternativas para la sustitución de los hidrocarburos como fuente de energía conduce, de manera inevitable, a considerar a la energía solar como, quizá, el candidato con mayores posibilidades de tener éxito en el mediano y en el largo plazo. La conversión directa de la energía solar a energía eléctrica, mediante dispositivos fotovoltaicos basados en películas delgadas, parece ser la solución ideal.

Las principales ventajas de la energía solar como fuente alterna de energía son: (a) La energía solar es considerada como una fuente inagotable de energía; (b) existe en la mayor parte de la superficie terrestre; (c) la energía solar es gratuita; (d) la generación de potencia mediante dispositivos fotovoltaicos es considerada como limpia, desde el punto de vista ecológico; (e) el costo de mantenimiento requerido por los sistemas de generación fotovoltaica es mínimo; (f) los generadores fotovoltaicos son modulares, de manera que tales sistemas pueden crecer de acuerdo a las necesidades del consumidor, pudiendo producir energía eléctrica desde pequeñas cantidades, para dispositivos de bajo consumo de energía como relojes y calculadoras, hasta grandes cantidades como en plantas de varios kilowatts; (g) los convertidores fotovoltaicos tienen una vida útil promedio de aproximadamente 20 años, garantizando la total recuperación de su costo inicial, correspondiendo a éste la mayor inversión de capital.

En general, las tecnologías fotovoltaicas pueden ser clasificadas en dos grandes grupos, basándose en el criterio de costo - eficiencia:

- Tecnologías fotovoltaicas que producen dispositivos fotovoltaicos de muy alta eficiencia (cercana al 20 %), con costos de producción muy elevados, para aplicaciones espaciales y otras especializadas.
- Tecnologías fotovoltaicas que producen dispositivos fotovoltaicos de eficiencia media o baja (de aproximadamente 10 %) y costos relativamente bajos (aún altos para su comercialización masiva), las cuales pueden ser usadas principalmente en aplicaciones terrestres

Para que alguna tecnología fotovoltaica emergente sea capaz de ser una alternativa real de fuente de energía, debe poseer tres características fundamentales: costos de producción de dispositivos fotovoltaicos bajos, las más altas eficiencias posibles, y el mayor tiempo de vida útil.

En la actualidad existen cuatro tipos de sistemas de generación fotovoltaica para aplicaciones terrestres a gran escala: celdas solares basadas en silicio monocristalino y policristalino, celdas solares basadas en silicio amorfo, sistemas fotovoltaicos de concentración y sistemas fotovoltaicos basados en películas delgadas policristalinas.

Por supuesto, existen algunas desventajas de la energía solar como fuente alterna de energía, tales como: el aún alto costo de los convertidores fotovoltaicos, las grandes áreas de captación de energía solar requeridas para generar grandes cantidades de potencia fotovoltaica, y el que la generación de electricidad mediante convertidores fotovoltaicos solo es posible, en el lugar y en el momento, en el que existe disponibilidad del recurso de la energía solar, por lo que su carácter intermitente (día - noche), implica sistemas de almacenamiento de energía, siendo ésta otra desventaja de la energía solar.

Para el caso de aplicaciones terrestres, las tecnologías con costos bajos y eficiencias moderadas (10 %) son aceptables (para ser usadas en áreas rurales, y zonas sin disponibilidad del recurso convencional, etc.), en contraste con las tecnologías de altas eficiencias y costos extremadamente altos (no apropiadas para su uso en áreas rurales). Por lo tanto, se requiere de un compromiso entre los factores costo – eficiencia, para que determinada tecnología fotovoltaica emerja como una fuente alternativa real.

Los dispositivos de conversión fotovoltaica son fabricados con materiales semiconductores, los cuales son, por esta razón y por su utilidad en muchas otras aplicaciones, desarrolladas con gran auge en las últimas décadas, los materiales estratégicos

más importantes de nuestra época. Por esto, es de suma importancia el estudio de los principios básicos que rigen el comportamiento y determinan las propiedades de los materiales semiconductores en forma de película delgada, policristalinos. Es decir, se requiere de investigación básica en la búsqueda de nuevos y mejores candidatos a ser materiales constituyentes de los dispositivos fotovoltaicos de película delgada, celdas solares.

I.2. Efecto Fotovoltaico y Dispositivos Fotovoltaicos de Tipo Heterounión.

I.2.1. Efecto Fotovoltaico y Heterouniones.

El efecto fotovoltaico consiste en la aparición de un voltaje directo a través de una unión (*p-n*, *p-i-n*. etc.) de semiconductores, como resultado de la absorción de radiación electromagnética. Para que ocurra el efecto fotovoltaico, se requiere de la realización de los siguientes procesos: (1) generación de un exceso de portadores de carga (electrones y/o huecos), respecto de su concentración de equilibrio térmico, (2) estos portadores de carga deben ser separados por la acción de un campo eléctrico interno generado por la unión de dos materiales semiconductores de conductividad opuesta y (3) el tiempo de vida media de tales portadores debe ser lo suficientemente grande para poder ser colectados por los contactos eléctricos y participar de esta manera en la corriente directa de salida.

Una heterounión consiste en la unión de dos semiconductores con diferentes valores de la brecha de energía, E_g . Si el tipo de conductividad es el mismo en los dos semiconductores, la heterounión es llamada "isotipo", y si es distinto, la heterounión es llamada "anisotipo". La radiación incidente puede ser por el lado del material de mayor E_g (configuración posterior) o por el lado de menor E_g (configuración anterior).

Los criterios generales que deben ser considerados en la selección de materiales adecuados para la fabricación de celdas solares del tipo heterounión, se presentan en la tabla I.1 [3]. La definición de los términos relacionados con estos criterios de selección, se hace en la sección I.4.

Tabla I.1. Criterios generales que deben ser considerados en la selección de los materiales para la fabricación de celdas solares del tipo heterounión [3].

Propiedad	Criterio
Brecha de energía del material absorbedor (material con menor E_g).	El valor de E_g debe ser cercano a 1.4 eV para maximizar la absorción de la radiación solar y minimizar la corriente de diodo que limita el voltaje en circuito abierto, V_{OC} . Absorción óptica debe ser directa, para que los portadores sean generados cerca de la unión. Longitud de difusión de los portadores minoritarios grande.
E_g del material ventana (material con mayor E_g).	Tan grande como sea posible, manteniendo tan bajas como sea posible las resistencias en serie.
Tipo de conductividad.	El material absorbedor debe ser preferiblemente tipo p , debido a la mayor longitud de difusión de los electrones.
Afinidades electrónicas.	Los materiales deben ser escogidos de manera que no haya picos en la barrera de potencial de la unión para los portadores fotoexcitados.
Voltaje de difusión.	Tan grande como sea posible, dado que el máximo V_{OC} es proporcional al voltaje de difusión.
Desacoplamiento de red.	Tan pequeño como sea posible (máximo acoplamiento de los parámetros de red), lo cual parece minimizar la densidad de estados en la interfaz y las pérdidas por recombinación a través de tales estados.
Métodos de depósito.	Los métodos de depósito deben ser apropiados para la formación de películas delgadas, permitiendo un buen control sobre los procesos de crecimiento.
Contactos eléctricos.	Debe ser posible formar contactos eléctricos de baja resistencia en ambos materiales, p y n ; contactos óhmicos.
Disponibilidad de materiales.	La disponibilidad de material debe ser tal que permita la producción de grandes áreas de celdas solares.
Costo de materiales.	El costo de los materiales debe ser competitivo con los sistemas convencionales.
Toxicidad de materiales.	Los materiales deben ser de naturaleza no tóxica o al menos debe ser posible controlar su toxicidad.
Estabilidad y tiempo de vida de la celda.	La celda debe tener un tiempo de operación más que suficiente, para amortizar los costos, económicos y energéticos, requeridos para su producción.

I.2.2. Comportamiento I vs. V de Celdas Solares.

La característica $I - V$ de las uniones semiconductoras, en general, es [2]

$$I - (V - IR_s) / R_p = \sum_i I_{s_i} \{ \exp[A_i (V - IR_s)] - 1 \} \quad (I.2.1)$$

donde i indica las distintas contribuciones a la corriente en oscuridad, I_s es la corriente de

saturación bajo polarización inversa, $A_i = e/n_i k_B T$ (n_i es el factor de diodo, $1 \leq n_i \leq 2$, e es la carga del electrón, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta); R_s es la resistencia en serie (determinada por las funciones de trabajo de los contactos metálicos, la afinidad electrónica y las concentraciones de portadores de los semiconductores, y efectos de estados interfaciales), R_p es la resistencia en paralelo (resistencias implícitas en cualquier dispositivo), R_L es la resistencia asociada a la carga (*load*) y V es el voltaje externo aplicado. Dependiendo del voltaje aplicado (V), serán predominantes los procesos de transporte de generación - recombinación o de difusión de corriente.

El efecto de la iluminación sobre los dispositivos o uniones descritas anteriormente, es observado directamente en las curvas $I - V$. Cuando una unión $p-n$ se expone a la luz, aparece un flujo de corriente, aún cuando el potencial aplicado sea nulo (bajo condiciones de obscuridad $I = 0$ cuando $V = 0$). La corriente generada por la luz es representada por una fuente de corriente constante, I_L , en cuyo caso la relación $I - V$ descrita por la ecuación (I.2.1) es

$$I - (V - IR_s) / R_p = \sum_i I_{si} \{ \exp[A_i (V - IR_s)] - 1 \} - I_L. \quad (I.2.2)$$

En la figura I.1 se muestra el circuito equivalente de una celda solar, incluyendo las resistencias en serie y en paralelo.

Los parámetros fotovoltaicos más importantes en los dispositivos fotovoltaicos, son la corriente en corto circuito, el voltaje en circuito abierto, la potencia de salida, la potencia máxima de salida, el factor de llenado y por supuesto, la eficiencia de conversión fotovoltaica. La corriente en corto circuito, I_{sc} , se define como la corriente que fluye a través del dispositivo bajo condiciones de iluminación cuando $V = 0$. El voltaje a circuito abierto, V_{oc} , se define como el voltaje que exhibe el dispositivo, en condiciones de iluminación, cuando la corriente que fluye a través de él es cero. $I_{sc} = I_L$ en el caso ideal, cuando $R_s \rightarrow 0$ y $R_p \rightarrow \infty$, y es proporcional al número de fotones incidentes, es decir, a la intensidad de iluminación. En el caso ideal, y asumiendo que sólo un mecanismo de corriente está presente, V_{oc} estará dado por la expresión

$$V_{oc} = (1/A) \ln[(I_{sc}/I_s) + 1], \quad (I.2.3)$$

con $A = e/nk_B T$.

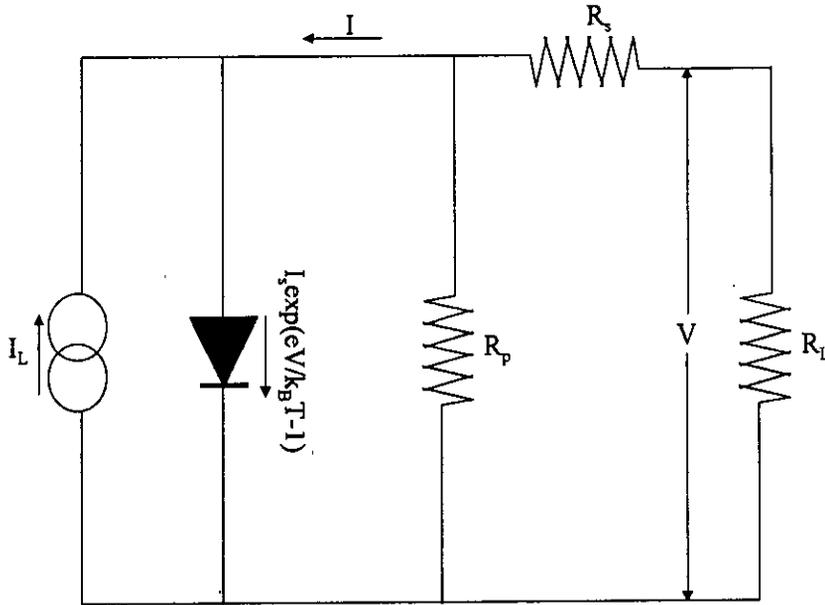


Figura I.1. Circuito equivalente de una celdas solar.

La potencia de salida de un dispositivo fotovoltaico ideal está dada por

$$P = IV = I_s V [\exp(AV) - 1] - I_{sc} V. \quad (I.2.4)$$

La condición para máxima potencia se obtiene haciendo que $\partial P / \partial V = 0$, de donde se obtiene que la corriente máxima de salida (I_m) a potencia máxima es

$$I_m = (I_{sc} + I_s) \frac{eV_m / nkT}{1 + eV_m / nkT}. \quad (I.2.5)$$

El voltaje máximo (V_m) puede ser calculado de la expresión

$$\exp(eV_m / nkT) [1 + (eV_m / nkT)] = \left(\frac{I_{sc}}{I_s} \right) + 1 = \exp(eV_{oc} / nkT), \quad (I.2.6)$$

por lo que la potencia máxima de salida esta dada por

$$P_m = V_m I_m. \quad (I.2.7)$$

Una representación esquemática de las curvas típicas I vs. V de una celda solar, se muestra en la figura I.2, donde se muestra también el rectángulo de máxima potencia.

El factor de llenado ideal, obtenido de la curva experimental $I - V$ de un dispositivo fotovoltaico, está definido como

$$FF = V_m I_m / V_{oc} I_{sc}. \quad (I.2.8)$$

Si los efectos de las resistencias en serie y en paralelo no pueden ser despreciadas,

las razones V_m/V_{oc} y I_m/I_{sc} y el FF, pueden reducirse significativamente.

La eficiencia de conversión de energía electromagnética a potencia útil de una celda solar, η , está dada por la expresión

$$\eta = V_m I_m / P_{in}, \quad (I.2.9)$$

donde P_{in} es la potencia de entrada, definida en función del área total del dispositivo (A_t), el número de fotones de longitud de onda λ incidentes sobre el dispositivo (por centímetro cuadrado, por segundo y por unidad de longitud de onda), dada por la expresión

$$P_{in} = A_t \int_0^{\infty} F(\lambda)(hc/\lambda)d\lambda. \quad (I.2.10)$$

también η puede expresarse en la forma

$$\eta = (V_{oc} I_{sc} FF / P_{in}) \times 100\%. \quad (I.2.11)$$

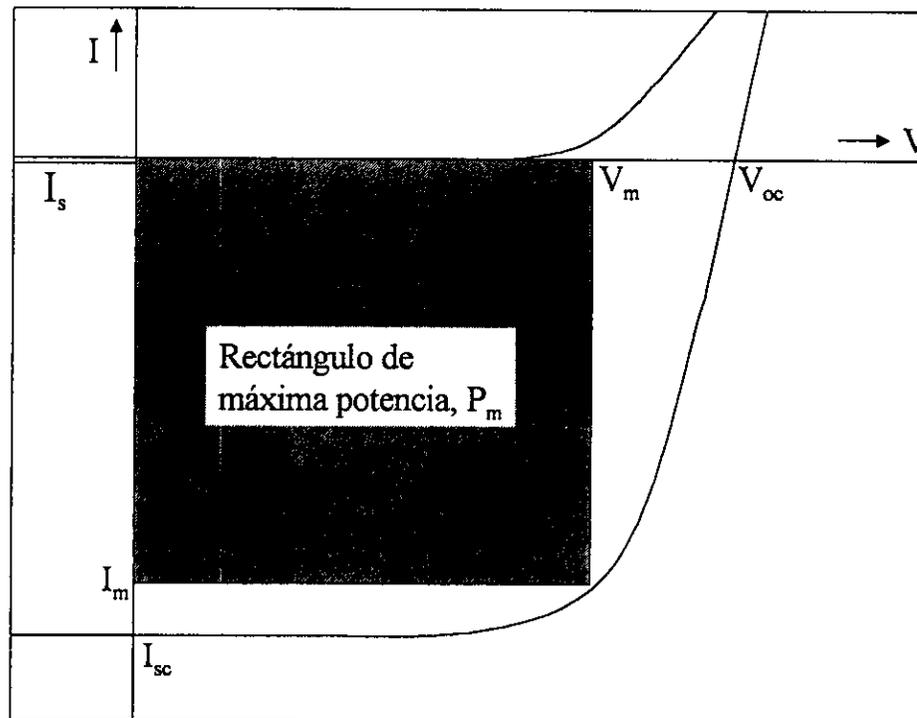


Figura I.2. Curvas típicas I vs. V de celdas solares.

I.2.3. Parámetros de los Materiales y Factores de Eficiencia.

En esta sección se mostrará de manera explícita, como es que están relacionados los parámetros ópticos y eléctricos de los materiales semiconductores empleados en la fabricación de heterouniones, con la eficiencia global de estos dispositivos.

Como se sabe, las heterouniones son uniones formadas entre dos semiconductores con distintas brechas de energía. Un diagrama típico de una heterounión $n-p$ en equilibrio térmico se muestra en la figura I.3. Los fotones con energía mayor que E_{g1} serán absorbido por el primer semiconductor. Los fotones con $E_{g2} < E < E_{g1}$ serán transmitidos por el primer semiconductor y absorbidos por el segundo. En ambos casos, los portadores fotogenerados en la región de agotamiento, serán colectados.

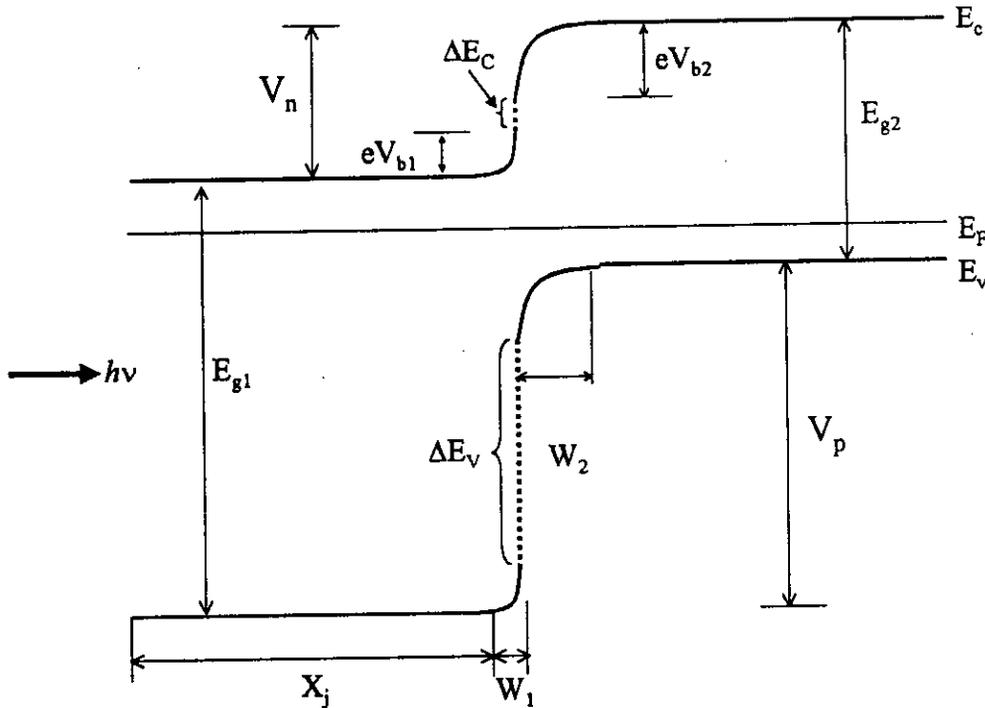


Figura I.3. Representación esquemática de una heterounión $n-p$.

Algunas consideraciones hechas para efectuar los cálculos teóricos de eficiencia son las siguientes:

1. La temperatura es igual a 293°C.
2. La radiación incidente, de espectro $P(\lambda)$, dada por una expresión analítica [2, 4], incide perpendicularmente al semiconductor 1, teniendo al semiconductor 2 al reverso.
3. Cada semiconductor tiene un coeficiente de absorción α_i ($i = 1, 2$), que obedece las relaciones

$$\alpha_i(\lambda) = 0 \quad \text{para } \lambda > hc/E_{gi}, \text{ y} \quad (\text{I.2.12})$$

$$\alpha_i(\lambda) = \alpha_{oi} \quad \text{para } \lambda < hc/E_{gi}, \quad (\text{I.2.13})$$

donde E_{gi} es la brecha de energía de cada semiconductor y α_0 es un valor promedio pesado, el cual depende de la naturaleza del espectro de la radiación incidente. Si la longitud de la trayectoria de la radiación electromagnética a través del semiconductor es l_i , la fracción de energía absorbida, $[1 - \exp(-\alpha_i l_i)]$ es cero para $\lambda > hc/E_{gi}$, e igual a una constante k_i para el caso en el que $\lambda < hc/E_{gi}$. En el cálculo de la eficiencia máxima alcanzable, se usan los valores óptimos de k_i .

4. Las curvas características de densidad de corriente vs. voltaje, $J - V$, en la oscuridad sigue la ecuación de Shockley del diodo ideal, dada por la expresión

$$J = J_p + J_n = J_s \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right], \quad (I.2.14)$$

donde

$$J_s = e \frac{D_p p_{no}}{L_p} + e \frac{D_n n_{po}}{L_n} = \frac{e}{hc} \sum_{i=1}^2 a_i \exp\left(-\frac{E_{gi}}{k_B T}\right), \quad (I.2.15)$$

$$a_i = \frac{hc}{N_i} \left(\frac{D_i}{\tau_i}\right)^{1/2} N_{ci} N_{vi} = hc \left(\frac{k_B T}{e}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu_i}{\tau_i}\right)^{1/2} \frac{N_{ci} N_{vi}}{N_i}. \quad (I.2.16)$$

N_c, N_v son las densidades efectivas de estados en las bandas de conducción y de valencia, D y L son los coeficientes y longitudes de difusión, τ y μ es el tiempo de vida media y la movilidad de los portadores de carga, respectivamente.

5. El nivel de Fermi permanece cerca del extremo de la banda en el semiconductor respectivo, de forma que las alturas de las barreras de potencial V_p y V_n de la unión, son aproximadamente iguales a E_{g2} y E_{g1} , respectivamente.
6. Las pérdidas por reflexión y por resistencias en serie y en paralelo se desprecian ($R_s = 0$ y $R_p = \infty$)
7. Se asume que no hay fenómenos de recombinación, de manera que la eficiencia de colección es la unidad.

El análisis de una unión $n-p$ bajo iluminación, desarrollado por Prince [4] y Lofersky [6], y de Vos y Pauwels [7], muestra que la eficiencia global antes definida, está compuesta por tres distintas contribuciones: (i) el factor de espectro, η_1 , (ii) el factor de voltaje, η_2 , y (iii) el factor de curva, η_3 , las cuales están directamente relacionadas con las

propiedades de los materiales empleados en la fabricación de las celdas solares del tipo heterounión.

(i) *El Factor de espectro, η_1 .*

Este factor está relacionado principalmente con los valores de las brechas de energía de los semiconductores que constituyen la heterounión, E_{g1} y E_{g2} . Es el factor más crítico y determinante para la eficiencia global de las celdas solares.

$$\eta_1 = \frac{j_{L1}E_{g1} + j_{L2}E_{g2}}{\int_0^{\infty} P(\lambda)d\lambda}, \quad (I.2.17)$$

donde j_{L1} , j_{L2} son el número de pares de portadores fotogenerados por unidades de área y de tiempo en los semiconductores 1 y 2, respectivamente.

Si $E_{g1} \geq E_{g2}$, entonces

$$\eta_1 = \frac{E_{g1} \int_0^{E_{g1}} P(\lambda)\lambda d\lambda + E_{g2} \int_0^{E_{g2}} P(\lambda)\lambda d\lambda}{hc \int_0^{\infty} P(\lambda)d\lambda}, \quad (I.2.18)$$

donde $P(\lambda)$ es el espectro de energía de la radiación incidente. Se considera que η_1 es óptimo si todos los fotones con energía $E > E_{g1}$ son absorbidos por el semiconductor 1, y todos los fotones con energía $E_{g2} < E < E_{g1}$ son absorbidos por el semiconductor 2.

(ii). *Factor de voltaje, η_2 .*

El factor de voltaje está relacionado principalmente con los parámetros de transporte de portadores de carga en los materiales, tales como coeficientes de difusión, movilidades, tiempos de vida medios y concentraciones efectivas de estados electrónicos. Está dado por

$$\eta_2 = \frac{(j_{L1} + j_{L2})eV_{oc}}{j_{L1}E_{g1} + j_{L2}E_{g2}}, \quad (I.2.19)$$

donde

$$V_{oc} = \frac{nk_B T}{e} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_s} + 1\right). \quad (I.2.20)$$

(iii) *Factor de curva*, η_3 .

Es el factor de eficiencia que relaciona los parámetros de máxima potencia, tal como el voltaje a máxima potencia, V_m , con I_m o J_m , obtenidos de las curvas $J - V$ o $I - V$.

$$\eta_3 = - \frac{J(V_m)V_m}{J_L V_{oc}} \quad (I.2.21)$$

Finalmente, la eficiencia total de la celda solar se expresa como el producto de los tres factores anteriores, descritos por las expresiones (I.2.17), (I.2.19) y (I.2.21),

$$\eta = \eta_1 \eta_2 \eta_3, \quad (I.2.22)$$

dando lugar a la expresión decrita por las ecuaciones (I.2.9) o (I.2.11).

Un análisis detallado del efecto que tiene cada uno de los factores de eficiencia antes citados en el cálculo de la eficiencia total teórica (máxima) de dispositivos del tipo heterounión, ha sido presentado en la literatura [8], donde se comparan con los resultados para homouniones de Si y GaAs. En la tabla I.2, se presentan algunos resultados de tales cálculos teóricos [8], como función del número de masas de aire: AM0 da cuenta de las eficiencias fuera de la atmósfera terrestre; AM1 evalúa las eficiencias al nivel del mar e incidencia de radiación normal.

Tabla I.2. Factores de eficiencia y eficiencia global, calculados para los espectros AM0, AM1, AM1.5 y AM2, para homouniones y heterouniones de distintos materiales con CdS como material ventana ($E_g = 2.42$ eV) [8].					
Masas de aire =>	AM0	AM1	AM1.5	AM2	$E_{g1} - E_{g2}$
Celda	η_1 (%)				
nSi - pSi	44.68	47.05	48.42	47.81	1.11 - 1.11
nGaAs - pGaAs	41.27	45.58	45.01	46.53	1.43 - 1.43
nGaP - pGaAs	49.88	53.80	51.71	53.30	2.24 - 1.43
nCdS - pCuInSe₂	56.90	57.49	56.23	55.87	2.42 - 1.01
nCdS - pSi	55.45	56.81	55.93	55.35	2.42 - 1.11
nCdS - pGaAs	49.41	52.95	50.68	52.23	2.42 - 1.43
nCdS - pCdTe	49.61	53.20	50.94	52.50	2.42 - 1.44
nCdS - iCdSe-p	42.48	44.82	41.30	42.06	2.42 - 1.70
nCdS - iSb ₂ S ₃ -p	38.63	40.02	37.09	37.62	2.42 - 1.80
	η_2 (%)				
nSi - pSi	56.98	56.22	56.17	55.89	
nGaAs - pGaAs	63.30	62.79	62.69	62.55	
nGaP - pGaAs	63.38	62.87	62.77	62.63	
nCdS - pCuInSe ₂	57.90	57.02	56.97	56.66	
nCdS - pSi	57.68	56.92	56.88	56.59	
nCdS - pGaAs	63.38	62.87	62.77	62.63	
nCdS - pCdTe	69.01	68.51	68.40	68.26	
nCdS - iCdSe-p	72.95	72.49	72.33	72.19	
nCdS - iSb₂S₃-p	74.13	73.66	73.52	73.38	
	η_3 (%)				
nSi - pSi	83.68	83.52	83.51	83.45	
nGaAs - pGaAs	87.51	87.44	87.42	87.40	
nGaP - pGaAs	87.53	87.45	87.43	87.41	
nCdS - pCuInSe ₂	82.72	82.53	82.51	82.45	
nCdS - pSi	83.83	83.67	83.66	83.60	
nCdS - pGaAs	87.53	87.45	87.43	87.41	
nCdS - pCdTe	88.37	88.31	88.29	88.27	
nCdS - iCdSe-p	90.20	90.15	90.14	90.12	
nCdS - iSb ₂ S ₃ -p	88.31	88.31	88.31	88.31	
	η (%)				
nSi - pSi	21.30	22.09	22.72	22.30	
nGaAs - pGaAs	22.86	25.02	24.67	25.44	
nGaP - pGaAs	27.67	29.58	28.38	29.18	
nCdS - pCuInSe ₂	27.25	27.06	26.43	26.10	
nCdS - pSi	26.81	27.05	26.61	26.19	
nCdS - pGaAs	27.41	29.11	27.82	28.59	
nCdS - pCdTe	30.26	32.18	30.77	31.64	
nCdS - iCdSe-p	27.95	29.29	26.93	27.36	
nCdS - iSb ₂ S ₃ -p	25.29	26.03	24.08	24.38	

En la tabla I.3 se presenta el cálculo del factor de eficiencia espectral (η_1), para distintas heteroestructuras del tipo *n-p* y *n-i-p* en las que la capa *n* es el CdS ($E_g = 2.42$ eV) y la capa *p* puede ser algún material binario o ternario con valores de E_g de 0.9 eV a 1.88 eV.

Tabla I.3. Cálculo teórico del factor de estructura, η_1 , para distintas heteroestructuras del tipo *n-p* y *n-i-p* en las que la capa *n* es CdS ($E_g = 2.42$ eV) [8].

Heterounión	E_{g2} (eV)	η_1 (%)			
		AM0	AM1	AM1.5	AM2
nCdS-pAgBiS ₂	0.90	56.25	57.01	55.65	55.51
nCdS-pSnSe	0.90	56.25	57.01	55.65	55.51
nCdS-pCu ₂ SnS ₃	0.91	56.65	57.44	56.11	55.97
nCdS-pCu ₂ SnSe ₃	0.96	57.23	58.04	56.85	56.69
nCdS-pSb ₂ Se ₃	1.00	57.03	57.68	56.45	56.14
nCdS-pZn ₄ Sb ₃	1.00	57.03	57.68	56.45	56.14
nCdS-pAg ₂ S	1.00	57.03	57.68	56.45	56.14
nCdS-pCuInSe ₂	1.01	56.90	57.49	56.23	55.87
nCdS-pPbSnS ₃	1.05	56.69	56.98	55.78	55.27
nCdS-pCu ₂ Se	1.10	55.13	56.46	55.55	54.98
nCdS-pSi	1.11	55.45	56.81	55.93	55.35
nCdS-pPbSb ₂ S ₄	1.13	55.77	57.12	56.28	55.67
nCdS-pAgBi _x Sb _{1-x} S ₂	1.20	54.01	54.64	54.05	52.94
nCdS-pCdSnP ₂	1.25	53.50	53.95	53.57	52.19
nCdS-pBi ₂ S ₃	1.30	52.63	53.64	53.56	52.03
nCdS-pCuTlS ₂	1.39	50.51	53.37	52.35	52.43
nCdS-pSnS	1.40	49.87	53.01	51.40	52.14
nCdS-pGaAs	1.43	49.41	52.95	50.68	52.23
nCdS-pCdTe	1.44	49.61	53.20	50.94	52.50
nCdS-pTlS	1.54	46.70	50.19	46.93	48.18
nCdS-pCdTlS ₂	1.56	46.18	49.48	46.17	47.34
nCdS-pZnSnP ₂	1.66	43.11	45.67	42.23	43.08
nCdS-pTlSbS ₂	1.69	42.54	44.90	41.43	42.20
nCdS-pCu ₂ S	1.70	42.48	44.82	41.30	42.06
nCdS-iCdSe-p	1.70	42.48	44.82	41.30	42.06
nCdS-pAgSbS ₂	1.73	41.03	43.00	39.44	40.08
nCdS-pZn ₃ P ₂	1.88	36.02	36.74	33.71	34.07
nCdS-iSb ₂ S ₃ -p	1.88	36.02	36.74	33.71	34.07

El factor η_1 , el cual sólo depende de los valores de E_g de los materiales, es el factor de más influencia (factor crítico) en el cálculo de la eficiencia global, dado que sus valores son los más pequeños de los tres factores (ver tabla I.2). Los valores del factor η_1 para el caso de las heterouniones son aproximadamente 10 puntos porcentuales superiores a los

factores respectivos calculados para las homouniones de Si y GaAs (ver tabla I.2), lo cual representa la ventaja más importante de las heterouniones respecto a las homouniones. Recuérdese que estos resultados han sido obtenidos bajo las condiciones de idealidad impuestas, las cuales influyen en los distintos factores de eficiencia. Además de lo anterior, la mayor parte de los materiales pueden ser preparados por la técnica de depósito químico, técnica de depósito de bajo costo, lo cual constituye una ventaja adicional para la fabricación de heterouniones mediante esta técnica. Sin embargo, la técnica de depósito químico, produce materiales que se alejan mucho de las condiciones de idealidad antes citadas; en particular se espera que aumenten las resistencias en serie, los fenómenos de recombinación, etc., debido a la complejidad y diversidad de fenómenos que ocurren en las fronteras de grano.

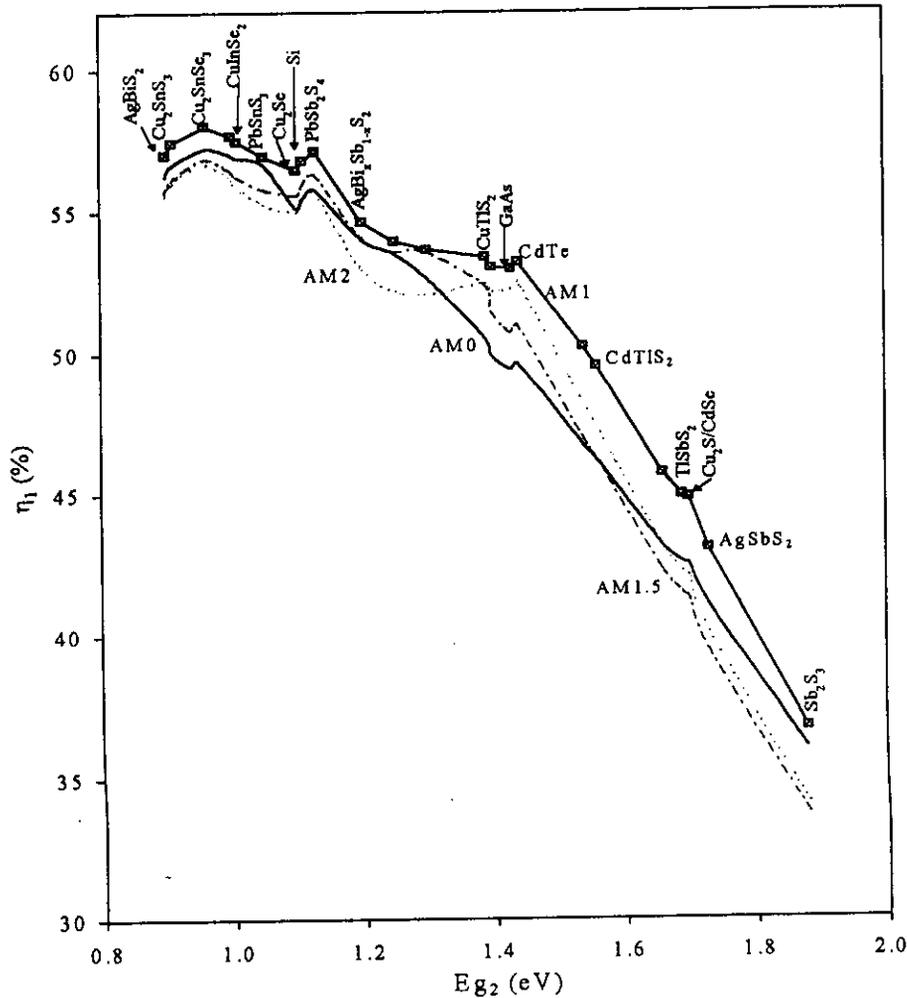


Figura I.4. Factor de espectro, η_1 , como función del valor de E_g del material tipo p de heteroestructuras $n-p$, para distintos valores de masas de aire [8].

Los valores de η_1 calculados para las distintas heteroestructuras se muestran también en la figura I.4, de donde se observa que los máximos valores del factor de eficiencia espectral corresponden a materiales tipo *p* con valores de E_g de alrededor de 1 eV. Se espera que el uso de materiales ventana de mayores brechas de energía, tales como el ZnSe ($E_g \sim 2.8$ eV) en lugar del CdS, incremente aún más los valores del factor de estructura y consecuentemente la eficiencia global de la heteroestructura.

I.3. Estado Actual de la Tecnología Fotovoltaica de Películas Delgadas.

Los factores más importantes que determinan el éxito de la tecnología fotovoltaica, son la eficiencia y costo de las celdas solares. Para hacer competitiva una tecnología solar, se debe trabajar, simultáneamente, en incrementar al máximo la eficiencia de las celdas, y reducir al mínimo su costo. La tecnología de celdas solares de película delgada, tiene la ventaja de que la cantidad de material empleado en su fabricación es muy pequeña, comparado con las celdas solares convencionales (dispositivos gruesos), reduciendo con esto de manera significativa el costo de los dispositivos. El espesor de los dispositivos basados en películas delgadas es de solamente algunas micras, espesor $< 10 \mu\text{m}$, debido a que son, en general, materiales de transiciones directas y tienen, por tanto, altos coeficientes de absorción, mientras que el espesor de los dispositivos convencionales (a base de silicio) es $> 50 \mu\text{m}$, por sus bajos coeficientes de absorción debido a que es un material de transición indirecta.

Los dispositivos fotovoltaicos basados en películas delgadas policristalinas más estudiados a la fecha son los de diselenuro de cobre indio (CIS) [9 - 16] y telurio de cadmio (CdTe) [17, 18], entre otros. En estos materiales se ha observado un incremento sistemático en la eficiencias de las celdas solares fabricadas a nivel laboratorio en áreas pequeñas (alrededor de 1 cm^2) [19]. Las eficiencias iniciales (en la década de los 70) eran de apenas un 5 - 6 %. Las eficiencias que se han obtenido recientemente para celdas solares basadas en estos materiales son de ~ 17 % (1996, National Renewable Energy Laboratory, NREL) para el caso del CIS impurificado con galio, $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (conocido como CIGS) [20 - 25], y de 15.8 % (1995, University of South Florida) para el caso de celdas basadas en el CdTe [19].

Las eficiencias de estas celdas solares de películas delgadas son aún menores que las reportadas para el caso de celdas a base de silicio cristalino [26 - 28], las cuales a nivel experimental son del orden de 24 % [19, 27] o aún mayores para el caso de sistemas de concentración solar. Sin embargo, las posibilidades de desarrollo y las perspectivas de incremento de la eficiencia de las celdas solares de películas delgadas no se han agotado aún.

El control del perfil de impurificación hace posible incorporar un campo de arrastre para mejorar la colección de portadores. Este tipo de gradientes de impurificación ha sido empleado en el dispositivo multicapa de película delgada n^+ -CdS/In/n-CdS/p-CuInSe₂/p⁺-CuInSe₂:Cu [29], con el cual se obtuvieron altos valores de densidad de fotocorriente (39 mA cm⁻²).

Por supuesto, las películas delgadas, por el hecho de ser policristalinas, tienen el gran inconveniente de la aparición de barreras en las fronteras de grano, lo cual favorece los procesos de recombinación de portadores, reduciendo la eficiencia de los dispositivos. Además las fronteras de grano son regiones en las cuales se pueden presentar los fenómenos de difusión de iones y átomos móviles, los cuales causan un severo deterioro de los dispositivos, haciéndolos inestables. El problema de la difusión de ciertas especies atómicas puede prevenirse durante la fabricación del dispositivo, mediante el empleo de barreras de difusión tales como el Al₂O₃ para prevenir la difusión del Cu [2].

Las grandes expectativas que existen respecto a la fabricación de celdas solares basadas en películas delgadas semiconductoras, particularmente el incrementar su eficiencia y disminuir su costo, sustentan la idea de explorar la posibilidad de construir celdas solares basadas en otros materiales semiconductores tales como CdSe, Bi₂Se₃, Cu_xSe, y compuestos ternarios. Una notable reducción en los costos de fabricación de las películas delgadas semiconductoras, depositadas mediante las técnicas consideradas como de bajo costo (como el caso del depósito en baño químico), junto con un factible incremento paulatino en la eficiencia de la celdas solares de películas delgadas, a medida que se adquiriera mayor conocimiento del comportamiento de los materiales y de las técnicas de procesamiento, mejorando el contacto entre materiales (mayor acoplamiento de redes), aumentando tamaños de grano, aumentando el grado de pureza, mejores contactos eléctricos, etc., hacen pensar que el producto final puede resultar muy atractivo, desde el

punto de vista de costo – eficiencia. Una estructura fotovoltaica del tipo heterounión, puede ser construida en su totalidad mediante el depósito secuencial y tratamientos posdepósito (en caso necesario), de películas delgadas de los distintos componentes involucrados, tales como los materiales fotoeléctricamente activos, los materiales ventana, y los recubrimientos antireflectivos.

La investigación básica en películas delgadas de materiales con potencialidad de ser utilizadas en la fabricación de celdas solares de bajo costo y eficiencia intermedia, obtenidas a partir de procesos de depósito relativamente baratos (como el DBQ), es aún un campo con mucho futuro, y es aquí donde se ubica el presente trabajo.

Entre las principales desventajas de la tecnología fotovoltaica de películas delgadas son: la baja eficiencia de los dispositivos y su inestabilidad a largo plazo. La baja eficiencia de los dispositivos de película delgada se debe, por un lado, a los efectos de las fronteras de grano (aumento de barreras de potencial) y, por otro, a la pobre cristalinidad de los materiales semiconductores crecidos sobre sustratos extraños (mínimo acoplamiento estructural entre sustrato y semiconductor). El problema de la estabilidad es causada por reacciones químicas del material semiconductor con componentes del medio ambiente (tales como O_2 y vapor de agua) y a problemas de difusión elemental entre películas delgadas de los dispositivos.

Se deben tomar las medidas necesarias para prevenir este tipo de fenómenos y obtener dispositivos de película delgada confiables. Hay un largo camino por recorrer en este aspecto, pero primero deben ser construidas las celdas solares de películas delgadas, obtenidas mediante técnicas de depósito de bajo costo.

I.4. Películas Delgadas Semiconductoras.

I.4.1. Conductividad Eléctrica.

Para que tenga lugar el fenómeno de conducción eléctrica en cualquier material, éste debe poseer cargas eléctricas que sean capaces de moverse libremente dentro del mismo cuando un campo eléctrico externo es aplicado. Experimentalmente se observa que la velocidad de arrastre v con la cual se mueven los portadores de carga en presencia del campo eléctrico externo E , es proporcional a éste, siendo la movilidad eléctrica (μ_n para el caso de electrones y μ_p para el caso de huecos) la constante de proporcionalidad. La

densidad total de corriente eléctrica \mathbf{J} , para un material isotrópico, se expresa como

$$\mathbf{J} = e(n\mu_n + p\mu_p)\mathbf{E} = \sigma\mathbf{E}, \quad (\text{I.4.1})$$

donde la conductividad eléctrica está dada por

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p). \quad (\text{I.4.2})$$

Para el caso de un material intrínseco, para el cual $n = p = n_i$, la conductividad eléctrica estará dada por la expresión

$$\sigma = en_i(\mu_n + \mu_p). \quad (\text{I.4.3})$$

Mediante el conocido efecto Hall [30 – 33], es posible determinar el tipo de conductividad del material, la concentración de portadores y principalmente la movilidad de éstos en el material.

I.4.2. Movilidad de Portadores y Procesos de Dispersión en Semiconductores.

La movilidad de los portadores de carga en un semiconductor se ve afectada por los distintos procesos de dispersión que tienen lugar de manera dominante en intervalos de temperatura específicos. Tales procesos de dispersión pueden ser debidos a: impurezas ionizadas, vibraciones térmicas de la red o fonones, impurezas no ionizadas, dispersiones entre portadores de carga, defectos puntuales y vacancias, dislocaciones, fronteras de grano, etc. El efecto de los procesos de dispersión es hacer que las distribuciones de portadores tiendan a sus valores de equilibrio.

La movilidad de los portadores es una medida de la facilidad con la cual un portador puede moverse en el seno del material. Los procesos de dispersión desvían a los portadores y frenan su velocidad de arrastre, reduciendo de esta manera la conductividad del material.

Los procesos de dispersión más importantes son: (a) los que ocurren entre portadores y átomos de la red, (b) dispersiones de portadores con las impurezas ionizadas y (c) procesos de dispersión en las fronteras de grano, en el caso de materiales policristalinos.

Quizá la temperatura sea el elemento más importante en los procesos de dispersión. Cuando aumenta, los átomos de la red vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio, haciendo que sus tamaños efectivos sea su volumen más la envolvente vibracional. Tal vibración perturba la periodicidad del potencial que sienten los electrones y aumenta la dispersión de portadores. En la práctica, la variación de la movilidad con la temperatura se puede expresar como una ley de potencias de la forma $\mu \propto T^{-n}$ [31], donde $n = 3/2$ cuando

la dispersión dominante de portadores es por fonones del modo acústico.

La presencia de impurezas en la red cristalina también introduce perturbación en la periodicidad del potencial cristalino, reduciendo de esta manera la movilidad de los portadores. Estas impurezas pueden estar ionizadas o neutras, en ambos casos son elementos de dispersión, la cual aumenta con el incremento de la densidad de impurezas. En el caso de impurezas ionizadas, la interacción entre éstas y los portadores es de tipo coulombiano. Se ha encontrado que cuando la dispersión por impurezas ionizadas es dominante, la movilidad es proporcional a $T^{3/2}$ [31] y que presenta una dependencia inversa en relación con la concentración de impurezas.

La dispersión en fronteras de grano se presenta en los sólidos policristalinos. Entre cada pareja de cristales existe una superficie, la cual es un defecto bidimensional denominado frontera de grano. Las propiedades de los cristales pequeños que constituyen el policristal, frecuentemente pueden explicarse aplicando las teorías para monocristales. Sin embargo, los cristales pequeños constituyen al formando fronteras de grano de manera desordenada, es decir, surgen defectos estructurales no considerados en teorías de monocristales, de manera que el comportamiento eléctrico de estos materiales semiconductores policristalinos en forma de película delgada, no puede predecirse ni explicarse mediante estas teorías. Por lo anterior, se hace necesaria una distinción entre las propiedades microscópicas (movilidad y densidad de portadores) dentro de cada grano y las propiedades microscópicas de la película como un todo.

Las fronteras de grano afectan de manera importante las propiedades eléctricas del material. Contienen generalmente una gran cantidad de estados de interfaz, los cuales pueden actuar como trampas para portadores de carga libres, difundidos hacia el interior de los granos. Tales estados de interfaz pueden ser intrínsecos (átomos en posiciones intersticiales o vacancias) o extrínsecos (adsorción de átomos distintos al de la matriz en las fronteras de grano). La concentración N_t de tales trampas para portadores es importante ya que determina la cantidad máxima de electrones que pueden ser atrapados. Así mismo, el nivel de energía introducido por la presencia de tales trampas, ϵ_t , determina la energía de activación que debe ser proporcionada a los portadores para ser liberados. Los portadores de carga atrapados en la interfaz originan una curvatura de bandas hacia el interior del grano, y originan también una barrera, ϕ_b , cuya altura depende de la densidad de

trampas N_t , de la concentración de portadores n y del tamaño de grano γ . Esta barrera de potencial, representada en la figura I.5, aumenta la resistencia eléctrica del semiconductor. El número de portadores atrapados aumenta con el número de portadores en el grano, por lo que la altura de la barrera de potencial aumentará linealmente hasta alcanzar el máximo determinado por la cantidad de trampas existentes en la frontera de grano.

En semiconductores policristalinos la movilidad efectiva de los portadores es térmicamente activada y está regida por la relación [2]

$$\mu = \mu^* \exp(-\phi_b/k_B T), \quad (I.4.4)$$

donde ϕ_b es la altura de la barrera que deberán vencer los portadores de carga para pasar de un grano a otro, y μ^* depende del tamaño de grano, de la temperatura y de la concentración de portadores [3]. El mecanismo que controla la transferencia de portadores a través de la barrera de potencial depende del nivel de impurificación del semiconductor y de la temperatura. Para los semiconductores con alta impurificación o a baja temperatura, el mecanismo de transferencia dominante es la emisión de campo [32], mientras que para semiconductores de baja impurificación o a altas temperaturas, el mecanismo dominante es la emisión termiónica [32].

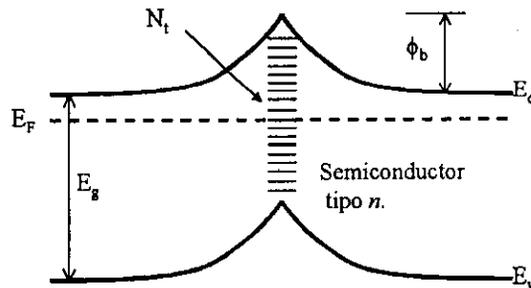


Figura I.5. Diagrama de bandas de energía en una frontera de grano para un semiconductor tipo n .

En general, las barreras de potencial asociadas a las fronteras de grano dominan sobre la movilidad de los portadores en una película semiconductor policristalina, afectando notablemente su resistividad. En general, la conductividad eléctrica no depende linealmente de la densidad de portadores. Sin embargo, en los semiconductores policristalinos muy impurificados, la influencia de la densidad de portadores sobre σ es dominante sobre el efecto de la barrera de potencial debida a las fronteras de grano.

I.4.3. Conductividad Eléctrica en Oscuridad y Bajo Iluminación de Películas Policristalinas.

El efecto de las fronteras de grano con sus inherentes regiones de carga espacial debidas a las interfaces de los cristalitos, produce un doblamiento de bandas. Los estados de atrapamiento presentes en las regiones de las fronteras de grano, controlan los procesos de transporte de portadores en las películas policristalinas [34, 35, 36]. Por ejemplo, para un semiconductor tipo n, los estados de atrapamiento son como estados aceptores, y dependiendo de la concentración de portadores, los granos pueden estar parcialmente o totalmente agotados, dejando a los estados de atrapamiento llenos o parcialmente llenos. Lo anterior se traduce en la presencia de una barrera de potencial, ϕ_b , en las fronteras de granos, la cual controla la movilidad de los portadores (electrones, en este caso).

Cuando se ilumina una película con la radiación electromagnética apropiada, se generan pares electrón – hueco, los cuales modulan la conductividad eléctrica debido a: un incremento en la concentración de portadores, y/o una disminución en la altura de la barrera. Es posible distinguir dos casos:

- (i). Granos parcialmente agotados con trampas parcialmente llenas. El cambio en la concentración de portadores (Δn), debido a la fotogeneración de portadores, será despreciable. Los huecos fácilmente fluirán hacia debajo de la barrera, para neutralizar las trampas ocupadas por electrones, reduciendo de esta manera la altura de la barrera
- (ii). Granos totalmente agotados con trampas parcialmente llenas. El número de portadores es ya pequeño, por lo que los portadores fotogenerados resultan significativos, en contraste con el caso anterior. Nuevamente, los huecos reducen la barrera de potencial, lo cual se traduce en un incremento en la movilidad eléctrica. En este caso, la fotoconductividad es modulada tanto por un incremento en la concentración de portadores (Δn), como por un cambio en la altura de la barrera ($\Delta\phi_b$).

Así, la manifestación del llamado “fotoeffecto” se reflejará en la producción de portadores adicionales junto con una reducción de la barrera de potencial intercrystalina (V_b), como producto de la exposición a la radiación incidente apropiada. La conductividad eléctrica en oscuridad σ_o , definida por la expresión

$$\sigma_o = ne\mu \exp(-\phi_b/k_B T), \quad (I.4.5)$$

será modificada a conductividad bajo iluminación σ_i , dependiendo de la intensidad de la luz incidente, de manera que el cambio en la conductividad eléctrica $\Delta\sigma$, puede escribirse como

$$\Delta\sigma = \sigma_i - \sigma_o = \Delta\sigma_n + \Delta\sigma_{\phi_b}, \quad (I.4.6)$$

donde $\Delta\sigma_n$ corresponde al cambio en la conductividad debido a la fotogeneración de portadores adicionales Δn , y $\Delta\sigma_{\phi_b}$, al cambio en la conductividad debido a la disminución en a barrera de potencial ($\Delta\phi_b$). Ahora es posible escribir

$$\begin{aligned} \Delta\sigma &= e\mu (n+\Delta n) \exp(-\phi_b/k_B T) \exp(-\Delta\phi_b/k_B T) - e\mu n \exp(-\phi_b/k_B T) \\ &= e\mu \exp(-\phi_b/k_B T) [(n+\Delta n) \exp(-\Delta\phi_b/k_B T) - n]. \end{aligned} \quad (I.4.7)$$

En el caso de granos parcialmente agotados, $\Delta\sigma$ estará gobernado principalmente por el cambio en la altura de la barrera, de manera que, despreciando Δn en comparación con n , $\Delta\sigma \cong \Delta\sigma_{\phi_b}$, y

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_{\phi_b} &= e\mu n \exp(-\phi_b/k_B T) [\exp(-\Delta\phi_b/k_B T) - 1] \\ &= \sigma_d [\exp(-\Delta\phi_b/k_B T) - 1]. \end{aligned} \quad (I.4.8)$$

Cuando el radio promedio de los granos es mucho mayor que el ancho de la región de agotamiento, puede decirse que los granos están parcialmente agotados, de manera que cuando la película se ilumina, se liberan portadores de los estados de atrapamiento, reduciendo consecuentemente la altura de la barrera (dependiendo de la intensidad de iluminación). De esta manera, la fotoconductividad será controlada principalmente por el cambio en la altura de la barrera.

Considerando que en las fronteras de grano solamente existen estados de atrapamiento monovalentes, ubicados en el nivel energético E_t , entonces la conductividad eléctrica en obscuridad puede expresarse como [34, 35]

$$\sigma_d = (e^2 \gamma n) / (2\pi m_e^* k_B T)^{1/2} \exp(-\phi_b/k_B T), \quad (I.4.9)$$

para $\epsilon_f - (E_t + \phi_b) \gg k_B T$, donde m_e^* es la masa efectiva de los electrones. De esta ecuación es posible obtener el valor de la altura de la barrera ϕ_b , a partir de graficar $\ln(\sigma_d T^{1/2})$ vs. $1/T$, para la región de baja temperatura donde predomina la dispersión en las fronteras de grano sobre otros tipos de dispersión.

I.4.4. Conductividad Eléctrica Experimental.

La determinación experimental de las propiedades eléctricas macroscópicas, de las

películas delgadas estudiadas en este trabajo, se realizó asumiendo que se satisface la ley de ohm entre el semiconductor en cuestión y los contactos eléctricos (Ag, en este caso) colocados sobre la muestra, entonces

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{l}{bd}, \quad (\text{I.4.10})$$

donde V (V) es el voltaje aplicado, I (A) es la corriente que circula a través del material, R (Ω) es la resistencia del material, b (cm) es la longitud de los contactos eléctricos (Ag), l (cm) es la distancia de separación entre ellos, d (cm) es el espesor de la muestra y ρ es la resistividad del material (Ω cm). La resistencia de cuadro, R_{\square} , se define como

$$R_{\square} = R \frac{b}{l} = \rho/d. \quad (\text{I.4.11})$$

de donde la conductividad eléctrica del material, en función de parámetros medidos experimentalmente, resulta ser:

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{l}{bd}, \quad (\text{I.4.12})$$

cuyas unidades son $(\Omega \text{ cm})^{-1}$.

I.4.5. Propiedades Ópticas en Semiconductores.

Brecha de Energía, E_g .

Las propiedades ópticas de un material dependen de la naturaleza de su interacción con una onda incidente de radiación electromagnética de frecuencia ν . Tales propiedades incluyen una gran cantidad de fenómenos, dentro de los que destacan los fenómenos de absorción de radiación electromagnética y la emisión de ésta.

Los procesos de absorción de radiación electromagnética en materiales sólidos, pueden clasificarse de la siguiente manera:

1. Un proceso continuo de alta absorción, a través de la cual tiene lugar la transición electrónica desde la banda de valencia hasta niveles altos en la banda de conducción. Tal transición depende de la distribución de densidad de estados en ambas bandas. En este tipo de transición el coeficiente de absorción α tiene valores muy altos, en el intervalo de $10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$.
2. Transición electrónica de la banda de valencia a estados localizados en la parte baja de la banda de conducción, en cuyo caso la energía requerida del fotón absorbido es igual a

la brecha de energía. Si esta transición involucra solamente la absorción de fotones, la transición es directa, mientras que si la transición involucra tanto a un fotón como a un fonón, la transición es indirecta. La magnitud del coeficiente de absorción depende del tipo de transición, 10^2 cm^{-1} para transiciones indirectas y 10^4 cm^{-1} para transiciones directas [32], aproximadamente, para longitudes de onda a las cuales inicia la absorción fuerte.

3. Excitación óptica produciendo un par electrón hueco “ligado”, conocido con el nombre de excitón. La energía requerida para producir los excitones es menor a la requerida para la producción de pares electrón – hueco libres, y puede ser incluso suministrada por procesos térmicos.
4. Las imperfecciones de un cristal crean estados electrónicos o niveles energéticos localizados en el interior de la brecha de energía, E_g , por lo que las energías requeridas para provocar estas transiciones son menores que E_g . Es posible la excitación de electrones desde niveles ocupados (ubicados dentro de la brecha de energía) a la banda de conducción, o bien, electrones de la banda de valencia a niveles desocupados (ubicados dentro de la brecha de energía).
5. Absorción directa de fotones por parte de portadores libres, la cual causa transiciones de energía dentro de la misma banda a niveles de energía más altos. Este proceso de absorción puede ocurrir en un amplio intervalo de energías fotónicas.

El borde de absorción fundamental de un material está definido por las transiciones del tipo 2; el color aparente por transmisión de semiconductores y aislantes, también es definido por este borde de absorción. En los semiconductores, la brecha de energía varía desde algunas unidades de eV (región ultravioleta) hasta décimas de eV (región del infrarrojo), por lo que el color por transmisión de los semiconductores puede variar desde transparente, amarillo, naranja, rojo o negro, dependiendo de si todo, sólo una parte o nada del espectro electromagnético en la región del visible es transmitido.

Para un semiconductor en el cual el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se presentan para el mismo valor de k (momento), el borde de absorción inicia en $h\nu = E_g$ y el electrón es transferido verticalmente entre las dos bandas sin cambio de momento. Las transiciones no verticales son normalmente prohibidas en este caso. El coeficiente de absorción óptica para una transición directa es [2]

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (\text{I.4.13})$$

donde A es una constante. De esta manera, una gráfica de α^2 vs. $h\nu$ será una línea recta cuya intersección con el eje de las abscisas dará de manera directa el valor de E_g . Las transiciones directas son procesos de primer orden y corresponden a valores grandes de α .

En el caso de semiconductores donde el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurren a valores distintos de \mathbf{k} , las transiciones ópticas requieren de la participación de fonones para conservar el momento debido al cambio en el vector de onda del electrón. Los fonones son absorbidos o emitidos. El coeficiente de absorción para las transiciones indirectas permitidas está dado por la expresión [2]

$$\alpha = \frac{C(h\nu + E_p - E_g)^2}{\exp(E_p / kT) - 1} + \frac{C(h\nu - E_p - E_g)^2}{1 - \exp(-E_p / kT)}, \quad (\text{I.4.14})$$

donde el primer término representa la contribución con la absorción del fonón (con energía E_p) y debe considerarse como cero si $h\nu < E_g - E_p$, mientras que el segundo término representa la contribución con la emisión del fonón y debe considerarse como cero si $h\nu < E_g + E_p$, C es una constante. La gráfica de $\alpha^{1/2}$ vs. $h\nu$ dará dos segmentos de línea recta, los cuales extrapolados al eje de las abscisas interceptarán en los valores $h\nu_1$ y $h\nu_2$, correspondiendo al primero a la absorción del fonón, mientras que el segundo corresponde a la emisión de un fonón. El valor de E_g estará dado por la expresión

$$E_g = (h\nu_1 + h\nu_2) / 2. \quad (\text{I.4.15})$$

Influencia del Tamaño de Grano sobre el Valor de E_g .

Para el caso de las películas policristalinas, el valor de la brecha de energía, E_g , está fuertemente influenciado por el tamaño de grano del material. Si el tamaño de grano ($\gamma = 2r$, donde r es el radio del cristalito) de los pequeños cristalitos de los que están constituidas las muestras policristalinas son de tamaño nanométrico, se presenta el fenómeno de confinamiento cuántico de portadores de carga (excitones). Existen dos casos límite de este fenómeno, los cuales han sido discutidos en la literatura [37], dependen de la razón del tamaño del nanocrystal al radio efectivo de Bohr, a_b^* , del excitón en el material grueso. En el límite en el que $r \ll a_b^*$ (régimen de confinamiento fuerte), la cuantización energética de electrones y huecos excede con mucho la energía de interacción Coulombiana. Así, en el régimen de confinamiento fuerte, el confinamiento de electrones y huecos puede ser

tratado separadamente a través de interacciones Coulombianas entre ellos, como perturbaciones; mientras que en el caso opuesto, cuando $r \gg a_b^*$ (régimen de confinamiento débil), el movimiento translacional del excitón está confinado. Ambos casos de confinamiento producen un corrimiento hacia el azul (mayores energías) del valor de la brecha de energía, E_g (y de la banda de fotoluminiscencia del material).

Para el caso de confinamiento fuerte, E_g es dado por la expresión [38]

$$E_g(r) \approx E_g(\text{bulk}) + \frac{1}{2} \left[\hbar^2 \pi^2 (m_e^{-1} + m_h^{-1}) r^{-2} \right] - 1.8e^2 / \epsilon r, \quad (\text{I.4.16})$$

donde \hbar es la constante de Planck, m_e y m_h son las masas efectivas de electrones y huecos respectivamente, e la carga del electrón y ϵ es la permitividad efectiva del semiconductor, expresando el apantallamiento de la atracción Coulombiana electrón - hueco. Para partículas suficientemente pequeñas (confinamiento fuerte) el término r^{-2} siempre domina, dando lugar a un corrimiento hacia el azul (mayores energías) de la brecha de energía de las películas policristalinas; en este caso el término de perturbación Colombiana ($-1.8e^2/\epsilon r$) puede ser omitido, dado que es muy pequeño comparado con los otros dos términos [39, 40]. En el caso de confinamiento débil, la expresión correspondiente E_g es [41]

$$E_g(r) \approx E_g(\text{bulk}) + \frac{1}{2} \left[\hbar^2 \pi^2 M^{-1} r^{-2} \right], \quad (\text{I.4.17})$$

donde $M = m_e + m_h$ es la masa total del excitón.

Transmitancia, Reflectancia y Coeficiente de Absorción.

Como ya se ha dicho anteriormente, la radiación electromagnética interactúa con un material intercambiando energía. La atenuación que sufre la intensidad de la radiación electromagnética incidente I_0 , después de avanzar una distancia x dentro del material, está dada por

$$I_x = I_0 \exp(-\alpha x), \quad (\text{I.4.18})$$

donde α es el coeficiente de absorción.

Considerando que el material tiene un espesor d , la razón T de la intensidad de radiación electromagnética transmitida I_d y la intensidad de radiación electromagnética incidente I_0 , conocida como coeficiente de transmisión, transmitancia óptica del material o transmisión, es

$$T = I_d/I_0 = \exp(-\alpha d). \quad (\text{I.4.19})$$

De la misma manera, se puede definir el coeficiente de reflexión R, también conocido como reflectancia óptica del material o reflexión, en función de la intensidad de radiación electromagnética reflejada I_R , dada por la expresión

$$R = I_R / I_0. \quad (I.4.20)$$

La relación entre R y T es descrita por la ley de Lambert – Bouguer, la cual para un material de espesor d será

$$T = (1-R) \exp(-\alpha d). \quad (I.4.21)$$

Nuevamente debe hacerse notar que $T = T(\lambda)$, $R = R(\lambda)$ y $\alpha = \alpha(\lambda)$ dependen de la longitud de onda (λ) de la radiación electromagnética. T y R son los espectro de transmitancia óptica y de reflectancia óptica, respectivamente.

En este caso, y para efectos de cálculo, se considera que la reflectancia de la primera interfaz, película – aire, es dominante, por lo que la expresión a utilizar para el cálculo del coeficiente de absorción es

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)}{T}. \quad (I.4.22)$$

I.4.6. *Espesor de Pelicula y Tamaño de Grano.*

El espesor t de la capa absorbidora debe ser del orden de dos veces el valor de la longitud de absorción (inverso del coeficiente de absorción), para asegurar que la mayor cantidad de la radiación electromagnética ($h\nu > E_g$) incidente sea absorbida, es decir, $t \geq 2 / \alpha$. El espesor requerido para absorber aproximadamente el 90 % de la radiación solar disponible es de un orden de magnitud menor ($t \sim 1 \mu\text{m}$) para el caso de celdas solares de películas delgadas con respecto a las convencionales de Si ($t \sim 100 \mu\text{m}$) [39], lo cual representa una ventaja importante de las tecnologías de películas delgadas.

La eficiencia de conversión está directamente relacionada con el tamaño de grano promedio del material absorbedor policristalino, por lo que se piensa que éste debe ser varias veces mayor que la longitud de absorción óptica promedio, para evitar pérdidas fotónicas considerables. El espesor del material absorbedor deberá ser tal que asegure que el tamaño de grano sea el requerido. Se recomienda que $\gamma / t > 0.2$ [3]. Los valores de tamaño de grano de dispositivos fotovoltaicos de película delgada, con eficiencias de

conversión cercanas al 10 %, son del orden de 1 μm (como en el caso de los dispositivos a base de CIS, para los cuales $\gamma / t \sim 1$).

I.4.7. Técnicas de Preparación de Películas Delgadas Semiconductoras.

Actualmente se dispone de una gran variedad de técnicas para la preparación de películas delgadas de materiales semiconductores, utilizadas en la fabricación de dispositivos que tengan alguna relación con procesos de conversión y aprovechamiento de la energía solar, entre muchas otras aplicaciones. Por ejemplo: técnicas de evaporación bajo condiciones de vacío (VE), técnicas de depósito en baño químico, pulverización (sputtering) magnética (MSP) usando DC (dcSp) o RF (rfSp), evaporación por bombardeo electrónico, depósito por vapor químico (CVD), CVD por plasma, etc. Con excepción de la técnica DBQ, las técnicas de depósito antes descritas, tienen como característica común que requieren de sistemas especiales relativamente costosos.

Dentro de los métodos químicos para el depósito de películas delgadas semiconductoras, encontramos las técnicas de galvanoplastia, anodización, electroforesis, depósito "electroless", rocío pirolítico, depósito por vapor químico, depósito en baño químico, sol – gel, etc. De entre estas técnicas, resulta particularmente atractiva la de DBQ y la de rocío pirolítico por su simplicidad. Estas técnicas han sido desarrolladas para la obtención de recubrimientos uniformes y reproducibles, sobre sustratos de 1 m^2 . La modificación de la composición de la solución empleada durante el proceso de depósito, permite la impurificación de los semiconductores o la obtención de estructuras multicapa.

Se considera que la técnica DBQ es una de las más simples que producen materiales semiconductores sobre áreas grandes a bajos costos, siendo ésta una de las razones por las cuales fue seleccionada como técnica de depósito de los materiales preparados en este trabajo.

I.5. Depósito en Baño Químico.

I.5.1. Importancia de la Técnica DBQ.

El DBQ es una técnica de depósito en la cual las películas delgadas semiconductoras son depositadas sobre los sustratos inmersos en soluciones diluidas de iones de metales y una fuente de iones hidroxilo, sulfuro o selenuro. Los primeros reportes

de trabajos usando esta técnica, corresponden a la preparación del PbS [42, 43]. Los principios fundamentales en los que se basa la técnica de depósito en baño químico de películas delgadas semiconductoras y los trabajos pioneros de investigación en esta área, corresponden a los grupos de Bode [44 – 46], Kitaev [47 – 52], y Chopra [53 – 56], resumidos en un artículo de revisión publicado en 1982 [57]. Los progresos subsecuentes en esta área están contenidos en un artículo de revisión publicado en 1991 [58], el cual lista la literatura sobre más de treinta y cinco compuestos preparados mediante esta técnica, así como las referencias correspondientes. Las composiciones del baño químico usado para el depósito de algunos de tales compuestos, están dadas en un artículo reciente [59]. El número de posibles materiales a ser producidos mediante esta técnica, se ha multiplicado, debido a la factibilidad de producir películas multicapa. Al hornear éstas y debido a procesos de difusión de iones metálicos, es posible obtener nuevos materiales con mayor estabilidad térmica y mejores propiedades opto-electrónicas. Por ejemplo, la difusión interfacial de las películas bicapa de PbS-CuS y ZnS-CuS químicamente depositadas, conducen a la obtención de materiales tales como $Pb_xCu_{1-x}S$ y $Zn_xCu_{1-x}S$, los cuales exhiben una conductividad eléctrica tipo *p* y son estable hasta temperaturas de 300°C [60]. El horneado de Bi_2S_3 -CuS a temperaturas de entre 250°C y 300°C, conduce a la formación de un nuevo compuesto, el Cu_3BiS_3 , con conductividad tipo *p* [61].

Entre las aplicaciones de las películas delgadas semiconductoras químicamente depositadas, se encuentran las de fotodetectores de PbS, PbSe [46]. Aunque las películas delgadas de CdS fueron desarrolladas durante la década de 1960, su aplicación como fotodetector se ha restringido al material preparado por serigrafía y sinterizado [62]. También se ha encontrado que las películas delgadas semiconductoras químicamente depositadas de CdSe, tienen aplicaciones en el área de la fotodetección [63].

Durante las últimas décadas, la motivación para la preparación de películas delgadas semiconductoras químicamente depositadas ha sido su perspectiva de aplicación en el área de la energía solar. Una de las primeras aplicaciones orientadas en este sentido fue el desarrollo de recubrimientos absorbedores [64], seguida por su aplicación en colectores solares evacuados vidrio-vidrio [65]. La aplicación de las películas delgadas semiconductoras químicamente depositadas como recubrimientos controladores de la radiación solar fue reportada en 1989 [66], seguida por el reporte de la evaluación de estos

recubrimientos [67].

La aplicación de películas delgadas obtenidas por depósito químico en el desarrollo de celdas solares fotoelectroquímicas (PEC's) ha sido de gran interés, principalmente para el caso de las películas delgadas de CdS y CdSe [57, 68, 69]. Recientemente se reportó que la incorporación de WO₃ en películas delgadas de CdSe y Sb₂S₃, mejora substancialmente sus eficiencias de conversión y sus estabildades [70], cuando son usadas en la configuración de PEC's.

La idea de integrar películas delgadas semiconductoras químicamente depositadas en celdas solares de película delgada es muy reciente. En 1990, la película de CdS se integró a la estructura fotovoltaica Mo-CuInSe₂-CdS-ZnO, la cual reportó una eficiencia de conversión de aproximadamente 11 % [71]. Las mejoras a este diseño han aumentado tal eficiencia hasta valores arriba mayores a 17 % [72], y la película de CdS de ~ 0.05 μm continuó teniendo un papel imprescindible. La estabilidad de la estructura (p)CuInSe₂-CdS-(n)CdS mejora por la incorporación de una película muy resistiva de CdS [73]. Sin embargo, el espesor de esta película de CdS debe ser lo más delgada posible [74] para aumentar la eficiencia de la celda, siendo la técnica DBQ la seleccionada para producir con éxito tales películas [75]

Las celdas solares de barrera Schottky usando películas de n-CdSe o n-Sb₂S₃ modificadas con WO₃ como materiales absorbedores, han probado su factibilidad. La estructura de barrera Schottky ITO-(n)CdSe(5 mm)-Pt/Ni/Au(130 Å) ha mostrado una eficiencia de conversión de 5.5 % [70, 75 y 76]. También se ha reportado la construcción de celdas solares del tipo heterounión, usando el Sb₂S₃ químicamente depositado sobre obleas de (p)Si/(p)Ge/(p)InP [70, 77 y 78].

Se ha reportado en la literatura el depósito químico fotoacelerado de PbS [79], y la aplicación de este efecto en la producción de imágenes en las películas delgadas de PbS [80] y de Bi₂S₃ [81]; siendo evidente el uso de la fotoaceleración en el aumento de las razones de depósito de las películas.

Las perspectivas de aplicación antes descritas, particularmente en el área de la energía solar y de la eficiencia energética, han renovado el interés en el estudio e investigación de las películas delgadas semiconductoras químicamente depositadas, las cuales son objeto de estudio en este trabajo.

I.5.2. Aspectos Generales del DBQ.

El proceso de obtención de películas delgadas semiconductoras de calcogenuros metálicos mediante la técnica DBQ, se fundamenta en el hecho de que en una solución saturada de un compuesto poco soluble, el producto de las concentraciones molares de sus iones, donde cada término de concentración debe estar elevado a la potencia igual al número de iones de esa clase que aparece en la fórmula del compuesto, llamado producto iónico PI, tiende a una constante en condiciones de equilibrio. Dicha constante se denomina producto de solubilidad PS y depende únicamente de la temperatura. A manera de ejemplo, consideremos el compuesto hipotético A_xB_y , el cual se hidroliza en agua de acuerdo con la reacción



El producto iónico, está dado por la expresión

$$[A]^x[B]^y = PI. \quad (I.5.2)$$

$PI = PS$ en condiciones de equilibrio químico. No hay equilibrio químico si esta expresión no se satisface. Si el producto iónico excede el producto de solubilidad, entonces ocurre la precipitación del compuesto A_xB_y . Si $PI < PS$, entonces la fase sólida se disolverá hasta que se alcance el equilibrio, es decir, hasta que sea satisfecha la expresión de la ecuación (I.6.2).

Un elemento indispensable para la formación de películas delgadas mediante una reacción controlada ion por ion, es el evitar los fenómenos de precipitación espontánea. Lo anterior es posible si se acomplejan los cationes con agentes acomplejantes fuertes. Este complejo estable suministrará de manera controlada un determinado número de cationes, de acuerdo con la reacción de equilibrio



donde M representa a un átomo del elemento que será usado como catión, z es la valencia del catión y C representa al agente complejante.

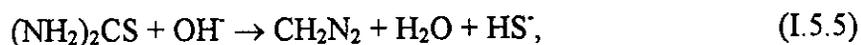
La concentración de los iones metálicos libres en el interior del baño químico, a temperatura constante, estará dada por la expresión

$$\frac{[M^{z+}][C]}{[M(C)^{z+}]} = K_i, \quad (I.5.4)$$

donde K_i es la constante de inestabilidad del ion complejo. Eligiendo el agente acomplejante apropiado, la concentración de los iones de metales es controlada por la

concentración del agente complejante y por la temperatura del baño químico.

Un doble control en la cinética de la reacción se obtiene al controlar la concentración del ion calcógeno (S o Se), evitando la precipitación espontánea localizada. Esta es debida a gradientes de concentración localizados que pudieron exceder al PS. Este problema generalmente se resuelve generando los iones calcógeno lentamente a través de todo el volumen del baño, mediante el empleo de baños químicos en medio alcalino, que hidrolizan lentamente las fuentes de calcogenuro, por ejemplo, en el caso de la preparación de sulfuros de metales empleando la tiourea como agente portador de los iones S^{2-} , la reacción que controla la liberación de estos iones es



En el caso de la preparación de películas delgadas de selenuros de metales, una de las fuentes de iones Se^{2-} más comúnmente empleados es el selenosulfato de sodio (SSS), el cual en medio alcalino experimenta la reacción



En este trabajo se emplearán el Na_2SeSO_3 y la dimetilselenourea (DMSU) como compuestos suministradores de los iones Se^{2-} . Detalles de las reacciones serán presentados en los capítulos siguientes.

Con el control de la cinética de reacción en fase homogénea (seno del líquido), la reacción de los iones metálico y calcogenuro se da una vez que es excedido el producto de solubilidad del calcogenuro metálico correspondiente, sobre la superficie de los substratos y del reactor, mediante procesos de precipitación ion por ion, mismos que dan lugar a la formación de los centros de nucleación necesarios para el crecimiento de la película.

Los procesos de crecimiento en solución muestran las siguientes características generales:

- a) Bajo las condiciones específicas del baño químico, las películas deben alcanzar un espesor terminal determinado por la disponibilidad de los iones calcógeno y metálico. Es decir, el espesor de la película dejará de crecer hasta que el $PI \leq PS$.
- b) Tanto la razón de depósito de la película como su espesor, dependen de la naturaleza química y de la concentración de las soluciones empleadas, del agente complejante, de la temperatura del baño y del substrato sobre el cual se pretende depositar ésta.

- c) Aunque la estructura cristalográfica y la microestructura de las películas dependen generalmente de los procesos de depósito, la estequiometría de las películas es relativamente insensible a las condiciones de depósito, si procesos de arrastre no están involucrados y si no hay coprecipitación de otros compuestos.
- d) Si el PI de cualquier impureza presente en la solución no excede el PS bajo las condiciones de depósito, se espera que tales impurezas no se incorporen a las películas delgadas del compuesto deseado.
- e) Mediante la adición de otros cationes son posibles, en principio, procesos de codepósito de compuestos distintos, obteniendo una mezcla de varios compuestos. Por supuesto, la estequiometría de la película dependerá de las condiciones de depósito, particularmente T, y se requiere de un control fino de los productos iónicos de los compuestos a depositar.
- f) La obtención de películas multicapa del mismo compuesto es posible e incluso de compuestos distintos, mediante el procedimiento de depósitos sucesivos, empleando soluciones recién preparadas en cada proceso de depósito.

1.5.3. Proceso de Crecimiento de Películas.

El proceso de formación de películas delgadas de selenuro de metales químicamente depositadas, inicia con un período de incubación en el que se establecen los diferentes equilibrios químicos dentro de la mezcla recién preparada. A continuación se presenta la etapa de nucleación, período durante el cual el substrato es cubierto con una capa de núcleos de precipitado, consistentes generalmente de hidróxidos del metal correspondiente; los iones OH⁻ son removidos mediante procesos de intercambio por los iones calcogenuro correspondientes, iniciando de esta manera la fase de crecimiento de la película, durante la cual el espesor de la película crece continuamente hasta que el PI < PS. Finalmente se alcanza la fase terminal, en la que el espesor de la película ya no crece más, debido a que alguno o algunos de los reactivos (reactivos fuente de iones metálico y/o calcogenuro) se han agotado. El espesor alcanzado hasta esta etapa es conocido como espesor terminal.

Si un substrato ha sido previamente sensibilizado, el período de incubación y/o nucleación no es necesario, y el proceso de crecimiento de la película inicia prematuramente, quizá desde que los substratos son sumergidos en el baño químico. La sensibilización de substratos se logra mediante el predepósito de una capa muy delgada de

hidróxido de algún catión (Sn, Zn, etc.) o incluso de algún calcogenuro, sumergiendo el substrato en la solución química apropiada y lavándolo posteriormente con agua destilada, una vez depositado el material sensibilizador. Posteriormente este substrato sensibilizado se sumerge en el baño químico que dará origen a la película delgada del calcogenuro metálico.

Tanto la razón de depósito como el espesor terminal de la película dependen del número de centros de nucleación creados en la fase de incubación y del grado de supersaturación de la solución, definida como la razón entre el PI y el PS. Entre mayor sea el número de centros de nucleación existentes, mayor será la razón de depósito y el espesor terminal. Se espera que una agitación suave de la solución homogenice la solución y que el espesor de la película sea también más homogéneo. Entre mayor sea el área de depósito, mayor será la cantidad de calcogenuro metálico colectado en forma de película delgada sobre el substrato, aumentando la eficiencia del depósito químico al minimizar las pérdidas en forma de precipitado.

La cinética de crecimiento de las películas delgadas es influenciada de alguna manera por la reactividad de las sales y compuestos que suministrarán los iones que formarán el calcogenuro metálico correspondiente. Por ejemplo, para selenuros de metales, se espera que la razón de depósito disminuya y el espesor terminal aumente si se utilizan sulfatos o cloruros como sales fuente de los cationes correspondientes, cuando se usa el selenosulfato de sodio como fuente de aniones. Por ejemplo, los iones Cl^- reducen la concentración de los iones Cd^{2+} debido a la formación de compuestos complejos tales como el CdCl_4^{2-} [2], entre otros. En general, tanto las razones de depósito como los espesores terminales son mayores en los procesos de depósito de sulfuros metálicos que en los procesos de depósito de los selenuros metálicos, bajo las mismas condiciones de depósito.

Tanto la razón de depósito como el espesor terminal aumentan con el incremento de la concentración inicial de los iones calcógeno, pero sólo hasta cierta concentración, después de la cual el espesor terminal empieza a disminuir, debido a que se hace más significativo el proceso de precipitación en forma de polvo.

La concentración de los cationes en solución se reduce conforme aumenta la concentración del agente complejante (la concentración del NH_3 , por ejemplo), por lo que se reducen de manera significativa tanto la razón de depósito como el proceso de precipitación de calcogenuro en forma de polvo, obteniendo mayores espesores de película.

El pH del baño químico es fundamental para la obtención de películas delgadas semiconductoras de buena calidad. Como se sabe, la adición de compuestos que liberen iones OH⁻, por ejemplo, incrementa el pH del baño, haciendo que los complejos de los cationes sean más estables, en el caso de que los iones OH⁻ tomen parte en la formación de tales complejos (como en el caso del $\text{Pb}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$). De esta manera la concentración de cationes libres se reduce considerablemente, dando lugar a la disminución de la razón de depósito y al aumento del espesor terminal con el incremento del pH. En la mayoría de los casos los hidróxidos son los responsables de la formación de los centros de nucleación. En el caso de que los iones OH⁻ no participen la formación de los complejos, la adición de OH⁻ en exceso, precipitará el hidróxido del catión metálico, lo cual conducirá a menores espesores terminales de película. Se ha observado que en el caso de las películas de CdSe químicamente depositadas, la razón Cd:Se es independiente del valor del pH [51].

El tipo de sustrato utilizado para depositar las películas delgadas de calcogenuros metálicos es muy importante. Se han observado mayores razones de depósito y mayores espesores terminales en sustratos cristalinos o policristalinos respecto de aquellos de estructura amorfa (como es el caso de los sustratos de vidrio). Dentro de los sustratos policristalinos, se observan mayores razones de depósito y mayores espesores terminales en aquellos cuyas estructura y parámetros de red coinciden más con los del calcogenuro metálico a depositar.

El efecto de la temperatura del baño (sustrato) es muy importante. El incremento en la temperatura de la solución incrementa la disociación de los complejos formados por el catión y la del compuesto que suministra los iones calcógeno, aumentando las concentraciones de iones libres y la energía cinética de estos, dando lugar a un incremento en la razón de depósito de la película delgada. Experimentalmente se observa que el espesor terminal crece con el aumento de la temperatura, debido a un aumento del grado de supersaturación. Si la temperatura y/o el grado de supersaturación rebasan cierto límite, el proceso de precipitación de calcogenuro metálico en forma de polvo, será dominante, en cuyo caso el espesor no solo ya no aumentará, sino que tenderá a disminuir. El grado de supersaturación a una temperatura determinada puede ser controlado mediante la modificación de la concentración del agente complejante, y se puede de esta manera obtener un espesor determinado a temperaturas elevadas.

Las impurezas presentes en los reactivos químicos empleados para la preparación de los baños químicos, pueden ser incorporados o no a las películas del calcogenuro correspondiente, dependiendo de si su producto iónico es mayor o menor a su producto de solubilidad. Muy pocas impurezas satisfacen la condición anterior, por lo que el grado de pureza de los reactivos químicos de partida, es en general poco importante, siempre y cuando su PI sea menor a su respectivo PS. Las concentraciones de impurezas pueden aumentarse deliberadamente hasta satisfacer la condición de que su $PI > PS$, en cuyo caso es posible la obtención de películas multicomponentes (ternarios, cuaternarios, etc.), a través de los conocidos procesos de codepósito.

Las películas delgadas de calcogenuros metálicos obtenidas mediante la técnica DBQ son policristalinas, con tamaños de grano en el intervalo de unos cuantos nanómetros hasta algunas decenas de nanómetros. En ocasiones, el tamaño de grano es tan pequeño que no es posible observar picos de difracción cuando las muestras se analizan por XRD. El tamaño de grano depende de la composición del baño químico, de la temperatura de depósito y de la naturaleza del sustrato, entre otros. El tamaño de grano es mayor a bajas razones de depósito, las cuales se pueden lograr manteniendo valores de supersaturación bajos, altas temperaturas y perfecto acoplamiento entre las redes del calcogenuro metálico y del sustrato empleado.

El tamaño de grano de las películas delgadas de calcogenuros metálicos químicamente depositadas puede ser incrementado mediante procesos posdepósito, consistentes en el horneado de las muestras a temperaturas del orden de 300°C o superiores, durante tiempos suficientemente grandes. Es posible lograr el crecimiento de los cristales mediante la adición de un metal de bajo punto de fusión que actúa como fundente. Esto permite la recristalización de los cristales de interés y aumenta el tamaño de grano.

Los materiales semiconductores en forma de películas delgadas policristalinas, son el objeto de estudio de este trabajo, en particular los selenuros de metales.

Capítulo II. PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS INTRÍNSECAS.

Los semiconductores II-VI y V_2-VI_3 son materiales que tienen una gran importancia en la tecnología actual debido a sus aplicaciones en la manufactura de dispositivos optoelectrónicos, y son los que tienen más potencial para ser utilizados en el desarrollo de la tecnología de celdas solares de película delgada. Algunos de los materiales II-VI más importantes por sus aplicaciones tecnológicas, son: CdS, CdSe, CdTe, ZnO, ZnS, ZnSe, y algunos de los materiales V_2-VI_3 más importantes son: Bi_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Se_3 , además de compuestos ternarios tales como el $CuInSe_2$, etc. Estos materiales pueden obtenerse en forma de película delgada mediante una gran variedad de técnicas, tales como: evaporación térmica en vacío [63, 82], pulverización catódica [83], electrodeposición [84], pirólisis [85], depósito en baño químico o crecimiento en solución [40, 57, 58, 86, 87], etc. Las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas dependen sensiblemente del método de depósito y de los parámetros del mismo.

Dentro de los métodos de preparación de películas delgadas de semiconductores II-VI, la técnica DBQ presenta la ventaja de que su implementación es relativamente simple y de bajo costo; no requiere de atmósfera especial, la temperatura de depósito es generalmente baja (cercana a la temperatura ambiente), es posible obtener películas delgadas adherentes, uniformes y especularmente reflectivas, tanto en áreas pequeñas como en áreas grandes. El DBQ es un método bien conocido para preparar películas delgadas semiconductoras, y ha sido usado principalmente para la preparación de selenuros y sulfuros de metales.

En este capítulo se presenta la técnica de DBQ para la obtención de películas delgadas semiconductoras y la discusión de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de: selenuro de cadmio, sección II.1; selenuro de bismuto ($T \leq 40^\circ C$), sección II.2; selenuro de bismuto ($T \geq 60^\circ C$), sección II.3; selenuro de zinc, sección II.4; y, finalmente, se propone su integración en celdas solares de tipo heterounión, sección II.5.

II.1. Películas Delgadas de Selenuro de Cadmio.

II.1.1. Introducción.

El selenuro de cadmio, CdSe, es un material muy importante debido a sus aplicaciones tecnológicas en sistemas de fotodetección, rectificadores, transistores, y en la fabricación de dispositivos relacionados con la energía solar; celdas solares de tipo heterounión y celdas solares fotoelectroquímicas. En particular, su brecha de energía, ~ 1.8 eV, hace a las películas de CdSe sean atractivas para ser usadas en uniones de barrera Schottky, en estructuras del tipo Pt/CdSe con eficiencias superiores a 7% [77] y con un gran potencial para ser usadas como material generador de naturaleza intrínseca, en celdas solares fotovoltaicas del tipo *n-i-p*; razones por las cuales las películas delgadas de CdSe se estudian en el presente trabajo. Las eficiencias de las celdas solares fotoelectroquímicas (PEC's) a base de CdSe químicamente depositado [68, 88] son del orden del 12% [89], sin embargo, el problema de la fotocorrosión no ha permitido mayores progresos.

La estructura del selenuro de cadmio puede ser cúbica tipo zinc blenda (esfalerita) con constante de red de 6.050 Å a 300 K [32] o 6.052 Å [90], brecha de energía directa de 1.70 eV a 300 K y 1.85 eV a 0 K [32] o 1.9 eV [90], movilidad electrónica de 800 cm²/V-s a 300 K, en monocristales. Se ha reportado también que la masa efectiva de electrones es 0.13m₀ [32] y 0.11m₀ [90], y la de los huecos es 0.45m₀ [32] y 0.44 m₀ [90], siendo m₀ la masa en reposo del electrón. También es posible encontrar al CdSe con una estructura hexagonal (wurtzita), con parámetros de red $a = 4.300$ Å y $c = 7.011$ Å, punto de fusión de 1514 K, densidad de 5.81 g/cm³, brecha de energía directa de 1.829 eV a 80 K y 1.751 eV a 293 K, masa efectiva de electrones 0.12m₀, masa efectiva de huecos 0.45m₀, y movilidades de electrones de 450 - 900 cm²/Vs y de huecos de 10 - 50 cm²/Vs [90]. La fase de baja temperatura del CdSe es la wurtzita, transformándose a esfalerita a 700 - 800°C [91]. En forma de película delgada, pueden obtenerse a temperatura ambiente cualquiera o una mezcla de las dos fases del CdSe [55, 92 - 96], dependiendo del método de preparación y de las condiciones de depósito.

El selenuro de cadmio, es un semiconductor que ha sido preparado e investigado por muchos grupos [55, 65, 68, 88]. Las propiedades eléctricas de las películas delgadas de CdSe también dependen del método de preparación y de las condiciones de depósito, debido

a la variación en la composición química y a la microestructura del material, mismas que determinan el número, el tipo y las propiedades de transporte de los portadores. Las películas de CdSe son siempre tipo *n* si poseen vacancias de Se (el Cd es un elemento donador de electrones). Los estados aceptores resultantes del Se proporcionan un nivel profundo [97] (~ 0.6 eV del borde de la banda de valencia) en la brecha de energía, de manera que no es posible la preparación directa de películas delgadas de CdSe tipo *p*. Sin embargo, se ha reportado [98] que la conductividad de muestras de *n*-CdSe puede convertirse a tipo *p* mediante un tratamiento térmico de las muestras a las cuales se les han implantado iones de Se, exhibiendo movilidades Hall de huecos de $0.4 - 0.6$ cm²/Vs y una densidad de huecos de 4.2×10^{14} a 9.8×10^{17} cm⁻³.

Las películas delgadas de CdSe químicamente depositadas sin tratamiento térmico exhiben una alta resistividad, $10^8 - 10^9$ Ωcm, la cual disminuye con tratamientos térmicos en vacío, llegando a tener valores tan bajos como 1 a 10 Ω cm [97]. Se han hecho estudios de la razón de la corriente bajo iluminación (fotocorriente) a corriente en obscuridad, obteniendo valores de $10^3 - 10^6$ para películas de CdSe depositadas a partir de un baño químico y horneadas a 500°C [63]. El atractivo e interés sobre este material reside en el valor adecuado de su brecha de energía y a su alta fotosensibilidad en la región visible del espectro de radiación solar. Los resultados de Prince [4] y Lofersky [5] sugieren una eficiencia teórica de conversión fotovoltaica de 20% en una unión *p-n* de estado sólido.

Recientemente se ha reportado el crecimiento epitaxial del CdSe sobre un monocristal de InP (111) [87], mediante la técnica DBQ, utilizando el nitrilo-triacetato de sodio y el selenosulfato de sodio como agentes complejantes y fuente de iones Se²⁻, respectivamente. El CdSe puede ser depositado a través de procesos de agregación de coloides o mediante el mecanismo de crecimiento "ión por ión", dependiendo de la presencia en solución de hidróxido de cadmio, el cual puede ser eliminado de la solución aumentando la concentración de agente complejante [99], existiendo una razón crítica, R_c , entre la concentración del agente complejante y la concentración de iones Cd²⁺; si $R < R_c$, el proceso de crecimiento es por agregación de nanocristales, y si $R > R_c$, el crecimiento se efectúa por incorporación de átomos individuales, dando lugar al mejor crecimiento expitaxial del CdSe

sobre el InP, con concentración de portadores tan altas como 10^{18} cm^{-3} [87], asociada a defectos estructurales.

En general, la técnica de crecimiento en solución transcurre lentamente y se obtienen películas delgadas semiconductoras de buena calidad. Esta técnica se caracteriza por la producción de películas delgadas uniformes, con espesores de película desde $0.05 \mu\text{m}$ a $0.3 \mu\text{m}$ en la mayoría de los casos. Sin embargo, algunos grupos de investigación han reportado espesores de película de CdSe de hasta $5 \mu\text{m}$ [70, 77, 89], para aplicaciones en celdas solares de barrera Schotky y PEC's.

En este trabajo se presentan técnicas de depósito por baño químico desarrolladas para depositar películas delgadas de selenuro de cadmio usando diferentes composiciones del baño químico. Se presenta la optimización de los parámetros del tratamiento posdepósito de las películas delgadas de CdSe, consistente en procesos de horneado en atmósfera de aire, respecto a la fotosensibilidad. Los resultados de estos estudios se presentan en este capítulo.

II.1.2. *Sistemas Experimentales.*

II.1.2.1. *Materiales Empleados.*

i). Reactivos Químicos.

Los reactivos químicos empleados para el depósito de las películas delgadas de CdSe fueron: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cadmio pentahidratado, 100 %), Na_2SO_3 (sulfito de sodio, 98.3%), $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (citrato de sodio dihidratado, 99.6 %) y $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tartrato de sodio dihidratado, 100 %), reactivos analíticos Monterrey, siendo los dos últimos utilizados como agentes complejantes [96,100]; $\text{Cd}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (acetato de cadmio dihidratado, 100 %) y $\text{NH}_3(\text{aq})$ (amoníaco acuoso, ~ 15 M) de reactivos analíticos Baker. Se empleó polvo de Se (99.5 %) y $(\text{CH}_3)_2\text{NCN}$ (dimetilcianamida, 99 %) de reactivos analíticos Aldrich, así como polvo de Al (100 %) de reactivos analíticos Baker, para la preparación de la N,N-dimetilselenourea (DMSU), la cual fue preparada en nuestro laboratorio, siguiendo el método reportado por Zingaro et. al [101, 102]. Los procesos de preparación de la DMSU y del Na_2SeSO_3 , se describen en las siguientes secciones

ii). Substratos.

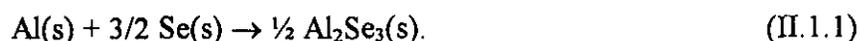
El depósito de películas delgadas de CdSe se realizó sobre substratos de vidrio tipo portaobjetos de la marca Corning, cuyas dimensiones son 25 mm x 75 mm x 1 mm.

Los substratos fueron sometidos a un proceso de limpieza previo al depósito, consistente en una inmersión en mezcla crómica para disolver grasas, lavado con agua y detergente, enjuague con agua corriente y finalmente con agua destilada. Una vez que los substratos se han secado, se procedió a su inmersión en el baño químico respectivo.

II.1.2.2. *Preparación de la N,N-dimetilselenourea.*

La N,N-dimetilselenourea es un reactivo químico utilizado recientemente como reactivo fuente de los iones Se^{2-} para la preparación de selenuros de metales semiconductores en forma de película delgada de buena calidad, entre los que se encuentra el CdSe [96, 100].

Este compuesto fue sintetizado, por primera vez en México, en los laboratorios del Departamento de Materiales Solares del Centro de Investigación en Energía de la UNAM, siguiendo la ruta de síntesis descrita en la literatura [101]. El proceso de síntesis inicia con la preparación de aproximadamente medio mol de selenuro de aluminio, Al_2Se_3 , haciendo reaccionar polvo de Al (100%, malla 325, Baker Analyzed) y polvo de Se (99.5%, malla 100, Aldrich) perfectamente mezclados, mediante la reacción



La reacción es iniciada mediante la combustión de una cinta de magnesio. Esta reacción es fuertemente exotérmica lo que permite su auto-sostenimiento desde el punto de vista energético. El reactor requerido para este proceso es un crisol de arcilla, debido a la gran cantidad de calor liberado.

El selenuro de aluminio se hace reaccionar con HCl (18.5%, Monterrey) agregado al reactor gradualmente para obtener un pequeño flujo de H_2Se gaseoso, mediante la reacción



Este proceso requiere de agitación permanente y el suministro suficiente de calor. El ácido selenhídrico gaseoso se hace circular mediante un pequeño flujo constante de un gas inerte, argón, hasta un reactor conteniendo una mezcla de 41 ml (~ 0.5 moles) de $(\text{CH}_3)_2\text{NCN}$

(dimetilcianamida), 75 ml de solución acuosa de $\text{NH}_3(\text{aq.})$ al 28.8% y 25 ml de agua destilada. Los gases producto de las reacciones son lavados en un lecho de NaOH (s) y en dos o tres soluciones diluidas de NaOH , antes de ser enviados al extractor de gases. La reacción se efectúa a temperatura ambiente, es exotérmica y conduce a la formación de la N,N-dimetilselenourea, DMSU, ocurriendo la siguiente reacción de equilibrio



la cual ocurre solo en presencia de los iones OH^- provenientes del $\text{NH}_3(\text{aq.})$. Los primeros cristales de DMSU aparecen después de dos horas de iniciada la reacción, y concluye en cuatro o cinco horas, momento en el que se suspende la generación de H_2Se . La solución y precipitado de DMSU contenidos en el reactor, son enfriados en un baño de hielo para aumentar la cantidad de DMSU cristalizada. El precipitado de DMSU es separado de la solución mediante filtración, se lava en repetidas ocasiones con una mezcla de etanol absoluto y agua destilada al 50%, enfriada a la menor temperatura posible. La DMSU sólida retenida en el papel filtro se seca en un desecador haciendo vacío sobre este. Los cristales de DMSU tienen una coloración blanca o ligeramente rosada. El almacenamiento se hace en un recipiente hermético, desplazando el oxígeno mediante un gas inerte, argón, para evitar la oxidación de la DMSU. La DMSU es ligeramente soluble en benceno, la recristalización empleando este solvente produce una forma estable de la N,N-dimetilselenourea [101].

II.1.2.3. Preparación del Selenosulfato de Sodio.

La preparación de películas delgadas de CdSe químicamente depositadas, por la vía del selenosulfato de sodio, Na_2SeSO_3 , como fuente de los iones Se^{2-} , ha sido efectuado y reportado por muchos autores [55, 84, 93 – 95, 103-105]. El procedimiento empleado en este trabajo para su preparación es el siguiente: se disuelven 12.5 g de Na_2SO_3 en 100 ml de agua destilada contenidos en un matraz erlenmeyer de 250 ml, y se añaden 1.5 gr de polvo de Se (99.5%, malla 100, Aldrich). La mezcla se mantiene a 80°C con agitación constante, durante 5-6 h, obteniendo una solución casi clara. Esa solución se enfría hasta temperatura ambiente y se filtra, obteniendo así una solución de selenosulfato de sodio totalmente clara, cuya concentración es $\sim 0.18 \text{ M}$.

II.1.2.4. *Depósito Químico de las Películas.*

Los baños conteniendo citrato o tartrato de sodio fueron designados como baño de citrato y baño de tartrato, respectivamente. El procedimiento de preparación del baño químico fue: a 30 ml de solución de la sal de cadmio 0.1 M se añadieron 12 ml de solución de citrato de sodio o de tartrato de sodio 1 M, 12 ml de $\text{NH}_3(\text{aq.})$ 1.5 M, 30 ml de una solución recién preparada conteniendo 0.4 g de N,N-dimetilselenourea y 30 ml de Na_2SO_3 0.01 M, y 16 ml de agua destilada, siendo el volumen total de la solución 100 ml. Los substratos fueron colocados verticalmente contra la pared de los vasos de precipitado. Las películas se depositaron a temperatura ambiente y a diferentes tiempos de depósito; de 4 h a 16 h para el caso del proceso con citrato y de 2 h a 10 h para el caso del proceso con tartrato. Si el proceso de depósito excede el tiempo máximo antes citado, la película comienza a desprenderse del substrato. Los substratos con película fueron sometidos a los procesos de lavado con agua destilada y de secado con aire.

También fueron preparados baños químicos conteniendo selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3) como fuente de los iones selenuro, para efectos de comparación. El selenosulfato de sodio es el reactivo más comúnmente usado como fuente de iones selenuro en los procesos de depósito de películas delgadas de selenuros de metales; fue propuesto por primera vez en 1969 por Fofanov y Kitaev [50] para el depósito de películas delgadas de selenuro de plomo (PbSe), y posteriormente fue adoptado por muchos otros grupos para preparar este y otros selenuros de metales [58].

El baño químico conteniendo selenosulfato de sodio fue preparado de la siguiente manera: En un vaso de precipitados de 100 ml fueron mezclados 15 ml de nitrato de cadmio 0.1 M y 2.5 ml de solución de citrato de sodio 1 M, 30 ml de solución de selenosulfato de sodio ~ 0.18 M y agua destilada suficiente para completar un volumen total de 100 ml. En este trabajo este baño será llamado como baño de selenosulfato. Las películas delgadas de CdSe fueron depositadas a temperatura ambiente durante 24 h. Las películas obtenidas del baño de selenosulfato son de menor calidad que las obtenidas de los baños conteniendo N,N-dimetilselenourea.

Se obtuvo depósito de película sobre ambos lados del substrato. Todas las mediciones fueron realizadas sobre la película de la cara del sustrato más cercana a la pared

del vaso durante el depósito. La película del lado opuesto del sustrato fue removida con algodón humedecido con ácido clorhídrico diluido.

II.1.2.5. *Películas Substrato.*

Una de las limitantes en los procesos de crecimiento de películas de CdSe es la pobre adhesión de las películas al sustrato de vidrio, y por lo tanto espesores pequeños. Con el objetivo de obtener películas de mayor espesor se recurrió al predepósito de películas sustrato con una mayor adherencia al sustrato, tales como el sulfuro de cadmio (CdS) [2], el sulfuro de zinc (ZnS) [105] y el sulfuro de estaño (SnS) [106]. Los procesos de depósito de estos materiales se describen en las referencias correspondientes o en un artículo de revisión reciente de Nair et al. [106].

El CdS es uno de los semiconductores más extensamente investigados en forma de película delgada, ha sido preparado mediante una gran variedad de técnicas, siendo su principal aplicación la fabricación de celdas solares. El CdS crece generalmente con estructura tipo wurtzita con orientación fuertemente preferencial con el plano (002) paralelo al sustrato y el eje c perpendicular al sustrato [2]. En el Departamento de Materiales Solares de la UNAM, el CdS ha sido ampliamente estudiado y es preparado por la técnica de crecimiento en solución [105, 106] a partir de acetato de cadmio 0.1 M, citrato de sodio 1 M, hidróxido de amonio y tiourea 1 M. Estas películas se caracterizan por ser altamente fotosensibles, sin ningún tratamiento posdepósito; el horneado en aire a temperaturas de 400°C a 500°C las convierte en conductoras tipo *n*, debido a la formación de CdO [106].

El ZnS es un material con brecha de energía de 3.7 eV [107] e índice de refracción en la región del visible de 2.37 [108]. La combinación de estas propiedades ha permitido que las películas delgadas de ZnS sean usadas en aplicaciones tales como: electroluminiscencia (cuando son impurificadas con Mn), catodoluminiscencia (impurificadas con Ag, Al, Cu o In), diodos luminiscentes en el azul, recubrimientos ópticos y electro-ópticos [109], etc. Las películas delgadas de ZnS químicamente depositadas se obtienen a partir de soluciones de sulfato de zinc 1 M, solución buffer NH₃/NH₄Cl (pH 10), TEA 1 M y tioacetamida (TA) 1 M [110]. Estas películas sin tratamiento posdepósito son muy resistivas, incrementando

drásticamente su conductividad con el horneado en aire a 500°C, debido a la parcial conversión del ZnS a ZnO.

El SnS es un material con brecha de energía de 1.3 eV [107] y tiene un gran potencial de aplicación en dispositivos relacionados con la conservación de energía y el aprovechamiento de la energía solar, debido a las excelentes características de costo, disponibilidad, toxicidad y estabilidad. Las películas delgadas de SnS químicamente depositadas se preparan a partir de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disuelto en acetona, TEA al 50%, TA 1 M e hidróxido de amonio 4 M [106, 111]. Las muestras sin tratamientos posdeposición son resistivas, exhibiendo una pequeña conductividad tipo *p*. El horneado en aire de estas películas les confiere una alta conductividad eléctrica debido a la formación de óxido de estaño no estequiométrico (SnO_{2-x}), y las hace casi transparentes. Si el óxido de estaño es estequiométrico, la resistividad aumenta [106].

II.1.3. Caracterización.

El espesor de las películas delgadas de CdSe fue medido mediante una unidad de medición de espesor Alpha-Step 100. El error experimental en la medición del espesor es menor a 10 % para películas de espesores mayores a 0.1 μm , aumentando para espesores menores. La caracterización óptica, medición de transmitancia, se realizó en un espectrofotómetro UV-VIS Shimadzu UV-1601 en el intervalo de longitudes de onda de 200 - 1100 nm y en un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Shimadzu UV-3101 PC, haciendo incidir el rayo de luz por el lado de la película, usando como muestra de referencia el aire. Los estudios de difracción de rayos X, XRD, fueron realizados con radiación Cu- K_α mediante un difractómetro Siemens D-500, en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Las mediciones de conductividad eléctrica se realizaron sobre las películas de CdSe usando un par de electrodos coplanares de plata, de 5 mm de longitud por 5 mm de separación. Las mediciones de corriente en oscuridad y de fotocorriente fueron efectuadas mediante el uso de una fuente de voltaje programable Keithley 230 y un pico-amperímetro Keithley 619. Después de permitir que la lectura de corriente en oscuridad alcanzara el estado estable, se midió la corriente bajo oscuridad durante 50 s, iluminando a continuación

durante 100 s con una lámpara de tungsteno-halógeno de 2.12 kW m⁻² de intensidad y observando durante 50 s el decaimiento de la fotocorriente después de apagar la lámpara. En algunos casos los tiempos de mediciones de corriente en oscuridad y de fotocorriente fueron de 10 s, respectivamente. El voltaje aplicado a través de los electrodos de plata fue de 100, 10 o 1 V dc.

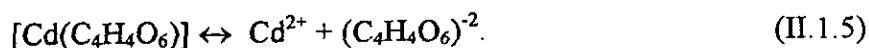
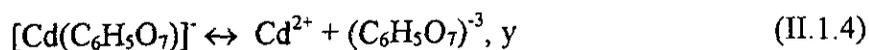
Los tratamientos térmicos de las películas fueron realizados en un horno Lindberg/Eurotherm modelo 847, en atmósfera de aire, a diferentes tiempos y a distintas temperaturas de horneado.

El equipo de caracterización antes descrito, se utilizó de manera rutinaria para caracterizar todos los materiales estudiados en este proyecto de investigación.

II.1.4. Resultados y Discusión.

II.1.4.1. Crecimiento de Películas de CdSe.

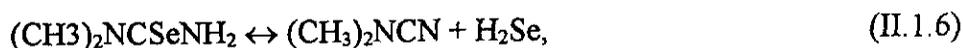
La reacción de formación del CdSe requiere necesariamente de la existencia en solución de los iones Cd²⁺ y Se²⁻. Los iones Cd²⁺ son liberados de los respectivos iones complejos de citrato y tartrato, mediante las reacciones de disociación



Los reactivos fuente de los iones Se²⁻ fueron la DMSU y el Na₂SeSO₃, cuyas reacciones de disociación son las siguientes:

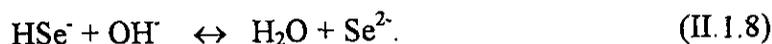
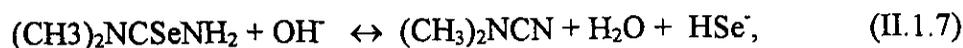
a. Hidrólisis de la DMSU.

En el baño químico conteniendo la DMSU, preparado para la obtención de los selenuros de metales, la reacción global de descomposición [102] de la DMSU es



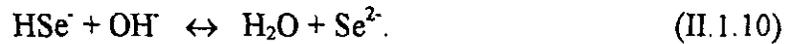
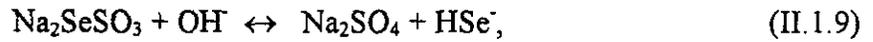
donde el H₂Se se disocia posteriormente para producir los iones Se²⁻ necesarios para la formación del selenuro metálico correspondiente.

La liberación de los iones Se²⁻ en el interior del baño químico, ocurre debido a la reacción de descomposición alcalina de la DMSU, de la siguiente manera

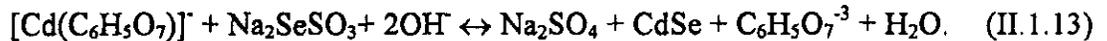
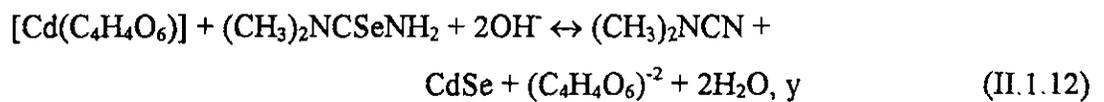
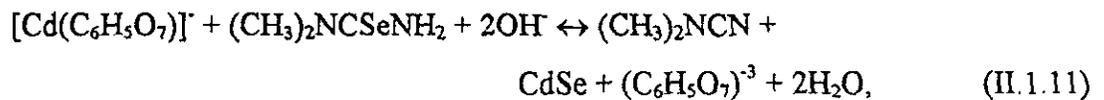


b. *Disociación del Na₂SeSO₃.*

El proceso liberación de los iones Se²⁻ a partir del Na₂SeSO₃ ocurre a través de las reacciones de disociación siguientes:



Las ecuaciones globales para la formación del CdSe en los baños químicos conteniendo citrato, tartrato y selenosulfato de sodio, son, respectivamente



En la figura II.1.1 se muestran las curvas de crecimiento de las películas obtenidas mediante el proceso de depósito vía citrato y el proceso de depósito vía tartrato, depositadas a temperatura ambiente, ~ 25 °C, como función del tiempo de depósito. La velocidad de crecimiento es considerablemente mayor en el proceso del tartrato respecto a la del citrato. Este comportamiento es esperado debido a la mayor estabilidad de los complejos de cadmio formados por los iones citrato, [Cd(citrato)], $K = 10^{3.65}$, comparada con la del complejo formado por el tartrato, [Cd(tartrato)], $K = 10^{1.6}$, indicando menores velocidades de disociación del complejo de citrato [100] Los espesores máximos obtenidos son: 0.16 μm para el caso del proceso vía citrato y 0.28 μm para el caso del proceso vía tartrato.

Las películas de CdSe se desprenden de los sustratos de vidrio durante el proceso de lavado con agua, si el tiempo de depósito excede de 16 h para el proceso vía citrato y de 12 h para el proceso vía tartrato. En el caso del baño de selenosulfato, el espesor terminal alcanzado fue de 0.3 μm en 24 h de depósito, en este caso la película no se desprende del sustrato, aunque su calidad es inferior a la obtenida de los baños de citrato y de tartrato, es decir, no son especularmente reflectivas, al parecer la componente difusa es mayor.

Con el objetivo de investigar el efecto de la temperatura de depósito sobre el espesor de las películas delgadas de CdSe, se realizaron depósitos a las temperaturas ambiente (21°C), 40°C, 60°C y 80°C, mediante la fórmula de citrato. Para evitar el desprendimiento de

las películas, se predeposición en los substratos de vidrio una película delgada de CdS depositada a 60°C durante 2 h ($< 0.05 \mu\text{m}$). Los resultados de estos experimentos se muestran en la figura II.1.2, de donde se observa un notable incremento en la velocidad de depósito de las películas como función del tiempo y de la temperatura de depósito.

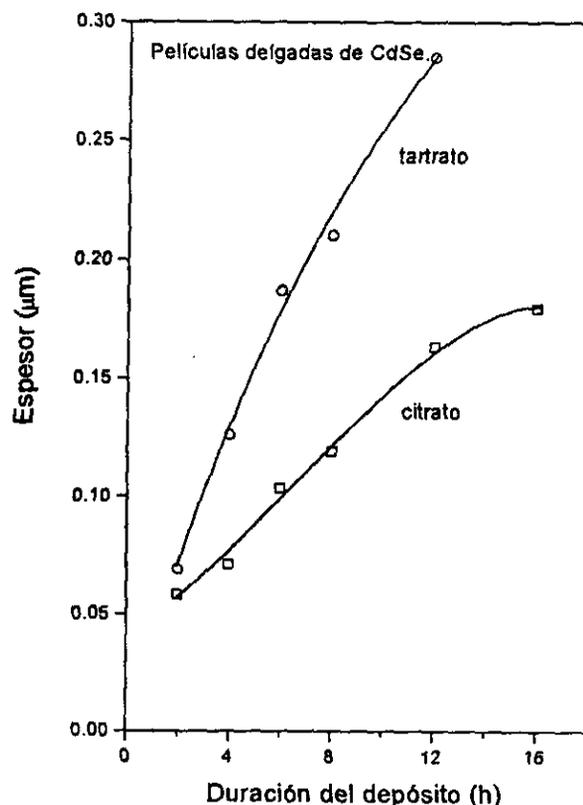


Figura II.1.1. Variación del espesor de las películas delgadas de CdSe como función del tiempo de depósito, obtenidas a temperatura ambiente de baños de citrato y de tartrato.*

El proceso a 60°C es el que muestra la mayor velocidad de depósito y el mayor espesor terminal, $0.3 \mu\text{m}$ ($\sim 12 \text{ h}$), siendo esta la temperatura óptima de depósito. A la temperatura de 80°C el proceso se efectúa mediante la formación de una mayor cantidad de precipitado, lo que conduce a un rápido agotamiento de reactivos y a un espesor terminal de $0.25 \mu\text{m}$ (menor que a 40 y 60°C). Debe mencionarse que se observaron indicios de

* Los símbolos corresponden a las mediciones experimentales y las líneas continuas son solamente guías visuales.

desprendimiento de película para tiempos de depósito superiores a 25 h. Si se requieren muestras de CdSe de espesores de 1 μm o mayores, lo recomendable es depositar sobre películas sustrato capas sucesivas de CdSe, con tiempos de depósito de 8 a 10 h, a 60°C. Se ha observado que tres o cuatro depósitos sucesivos producen películas de buena calidad (espesor $\sim 1 \mu\text{m}$).

En la tabla II.1.1 se muestran los valores del espesor de películas de CdSe depositadas sobre sustratos de vidrio a temperatura ambiente vía citrato y tartrato, junto con los espesores de las muestras de CdSe depositadas sobre una película de CdS ($< 0.05 \mu\text{m}$) a temperatura ambiente, 40°C, 60°C y 80°C.

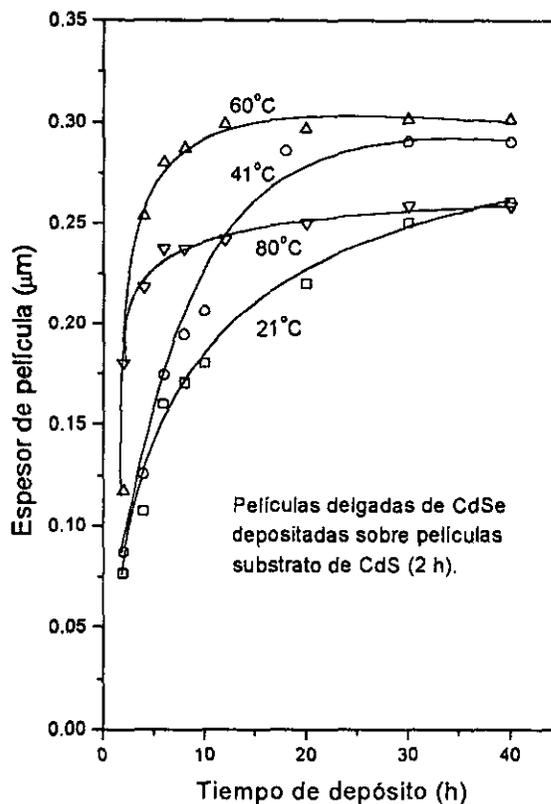


Figura II.1.2. Espesor de películas delgadas de CdSe vía citrato, depositadas sobre una película sustrato de CdS ($< 0.05 \mu\text{m}$) a temperatura ambiente, 40°C, 60°C y 80°C, como función del tiempo de depósito.*

* Los símbolos corresponden a las mediciones experimentales y las líneas continuas son solamente guías visuales.

II.1.4.2. Caracterización Óptica.

Las propiedades ópticas de las películas delgadas obtenidas por baño químico, están muy relacionadas con su morfología. El crecimiento de pequeñas partículas en forma de polvo, sobre la superficie de la película delgada, produce pérdidas de fotones por mecanismos de dispersión [112]. En la figura II.1.3 se muestran los espectros de transmitancia de películas delgadas de CdSe químicamente depositadas a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$), obtenidas mediante los procesos vía citrato, y vía tartrato, como función del tiempo de depósito (espesor). El valor de la transmitancia es poco sensible al espesor de película para $\lambda > 600$ nm, pero se observa una disminución importante para longitudes de onda menores; la transmitancia óptica disminuye para espesores de película mayores.

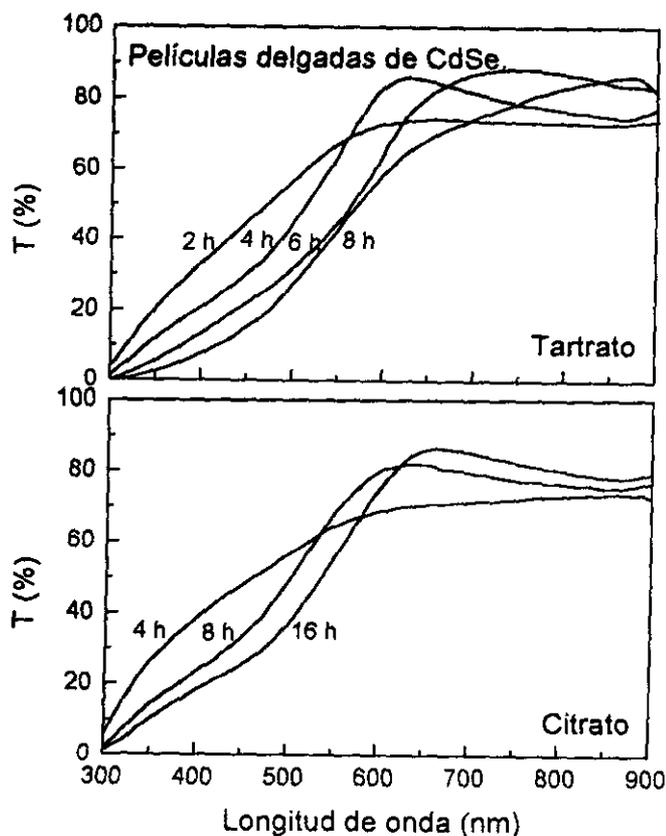


Figura II.1.3. Espectros de transmitancia de las películas de CdSe obtenidas a temperatura ambiente mediante los procesos vía citrato y vía tartrato, como función del tiempo de depósito (espesor).

Tabla II.1.1. Espesor de películas de CdSe, μm .

Tiempo de dep. (h)	Substrato de vidrio.		Película substrato de CdS ($< 0.05 \mu\text{m}$).			
	Citrato (25°C)	Tartrato (25°C)	Citrato (21°C)	Citrato (40°C)	Citrato (60°C)	Citrato (80°C)
2	0.058	0.069	0.077	0.087	0.12	0.18
4	0.071	0.13	0.11	0.13	0.25	0.22
6	0.10	0.19	0.16	0.17	0.28	0.24
8	0.12	0.21	0.17	0.19	0.29	0.24
10		0.28	0.18	0.21		
12	0.16				0.3	0.24
16	0.18					
18				0.29		
20			0.22		0.3	0.25
30			0.25	0.29	0.3	0.26
40			0.26	0.29	0.3	0.26

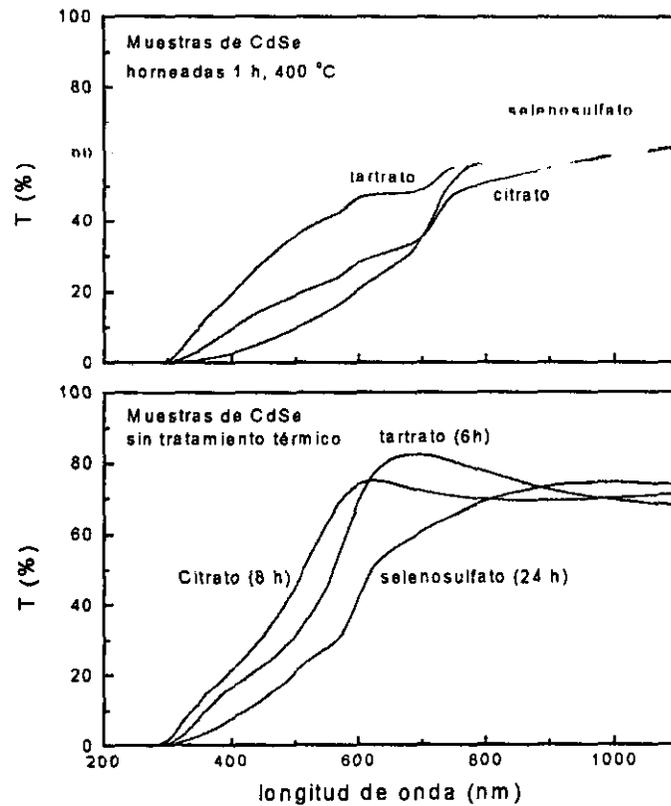


Figura II.1.4. Espectros de transmitancia de películas delgadas de CdSe obtenidas de baños de citrato (8 h), tartrato (6 h) y selenosulfato (24 h), para muestras sin tratamiento térmico y horneadas en atmósfera de aire a 400°C.

En la figura II.1.4 se hace una comparación de la transmitancia de películas obtenidas por las tres vías antes citadas, para muestras representativas de distintos espesores, mostrando además el efecto del horneado sobre la transmitancia. Estas curvas muestran la buena calidad de las películas obtenidas por la vía de la DMSU, obsérvense los máximos en T, perfectamente definidos. En la región de 600 nm – 800 nm, la transmitancia óptica de las películas obtenidas con DMSU, es > 70%, y superior a la obtenida con selenosulfato, en las muestras sin tratamiento térmico. El crecimiento de pequeñas partículas sobre la película delgada de CdSe para el caso del proceso vía selenosulfato, causa una caída continua en intervalo del espectro de transmitancia, que es debida principalmente a procesos de dispersión.

En el caso de las muestras horneadas, se observa una que los umbrales de absorción están menos definidos, debido a la posible estratificación del tamaño de grano y a la formación de algunos compuestos no identificados, lo cual puede aumentar los procesos de dispersión. Debe hacerse notar que no se dispone de los espectros de reflectancia especular y difusa, limitando la capacidad de interpretación de estos resultados.

Las brechas de energías (E_g) de las películas sin tratamiento térmico se calcularon de las curvas de α^2 vs. $h\nu$ mostradas en la figura II.1.5, donde α es el coeficiente de absorción óptica expresado en cm^{-1} , calculado de los datos de transmitancia, y $h\nu$ es la energía de la radiación electromagnética expresada en eV, siendo ν su frecuencia expresada en s^{-1} .

Los valores de E_g varían entre 1.95 eV y 2.26 eV, siendo significativamente mayores al valor del material grueso (1.7 eV) [32]. Se sabe que la desviación del valor de E_g del CdSe en forma de película delgada, respecto de su valor en el material grueso, se debe a efectos de confinamiento cuántico de estados electrónicos [38, 113], originados por la presencia de granos de tamaño pequeño, generalmente del orden de 3-10 nm. El estudio detallado de los efectos de confinamiento cuántico en películas delgadas de nanopartículas de CdSe es importante para su desarrollo como un material de alta calidad para aplicaciones en estructuras de celdas solares fotovoltaicas. Para el caso particular de películas delgadas de CdSe, la literatura reporta confinamiento fuerte y débil para de brecha de energía de ~ 2.2 eV y ~ 1.73 eV [40], por lo que la películas preparadas en este trabajo, corresponden al caso

de confinamiento fuerte. La expresión que relaciona la brecha de energía, E_g , con el radio promedio de los granos en la película delgada de CdSe, r , está dada por la expresión (I.4.16)

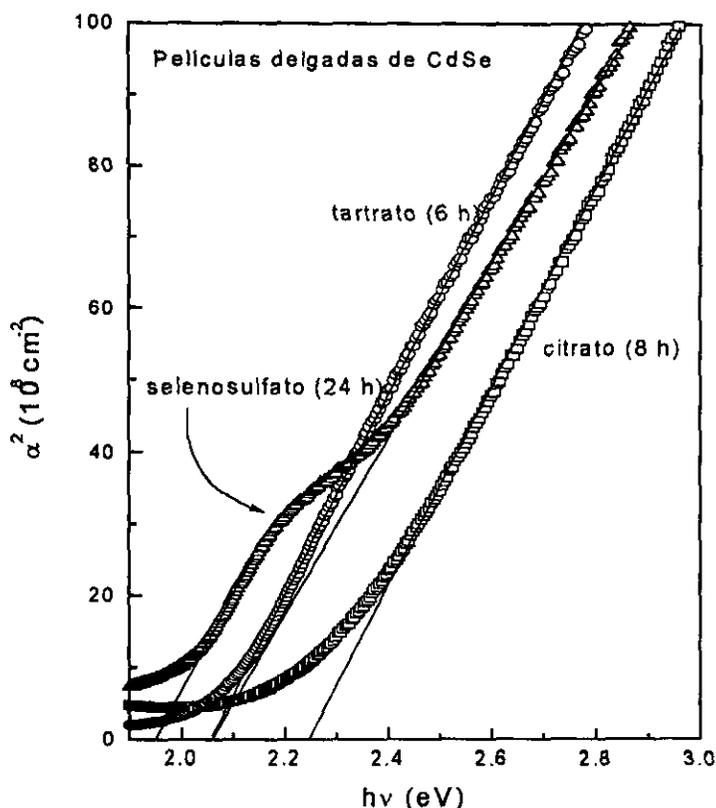


Figura II.1.5. α^2 vs. $h\nu$ para muestras de CdSe sin tratamiento térmico. Nótese que los valores E_g son notablemente mayores al valor correspondiente del material grueso (1.7 eV).

En películas delgadas de CdSe químicamente depositadas, se han obtenido corrimientos en E_g de hasta 0.5 eV [94] con respecto del valor correspondiente al material cristalino. Este mismo efecto ha sido reportado para el caso de películas delgadas químicamente depositadas de CdS[105], con corrimientos en E_g de 0.22 eV. El valor típico del tamaño de grano de estas películas es de 4 nm.

En este trabajo se observaron corrimientos de E_g de 0.35 eV para los casos de las películas de CdSe obtenidas por las vías del tartrato y del selenosulfato, y de 0.56 eV para el caso de las películas obtenidas vía citrato. Estos resultados permiten estimar, mediante la ecuación (I.4.16), los valores del radio promedio de las partículas, dando como resultado

radios de 3.25 nm y 2.5 nm (o tamaños de grano de 6.5 nm y 5 nm), respectivamente. Para efectos de cálculo se emplearon los siguientes valores tomados de la literatura [32]: $m_e = 0.13m_0$, $m_h = 0.45m_0$ y $\varepsilon = 8.85 \times 10^{-11} \text{ Fm}^{-1}$, para el CdSe.

Sin embargo, para el caso del CdSe vía selenosulfato de sodio, se obtienen dos valores de E_g , el menor de los cuales, 1.95 eV, es muy cercano al reportado para este material. Estos valores de la brecha de energía pueden deberse a que en este material se tienen dos tamaños de grano promedio dominantes, el mayor de los cuales corresponde al valor de 1.95 eV, quedando fuera del criterio de nanopartículas.

II.1.4.3. Caracterización Estructural.

Los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de CdSe no exhiben pico alguno, por lo que se concluye que son amorfas o su cristalinidad es muy pobre, por lo que no fue posible estimar su tamaño de grano y compararlo con el calculado a partir de la E_g observada. Sin embargo, el horneado en aire de las películas de CdSe a 400°C durante 1 h mejora notablemente la cristalinidad del material y produce picos detectables en los patrones de difracción de rayos X, los cuales se muestran en la figura II.1.6. De la figura II.1.4 se puede observar que el incremento en la cristalinidad de las películas de CdSe con el proceso de horneado a 400°C, es acompañado por un corrimiento en el borde de absorción óptica hacia menores energías (mayores longitudes de onda), acercándose al valor reportado para el CdSe cristalino (1.7 eV).

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras de CdSe con tratamiento térmico y su comparación con los patrones estándar de las fases cúbica (JCPDS 19-191) y hexagonal (JCPDS 8-459), indican que la fase predominante es la hexagonal (cadmoselita, estructura tipo wurtzita), en las formulaciones del citrato y tartrato, y cúbica en la formulación del selenosulfato, donde la fase hexagonal está presente pero en mucha menor proporción. En todas las películas se observa que las reflexiones correspondientes al plano (002) de la fase hexagonal y al (111) de la fase cúbica son considerablemente más fuertes. Esto concuerda con orientación aleatoria en el caso del CdSe cúbico (selenosulfato) pero indica fuerte orientación en el caso del CdSe hexagonal (citrato y tartrato). Es decir, los cristales de CdSe hexagonal crecieron con el eje c orientado perpendicularmente al plano

del sustrato, siendo esta una característica común de películas delgadas policristalinas que cristalizan en su fase hexagonal. Aunque la fase hexagonal es la predominante, hay evidencia de coexistencia de ambas fases en la muestra, dado el notable traslape de las reflexiones de los planos $(002)_h$ y $(111)_c$, $(110)_h$ y $(220)_c$, $(112)_h$ y $(311)_c$, de los patrones de difracción estándar de las fases hexagonal y cúbica.

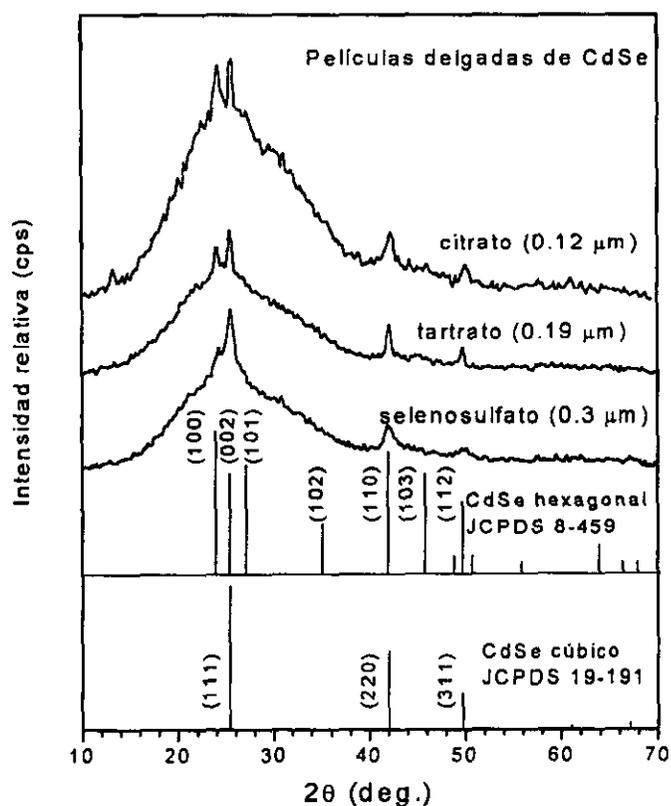


Figura II.1.6. Patrones de difracción de rayos X (Cu - K_{α}) de películas de CdSe de citrato (8 h), tartrato (6 h) y selenosulfato (24 h), horneadas en aire durante 1 h a 400°C.

II.1.4.4. Caracterización Eléctrica.

En la discusión de las propiedades eléctricas de materiales semiconductores intrínsecos, el concepto de fotosensibilidad S es muy importante. S se ha definido como [100, 114, 115]:

$$S = (\sigma_i - \sigma_o) / \sigma_o, \quad \text{ó} \quad \text{(II.1.16)}$$

$$S = (I_i - I_o) / I_d, \quad \text{(II.1.17)}$$

donde σ es la conductividad eléctrica e I es la corriente, los subíndices i y o se refieren a condiciones de iluminación y de obscuridad, respectivamente. S es cero para muestras que no son sensitivas a la luz, o bien, tiende a cero para muestras muy conductivas.

En esta sección del trabajo se presenta la influencia del horneado en aire sobre la fotosensibilidad de las películas delgadas de CdSe químicamente depositadas vía citrato o vía tartrato; el horneado de las películas obtenidas vía selenosulfato no produce resultados satisfactorios, su fotorespuesta es muy pequeña, por lo que no se presentan. Se considera que tales películas requieren de tratamientos y procesos de horneado especiales, tales como la introducción de átomos de Cu como sensibilizadores [63], para obtener películas con fotosensibilidades semejantes a las de las películas obtenida por la vía del citrato o del tartrato.

Efecto de la Temperatura de Horneado Sobre la Fotosensibilidad.

En la figura II.1.7 se muestra la fotocorriente de películas obtenidas vía citrato de 8 h (0.12 μm). Se observa el efecto que tiene el horneado en aire a distintas temperaturas, sobre la conductividad de las películas: la corriente y por lo tanto la conductividad bajo condiciones de obscuridad disminuyen en aproximadamente un orden de magnitud para muestras horneadas a altas temperaturas.

La fotocorriente crece de manera constante a medida que se aumenta la temperatura de horneado, llegando a incrementarse hasta cinco ordenes de magnitud a la temperatura de 400°C, temperatura a partir de la cual la fotocorriente descende a medida que la temperatura de horneado aumenta aún más. Para las mediciones se aplicaron 10 V en dc; la iluminación se efectuó durante 100 s (precedida y seguida por períodos de obscuridad de 50 s) mediante una lámpara de tungsteno halógeno con una potencia de 2.12 kW/m². En la tabla II.1.2 se muestran las propiedades eléctricas de estas muestras, asumiendo que el espesor de las películas de CdSe es de 0.12 μm y que este no cambia significativamente con los procesos de horneado (no fue posible detectar con precisión, mediante el instrumento disponible para medición de espesores, variaciones en el espesor de las películas horneadas). Los valores de conductividad presentados en la tabla no son por lo tanto precisos, pero si nos dan idea del orden de magnitud de esta propiedad.

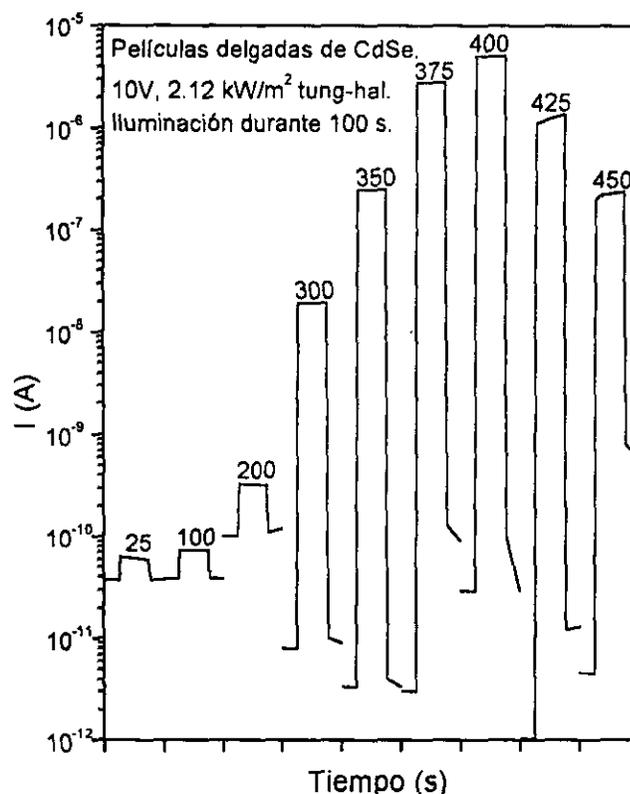


Figura II.1.7. Fotocorriente para muestras de CdSe vía citrato (8 h) horneadas en aire durante 1 h, como función de la temperatura horneado, expresada en °C.

La fotosensibilidad de las muestras de CdSe vía citrato (8 h) y tartrato (6 h) horneadas en aire durante una hora, se muestra en la figura II.1.8. Debe mencionarse que las películas de CdSe sin ningún tratamiento térmico son poco fotosensibles, $S < 1$. El proceso de horneado mejora la cristalinidad del material (figuras II.1.4 y II.1.6), así como la quimisorción de oxígeno en la región intergranular [96, 100], conduciendo a un decremento en la corriente bajo oscuridad y a un incremento en la fotocorriente [116, 117]. De esta manera, la fotosensibilidad de las películas delgadas de CdSe se incrementa de manera constante conforme la temperatura de horneado aumenta, hasta que la continua incorporación de oxígeno conduce a una transformación química de las películas. De la figura II.1.8 puede observarse que para muestras que han sido horneadas a un tiempo constante (1 h), se obtienen las más altos valores de fotosensibilidad en el intervalo de temperaturas de 375°C a 425°C.

Tabla II.1.2. Propiedades eléctricas de muestras de CdSe de 0.12 μm , como función de la temperatura de horneado en aire, 1 h de horneado.

$T_{\text{horn.}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	I_0 (A)	I_i (A)	$R_{o\Box}$ (Ω/\Box)	$R_{i\Box}$ (Ω/\Box)	σ_o ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ_i ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
25	3.8E-11	6.43E-11	2.63E11	1.56E11	3.17E-7	5.36E-7
100	3.9E-11	7.32E-11	2.56E11	1.37E11	3.25E-7	6.10E-7
200	1E-10	3.3E-10	1.00E11	3.03E10	8.33E-7	2.75E-6
300	8.05E-12	1.95E-8	1.24E12	5.13E8	6.71E-8	1.63E-4
350	3.3E-12	2.48E-7	3.03E12	4.03E7	2.75E-8	2.07E-3
375	3.05E-12	2.83E-6	3.28E12	3.53E6	2.54E-8	2.36E-2
400	2.88E-11	5.2E-6	3.47E11	1.92E6	2.40E-7	4.33E-2
425	1.05E-12	1.4E-6	9.52E12	7.14E6	8.75E-9	1.17E-2
450	4.6E-12	2.4E-7	2.17E12	4.17E7	3.83E-8	2.00E-3

Debe hacerse notar que el comportamiento de las películas delgadas de CdSe horneadas en aire, difiere mucho del comportamiento de las películas delgadas de CdS [105]. Típicamente una película de CdS de 0.2 μm , sin tratamiento térmico, tiene una fotosensibilidad muy alta, pero con un lento decaimiento de la fotocorriente. El horneado en aire de las películas de CdS a 400-450 $^{\circ}\text{C}$, durante 1 h, las hace muy conductivas (conductividades bajo obscuridad de 200 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) y poco fotosensitivas. Este comportamiento se debe a la conversión parcial de CdS a CdO no estequiométrico, proceso que no ocurre en el caso de las películas delgadas de CdSe para el mismo intervalo de temperaturas.

La elección de la temperatura de horneado de las películas delgadas de CdSe dependerá de la aplicación que se les pretenda dar. Por ejemplo, para una temperatura de horneado de 350 $^{\circ}\text{C}$ (figuras 7 y 8) la fotosensibilidad de las películas es $> 10^5$; el horneado a temperaturas mayores (375 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$ o 425 $^{\circ}\text{C}$) aumenta de manera marginal la fotosensibilidad, sin embargo, la fotocorriente exhibida en el caso de las películas horneadas a 400 $^{\circ}\text{C}$ es aproximadamente 20 veces mayor que la correspondiente a las muestras horneadas a 350 $^{\circ}\text{C}$, y el horneado a 425 $^{\circ}\text{C}$ conduce a la disminución tanto de la corriente bajo obscuridad como de la fotocorriente. Se observa que a partir del horneado a 425 $^{\circ}\text{C}$, la fotocorriente se incrementa con el tiempo de iluminación (figura II.1.7); efecto característico de un alto grado de quimisorción de oxígeno (O^{2-}) en las fronteras de grano, introduciendo

barreras de potencial significativamente altas para el transporte de electrones (reduciendo la movilidad electrónica bajo oscuridad). Esta barrera de potencial disminuye por atrapamiento de los huecos generados, aumentando la movilidad electrónica y por lo tanto la fotoconductividad del material bajo condiciones de iluminación [116, 117]. El tiempo de decaimiento de la fotocorriente es corto, < 1 s por cada 5 ordenes de magnitud o < 200 milisegundos por cada orden de magnitud, para todas las muestras horneadas en el intervalo de temperatura de 300°C a 450°C .

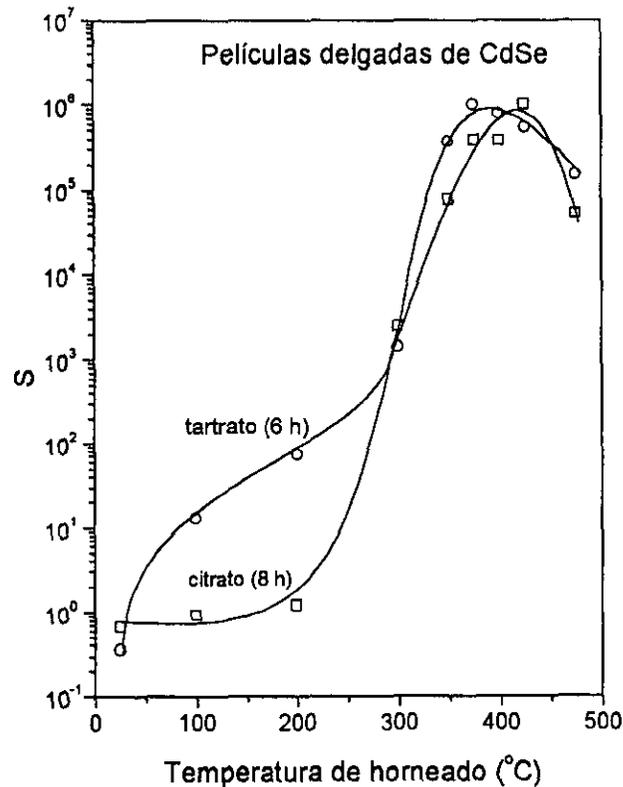


Figura II.1.8. Fotosensibilidad S de películas delgadas de CdSe horneadas en aire (1 h), como función de la temperatura de horneado.*

Variación de la Fotosensibilidad con el Espesor de las Películas y la Duración del Horneado.

En la figura II.1.9 se presentan los resultados de la fotosensibilidad de películas delgadas de CdSe vía citrato y tartrato, como función del espesor. Las muestras se

* Los símbolos corresponden a las mediciones experimentales y las líneas continuas son solamente guías visuales.

hornearon durante 1 h a dos temperaturas, 375°C y 400°C. La intensidad de iluminación en este experimento fue de 2.12 kW m^{-2} (lámpara de tungsteno-halógeno) y el voltaje aplicado fue de 10 V de dc. Se observa que una muestra de $0.07 \mu\text{m}$ de espesor obtenida vía citrato (4 h) y horneada a 400°C o una muestra de $0.12 \mu\text{m}$ de espesor obtenida vía tartrato (4 h) y horneada a 375°C, exhiben fotosensibilidades superiores a las correspondientes para muestras de mayor espesor obtenidas de sus respectivos baños. Sin embargo, los valores de corriente en oscuridad y de fotocorriente son mayores para películas de mayores espesores a los indicados previamente.

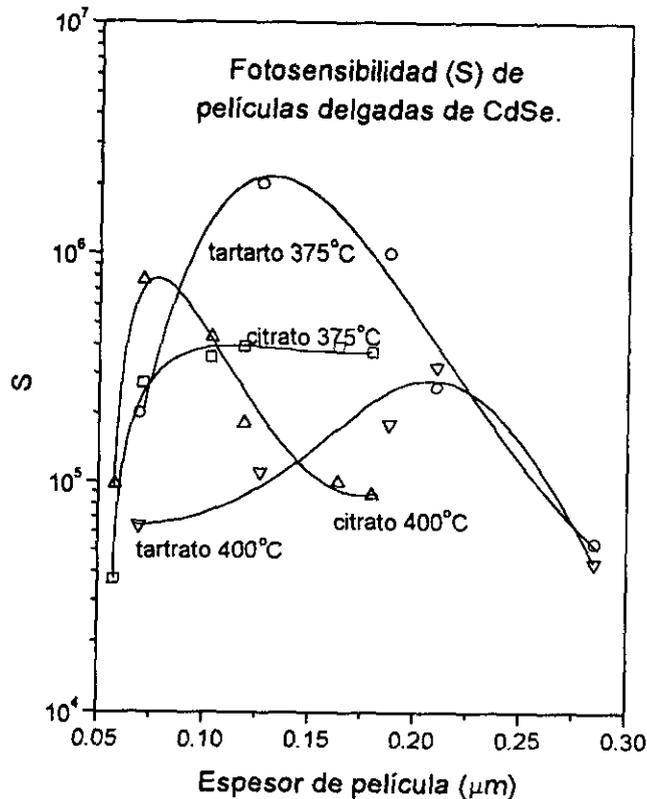


Fig. II.1.9. Fotosensibilidad vs. espesor de película para muestras obtenidas vía citrato y tartrato, horneadas a 375°C y a 400°C durante 1 h.*

* Los símbolos corresponden a las mediciones experimentales y las líneas continuas son solamente guías visuales.

Con el objetivo de encontrar el tiempo de horneado apropiado, se realizó un estudio de la fotosensibilidad como función del tiempo de horneado a 400°C de muestras de CdSe obtenidas vía citrato (8 h) y vía tartrato (6 h). Los resultados se muestran en la figura II.1.10, de donde se observa que el horneado durante 60 min, a 400°C, produce la máxima fotosensibilidad a las muestras. El horneado durante más de 180 min. (3 h) conduce a un deterioro significativo de la fotosensibilidad.

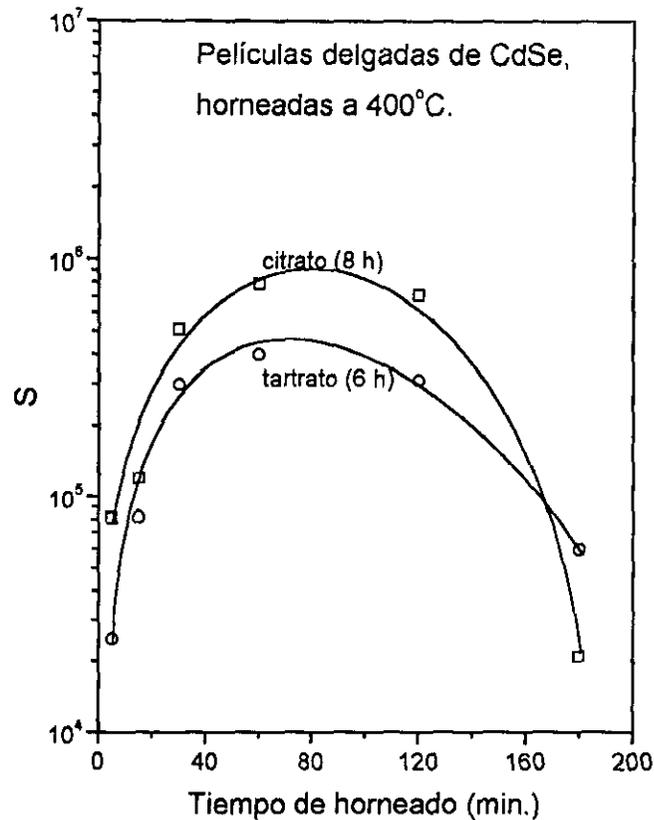


Figura II.1.10. Fotosensibilidad de muestras de CdSe, obtenidas vía citrato (0.07 μm) y tartrato (0.12 μm), horneadas en aire, a 400°C, como función del tiempo de horneado.*

Variación de la fotosensibilidad con la intensidad de iluminación.

En la figura II.1.11 se muestra la dependencia de la fotocorriente de la intensidad de iluminación (en % de la potencia de iluminación de una lámpara de tungsteno-halógeno, 2.12 kW m^{-2}), para voltajes aplicados de 1 V y 10 V dc. La muestra estudiada fue una película delgada de CdSe de 8 h de depósito vía citrato, horneada a 400°C durante 1 h. Para las

mediciones se colocaron a la muestra electrodos de plata de 5 mm de longitud, separados una distancia de 5 mm.

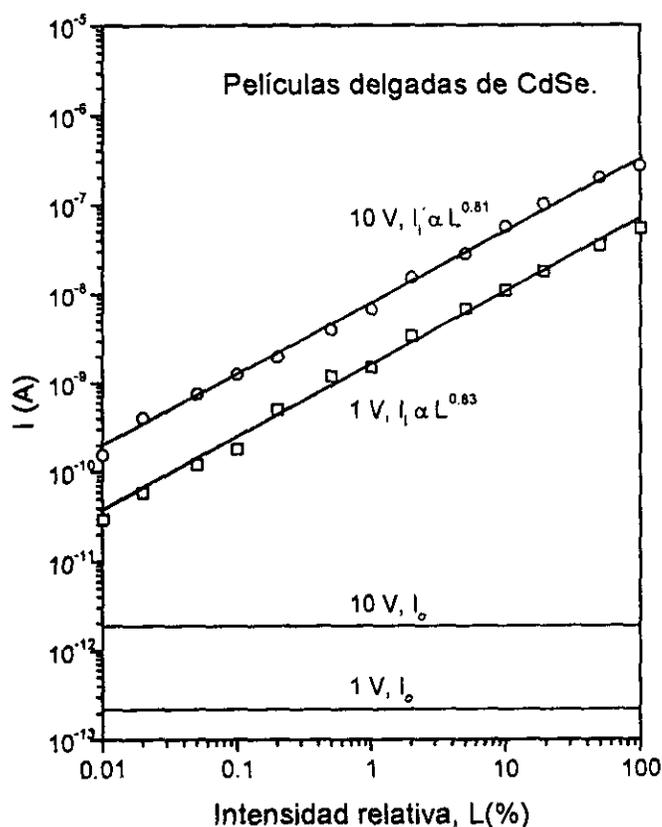


Figura II. 1.11. Fotocorriente de películas delgadas de CdSe (citrato, 8 h) horneadas a 400°C durante 1 h, como función de la intensidad de iluminación relativa (100 % = 2.12 kW m^{-2} , tung.-hal.). El voltaje aplicado fue 1 V y 10 V dc. I_0 indica el nivel de corriente bajo oscuridad.

El comportamiento de la corriente bajo oscuridad y el de la fotocorriente muestran un comportamiento prácticamente óhmico. La variación de la fotocorriente con la intensidad de iluminación es lineal, $I_f \propto L^{0.8}$, en el intervalo completo de intensidad de iluminación de la lámpara de tungsteno-halógeno, 0.2 kW m^{-2} a 2 kW m^{-2} . Lo anterior muestra que la generación de fotoportadores en las películas de CdSe puede ser entendida sobre la base de la simple imagen de un fotoconductor con generación de banda a banda y una serie de especie de centros de recombinación [118].

La respuesta en la fotocorriente es esencialmente la misma para el intervalo completo de intensidades de iluminación citado anteriormente, tal como se ilustra en la figura II.1.12,

donde se ha graficado la fotocorriente como función de la intensidad de iluminación. Estas características son importante para la aplicación de estas películas en el área de los fotodetectores u otras aplicaciones de tipo opto-electrónico.

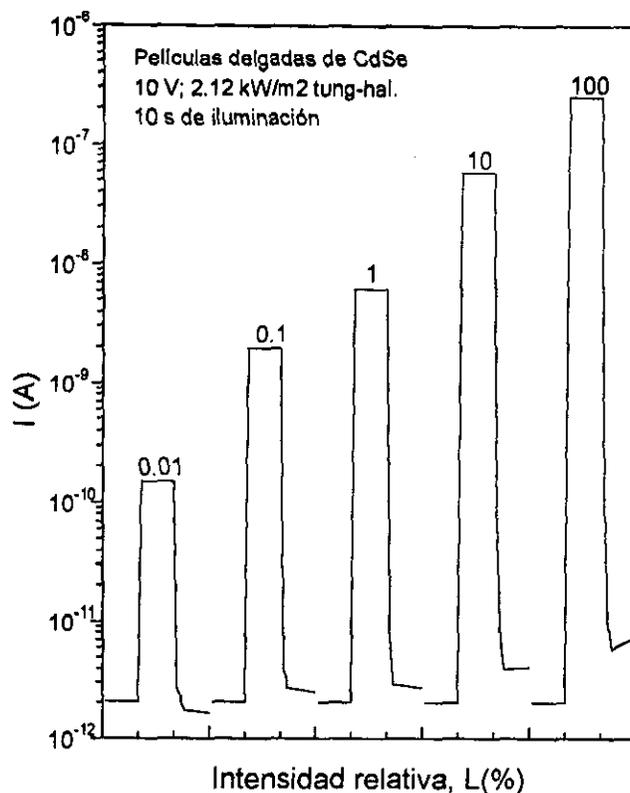


Figura II. 1.12. Curvas de respuesta de fotocorriente para películas delgadas de CdSe (cittrato, 8 h) horneadas a 400°C durante 1 h, obtenidas bajo diferentes intensidades de iluminación (0.01 - 100%). Los intervalos de tiempo de obscuridad, iluminación y obscuridad fueron de 10 s.

II.1.5. Conclusiones.

En este trabajo se describen los detalles del depósito químico de películas delgadas de CdSe, usando tanto la DMSU (vía citrato y vía tartrato) como el selenosulfato de sodio como fuentes de los iones S^{2-} . Las tres rutas de preparación conducen a la obtención de películas de CdSe de buena calidad. La síntesis de la DMSU se realizó con éxito en los laboratorios del CIE - UNAM, como parte de este trabajo.

Los espesores de película obtenidos cuando el depósito se realiza sobre sustratos de vidrio son de hasta 0.12 μm (vía citrato) y 0.28 μm (vía tartrato) de un solo baño químico a

temperatura ambiente. El tiempo de depósito se reduce considerablemente con el incremento moderado de la temperatura del baño. Se obtuvieron películas de CdSe de buena calidad sobre películas substrato muy delgadas de CdS, ZnS y SnS (también preparadas por el autor), observando un importante incremento en el espesor de la película cuando el depósito se realiza sobre películas substrato, y más aún si el depósito se realiza a temperaturas superiores a la ambiente (por ejemplo, a 60°C se obtiene un espesor de película de 0.3 μm depositado sobre CdS de 0.05 μm). El uso de películas substrato inhibe el desprendimiento de la película de CdSe. El depósito a temperaturas mayores a 60°C reduce el espesor terminal de la película. Se demostró que mediante depósitos sucesivos es posible obtener películas de CdSe de buena calidad sobre películas substrato, con espesor de $\sim 1 \mu\text{m}$.

El valor de E_g para las películas de CdSe varía de 2.05 eV a 2.26 eV, valores significativamente mayores al valor reportado para el material grueso (1.7 eV). Esta diferencia en E_g se atribuye a efectos de confinamiento cuántico, observables principalmente en muestras con tamaño de grano $< 10 \text{ nm}$. Las estimación del tamaño de grano de las películas de CdSe indican que su tamaño de grano es de 5 nm - 6.5 nm. El proceso de horneado en aire a 400°C de las muestras de CdSe induce un incremento de la cristalinidad del material, produciendo un corrimiento del borde de absorción hacia menores energías, acercándose al valor de 1.7 eV.

La estructura predominante en las muestras es la hexagonal (cadmoselita, estructura tipo wurtzita) en el caso de muestras obtenidas usando DMSU, y cúbica en las muestras obtenidas vía selenosulfato.

Se presenta la metodología detallada del tratamiento térmico al que deben ser sometidas las películas delgadas de CdSe para alcanzar altas fotosensibilidades ($> 10^5$). Las mayores fotosensibilidades de las películas de CdSe se obtienen sometiéndolas a tratamientos térmicos a temperaturas de 375°C - 425°C, durante 1 h. Una característica importante, experimentalmente observada, es el rápido decaimiento de la fotocorriente.

Nuestras facilidades experimentales no nos han permitido estudiar el fenómeno de la fotocorriente de las películas de CdSe, mediante pulsos de microsegundos de radiación blanca o monocromática, lo cual profundizaría el conocimiento sobre la dinámica del transporte de portadores y permitiría una evaluación más objetiva de la potencialidad de los

fotoconductores de CdSe para varias aplicaciones. Se requieren de más estudios sobre los procesos de horneado, los cuales podrían incluir el horneado en atmósferas inertes y en atmósferas reducidas (vacío).

Las muestras de CdSe, horneadas mediante el proceso descrito en este trabajo, pueden ser usadas como capas generadoras intrínsecas en estructuras de celdas solares de heterouniones de películas delgadas, del tipo n(CdS)-i(CdSe)-p(Cu₂Se)/CuSe, entre otras, donde todos los materiales pueden ser preparados mediante técnicas de depósito químico.

II.2. Películas Delgadas de Selenuro de Bismuto.

II.2.1. *Introducción.*

Las propiedades semiconductoras tanto de elementos como de compuestos tienen cada día mayor importancia debido a las aplicaciones optoelectrónicas de estos materiales, así como también para obtener información sobre procesos de transporte de portadores en los mismos. La mayoría de los estudios realizados a la fecha se refieren a materiales gruesos, y en el caso del Bi_2Se_3 abundan los estudios en el material monocristalino [119--122]. Sin embargo, existen pocos estudios para el Bi_2Se_3 en forma de película delgada, por lo que tiene gran relevancia su investigación, siendo este el objetivo de esta sección del presente trabajo

A la fecha, la principal aplicación y/o propuesta de aplicación que ha tenido el Bi_2Se_3 es en dispositivos o convertidores termoeléctricos [122, 123 - 129] utilizando los conocidos efectos Peltier y Seebeck. También se ha reportado en la literatura la utilización de soluciones sólidas de selenuro de bismuto y de telurio de bismuto [125, 130, 131] para aplicaciones termoeléctricas, donde se reportan las propiedades estructurales, eléctricas y mecánicas, así como su composición; se ha estudiado incluso el efecto de la gravedad en los procesos de cristalización y las propiedades eléctricas, realizando experimentos comparativos en el espacio exterior y en la superficie terrestre [132]. Adicionalmente, también se ha reportado el uso de películas delgadas de Bi_2Se_3 como material para escritura óptica en sistemas ópticos de almacenamiento de información [133] y para películas de fotografía infrarroja [134].

Las películas delgadas de selenuro de bismuto han sido preparadas por las técnicas de depósito por baño químico [134, 135], por el método de "jet" molecular [124, 136], técnicas de evaporación térmica en vacío [133, 137], evaporación reactiva [126, 127] y en forma de monocristales mediante el método de Czochralski [130]. En la técnica de depósito por baño químico de películas delgadas de selenuro de bismuto, Pramanik et. al. [134, 135] usaron el selenosulfato de sodio, Na_2SeSO_3 , como el reactivo fuente de los iones Se^{2-} , en un baño químico conteniendo nitrato de bismuto, trietanolamina e hidróxido de amonio (agente controlador de la velocidad de crecimiento de las películas), siendo opcional la adición del hidrato de hidrazina [135] como modificador de las propiedades ópticas y eléctricas del

material obtenido. De los espectros de absorción de las películas obtenidas por este método, se observaron dos distintos valores para la brecha de energía, E_g , uno en 3500 nm y otro en 1200 nm, correspondientes a 0.354 eV y a 1.03 eV, respectivamente [134]. Si el baño químico no contiene hidrato de hidrazina, el material exhibe un valor de E_g de 1.15 eV [135], siendo también más resistivo. Basado en el valor del E_g de 0.354 eV, se ha sugerido la aplicación de las películas delgadas de Bi_2Se_3 como película fotográfica en fotografía de infrarrojo [134]. El valor de 1.03 eV sugiere la aplicación de este material como absorbedor en celdas solares de tipo heterounión.

En el presente estudio se prepararon películas delgadas de selenuro de bismuto a partir de un baño químico usando N,N-dimetilselenourea, como el reactivo fuente de los iones Se^{2-} . Se estudian las películas obtenidas sin tratamiento térmico y con tratamientos térmicos en atmósferas de aire y de nitrógeno, desde el punto de vista de sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales. Se discute de manera particular el aspecto de la brecha de energía de las películas y las posibles aplicaciones de éstas.

II.2.2. *Sistemas Experimentales.*

II.2.2.1. *Materiales Empleados.*

i). Reactivos Químicos.

Las películas delgadas de selenuro de bismuto fueron preparadas a partir de nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y trietanolamina (TEA, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$) grado reactivo analítico Baker, sulfito de sodio anhidro (Na_2SO_3) grado reactivo analítico de Productos Químicos Monterrey y N,N-dimetilselenourea ($(\text{CH}_3)_2\text{NCSeNH}_2$) preparada en los laboratorios del Departamento de Materiales del CIE-UNAM, siguiendo el método descrito en § II.1.2 y previamente reportado [102].

ii). Substratos.

Los substratos empleados en el depósito de películas delgadas de Bi_2Se_3 fueron portaobjetos de vidrio de 26 mm X 76 mm X 1 mm de la marca Corning. Los procedimientos de limpieza de los substratos y de colocación dentro del baño químico, han sido descritos en § II.1.2.

II.2.2.2. *Composición del Baño Químico y Condiciones de Depósito.*

La solución requerida de nitrato de bismuto 0.5 M fue preparada, en un matraz volumétrico, disolviendo 24.25 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 65 ml de solución de TEA 3.7 M, agregando agua destilada hasta completar 100 ml. Los baños químicos se prepararon en vasos de precipitado de 100 ml, mediante la adición secuencial de 7 ml de solución de nitrato de bismuto, 7 ml de TEA 3.7 M, 20 ml de solución fresca de DMSU 0.066 M preparada en solución de Na_2SO_3 0.01 M y 56 ml de agua destilada, bajo agitación constante. La concentración total de constituyentes del baño recién preparado es la siguiente: 0.035 mol/l de Bi(III), 0.42 mol/l de TEA, 0.013 mol/l de DMSU y 0.002 mol/l de Na_2SO_3 .

Una vez preparado el baño químico, se colocaron los substratos de vidrio recargados sobre las paredes del recipiente reactor (vaso de precipitado), el cual fue tapado con un vaso de precipitado invertido de mayor capacidad. El proceso de depósito transcurrió sin agitación, a las temperaturas ambiente (22-26°C), 30°C, 34°C y 40°C. Las muestras fueron extraídas del baño a distintos tiempos de depósito, obteniendo película sobre ambos lados del substrato, siendo retenida la película del substrato que ve directamente la pared del reactor, para efectos de caracterización. Esta película es de mejor calidad, a juzgar por la reflexión especular que ésta muestra. La película sobre la cara del lado opuesto del substrato, la cual muestra indicios de falta de uniformidad y adhesión de precipitado, fue retirada de éste mediante algodón impregnado con HCl diluido.

Con el objetivo de investigar el proceso de depósito de las películas delgadas de Bi_2Se_3 a temperaturas más altas, se efectuaron depósitos adicionales a las temperaturas de 60°C, 70°C, 80°C y 90°C, a partir de baños químicos cuya composición fue la misma que la descrita anteriormente. Los resultados obtenidos son distintos a los obtenidos para las películas depositadas a temperaturas bajas ($T < 40^\circ\text{C}$), por lo que serán presentados en una sección especial (sección III.2).

Para comparar los resultados obtenidos de las películas delgadas de Bi_2Se_3 vía DMSU, se realizaron experimentos de depósito de películas de Bi_2Se_3 mediante la vía del selenosulfato de sodio (SSS) a dos temperaturas distintas, 25°C y 60°C, los cuales son presentados también en la sección III.2. La composición del baño químico empleado para

estos depósitos es la siguiente: 4 ml de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.5 M, 12 ml de TEA al 50%, 11 ml de solución 0.18 M de selenosulfato de sodio, Na_2SeSO_3 , (preparada mediante la adición de 1.5 gr de selenio a 100 ml de una solución conteniendo 12.5 gr de Na_2SO_3 , calentada hasta ebullición durante 4 horas., en un sistema de destilación a reflujo, enfriada y filtrada), y agua destilada en cantidad suficiente para completar 100 ml de solución. El proceso de depósito es esencialmente el mismo descrito para el proceso de la DMSU.

II.2.3. Caracterización.

La caracterización de las películas delgadas de selenuro de bismuto se realizó mediante el equipo descrito en la sección II.1.3.

Los espectros de reflectancia especular, fueron obtenidos usando un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Shimadzu UV-3101 PC, en el intervalo de longitudes de onda de 200 - 2500 nm haciendo incidir el rayo de luz por el lado de la película, usando como muestra de referencia un espejo estándar de aluminio.

Además, los espectros de fluorescencia de rayos X (XRF) fueron obtenidos mediante un espectrómetro Siemens SRS-303, en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

II.2.4. Resultados y Discusión.

II.2.4.1. Crecimiento de las Películas Delgadas de Bi_2Se_3 .

Los principios básicos involucrados en los procesos de depósito de películas delgadas de calcogenuros de metales han sido discutidos en la literatura [47, 93, 138, 139] y se han presentado en el capítulo anterior.

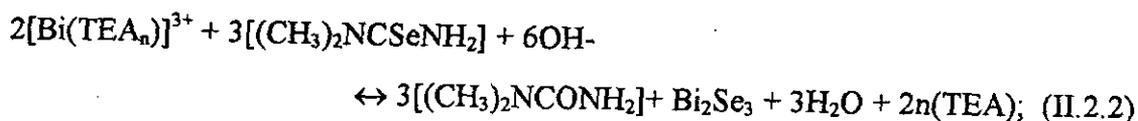
En este caso, la formación de los iones complejos de Bi^{3+} se efectúa mediante moléculas de trietanolamina (TEA); la disociación del complejo de bismuto(III)-trietanolamina, la cual libera los iones Bi^{3+} , se efectúa mediante la reacción



En el caso del depósito de películas delgadas de Bi_2Se_3 , su formación involucra la hidrólisis de la DMSU, descrita por las reacciones (II.1.7) y (II.1.8); y para el caso del Na_2SeSO_3 , su disociación es descrita por las reacciones (II.1.9) y (II.1.10), a través de las

cuales se liberan gradualmente los iones Se^{2-} en el baño químico respectivo

Con los iones Bi^{3+} y Se^{2-} disponibles en el baño químico, éstos pueden condensar ion por ion para producir una película delgada sobre toda superficie que esté en contacto con la solución. Estos iones también pueden formar grandes agregados al interior de la solución y condensar como precipitado, acumulándose en el fondo del reactor o sobre superficies con inclinaciones mayores de 90° . La reacción química global para la formación del selenuro de bismuto a partir de la DMSU, es

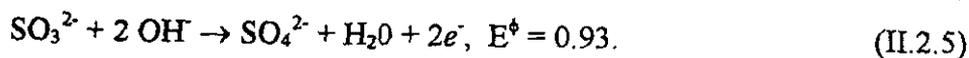
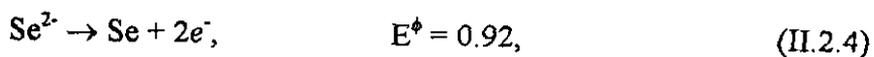


y la reacción global respectiva para el baño químico conteniendo Na_2SeSO_3 es



Como ya se ha mencionado, en los procesos de depósito en baño químico, la formación de una película delgada sobre un sustrato ocurre a través de las etapas de nucleación, la etapa de crecimiento de la película y la etapa en la que la película alcanza su espesor terminal [57, 139], la cual generalmente corresponde al agotamiento de al menos uno de los iones.

Existe una gran cantidad de sustancias que pueden ser utilizadas como fuente de los iones Se^{2-} , tales como selenoureas substituidas, selenazolones y selenazoles [101]. La selección de la N,N-dimetilselenourea como fuente de iones Se^{2-} se debe al hecho de que es uno de los compuestos más estables, reduciendo la descomposición a selenio elemental. La oxidación de Se^{2-} a Se es inhibida por la presencia de agentes reductores como los iones SO_3^{2-} , debido al mayor valor de su potencial de oxidación [102], E^ϕ



La reacción con el potencial más positivo es la favorecida. Por lo anterior, se espera que las películas delgadas de Bi_2Se_3 estén libres de Se elemental.

El espesor de las películas delgadas de Bi_2Se_3 como función del tiempo de depósito, a las temperaturas ambiente ($22-26^\circ\text{C}$), 30°C , 34°C y 40°C , se muestra en la figura II.2.1. Como se esperaba, la velocidad de depósito de las películas crece a medida que la temperatura del baño aumenta, al menos hasta 40°C . Esto se puede explicar considerando

que las concentraciones de los iones Bi(III) y Se^{2-} en solución, crecen con el aumento de la temperatura debido al aumento de la velocidad de disociación de los complejos de los iones bismuto, y de la N,N-dimetilselenourea. Este comportamiento es muy común en los procesos de depósito químico de películas delgadas de la mayoría de los calcogenuros de metales [57, 139]. Se espera que el espesor terminal de las películas, disminuya para temperaturas cercanas a 80°C o superiores, debido a la rápida precipitación del Bi_2Se_3 y al consecuente agotamiento de los constituyentes en el baño químico.

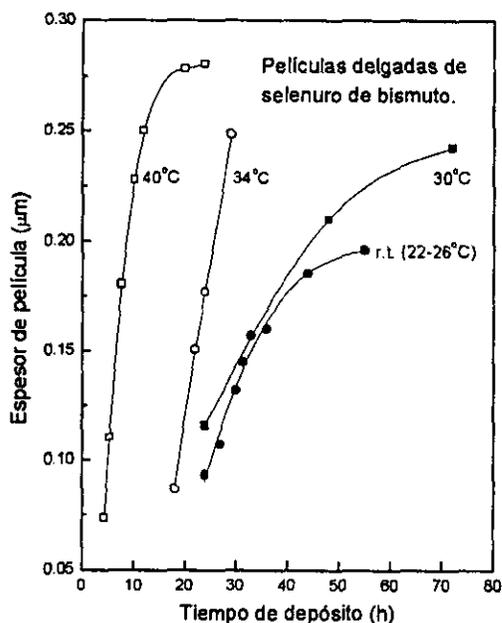


Figura II.2.1. Espesor de películas delgadas de Bi_2Se_3 como función del tiempo de depósito a distintas temperaturas.*

II.2.4.2. Estructura y Composición de las Películas.

Los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de Bi_2Se_3 frescas (sin tratamientos posdepósito) y horneadas en aire durante 1 h a 200°C , se muestran en la figura II.2.2, donde también se muestra el patrón de XRD del substrato de vidrio sin película, el cual es típico de un vidrio amorfo. Las muestras sin tratamientos posdepósito muestran una cristalinidad muy pobre, su patrón de difracción es prácticamente indistinguible del correspondiente a los substratos de vidrio. No existen picos de difracción

* Los símbolos son mediciones experimentales y las líneas continuas son solamente guías visuales.

bien definidos. En contraste, las muestras horneadas durante 1 h a 200°C, muestran patrones de difracción de rayos X con picos perfectamente definidos, los cuales aparecen superpuestos al patrón de difracción de rayos X del sustrato.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras horneadas presentan buena coincidencia con el patrón estándar de difracción de rayos X de la paraganajuatita (JCPDS 33-0214), mineral opaco nativo de Guanajuato, México. La paraganajuatita posee una estructura hexagonal con capas alternadas de Bi y de Se. Los datos cristalográficos para la estructura del selenuro de bismuto son: $a = 4.1396 \text{ \AA}$ y $c = 28.636 \text{ \AA}$. El análisis de los resultados de XRD establecen que las películas depositadas mediante esta técnica poseen la estructura de la paraganajuatita y por lo tanto la composición Bi_2Se_3 .

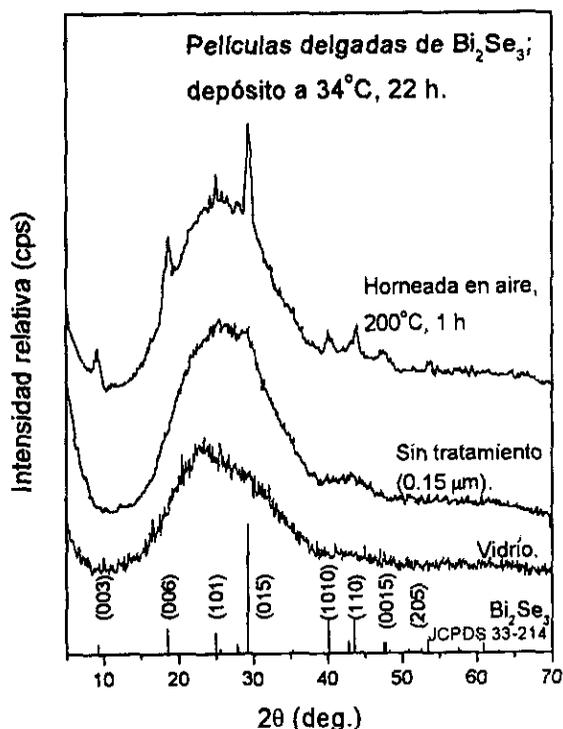


Figura II.2.2. Patrones de difracción de rayos X (Cu-K_α) de películas delgadas de Bi_2Se_3 , sin y con tratamiento térmico posdepósito.

Se realizaron cálculos del tamaño de grano (diámetro promedio de los cristales, D) de las películas delgadas policristalinas de Bi_2Se_3 , usando la de fórmula de Scherer [140]

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta, \quad (\text{II.2.4})$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X empleados en el análisis (1.540598 nm, para el caso de la radiación de Cu-K α), β es el ancho total del pico, en radianes, medido a la mitad de la altura del máximo del pico y θ es el ángulo de Bragg correspondiente al máximo del pico de difracción de rayos X. Los cálculos se realizaron sobre el pico de difracción del plano (015) en $2\theta = 29.355^\circ$ ($\theta = 14.6775^\circ$), el cual tiene un 100 % de intensidad relativa de dispersión para el patrón de difracción estándar y corresponde a una distancia interplanar $d = 0.3040$ nm, obteniendo un tamaño de grano de 12 nm. Efectuando el cálculo para el pico del plano (006) en $2\theta = 18.559^\circ$ ($\theta = 9.2795^\circ$) correspondiente al 19 % de la intensidad relativa de dispersión para el patrón estándar ($d = 0.4777$ nm), se obtiene un tamaño promedio de grano de 11 nm.

La transición amorfo – cristalina inducida térmicamente y observada por XRD, también ha sido reportada para el sulfuro de bismuto obtenido por DBQ [141, 142]. En este caso, el horneado en aire a 200°C de las películas delgadas de sulfuro de bismuto, conduce a la cristalización del material en la estructura del mineral correspondiente a la bismutinita cuya composición es Bi₂S₃.

II.2.4.3. Caracterización Óptica.

Las características ópticas de las películas delgadas de Bi₂Se₃ se muestran en la figura II.2.3, correspondientes a los espectros de transmitancia y reflectancia en el intervalo de longitudes de onda de 200 nm a 2500 nm. Las curvas exhiben sobreposición de patrones de interferencia óptica para el caso de las películas más gruesas (0.15 μ m y 0.25 μ m). La calidad de las películas puede probarse mediante el hecho de que la suma de los porcentajes de transmitancia y reflectancia, para la región de longitudes de onda grandes (NIR), lejos del borde de absorción del material, es muy próxima al 100 % (valor esperado para una película con reflexión totalmente especular).

En la figura II.2.3 también se muestran los espectros de transmitancia corregidos por las pérdidas por reflexión. La reflectancia de las películas varía, dependiendo de su espesor, alcanzando valores de hasta 40 % para ciertos intervalos de longitud de onda. La transmitancia corregida, a la cual en adelante será llamado T_{corr} , puede ser expresada mediante la siguiente aproximación simplificada

$$T_{\text{corr}} (\%) = 100 T(\%) / (100 - R(\%)), \quad (\text{II.2.5})$$

para cualquier longitud de onda. Esta expresión modifica considerablemente las curvas de transmitancia, haciendo evidente la característica de absorción óptica de las películas delgadas del material semiconductor en estudio. Estas curvas de transmitancia óptica nos permitirán realizar los cálculos para la obtención de la banda de energía óptica prohibida del material del que están constituidas las películas.

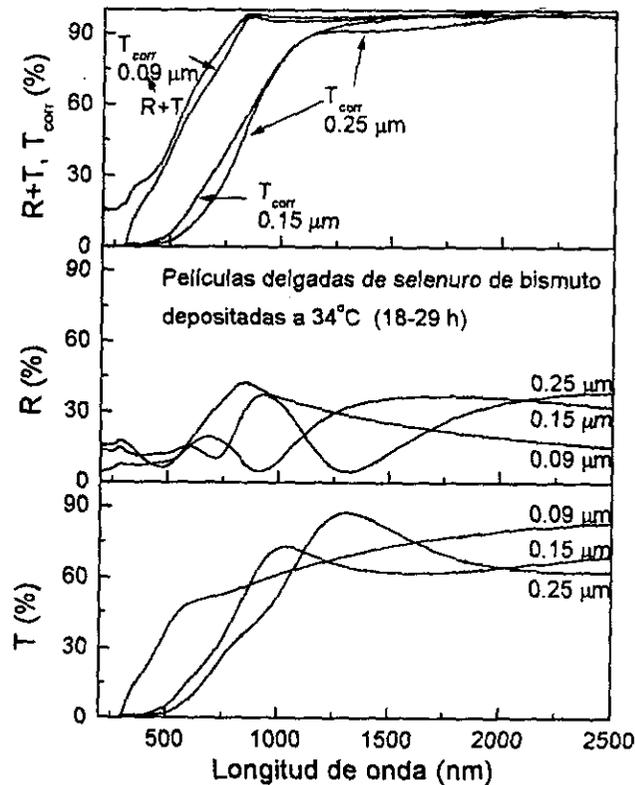


Figura II.2.3. Espectros de transmitancia (T%) y de reflectancia (R%) para muestras de Bi_2Se_3 de tres distintos espesores: $0.09 \mu\text{m}$, $0.15 \mu\text{m}$ y $0.25 \mu\text{m}$. Se muestra también la transmitancia óptica corregida por pérdidas por reflexión (T_{corr}) y la curva correspondiente a $T + R$ para la muestra de $0.09 \mu\text{m}$.

El efecto de los procesos de horneado, tanto en atmósfera de aire como de nitrógeno, sobre las propiedades ópticas de las películas delgadas de Bi_2Se_3 , se presenta en la figura II.2.4. Se incluye también en esta figura las curvas correspondientes a la transmitancia corregida. Comparando las curvas de las muestras sin tratamientos posdepósito con aquellas correspondientes a las muestras con tratamientos posdepósito,

para muestras de espesores de $0.15 \mu\text{m}$ o mayores, se observa un ligero corrimiento del borde de absorción hacia mayores longitudes de onda, como consecuencia del proceso de horneado al que fueron sometidas las muestras.

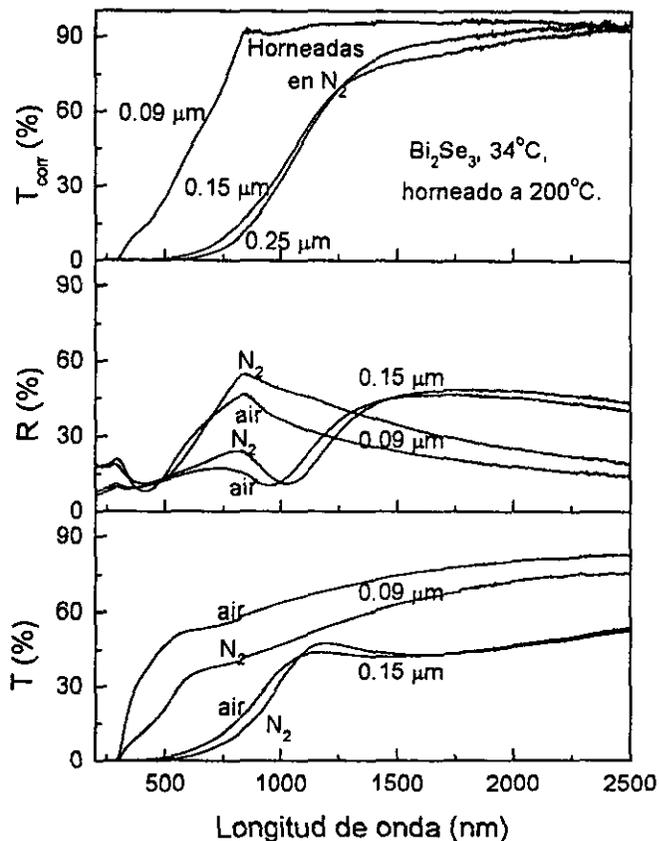


Figura II.2.4. Espectros de transmitancia ($T\%$) y de reflectancia ($R\%$) y $T_{\text{corr}}(\%)$ obtenidos para muestras de Bi_2Se_3 horneadas a 200°C , 1 h, en atmósfera de aire o de nitrógeno.

II.2.4.4. Evaluación de la Brecha de energía.

En la figura II.2.5 se grafica α^2 contra $h\nu$ para algunas películas representativas, donde α es el coeficiente de absorción y $h\nu$ es la energía del fotón correspondiente a la radiación electromagnética de longitud de onda λ . Los valores del coeficiente de absorción se calcularon mediante los datos de las curvas de transmitancia óptica corregida, mostradas en las figuras II.2.3 y II.2.4.

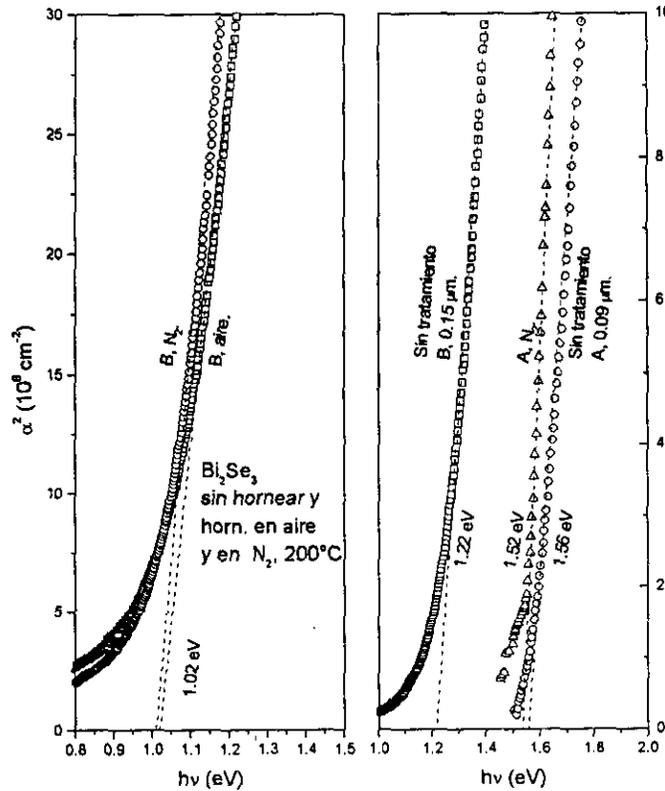


Figura II.2.5. α^2 vs. $h\nu$ en la región de absorción óptica, para dos de las muestras de las figuras II.2.3 y II.2.4. α se calculó a partir de los valores de $T_{\text{corr}}(\%)$.

El coeficiente de absorción se calculó para cada longitud de onda λ (correspondiendo a una energía fotónica específica), mediante la expresión

$$\alpha = (1 / d) \ln (100 / T_{\text{corr}}(\%)), \quad (\text{II.2.6})$$

donde d es el espesor de la película. Esto es, los valores de α deber considerarse como mínimos, se obtendrían mayores valores si la capa absorbendara fuese menor que el espesor de la película. La extrapolación mediante una línea recta de la parte lineal de las curvas de α^2 , intersección de la abscisa a ordenada cero, nos da el valor de la brecha de energía directa. De manera similar a lo observado en las películas de CdSe, en el Bi₂Se₃ también se observa un corrimiento del E_g hacia mayores longitudes de onda, debido al confinamiento cuántico de portadores.

Como se sabe, el efecto de confinamiento cuántico depende del tamaño de grano de

los cristalitas, y este a su vez depende de la técnica específica de depósito de la película y de los tratamientos a los que ésta ha sido sometida, en este caso de las condiciones del horneado posdepósito. Las películas delgadas de Bi_2Se_3 de $0.09 \mu\text{m}$ de espesor, sin tratamiento posdepósito, tienen una brecha de energía prohibida de 1.56 eV , como se puede ver en la figura II.2.5. Cuando las muestras son horneadas en atmósfera de nitrógeno a 200°C , durante 1 h , se observa un corrimiento de las curvas a altas energías, pero el umbral de absorción, el valor de E_g es casi el mismo, 1.52 eV . Para el caso de muestras con espesores mayores ($0.15 \mu\text{m}$, $0.18 \mu\text{m}$ y $0.25 \mu\text{m}$), las muestras sin tratamientos posdepósito exhiben una brecha de energía de 1.22 eV . La brecha de energía de estas muestras pero horneadas durante 1 h a 200°C en atmósferas de aire o de nitrógeno, cae hasta valores que oscilan entre 1.02 eV . En la figura II.2.5, para efectos de claridad, solo se muestra la curva para la película de $0.15 \mu\text{m}$ de espesor, la cual es representativa de las películas de mayores espesores.

El corrimiento observado del borde de absorción hacia mayores longitudes de onda, como resultado de someter a las películas delgadas de Bi_2Se_3 químicamente depositadas a los procesos de horneado antes descritos, está asociado a un incremento en la cristalinidad de las películas [141, 142]. Tal incremento en la cristalinidad de las películas es evidente en los patrones de difracción de rayos X mostrados en la figura II.2.2. Es también importante el corrimiento hacia mayores longitudes de onda, como función del espesor de la película, lo cual puede explicarse sobre la base de una cierta dispersión en la distribución de los cristalitas de la muestra de $0.09 \mu\text{m}$.

El Bi_2Se_3 es un semiconductor de brecha de energía directa, según se ha reportado en la literatura, encontrado dos valores del E_g para el material grueso: 0.35 eV [143] y 0.16 eV [90]. Para el caso de películas delgadas de Bi_2Se_3 , también se ha reportado la presencia de dos bordes de absorción [134, 135]: uno de los cuales está en 3500 nm (0.354 eV) y el otro en 1200 nm (1.03 eV). Es este último valor el que más se asemeja al valor obtenido en este trabajo para las muestras horneadas (muestras con espesores $> 0.15 \mu\text{m}$). Por los altos valores de α , y considerando que son valores mínimos, se deduce que la transición óptica de las películas de Bi_2Se_3 , es directa.

La absorción óptica de las muestras sin tratamiento posdepósito, a longitudes de

onda mayores de 1500 nm (energías menores de 0.83 eV), es muy pequeña o nula, como puede verse en la figura II.2.3, y tampoco es significativa para el caso de las muestras horneadas, como puede verse de la figura II.2.4. La absorción óptica de las muestras de 0.09 μm , sin y con tratamientos posdepósito, a longitudes de onda mayores de 850 nm (energías menores de 1.5 eV), es prácticamente nula.

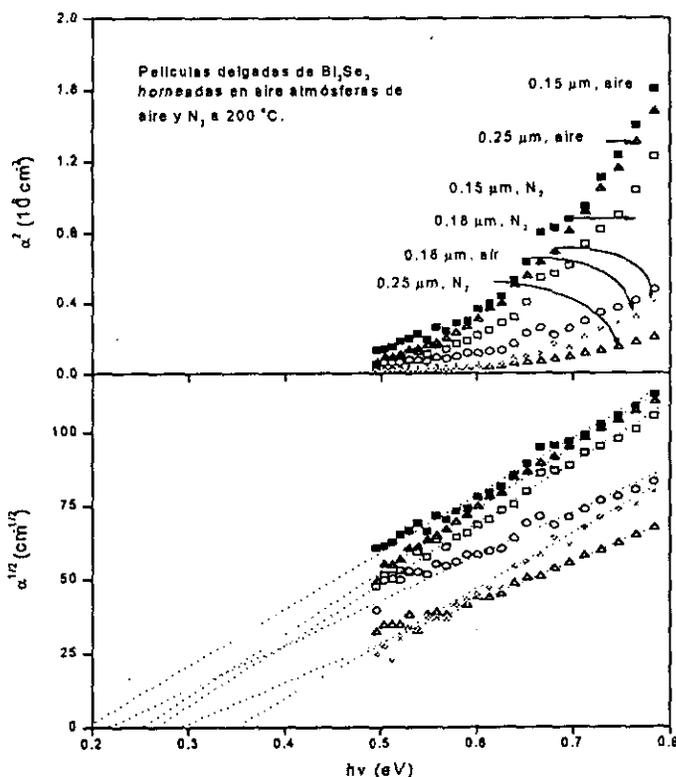


Figura II.2.6. α^2 y $\alpha^{1/2}$ vs. $h\nu$ para la región de baja absorción óptica para varias muestras horneadas durante 1 h en atmósfera de aire o de nitrógeno a 200°C, calculados a partir de los valores de T_{corr} (%) mostrados en la figura II.2.4.

En la figura II.2.6 se presentan las gráficas de α^2 y $\alpha^{1/2}$ vs. $h\nu$, evaluados a partir de los datos de T_{corr} , cuyas curvas se presentan en la figura II.2.4, para la región de baja energía comprendida entre 0.5 eV y 0.8 eV. En esta figura se incluyen las curvas correspondientes a muestras de mayores espesores, las cuales no se presentan en la figura II.2.4 por cuestiones de claridad. En el caso de las gráficas de $\alpha^{1/2}$ vs. $h\nu$ se ha realizado un ajuste a una línea recta en el intervalo espectral de baja energía, para películas de distintos espesores. Este análisis indica que la absorción óptica en esta región de energía puede estar relacionado a

una brecha de energía indirecta, cuyos valores varían de 0.2 eV a 0.35 eV. La presencia de transiciones directas con valores de 0.16 eV o 0.35 eV, reportadas previamente en la literatura [90, 134, 143], no son evidentes en el caso de las películas delgadas de Bi_2Se_3 estudiadas en este trabajo.

Por supuesto, no puede descartarse la posibilidad de que la débil absorción óptica en la región de baja energía, esté relacionada a procesos de dispersión difusa en la superficie de las películas bajo estudio. Tales pérdidas por dispersión están directamente relacionadas con la calidad de las películas, es decir, la rugosidad de su superficie [144].

En la figura II.2.7 se grafica el $\log A$ vs. $\log \lambda$, donde A es la extinción del rayo transmitido, debida a las pérdidas de dispersión de la superficie de las películas y a la absorción del medio a través del cual se propaga el rayo de radiación electromagnética incidente; $A = 1 - T_{\text{corr}} / 100$. Como puede verse en esta figura, los datos pueden ser ajustado a una línea recta mediante un análisis de regresión en un gráfico log - log, obedeciendo entonces a una relación del tipo $A = C \lambda^{-n}$, donde C y n son constantes características. Este tipo de comportamiento es común a muchos mecanismos de dispersión. La dispersión de Rayleigh, aplicable a partículas de tamaños menores a la longitud de onda de la radiación incidente, se caracteriza por $n = 4$, y para casos intermedios, $n = 2$ [144]. Los resultados mostrados en la figura II.2.7 muestran que n tiene valores que varían entre 1.9 y 4.3, de lo que podemos decir que los datos de extinción en la región de baja energía pueden considerarse como procesos de dispersión.

Del análisis anterior no es posible determinar de manera clara, si la absorción óptica observada en la región de baja energía está asociada a una brecha de energía indirecta o a determinados procesos de dispersión, proceso más probable, o podría incluso ser una combinación de ambos fenómenos. Los fenómenos de dispersión no son solo sensibles al espesor de la película, sino también a la topografía determinada por el ambiente de horneado (O_2 , N_2 , etc.). Se requiere de trabajo adicional para esclarecer este punto.

Como ya se mencionó anteriormente, el Bi_2Se_3 , y en particular los estudios de sus propiedades ópticas (basados fundamentalmente en la reflectancia óptica), han sido realizados principalmente sobre muestras monocristalinas [120-122, 126, 127, 129] con relativamente alta conductividad eléctrica, $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. En algunos casos en los que la

técnica de preparación del material se hace mediante técnicas de vacío, y en donde el material presenta conductividades eléctricas similares, no se presentan resultados ni discusión alguna sobre sus propiedades ópticas [126, 127, 129].

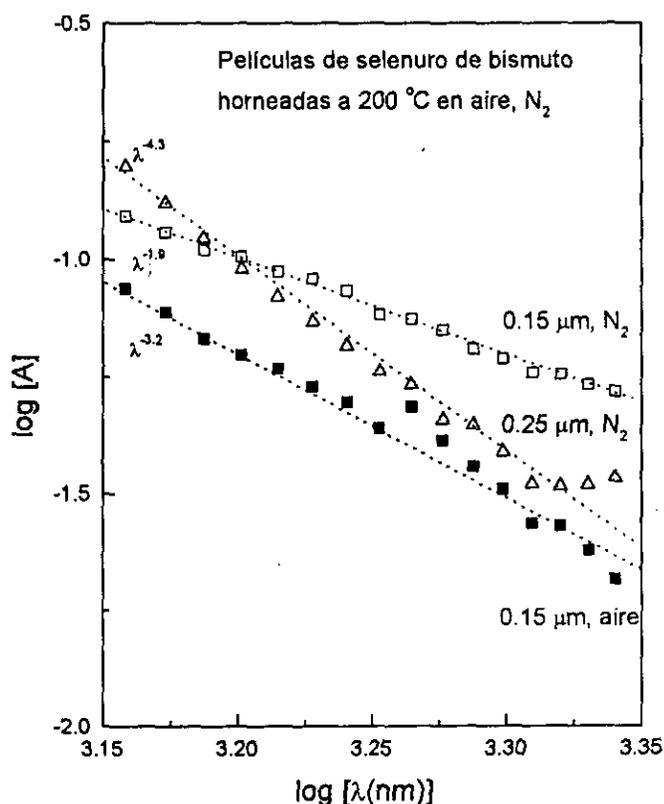


Figura II.2.7. Log del coeficiente de extinción (A) vs. $\log \lambda$ para muestras representativas horneadas.

II.2.4.5. Caracterización Eléctrica.

Las mediciones de fotocorriente de películas delgadas de Bi_2Se_3 depositadas a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$), con y sin tratamiento posdeposición (1 h a 200°C en atmósferas de aire y de nitrógeno), se muestran en la figura II.2.8. En la tabla II.2.1 se presentan las propiedades eléctricas de las muestras de Bi_2Se_3 sin tratamiento térmico (A - $0.09 \mu\text{m}$, B - $0.15 \mu\text{m}$, C - $0.18 \mu\text{m}$ y D - $0.25 \mu\text{m}$), muestras horneadas en aire (A1-D1) y muestras horneadas en atmósfera de nitrógeno (A2-D2). Se aplicaron 10 V a través de contactos de $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Las muestras de Bi_2Se_3 sin tratamiento posdeposición son muy resisitivas; su resistencia de cuadro bajo condiciones de oscuridad varía entre 8.93×10^{12}

Ωcm^{-1} (para muestras de espesores menores de $0.1\ \mu\text{m}$) y $2.09 \times 10^{11}\ \Omega\text{cm}^{-1}$ (para muestras de espesores de alrededor de $0.2\ \mu\text{m}$), y bajo condiciones de iluminación la resistencia de cuadro disminuye a los valores de $1.28 \times 10^{11}\ \Omega\text{cm}^{-1}$ y $1.14 \times 10^{10}\ \Omega\text{cm}^{-1}$, disminuyendo también conforme aumenta el espesor de la película. Debe mencionarse que la mayor razón (70) de corriente bajo iluminación y corriente bajo obscuridad, fue observada para las muestras más delgadas ($0.09\ \mu\text{m}$), un resultado similar al reportado en la literatura para muestras de sulfuro de bismuto [145].

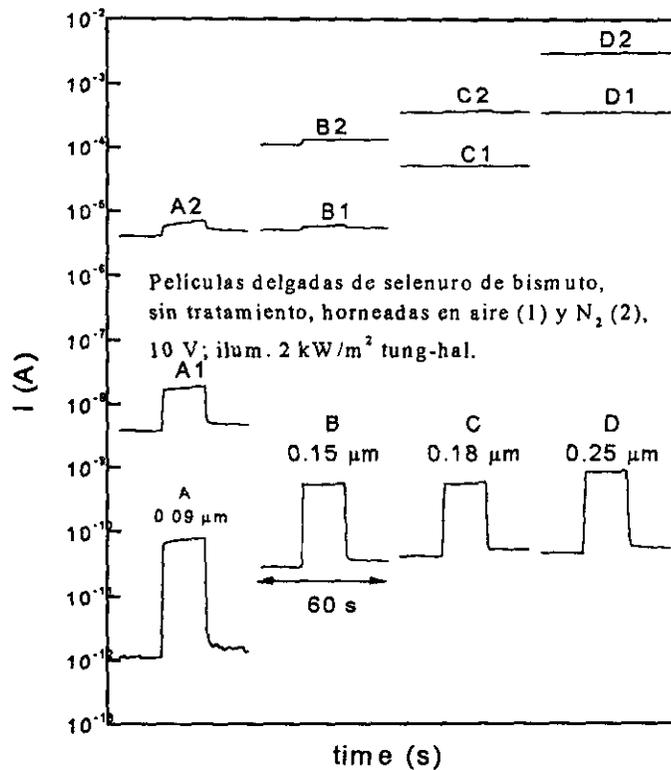


Figura II.2.8. Curvas de fotorrespuesta de películas delgadas de Bi_2Se_3 : muestras sin tratamiento térmico (A - $0.09\ \mu\text{m}$, B - $0.15\ \mu\text{m}$, C - $0.18\ \mu\text{m}$ y D - $0.25\ \mu\text{m}$); muestras horneadas en aire (A1-D1); y muestras horneadas en nitrógeno (A2-D2). Se aplicaron 10 V a través de contactos de $5 \times 5\ \text{mm}^2$.

El horneado de las películas en atmósferas de aire o de nitrógeno, produce un incremento en la corriente bajo condiciones de obscuridad, incrementándose también como función del espesor de película; este incremento no es tan pronunciado en las muestras sin tratamiento térmico. Sin embargo, como puede observarse en la figura II.2.8, el horneado de

las películas en atmósfera de nitrógeno produce un mayor incremento en la corriente bajo oscuridad, aproximadamente un orden de magnitud comparada con las muestras horneadas en atmósfera de aire. Este incremento en σ_o se atribuye al incremento en la cristalinidad de las películas, lo cual debe incrementar la movilidad de portadores en éstas. El horneado de muestras en atmósfera de nitrógeno (inerte) inhibe la incorporación de oxígeno a las fronteras de grano, conduciendo a un incremento en la movilidad de portadores [117]. La fotocorriente es apenas perceptible en las muestras más delgadas y prácticamente imperceptibles para las muestras de mayores espesores. También es imperceptible la fotosensibilidad en estas muestras, las cuales adquieren altas conductividades eléctricas, del orden de $10 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, comportamiento típico de materiales muy impurificados.

El tipo de conductividad de las muestras horneadas fue determinado mediante el método de la punta caliente, encontrando que son de conductividad tipo n, coincidiendo nuevamente con el tipo de conductividad de las películas delgadas de sulfuro de bismuto químicamente depositadas [141].

Tabla II.2.1. Propiedades eléctricas de las muestras A - 0.09 μm , B - 0.15 μm , C - 0.18 μm y D - 0.25 μm de Bi_2Se_3 depositadas a temperatura ambiente.						
Espesor (μm)	I_o (A)	I_i (A)	$R_{o\Box}$ (Ω/\Box)	$R_{i\Box}$ (Ω/\Box)	σ_o ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ_i ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
0.09	1.12E-12	7.80E-11	8.93E12	1.28E11	1.24E-8	8.67E-7
0.15	2.80E-11	5.58E-10	3.57E11	1.79E10	1.87E-7	3.72E-6
0.18	4.22E-11	6.00E-10	2.37E11	1.67E10	2.34E-7	3.33E-6
0.25	4.78E-11	8.75E-10	2.09E11	1.14E10	1.91E-7	3.50E-6
Muestras horneadas a 200°C, 1 h, atmósfera de aire.						
0.09	3.63E-9	1.88E-8	2.75E9	5.32E8	4.03E-5	2.09E-4
0.15	5.08E-6	6.02E-6	1.97E6	1.66E6	3.39E-2	4.01E-2
0.18	5.00E-5	5.00E-5	2.00E5	2.00E5	2.78E-1	2.78E-1
0.25	3.60E-4	3.70E-4	2.78E4	2.70E4	1.44E0	1.48E0
Muestras horneadas a 200°C, 1 h, atmósfera de N_2 .						
0.09	4.04E-6	6.88E-6	2.48E6	1.45E6	4.49E-2	7.64E-2
0.15	1.10E-4	1.30E-4	9.09E4	7.69E4	7.33E-1	8.67E-1
0.18	3.60E-4	3.80E-4	2.78E4	2.63E4	2.00E0	2.11E0
0.25	2.97E-3	3.06E-3	3.37E3	3.27E3	1.19E1	1.22E1

Los espectros de fluorescencia de rayos X (XRF) mostrados en la figura II.2.9 para

muestras horneadas y sin hornear, sugieren que el drástico incremento en la conductividad eléctrica exhibido por las películas horneadas (figura II.2.8), puede también deberse a la pérdida de selenio de la muestra, proceso que da lugar a una película más rica en bismuto a escala atómica, y por lo tanto a un material de conductividad tipo n .

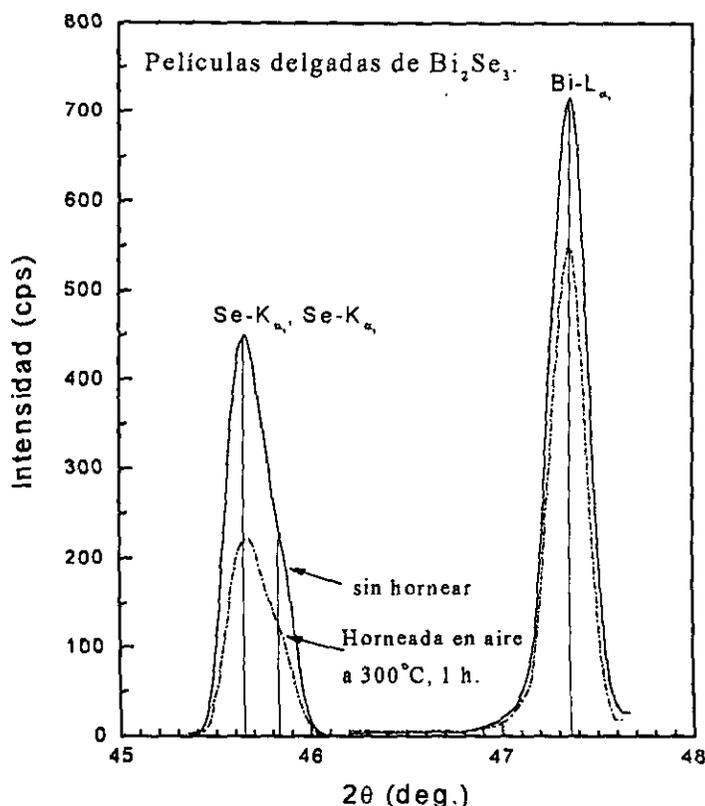


Figura II.2.9. Espectros de fluorescencia de rayos X para películas delgadas de Bi_2Se_3 sin tratamiento térmico (línea continua) y horneada en aire durante 1 h a 300°C (línea discontinua). Se muestran únicamente los picos $K\alpha_1$ ($\lambda = 0.11048$ nm, $2\theta = 45.65^\circ$) y $K\alpha_2$ ($\lambda = 0.11088$ nm, $2\theta = 45.83^\circ$) para el Se y el pico L_{α_1} ($\lambda = 0.11439$ nm, $2\theta = 47.36^\circ$) para el Bi, estos picos son los de mayor intensidad para estos elementos.

La razón del área bajo el pico de XRF correspondiente al bismuto L_{α_1} ($\lambda = 0.11439$ nm, $2\theta = 47.36^\circ$) y de la combinación de picos para el selenio $K\alpha_1$ ($\lambda = 0.11048$ nm, $2\theta = 45.65^\circ$) y $K\alpha_2$ ($\lambda = 0.11088$ nm, $2\theta = 45.83^\circ$), para una muestra sin tratamiento posdepósito (línea sólida), se consideró como la razón correspondiente a la razón atómica del Bi_2Se_3 estequiométrico; es decir, $2/3$. Este procedimiento permite calcular una razón del factor de

sensibilidad de 0.5, para los picos del bismuto y de la combinación de los dos picos del selenio. La razón del área bajo la curva de los picos correspondientes a las muestras horneadas, se multiplicó por el factor 0.5 para estimar la razón atómica de bismuto a selenio en la muestra horneada. Este procedimiento da una razón de 0.98, sugiriendo un notablemente mayor porcentaje atómico de bismuto en la muestra horneada. Las muestras fueron horneadas a 300°C para lograr un efecto más notable que el obtenido en las muestras horneadas a 200°C.

II.2.5. Posibles Aplicaciones.

Los resultados presentados en este trabajo sobre películas delgadas de selenuro de bismuto, muestran que este material posee una fuerte absorción óptica correspondiente a una brecha de energía en la región de 1.06 eV a 1.7 eV. Las películas delgadas de selenuro de bismuto de espesores mayores a 0.15 μm , poseen una brecha de energía de 1.06 eV, el cual empleado como constituyente de celdas solares debe dar dispositivos con eficiencias de hasta 21%, de acuerdo con las predicciones de Prince-Loferski [4, 5].

A diferencia de las películas de CdSe presentados en la sección anterior (tabla II.1.2), la conductividad eléctrica en obscuridad de las películas delgadas de selenuro de bismuto se modificada dramáticamente por tratamientos posdepósito, entre los que podemos citar el proceso de horneado en atmósfera de nitrógeno. La compleja estequiometría del Bi_2Se_3 , comparada con la del CdSe, sugiere el enriquecimiento en Bi de las películas horneadas, lo cual explica la alta conductividad observada.

Recientemente se reportó la formación de Cu_3BiS_3 , cuya estructura corresponde al mineral conocido como wittichenita [61, 142] (mineral obtenido de la mina Wittichen en Alemania [146]), a partir de películas delgadas de CuS y de Bi_2S_3 . La formación de Cu_3BiS_3 se logró mediante el depósito químico de una película delgada de sulfuro de cobre sobre una de sulfuro de bismuto, sometiendo la estructura a un tratamiento posdepósito de horneado a 280°C durante 1 h. Este tratamiento térmico induce la difusión interfacial de los átomos, proceso previamente reportado para las estructuras de PbS-CuS y ZnS-CuS [60]. La reacción en estado sólido que se ha sugerido para el proceso anterior es



Tomando como base lo anterior, se considera que la misma reacción puede ser llevada a cabo para el caso de la estructura Bi_2Se_3 - CuSe . En este caso el depósito químico de las películas de Bi_2Se_3 se puede hacer mediante el procedimiento descrito en este capítulo y el de las películas de CuSe mediante el procedimiento que se presenta en el capítulo IV sobre este material, similar al reportado en la literatura [147]. La formación del Cu_3BiSe_3 en forma de material grueso [148] ya ha sido reportada, lo cual es un indicativo de la factibilidad de la reacción entre el Bi_2Se_3 y el CuSe para formar este compuesto, de conductividad eléctrica tipo p , análogamente al Cu_3BiS_3 .

II.2.6. Conclusiones.

En este trabajo se presentó un método para la producción de películas delgadas de selenuro de bismuto, químicamente depositadas, de buena calidad, a partir de un baño químico conteniendo N,N -dimetilselenourea como fuente de los iones Se^{2-} .

El espesor de las películas delgadas de Bi_2Se_3 depositadas a temperatura ambiente es de $\sim 0.19 \mu\text{m}$ (50 h de depósito). Un pequeño incremento en la temperatura de depósito reduce drásticamente el tiempo de depósito para obtener un espesor determinado, obteniendo espesores terminales de $\sim 0.275 \mu\text{m}$ en 18 h a 40°C .

La estructura de las películas delgadas de selenuro de bismuto sin tratamiento posdepósito es esencialmente amorfa, bajo XRD. Son muestras de naturaleza intrínseca y su resistencia de cuadro disminuye conforme aumenta el espesor, lo cual se correlacionó con un aumento claro del tamaño de grano, indicado por el corrimiento hacia el rojo del espectro de absorción óptica, aunque por XRD aún lucen amorfas.

La estructura de las películas de Bi_2Se_3 horneadas corresponde al mineral conocido como paraguanajuatita (hexagonal), JCPDS 33-0214, el cual es un mineral nativo de Guanajuato, México. El tamaño de grano del Bi_2Se_3 , obtenido de los picos de los espectros de difracción de rayos X, es de entre 11 nm y 12 nm.

Las muestras de Bi_2Se_3 sin hornear tienen una brecha de energía directa de 1.56 eV (muestra de $0.09 \mu\text{m}$ de espesor), observándose una disminución sistemática conforme el espesor de la película aumenta, hasta un valor de 1.2 eV ($0.25 \mu\text{m}$). Respecto a las muestras horneadas, el valor de E_g disminuye desde 1.52 eV hasta 1.02 eV (valor muy cercano al

reportado en la literatura, 1.03 eV, para películas delgadas del material policristalino), como función del espesor. Se detectó también la existencia de un segundo borde de absorción, correlacionado con procesos de dispersión, o con transiciones indirectas o con una combinación de éstos, ubicado entre los 0.2 eV y los 0.35 eV.

De los resultados obtenidos, se concluye que el efecto de confinamiento cuántico, es muy pronunciado en las muestras en las que predominan tamaños de grano del orden de nanopartículas. La combinación de mayor tiempo de depósito y tratamientos térmicos, induce un corrimiento hacia menores energías, sin embargo, las películas con mayor espesor y térmicamente tratadas, todavía están muy lejos de tener las dimensiones de grano del material grueso.

El horneado de las muestras a 200°C en atmósferas de aire o de nitrógeno incrementa, en varios ordenes de magnitud, el valor de la corriente bajo obscuridad. Este fenómeno se atribuye a un aumento en la cristalinidad del material y a la pérdida de selenio durante el proceso de horneado. Ambos procesos transforman al material amorfo e intrínseco, del que están constituidas las muestras sin tratamiento postdeposición, a un material con conductividad tipo *n* de aproximadamente $10 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, atribuible a un exceso de Bi. El efecto de la atmósfera en la que se hornean las muestras se manifiesta en las propiedades eléctricas; con el horneado en N_2 , R_{\square} disminuye debido a la inhibición de la incorporación de oxígeno a la superficie de los granos.

Las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de las películas delgadas de Bi_2Se_3 químicamente depositadas, descritas en este trabajo, hacen pensar que este material tiene varias posibilidades de aplicación, entre las que destaca su aplicación como material para la fabricación de celdas solares de alta eficiencia, pudiendo ser utilizado como material tipo *i* (con el inconveniente de que si el material se calienta a temperaturas cercanas a los 200°C, éste cambiará su composición, y consecuentemente su tipo de conductividad). El fácil enriquecimiento en Bi del material horneado, hace pensar que es factible la obtención de homouniones *n-i*.

Se propone realizar estudios experimentales con el objetivo de obtener compuestos ternarios, tales como el Cu_3BiSe_3 u otros, usando como compuesto de partida el Bi_2Se_3 preparado por la técnica descrita en este trabajo.

II.3. Películas Delgadas de Bi_2Se_3 Obtenidas a Alta Temperatura ($T > 40^\circ\text{C}$).

II.3.1. Introducción.

En la sección II.2 se describió la manera en la que es posible obtener películas delgadas de Bi_2Se_3 , depositadas por la técnica DBQ, a temperaturas de depósito de hasta 40°C , con espesores de película menores a $0.3 \mu\text{m}$. En la fabricación de celdas solares de película delgada, es conocido que el tamaño de grano de los cristalitas de los que está constituido el material, sea lo más grande posible, para tener un valor grande del producto movilidad – tiempo de vida media, $\mu\tau$, para asegurar una longitud de difusión grande, l_d , de los portadores fotogenerados. El tamaño de grano de los cristalitas, obtenido en las muestras horneadas de Bi_2Se_3 de $0.15 \mu\text{m}$ de espesor, obtenidas a temperatura ambiente (sección II.2), son de sólo 12 nm . Además, para evitar el rompimiento dieléctrico de la unión p-n, y para asegurar la adecuada absorción óptica de la radiación, el espesor del material absorbedor debe ser del orden de $1 \mu\text{m}$.

Con el objetivo de satisfacer las especificaciones de tamaño de grano y espesores de película, para aplicaciones fotovoltaicas, se decidió preparar películas delgadas de Bi_2Se_3 utilizando la metodología descrita en la sección II.2; aumentando la temperatura del baño químico empleado. Se prepararon películas delgadas a temperaturas de 60°C y superiores, y se investigó el efecto del horneado de las muestras obtenidas, bajo distintas condiciones.

II.3.2. Sistemas Experimentales.

Los dispositivos experimentales para la preparación de las películas delgadas de Bi_2Se_3 a altas temperaturas, los materiales y reactivos empleados, y la composición de baño químico, fueron esencialmente los mismos descritos en la sección II.2.2, para el caso del depósito de selenuro de bajas temperaturas. Las temperaturas de depósito de 60°C , 70°C , 80°C y 90°C , se obtuvieron introduciendo el sistema de depósito dentro de un horno FELISA-293, a la temperatura predeterminada. Los procesos de extracción de muestras del baño químico, de lavado y secado, fueron las mismas que se describieron en secciones anteriores.

La caracterización de las muestras de Bi_2Se_3 , obtenidas a altas temperaturas, fue caracterizado mediante el equipo descrito en la sección II.1.3.

II.3.3. Resultados y Discusión.

II.3.3.1. Crecimiento de Películas.

Las reacciones químicas globales a través de las cuales se obtiene el selenuro de bismuto se han descrito en la sección II.2.4.1.

Las curvas de crecimiento de las películas delgadas de selenuro de bismuto químicamente depositadas, obtenidas mediante el proceso de la DMSU para temperaturas de 60°C , 70°C , 80°C y 90°C , se muestran en la figura II.3.1. El espesor de película en las primeras horas de depósito (2 h) aumenta a medida que aumenta la temperatura a la cual se efectúa el depósito, debido a la liberación de mayor cantidad de iones Bi(III) y Se^{2-} , a temperaturas de baño mayores. La fase de crecimiento de las películas transcurre entre las 2 h y las 10 h de depósito, precedida por la respectiva fase de incubación.

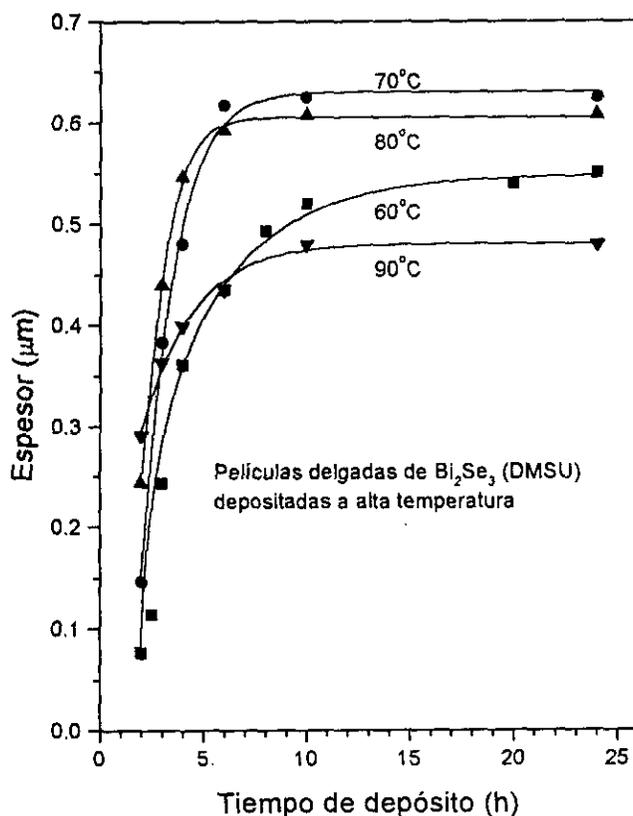


Figura II.3.1. Curvas de crecimiento de películas delgadas de Bi_2Se_3 obtenidas por la vía de la DMSU a distintas temperaturas (60°C , 70°C , 80°C y 90°C).

El espesor terminal de las películas aumenta conforme se incrementa la temperatura

de depósito, hasta que ésta toma el valor de 70°C , temperatura a la cual se obtiene el mayor espesor terminal y a partir de la cual el espesor terminal decrece conforme se incrementa aún más la temperatura de depósito, indicando que a temperaturas de depósito superiores a 70°C , la velocidad de formación del material en forma de precipitado (polvo) es superior a la velocidad de crecimiento de la película, dando lugar a menores espesores terminales. Los valores de los espesores terminales a las distintas temperaturas de depósito son: $> 0.55 \mu\text{m}$ a 60°C , $0.625 \mu\text{m}$ a 70°C , $0.607 \mu\text{m}$ a 80°C y $0.48 \mu\text{m}$ a 90°C .

El depósito de las películas de Bi_2Se_3 por la vía del selenosulfato de sodio (SSS), produce películas delgadas de selenuro de bismuto de buena calidad, especularmente reflectivas. Las curvas de crecimiento de las películas mediante esta vía se muestran en la figura II.3.2, para las temperaturas de depósito de 25°C y de 60°C , de donde se observa que el espesor terminal para el caso del depósito a 60°C se alcanza a tiempos de depósito de 24 h o ligeramente mayores, teniendo un valor de $0.545 \mu\text{m}$ (espesor prácticamente igual al obtenido a la misma temperatura pero vía DMSU). El depósito a temperatura ambiente es bastante más lento, observándose que la película sigue creciendo aún a tiempos mayores de 48 h; el espesor terminal no se alcanzó (su valor debe ser ligeramente mayor a $0.25 \mu\text{m}$).

El hecho de poder obtener, mediante la vía del SSS, películas delgadas de Bi_2Se_3 de espesores semejantes a los obtenidos por la vía de la DMSU, es un paso importante en la preparación de ese material, dado que el proceso de preparación del selenosulfato de sodio es más fácil y más barata, respecto al proceso de obtención de la DMSU; sin embargo, se tienen ciertos problemas de reproducibilidad de resultados, debido a que la solución de selenosulfato empieza a mostrar indicios de inestabilidad después de 24 horas de preparada, manifestándose por la aparición de Se precipitado, lo cual reduce la concentración del Se^{2-} en solución. Por lo anterior, en la mayoría de los experimentos realizados se eligió la ruta de la DMSU para la obtención de las películas delgadas de selenuro de bismuto.

Con el objetivo de obtener películas delgadas de Bi_2Se_3 con buena adherencia a los sustratos de vidrio, y de esta manera estar en condiciones de obtener películas de mayores espesores, se recurrió al depósito del Bi_2Se_3 sobre películas sustrato de Bi_2S_3 ($0.085 \mu\text{m}$) las cuales han mostrado [149] buena adherencia a los sustratos. En la figura II.3.3 se muestran las curvas de crecimiento de las películas delgadas de Bi_2S_3 (película sustrato) a

25°C , de la estructura $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$, donde el Bi_2Se_3 se depósito a 70°C , y se muestra también, para efectos de comparación, la curva de crecimiento de las películas de Bi_2Se_3 depositadas directamente sobre los sustratos de vidrio (sin película sustrato).

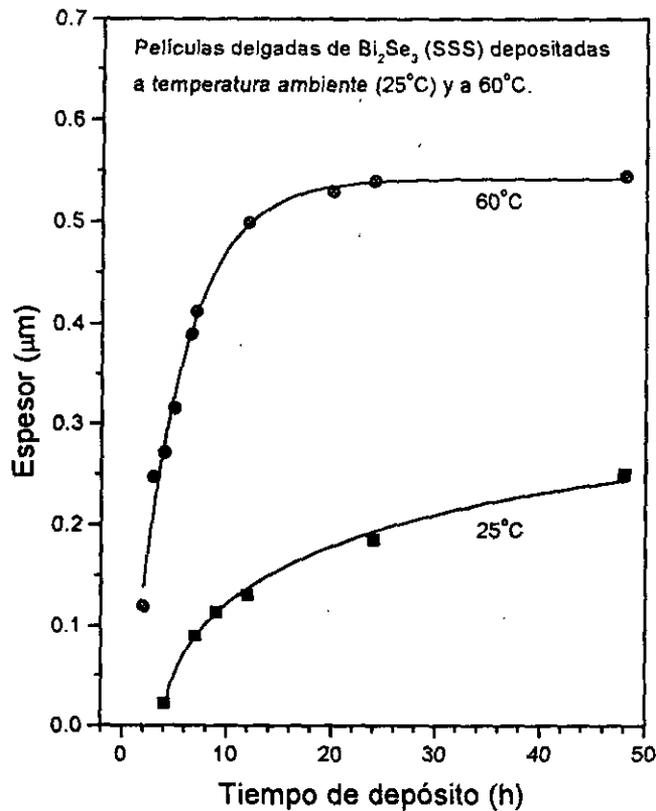


Figura II.3.2. Espesor de las películas de Bi_2Se_3 crecidas vía Na_2SeSO_3 (SSS) a las temperaturas de 20°C y de 60°C .

Como puede observarse de la figura II.3.3, el espesor de película obtenido empleando la película sustrato de Bi_2S_3 se incrementa de manera considerable, respecto a la película depositada directamente sobre sustratos de vidrio, debido principalmente a que la película de Bi_2Se_3 empieza a crecer desde el inicio del proceso de depósito. Dado que existe ya una matriz del material de Bi_2S_3 , sobre la que crece el Bi_2Se_3 . El espesor terminal para el caso de las películas de Bi_2Se_3 depositadas directamente sobre sustratos de vidrio es de $0.62 \mu\text{m}$, mientras que el espesor terminal de este material depositado sobre la película sustrato de Bi_2S_3 , es de $0.85 \mu\text{m}$, lo cual implica aproximadamente un 23 % de incremento en el espesor de la película (descontando el espesor de la película de Bi_2S_3), además de

aumentar considerablemente la adherencia de la misma. La constante del producto de solubilidad del Bi_2S_3 es de 1.80×10^{-99} [150], por lo que no se espera disolución apreciable de la película de Bi_2S_3 , cuando ésta es sumergida en el baño químico para el depósito de las películas de Bi_2Se_3 a altas temperaturas, es decir, será estable.

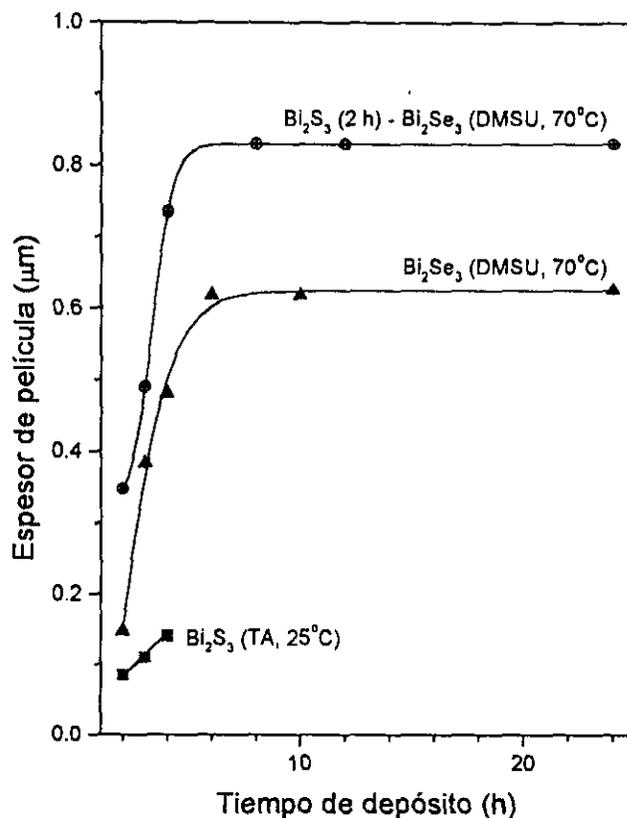


Figura II.3.3. Curvas de crecimiento de películas delgadas de Bi_2S_3 (película sustrato) a 25°C , de Bi_2Se_3 depositada a 70°C (vía DMSU) sobre películas sustrato de Bi_2S_3 de $0.085 \mu\text{m}$ de espesor y sobre sustratos de vidrio (sin película sustrato).

El uso de películas sustrato en el depósito de Bi_2Se_3 permite efectuar procesos de depósitos sucesivos, es decir, crecer la película sustrato de Bi_2S_3 depositando una primera capa de Bi_2Se_3 durante 4 h, sacar la muestra del baño y colocarlo en otro baño químico fresco (recién preparado), y así sucesivamente, hasta conseguir espesores de película mayores de $1 \mu\text{m}$. Estos espesores son requeridos para muchas de las aplicaciones de conversión de la energía solar, tales como la fabricación de celdas solares de película

delgada, y otras. En este estudio se realizaron hasta tres depósitos sucesivos, depósitos a 70°C con duración de 4 h cada uno de ellos, dando como resultado películas con los siguientes espesores: baño 1 (X1), $0.46\ \mu\text{m}$; baño 2 (X2), $1.21\ \mu\text{m}$ y baño 3 (X3), $1.9\ \mu\text{m}$. La razón por la que sólo se depositó la película de Bi_2Se_3 durante 4 h en cada baño, es evitar lo más posible la incorporación de partículas de precipitado a la película, fenómeno que es observable para tiempos de depósito superiores a 4 h.

II.3.3.2. Caracterización Estructural.

Se realizaron estudios de difracción de rayos X, sobre muestras obtenidas a distintas temperaturas de baño, vía DMSU, sobre sustratos de vidrio y con distintos espesores. En la figura II.3.4 se presentan los patrones de XRD para muestras de Bi_2Se_3 , depositadas a las temperaturas de baño de 60°C ($0.12\ \mu\text{m}$), 70°C ($0.15\ \mu\text{m}$), 80°C ($0.24\ \mu\text{m}$) y 90°C ($0.29\ \mu\text{m}$), horneadas en atmósfera de nitrógeno a 200°C durante 1 h. Los patrones de difracción de rayos X de las películas obtenidas a temperaturas superiores a 60°C son notablemente distintos de los obtenidos a temperaturas menores a 40°C (ver sección II.2). En la figura II.3.5 se muestran los patrones de XRD para muestras de Bi_2Se_3 de espesores $0.13\ \mu\text{m}$, $0.33\ \mu\text{m}$ y $0.38\ \mu\text{m}$, depositadas a 70°C , sin hornear y horneadas en atmósfera de nitrógeno a 300°C durante 1 h. Los patrones de difracción de rayos X para muestras sin tratamientos postdepósito cuyos espesores son menores de $0.15\ \mu\text{m}$, no presentan picos de difracción con suficiente intensidad para ser detectados, lo cual indica que el material posee escasa cristalinidad, es decir, los cristales son aún muy pequeños. Por el contrario, las muestras cuyos espesores son superiores a $0.3\ \mu\text{m}$, muestran picos de difracción con intensidad suficiente para ser observables. No se observan diferencias notables en las muestras horneadas a 200°C y 300°C , en atmósfera de aire, en atmósfera de nitrógeno o bajo condiciones de vacío ($50\ \text{mtorr}$ s); se observan picos de difracción en las mismas posiciones 2θ , incluyendo a la muestra más delgada de $0.13\ \mu\text{m}$ de espesor.

La determinación de la composición del material constituyente de estas muestras no es trivial, con la información disponible no es posible determinar con absoluta certeza su composición, como en el caso de las muestras de Bi_2Se_3 preparadas a temperatura ambiente y hasta 40°C , en las cuales las muestras horneadas exhiben picos de difracción (bien

definidos) correspondientes a la fase del Bi_2Se_3 conocida como paraganajuatita (JCPDS 33-214). Los patrones de difracción de rayos X de las muestras preparadas a altas temperaturas y horneadas a 200°C y a 300°C (figuras II.3.4 y II.3.5) muestran picos anchos. Es difícil la asignación de estos picos a la presencia de solamente la paraganajuatita. La presencia de picos de difracción anchos indica dos cosas: por un lado que los cristales del material son aún pequeños pero en cantidad suficiente para ser observados, y/o que estamos en presencia de la sobreposición o traslape de varios picos de difracción de uno o más constituyentes, dando lugar a la aparición de picos de difracción anchos.

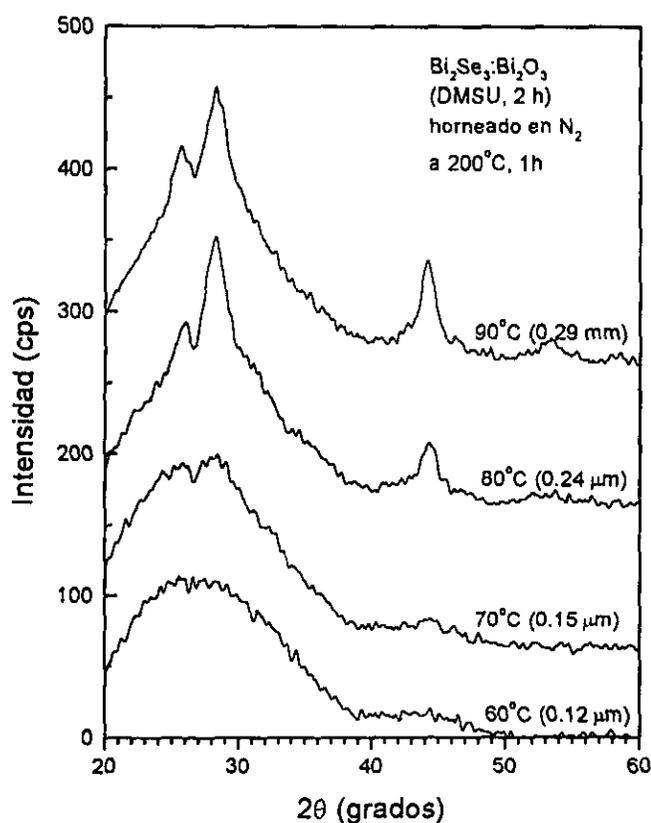


Figura. II.3.4. Patrones de XRD para muestras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ preparadas vía DMSU a las temperaturas de 60°C ($0.12 \mu\text{m}$), 70°C ($0.15 \mu\text{m}$), 80°C ($0.24 \mu\text{m}$) y 90°C ($0.29 \mu\text{m}$), horneadas en N_2 durante 1 h, a 200°C .

La comparación de los patrones de difracción estándar con los patrones de XRD de las muestras, indica que los picos de difracción coinciden con los patrones estándar de: Bi_2Se_3 (JCPDS 33-214), de estructura hexagonal, con parámetros de red $a = 4.1396 \text{ \AA}$ y $c =$

28.636 Å; Bi_2O_3 (JCPDS 29-236), tetragonal con parámetros de red $a = 10.95$ Å y $c = 5.63$ Å; Bi_2O_3 (JCPDS18-244,), tetragonal con parámetros de red $a = 10.95$ Å; y Se (JCPDS27-602), como se indica en las figuras II.3.4 y II.3.5. Los picos del Bi_2Se_3 no son tan pronunciados como en el caso de las muestras de Bi_2Se_3 obtenidas a bajas temperaturas (ver sección II.2). Los picos de difracción correspondientes a los planos (104) y (009) del Bi_2Se_3 , ubicados en $2\theta = 27.813^\circ$ y 28.009° , respectivamente, se traslapan con el pico del plano (221) (pico de mayor intensidad relativa, 100%) del Bi_2O_3 (JCPDS 29-236) ubicado en $2\theta = 27.946^\circ$; el pico del plano (015) del Bi_2Se_3 , ubicado en $2\theta = 29.355^\circ$, se traslapa con el pico de difracción de mayor intensidad (100%) del Bi_2O_3 (JCPDS 18-244) ubicado en $2\theta = 28.401^\circ$; y el pico de difracción del plano (110) del Bi_2Se_3 se traslapa con el pico de difracción (80% de intensidad) del Se (JCPDS 27-602) ubicado en $2\theta = 44.141^\circ$. En los espectro de RXD de las muestras analizadas, no se observan picos de difracción fuera de la escala mostrada.

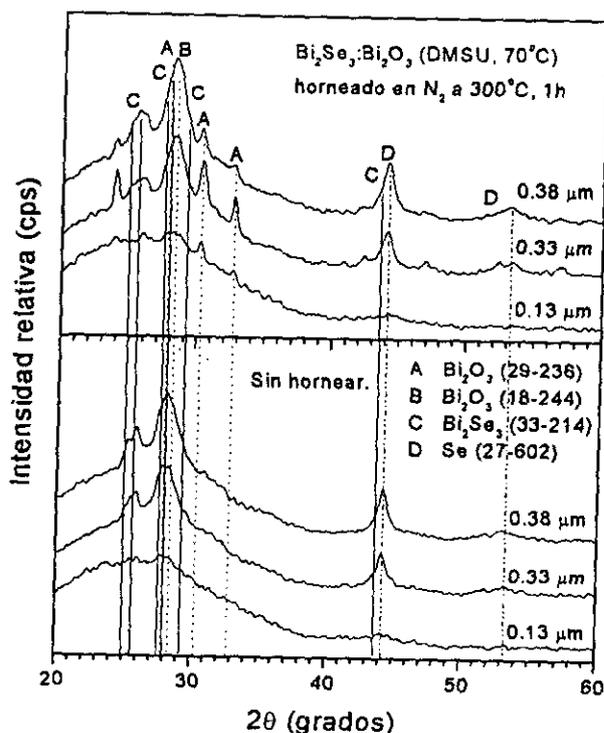


Figura. II.3.5. Patrones de XRD para muestras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ preparadas vía DMSU a 70°C (A - $0.13 \mu\text{m}$, B - $0.33 \mu\text{m}$ y C - $0.38 \mu\text{m}$), sin hornear y horneadas en N_2 durante 1 h, a 300°C .

Lo anterior sugiere que durante el proceso de depósito de las películas, se da un proceso de co-depósito del Bi_2Se_3 y del Bi_2O_3 , de manera que se podría considerar que la composición de estas muestras es esencialmente una mezcla de Bi_2Se_3 y Bi_2O_3 . Sin embargo, dado el ancho de los picos de difracción, y que el pico de difracción a 24° en las muestras horneadas a 300°C en atmósfera de N_2 , no se identificó, es probable la existencia de otras fases y/o materiales.

Para comprobar experimentalmente si es posible el proceso de co-depósito de Bi_2Se_3 y Bi_2O_3 a temperaturas de 60°C o mayores, se realizaron experimentos utilizando la misma composición del baño químico empleado para el depósito de Bi_2Se_3 tanto vía DMSU como vía SSS, pero eliminando la fuente de los iones de Se^{2-} . La temperatura de depósito fue tal que se tuvieran las mismas condiciones de depósito. Se obtuvieron películas de un material totalmente transparente, cuyos patrones de difracción de rayos X, para una muestra ($0.4 \mu\text{m}$ de espesor) sin hornear, horneada en aire y a 10 mtorr a 300°C durante 1 h, son mostrados en la figura II.3.6. Estos patrones de difracción muestran que efectivamente las muestras sin hornear y horneadas en aire, están constituidas por óxido de bismuto, Bi_2O_3 , y específicamente una mezcla de óxidos de bismuto, entre los que se pueden identificar: el Bi_2O_3 (JCPDS 18-244), y $c = 5.631 \text{ \AA}$; el Bi_2O_3 (JCPDS 27-50), tetragonal con parámetros de red $a = 7.742 \text{ \AA}$ y $c = 5.63 \text{ \AA}$ y el Bi_2O_3 (JCPDS 29-236), tetragonal con parámetros de red $a = 10.95 \text{ \AA}$ y $c = 5.63 \text{ \AA}$.

Cabe señalar que tanto las muestras sin tratamiento térmico como las horneadas en aire a 300°C , son totalmente transparentes, en contraste con las muestras horneadas a 300°C a 10 mtorrs, las cuales son de un color café - oscuro, color que se le atribuye a la aparición de la fase de Bi elemental, producto de la descomposición parcial del óxido de bismuto en Bi y O_2 , producida por un efecto combinado de temperatura y de baja presión, como lo prueba la aparición de los picos de difracción de rayos X de los planos (012), (104) y (110) correspondientes al Bi (JCPDS 5.519) de estructura romboédrica, cuyos parámetros de red son $a = 4.546 \text{ \AA}$ y $c = 11.86 \text{ \AA}$.

De esta manera es posible establecer que las muestras de selenuro de bismuto obtenidas a temperaturas de depósito de 60°C o superiores, están constituidas por una mezcla de Bi_2Se_3 y de Bi_2O_3 , las cuales serán denominadas como $\text{Bi}_2\text{Se}_3\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$, a diferencia

de los depósitos obtenidos a temperaturas menores a 40°C , en los cuales el material obtenido está constituido únicamente por Bi_2Se_3 (paraguanajuatita).

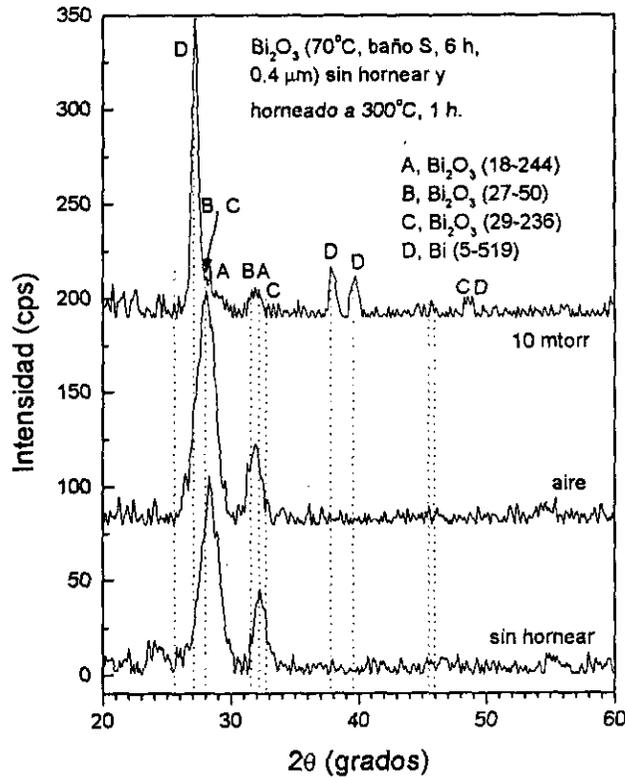


Figura II.3.6. Patrones de difracción de rayos X para muestras de Bi_2O_3 (baño S, $0.4 \mu\text{m}$) sin hornear, horneadas en atmósfera de aire, y horneadas a una presión de 10 mtorrs durante 1 h a 300°C .

Los espectros de XRF de muestras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ preparadas vía DMSU a 70°C (A - $0.13 \mu\text{m}$, B - $0.33 \mu\text{m}$ y C - $0.38 \mu\text{m}$), sin hornear y horneadas en N_2 durante 1 h, a 300°C , presentados en la figura II.3.7, indican una ligera variación de la razón de Bi/Se entre las muestras sin tratamiento postdeposición y las muestras horneadas, así como también con el espesor de la película. Esta variación en la razón relativa Bi/Se resulta evidente en la figura II.3.8, donde se ha graficado la razón Bi/Se como función del espesor de la películas, para muestras sin hornear y horneadas, usando una razón de factor de sensibilidad del Bi a factor de sensibilidad del Se igual a 0.5, valor estimado para muestras de Bi_2Se_3 obtenidas a baja temperatura (ver sección II.2.8).

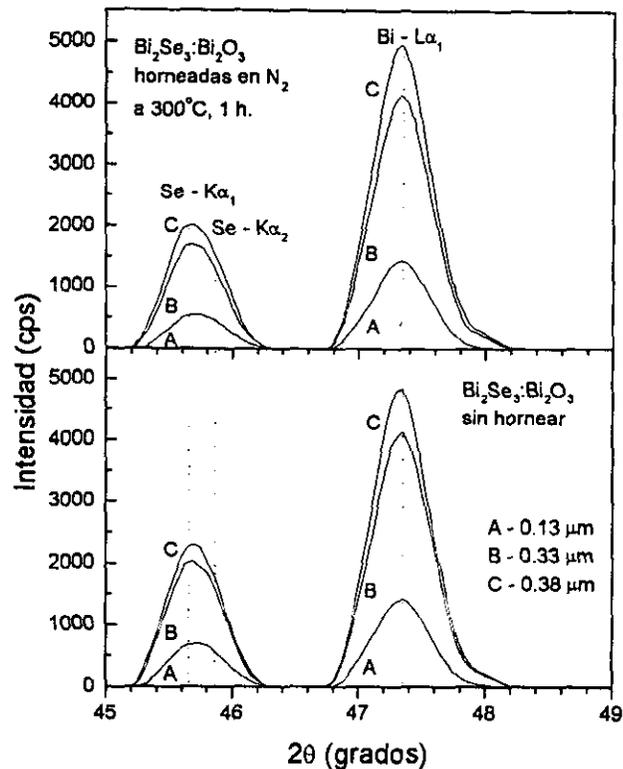


Figura II.3.7. Espectros de fluorescencia de rayos X (XRF) para muestras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ preparadas vía DMSU a 70°C (A - $0.13\ \mu\text{m}$, B - $0.33\ \mu\text{m}$ y C - $0.38\ \mu\text{m}$), sin hornear y horneadas en N_2 durante 1 h, a 300°C .

La razón de Bi/Se para las muestras sin tratamiento térmico crece conforme se incrementa el espesor de la película, así como también con el horneado de las películas. La proporción o razón atómica relativa de Bi/Se para muestras de Bi_2Se_3 estequiométrico es 0.67, mientras que las razones atómicas estimadas para las muestras sin hornear es 1.056, 1.093 y 1.129, y para las muestras horneadas es 1.369, 1.327 y 1.312, para las muestras A - $0.13\ \mu\text{m}$, B - $0.33\ \mu\text{m}$ y C - $0.38\ \mu\text{m}$, respectivamente; siendo estos valores muy superiores al valor correspondiente al material estequiométrico. Lo anterior corrobora la explicación del co-depósito de otro material conteniendo Bi, Bi_2O_3 , en este caso.

El incremento en la razón atómica Bi/Se a medida que aumenta el espesor de película (figura II.3.8), para muestras sin tratamiento térmico, indica que aumenta la cantidad de Bi atribuible al co-depósito del Bi_2O_3 , haciéndose más notable el efecto en muestras de espesores mayores a $0.3\ \mu\text{m}$.

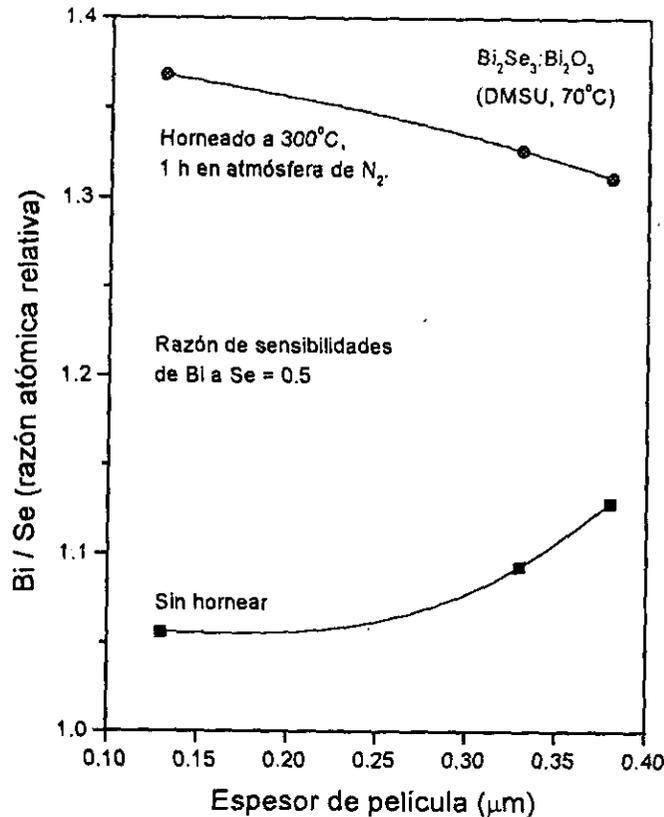


Figura II.3.8. Razón Bi/Se vs. espesor de película para muestras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ preparadas vía DMSU a 70°C (A - $0.13\ \mu\text{m}$, B - $0.33\ \mu\text{m}$ y C - $0.38\ \mu\text{m}$), sin hornear y horneadas en N_2 durante 1 h, a 300°C .

El incremento de la razón Bi/Se en las muestras horneadas, respecto a las muestras sin hornear, se explica por el hecho de que los tratamientos térmicos de las muestras, ocasionan pérdidas de selenio por evaporación, tal como ocurre en el caso del Bi_2Se_3 obtenido a bajas temperaturas (ver secciones anteriores). Se observa además que la razón Bi/Se en las muestras horneadas (figura II.3.8), disminuye ligeramente conforme aumenta el espesor de película, lo cual se explica considerando que se reduce ligeramente la pérdida de Se en las muestras de mayor espesor debido a que el Se debe moverse desde mayores profundidades de material para poder evaporarse, es decir, la capa superficial Bi_2O_3 (posiblemente rica en Bi debido a la evaporación parcial de Se), actúa como barrera de difusión para el Se proveniente del interior de la película, lo cual se traduce en una disminución relativa de la cantidad total de Se evaporado, en muestras de mayor espesor.

II.3.3.3. Propiedades Ópticas y Brecha de Energía.

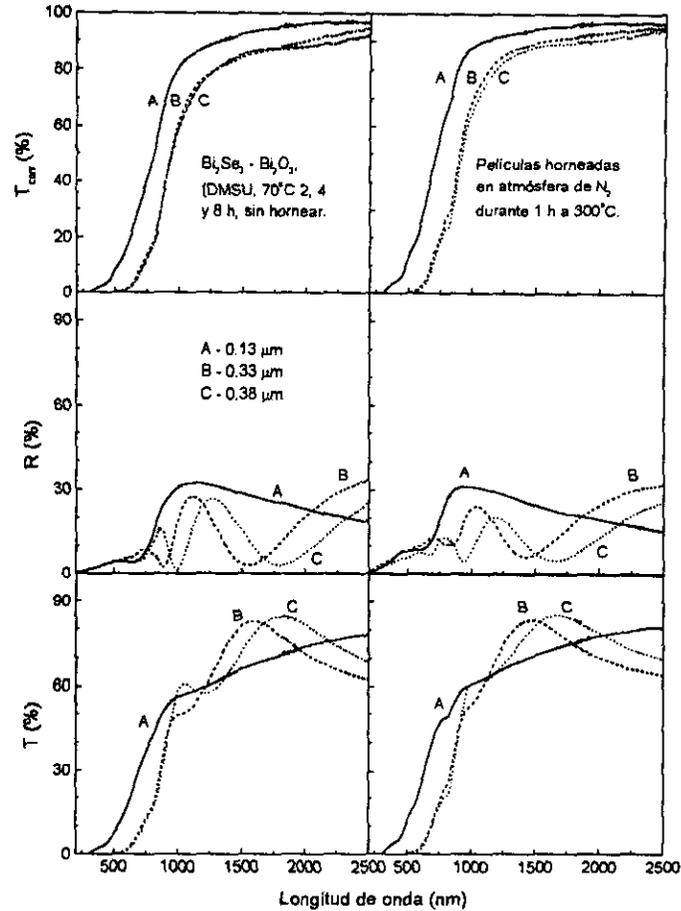


Figura II.3.9. Espectros de $T(\%)$, $R(\%)$ y $T_{\text{corr}}(\%)$ para muestras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ obtenidas vía DMSU a 70°C , de espesores A - $0.13 \mu\text{m}$, B - $0.33 \mu\text{m}$ y C - $0.38 \mu\text{m}$, sin hornear y horneadas en N_2 durante 1 h, a 300°C .

La caracterización óptica de las películas delgadas de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ obtenidas vía DMSU a 70°C , de espesores A - $0.13 \mu\text{m}$, B - $0.33 \mu\text{m}$ y C - $0.38 \mu\text{m}$, sin hornear y horneadas en N_2 durante 1 h, a 300°C , se muestran en la figura II.3.9, donde se han graficado los espectros de transmitancia, de reflectancia especular y los correspondientes a la transmitancia corregida, T_{corr} , la cual ha sido previamente definida (ec. II.2.6). Se observa la sobreposición de patrones de interferencia óptica principalmente para las muestras de mayor espesor (B y C). Es posible decir que las películas son de buena calidad, a juzgar por que la suma de R y T (%) tienen valores cercanos al 100%, en la región de longitudes de onda

superiores a la correspondiente al borde de absorción.

En general, las propiedades de R y T de las muestras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ sin hornear son muy semejantes a las correspondientes a muestras de Bi_2Se_3 sin hornear, obtenidas a temperatura ambiente para espesores semejantes. El horneado de las películas en atmósfera de N_2 , no cambia de manera notable las propiedades de reflectancia y de transmitancia, como se observó en las películas horneadas de Bi_2Se_3 (obtenidas a temperatura ambiente), en las que se observó un notable decremento de la transmitancia y un notable aumento de reflectancia; en el caso de las muestras horneadas de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$, se observa solamente una ligera disminución en su reflectancia, respecto a las muestras sin hornear.

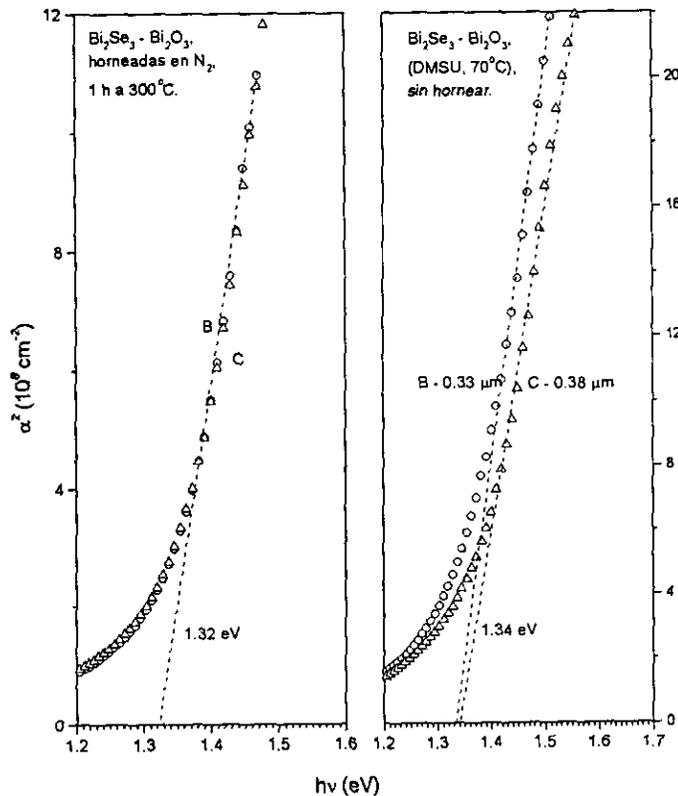


Figura II.3.10. α^2 vs. $h\nu$, para las muestras B ($0.33 \mu\text{m}$) y C ($0.38 \mu\text{m}$) de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$, cuyas propiedades ópticas se muestran en la figura II.3.9.

Las curvas de T_{corr} (%) fueron usadas para calcular el valor de la brecha de energía, E_g . En la figura II.3.10 se grafica α^2 vs. $h\nu$, para las muestras B ($0.33 \mu\text{m}$) y C ($0.38 \mu\text{m}$) de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$, cuyas propiedades ópticas se muestran en la figura II.3.9.

Los valores de E_g encontrados para las muestras sin tratamiento térmico son 1.34 eV (925 nm), observándose que el tratamiento de horneado en atmósfera de N_2 a 300°C reduce ligeramente el E_g de las muestras, tomando un valor de 1.32 eV (939 nm) para ambas muestras. Esta pequeña reducción en E_g de las muestras se atribuye a un ligero incremento en la cristalinidad debida al proceso de horneado, proceso que es limitado por la presencia de cristales de Bi_2O_3 . Resulta evidente de los espectros de T_{corr} que estas muestras exhiben una débil absorción óptica (aparente) en la región de baja energía, la cual está relacionada a procesos de pérdidas por dispersión difusa en la superficie de las muestras. Estas pérdidas por dispersión aumentarán a medida que aumente el espesor y rugosidad de la película.

El valor de E_g , 1.32 eV, estimado para las muestras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$, obtenidas de baños a alta temperatura, es ligeramente mayor al de las muestras de Bi_2Se_3 (aproximadamente 1.02 eV), obtenidas de baños a temperatura ambiente. Lo anterior se atribuye al proceso de co-depósito y por lo tanto a la coexistencia de pequeños cristales Bi_2Se_3 y de cristales de Bi_2O_3 ; esta coexistencia de materiales incrementa marginalmente la diferencia en E_g a medida que crece el espesor del material, también aumenta la proporción relativa de Bi_2O_3 en la película, factor que incrementa la diferencia en E_g . La conclusión anterior se deduce de los resultados de XRD y XRF, en los que se muestra claramente que la proporción relativa de Bi_2O_3 en las muestras es mayor en las muestras de mayor espesor. Es decir, el valor de E_g observado, es dominado por el E_g del Bi_2Se_3 (1.02 eV, pero se ve afectado por la presencia del Bi_2O_3 (2.85 eV [90]), y que en el caso de las muestras preparadas a alta temperatura, éste es una combinación de los valores de brecha de energía de ambos materiales. Esta interpretación se da, en analogía con el sistema GaAs (1.424 eV)- GaP 2.261 eV), en el que el valor de la brecha de energía, es función de la composición molar de GaP en la aleación [32, p. 691]

A pesar del corrimiento de 0.3 eV en la brecha de energía hacia menores longitudes de onda, observado en las muestras de Bi_2Se_3 depositadas a alta temperatura, respecto a la brecha de energía de las muestras de Bi_2Se_3 depositadas a temperatura ambiente, cercano a 1.02 eV (1215 nm), su brecha de energía sigue siendo atractiva para la fabricación de celdas solares de película delgada, en las que este material actuará como la capa absorbidora.

Las propiedades ópticas de muestras monocapa (X1, 0.46 μm), bicapa (X2, 1.21 μm)

y tricapa (X3, $1.9 \mu\text{m}$) de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$, depositadas a 70°C en baños sucesivos con duraciones de depósito de 4 h, sobre una película delgada de Bi_2S_3 ($0.085 \mu\text{m}$), se muestran en la figura II.3.11. En esta figura se muestran las propiedades ópticas para las muestras sin tratamiento térmico, horneadas a 200°C en atmósfera de N_2 y horneadas a 200°C en vacío (100 mtorrs).

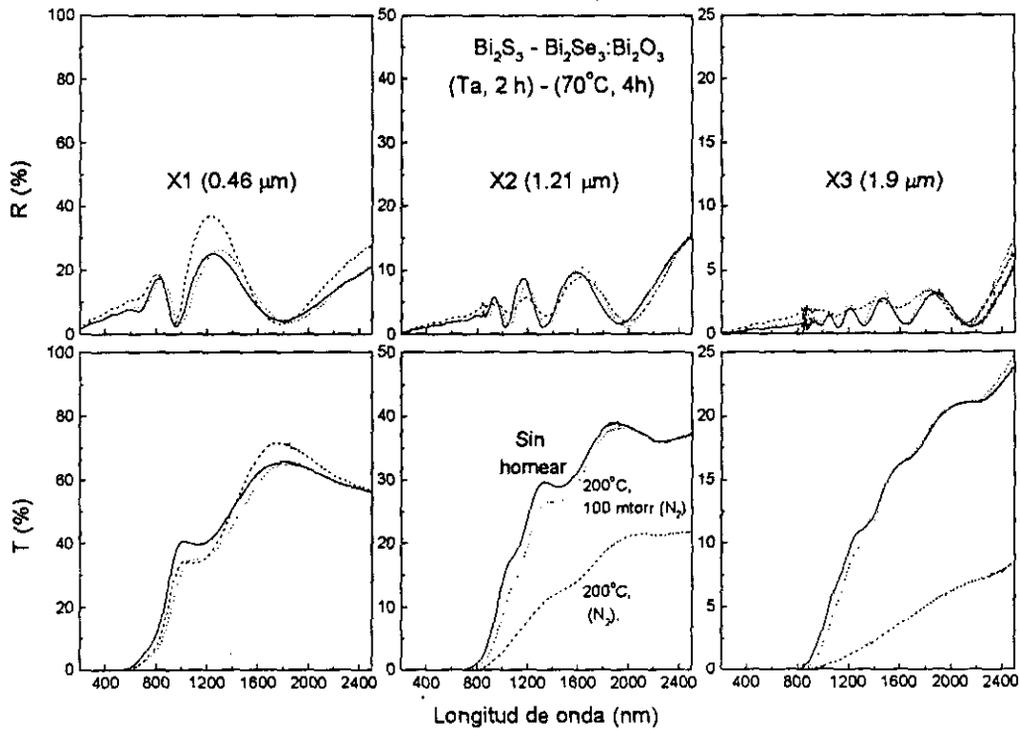


Figura II.3.11. Espectros de R (%) especular y T (%) para las muestras X1 ($0.46 \mu\text{m}$), X2 ($1.21 \mu\text{m}$) X3 ($1.9 \mu\text{m}$) de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$, depositadas a 70°C sobre una película delgada de Bi_2S_3 ($0.085 \mu\text{m}$). Muestras sin hornear, horneadas en N_2 y en vacío (10 mtorrs), durante 1 h a 200°C .

Conforme crece el número de capas de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$, tanto la transmitancia como la reflectancia (casi normal, 5°) disminuyen de manera notable, lo cual se debe al incremento en la cantidad de radiación electromagnética absorbida por el material, y al posible aumento de la dispersión difusa, debido al incremento del espesor de la muestra y a su rugosidad. Se observa también la aparición de nuevas crestas y de nuevos valles a medida que aumenta el número de capas de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$, debido al fenómeno de interferencia. En general no se

observa variación importante en los espectros de R (%) especular, como función de las condiciones de horneado; respecto a los espectros de transmitancia, esta disminuye marginalmente con los procesos de horneado (respecto de las muestras sin hornear) para la muestra de una capa de $\text{Bi}_2\text{Se}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$, haciéndose mas notable esta diferencia para el caso de las muestras bicapa y tricapa cuando se hornean en atmósfera de N_2 .

II.3.3.4. Caracterización Eléctrica.

Las películas delgadas de $\text{Bi}_2\text{Se}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ (DMSU, 70°C) sin tratamiento térmico son esencialmente de naturaleza eléctrica intrínseca y marginalmente fotosensibles. Las curvas de fotocorriente para muestras sin tratamiento térmico postdeposición, como función del espesor de película, el cual varía de desde $0.15 \mu\text{m}$ hasta $0.63 \mu\text{m}$, se muestran en la figura II.3.12, junto con las curvas correspondientes a las mismas muestras horneadas en atmósfera de aire durante 1 h a 200°C . El voltaje aplicado sobre electrodos de Ag de $5 \times 5 \text{ mm}$ colocados sobre las muestras, fue de 100 V para todas las muestras. Se efectuaron mediciones de corriente cada segundo, durante tres periodos de 20 s cada uno, bajo condiciones de obscuridad, de iluminación y de obscuridad, respectivamente. La iluminación de las muestras se realizó mediante una lampara de tungsteno - halógeno de 2 kW/m^2 de intensidad de iluminación.

En la figura II.3.12 se observa que tanto la corriente en obscuridad (I_o) como la corriente bajo iluminación (I_i) aumentan conforme crece el espesor de la película hasta cierto valor, $0.38 \mu\text{m}$. Sin embargo, para muestras de espesores mayores a $0.38 \mu\text{m}$, se observa una disminución sistemática de las corrientes en obscuridad y bajo iluminación, indicando que el material depositado después de aproximadamente 4 h, actúa en detrimento de la capacidad de transporte de portadores en las muestras.

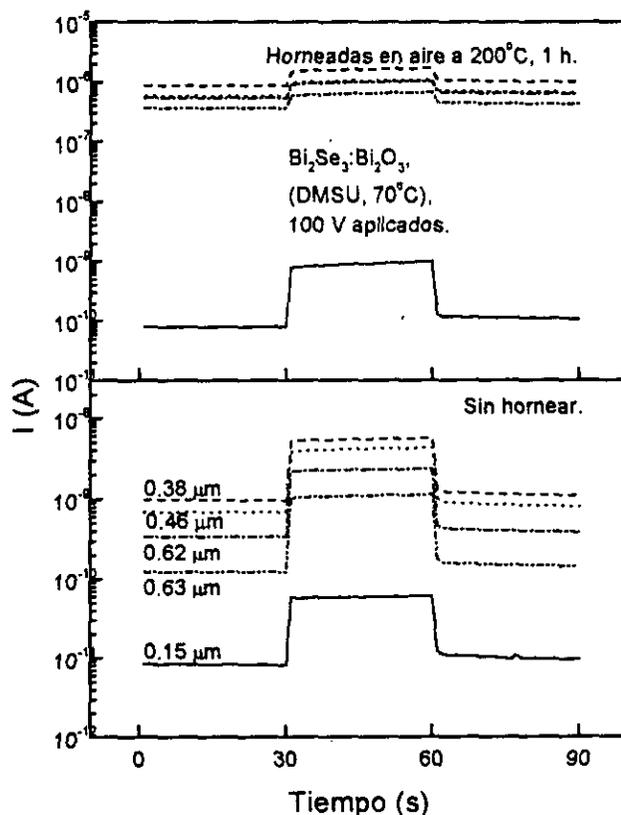


Figura II.3.12. Curvas de I vs. t como función del espesor de película, para muestras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ (DMSU, 70°C) sin hornear y horneadas durante 1 h a 200°C en atmósfera de aire.

En la tabla II.3.1 se muestran las propiedades eléctricas de las películas de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ como función del espesor. Para las muestras sin hornear, las conductividades eléctricas máximas en oscuridad y bajo iluminación son $2.57 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ y $1.48 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectivamente, para muestras de $0.38 \mu\text{m}$ de espesor. Se observa un comportamiento similar para el caso de las películas horneadas, cuyas conductividades han aumentado en casi tres órdenes de magnitud, atribuible a una mayor cristalinidad del material y a las pérdidas de Se por evaporación, es decir, se tiene un enriquecimiento en Bi. Sin embargo, sus valores de conductividad aún son menores en aproximadamente cuatro órdenes de magnitud que las conductividades correspondientes a las muestras horneadas de Bi_2Se_3 ($0.25 \mu\text{m}$) mostradas en la figura II.2.8, confirmando la hipótesis de que la coexistencia de Bi_2Se_3 y de Bi_2O_3 le confiere a las películas mayor resistividad. Las muestras

de Bi_2O_3 tienen resistencias de hoja de aproximadamente $1 \times 10^{11} \Omega \square^{-1}$. El incremento en la corriente y en la conductividad de las películas sometidas a procesos de horneado, también es observado para el caso de las películas de Bi_2Se_3 obtenidas a temperatura ambiente, sin tendencia a disminuir conforme el espesor de película aumenta, al menos hasta espesores de $0.25 \mu\text{m}$ (ver figura II.2.8).

Tabla II.3.1. Conductividad eléctrica de muestras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ (DMSU, 70°C) depositadas sobre sustratos de vidrio, como función del espesor, sin hornear y horneadas.						
Espesor (μm)	I_o (A)	I_i (A)	$R_{o\square}$ (Ω/\square)	$R_{i\square}$ (Ω/\square)	σ_o ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ_i ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
0.15	8.50×10^{-12}	6.00×10^{-11}	1.18×10^{13}	1.67×10^{12}	5.82×10^{-9}	4.11×10^{-8}
0.38	9.85×10^{-10}	5.65×10^{-9}	1.02×10^{11}	1.77×10^{10}	2.57×10^{-7}	1.48×10^{-6}
0.46	7.40×10^{-10}	4.30×10^{-9}	1.35×10^{11}	2.33×10^{10}	1.60×10^{-7}	9.31×10^{-7}
0.62	3.47×10^{-10}	2.36×10^{-9}	2.88×10^{11}	4.24×10^{10}	5.62×10^{-8}	3.82×10^{-7}
0.63	1.25×10^{-10}	1.14×10^{-9}	8.00×10^{11}	8.77×10^{10}	2.00×10^{-8}	1.83×10^{-7}
Muestras horneadas durante 1 h a 200°C en atmósfera de aire.						
0.15	8.15×10^{-11}	9.80×10^{-10}	1.23×10^{12}	1.02×10^{11}	5.58×10^{-8}	6.71×10^{-7}
0.38	8.84×10^{-7}	1.70×10^{-6}	1.13×10^8	5.88×10^7	2.31×10^{-4}	4.44×10^{-4}
0.46	5.90×10^{-7}	1.09×10^{-6}	1.69×10^8	9.17×10^7	1.28×10^{-4}	2.36×10^{-4}
0.62	5.51×10^{-7}	1.04×10^{-6}	1.81×10^8	9.62×10^7	8.93×10^{-5}	1.69×10^{-4}
0.63	3.65×10^{-7}	6.70×10^{-7}	2.74×10^8	1.49×10^8	5.85×10^{-5}	1.07×10^{-4}

Como se ha dicho anteriormente, el crecimiento de películas de Bi_2Se_3 a altas temperaturas, sobre películas sustrato de Bi_2S_3 , pretende aumentar la adherencia de las películas. Este tipo de muestras fue empleado para estudiar el efecto del horneado bajo condiciones de vacío, debido a que las muestras depositadas directamente sobre los sustratos de vidrio, presentaron indicios de desprendimiento al ser sometidas a tales procesos. El horneado de estas películas se realizó durante 1 h bajo condiciones de vacío (100 mtorrs, con un pequeño flujo de N_2), con el objetivo de obtener películas de mayor conductividad eléctrica que las exhibidas por las muestras horneadas en atmósfera de aire.

Las características eléctricas de muestras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ de $0.46 \mu\text{m}$ de espesor, depositadas sobre películas delgadas de Bi_2S_3 ($0.085 \mu\text{m}$), como función de la temperatura de horneado, se muestran en la figura II.3.13 y en la tabla II.3.2. Se observa un incremento sistemático en la corriente I_o , mientras que la fotocorriente se hace imperceptible, conforme aumenta la temperatura de horneado, teniendo su valor máximo a 350°C , disminuyendo para

temperaturas de horneado superiores. En la inserción de esta gráfica se presenta la curva de a corriente bajo condiciones de oscuridad, como función de la temperatura de horneado, para una muestra representativa.

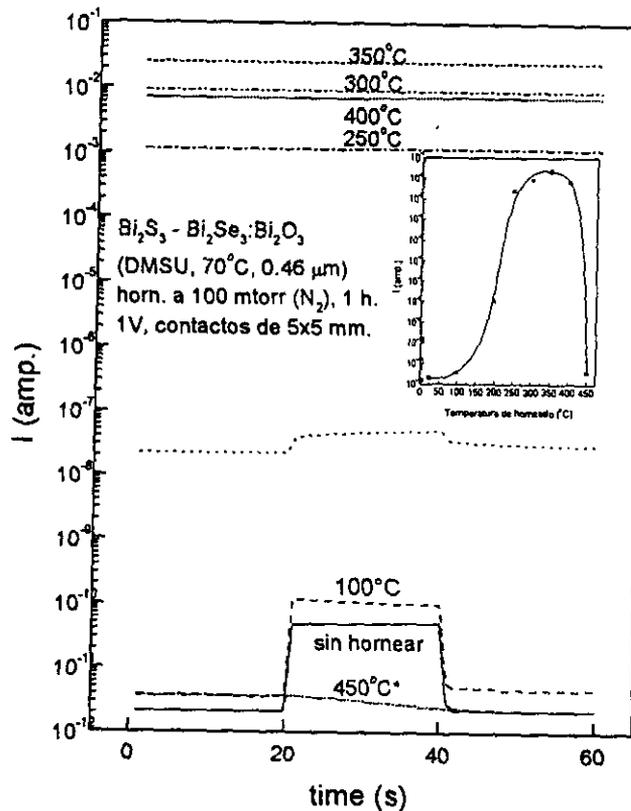


Figura II.3.13. I vs. t para muestras de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ (DMSU, 70°C , $0.46 \mu\text{m}$), como función de la temperatura de horneado. En la inserción se muestra la gráfica de I vs. T .

Se considera que durante el tratamiento térmico ocurren varios procesos: un ligero aumento en la cristalinidad del Bi_2Se_3 , pérdida de Se por evaporación y por lo tanto incremento en la proporción de Bi en la muestra, probablemente disperso en la matriz de Bi_2Se_3 , transformando la muestra en un material rico en Bi, factor que le confiere a la muestra una naturaleza de semiconductor tipo n . A medida que se acentúan estos procesos (recristalización y enriquecimiento en Bi) con el incremento de la temperatura, la conductividad eléctrica del material aumenta notablemente, pudiendo llegar hasta una conductividad de $526 (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ para la muestra horneada a 350°C . A temperaturas mayores

a 350°C , continua la pérdida del selenio residual, pero la concentración atómica de Bi es tal que forma pequeños agregados de Bi, dando lugar a zonas de muy baja o nula concentración de Bi, y de Bi_2Se_3 , las cuales están constituidas esencialmente de Bi_2O_3 , material que se caracteriza por su muy baja conductividad eléctrica, como se vera posteriormente, dando lugar a una disminución de conductividad eléctrica de la muestra.

Tabla II.3.2. Propiedades eléctricas para muestras de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ (DMSU, 70°C , $0.46 \mu\text{m}$), como función de la temperatura de horneado durante 1 h, bajo condiciones de vacío (50 mtorrs).

T ($^\circ\text{C}$)	I_0 (A)	I_i (A)	$R_{o\Box}$ (Ω/\Box)	$R_{i\Box}$ (Ω/\Box)	σ_o ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ_i ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
25	2.10×10^{-12}	4.97×10^{-11}	4.76×10^{11}	2.01×10^{10}	4.57×10^{-8}	1.08×10^{-6}
100	3.60×10^{-12}	9.90×10^{-11}	2.78×10^{11}	1.01×10^{10}	7.83×10^{-8}	2.15×10^{-6}
200	2.22×10^{-8}	4.90×10^{-8}	4.51×10^7	2.04×10^7	4.82×10^{-4}	1.07×10^{-3}
250	1.13×10^{-3}	1.14×10^{-3}	8.89×10^2	8.80×10^2	2.45×10^1	2.47×10^1
300	8.95×10^{-3}	8.90×10^{-3}	1.12×10^2	1.12×10^2	1.95×10^2	1.93×10^2
350	2.43×10^{-2}	2.42×10^{-2}	4.12×10^1	4.13×10^1	5.28×10^2	5.26×10^2
400	6.80×10^{-3}	7.18×10^{-3}	1.47×10^2	1.39×10^2	1.48×10^2	1.56×10^2
450	3.65×10^{-12}	2.80×10^{-12}	2.74×10^{11}	3.57×10^{11}	7.93×10^{-8}	6.09×10^{-8}

La muestra horneada a 450°C se deterioró notablemente, es decir, presentó una pérdida casi total del Se presente en la muestra y el Bi reaccionó parcialmente con el oxígeno adsorbido en las fronteras de grano (única fuente de oxígeno presente en el sistema) formando Bi_2O_3 adicional. El resto del Bi formó pequeños agregados o cúmulos de Bi elemental sin posibilidad de conducir por su alta dispersión. La muestra es esencialmente transparente (Bi_2O_3) con pequeños puntos oscuros (Bi). No se descarta la posibilidad de sublimación parcial de las muestras. Los procesos de agregación del Bi inducen la aparición de fracturas en la muestra, lo cual dificulta de manera importante la conducción eléctrica de portadores, además de que el Bi_2O_3 es de naturaleza poco conductora, como se mostrará en resultados posteriores. Todo lo anterior explica el decremento en la corriente de las muestras horneadas a temperaturas superiores a 350°C .

En la figura II.3.14 y en la tabla II.3.3 se muestran las características eléctricas de las muestras X1, X2 y X3 de películas de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ (DMSU, 70°C), obtenidas por depósitos sucesivos, para muestras sin tratamiento térmico, horneada a 200°C y 300°C bajo

condiciones de vacío 100 mtorrs, y a 300°C en atmósfera de N_2 .

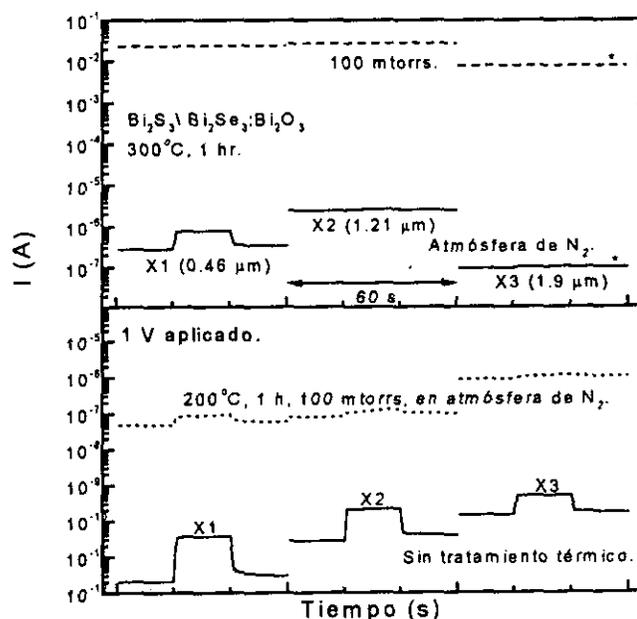


Figura II.3.14. I vs. t para las muestras X1, X2 y X3, sin tratamiento térmico y horneadas a distintas condiciones.

Las mayores conductividades eléctricas ($\sim 520 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) se obtienen para las muestras horneadas a una temperatura de entre 300°C bajo condiciones de vacío (figura II.3.14 y tabla II.3.3). Las muestras de $1.9 \mu\text{m}$ de espesor, horneadas a temperaturas superiores a 300°C (incluso la muestra horneada a 300°C en atmósfera de N_2), muestran indicios de deterioro, el cual se manifiesta por la aparición de pequeñas fracturas del material, lo cual hace disminuir la conductividad eléctrica de las muestras. La fotocorriente es imperceptible debido a la naturaleza extrínseca de las muestras horneadas.

Los resultados experimentales obtenidos muestran que es posible obtener películas delgadas de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ de espesores mayores de $1 \mu\text{m}$, de naturaleza extrínseca (tipo n) con altas conductividades eléctricas, lo cual las hace atractivas para su aplicación en la fabricación de celdas solares de película delgada.

Se ha dicho anteriormente que el Bi_2O_3 es un material que no contribuye de manera importante a la conducción de portadores en las muestras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$. Para probar lo anterior, se diseñaron experimentos para preparar y caracterizar las películas de Bi_2O_3 . Las

películas delgadas de Bi_2O_3 son muy resistivas, sus valores de R_{\square} es de $2.04 \times 10^{12} \Omega/\square$ para una muestra de 0.24 mm, que reduce ligeramente con el incremento del espesor de película, teniendo un valor de $1.88 \times 10^{11} \Omega/\square$ para la película de 0.4 μm de espesor; los correspondientes valores de conductividad eléctrica son 1.99×10^{-8} y $1.28 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectivamente, valores comparables con los correspondientes a las muestras sin hornear de Bi_2Se_3 (DMSU, T_a), de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ (DMSU, 70°C), y de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ (DMSU, 70°C). Sin embargo, los valores de conductividad correspondientes a las muestras de Bi_2O_3 horneadas durante 1 h a 300°C en atmósfera de aire y bajo condiciones de vacío (10 mtorrs), no se incrementan de manera significativa respecto a las muestras sin hornear, y sus conductividades son menores en hasta 7 órdenes de magnitud respecto a las muestras de Bi_2Se_3 (DMSU, T_a) horneadas a 200°C en aire, 8 órdenes de magnitud respecto de la conductividad de las muestras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ (DMSU, 70°C) horneadas a 300°C a 50 mtorrs, y entre 8 y 9 órdenes de magnitud respecto de las muestras de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ (DMSU, 70°C) horneadas a 300°C a 100 mtorrs. Lo anterior es una prueba definitiva de que la fase de Bi_2Se_3 rica en Bi es la responsable de los procesos de conducción de portadores en las muestras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ horneadas.

Tabla II.3.3. Propiedades eléctricas para las muestras X1, X2 y X3 de $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ (DMSU, 70°C), horneadas a distintas condiciones.						
Espesor (μm)	I_o (A)	I_i (A)	$R_{o\square}$ (Ω/\square)	$R_{i\square}$ (Ω/\square)	σ_o ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ_i ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
0.46	2.05×10^{-12}	3.70×10^{-11}	4.88×10^{11}	2.70×10^{10}	4.46×10^{-8}	8.04×10^{-7}
1.21	2.80×10^{-11}	2.20×10^{-10}	3.57×10^{10}	4.55×10^9	2.31×10^{-7}	1.82×10^{-6}
1.9	1.42×10^{-10}	5.00×10^{-10}	7.04×10^9	2.00×10^9	7.47×10^{-7}	2.63×10^{-6}
Muestras horneadas a 200°C , 100 mtorrs, 1 h.						
0.46	5.00×10^{-8}	9.40×10^{-8}	2.00×10^7	1.06×10^7	1.09×10^{-3}	2.04×10^{-3}
1.21	8.18×10^{-8}	1.27×10^{-7}	1.22×10^7	7.87×10^6	6.76×10^{-4}	1.05×10^{-3}
1.9	8.90×10^{-7}	1.14×10^{-6}	1.12×10^6	8.77×10^5	4.68×10^{-3}	6.00×10^{-3}
Muestras horneadas en N_2 a 300°C , 1 h.						
0.46	2.80×10^{-7}	8.00×10^{-7}	3.57×10^6	1.25×10^6	6.08×10^{-3}	1.74×10^{-2}
1.21	2.46×10^{-6}	2.70×10^{-6}	4.07×10^5	3.70×10^5	2.03×10^{-2}	2.23×10^{-2}
1.9	9.59×10^{-8}	1.05×10^{-7}	1.04×10^7	9.52×10^6	5.05×10^{-4}	5.53×10^{-4}
Muestras horneadas a 300°C , 100 mtorrs, 1 h.						
0.46	0.0240	0.024	41.7	41.7	522	522
1.21	0.0285	0.0287	35.1	34.8	236	237
1.9	0.0079	0.0079	127	127	41.6	41.6

El efecto de fotorespuesta o aparición de fotocorriente es apenas perceptible en algunas de las muestras de Bi_2O_3 , observándose mejor en las muestras horneadas en vacío (10 mtorrs), en las cuales, de acuerdo con los resultados de XRD existe en las muestras Bi elemental, producto de la descomposición parcial del óxido de bismuto, mediante la reacción $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow 6\text{Bi} + 3\text{O}_2$ (a 300°C , 10 mtorrs), dando lugar a un material constituido por una mezcla de Bi_2O_3 y Bi, el cual como ya se indicó anteriormente, tiene una coloración café oscura atribuible al Bi disperso en la muestra.

La conductividad eléctrica de las muestras de Bi_2Se_3 : Bi_2O_3 depositadas a alta temperatura y horneadas bajo condiciones de vacío, es de $\sim 520 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Este valor es considerablemente mayor a la de las muestras de Bi_2Se_3 obtenidas a temperatura ambiente, horneadas (aire o N_2), cuya conductividad es $< 29 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (sección II.2), y a la reportada en la literatura por otros autores, $2.22 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [135] para películas delgadas, aunque aún es pequeña comparada con el valor reportado para el caso de monocristales de Bi_2Se_3 , $2 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [119]. Lo anterior, aunado a su buen valor de E_g , y a la posibilidad de obtener películas de espesores mayores de $1 \mu\text{m}$, coloca a este material en una buena posición, desde el punto de vista eléctrico y óptico, para ser considerado como un candidato a material absorbedor tipo n , en la fabricación de celdas solares de películas delgadas.

II.3.4. Conclusiones.

Es posible obtener películas de Bi_2Se_3 de buena calidad a temperaturas de 60°C , 70°C , 80°C y 90°C , tanto por la vía de la DMSU como por la vía del selenosulfato de sodio. Los máximos espesores de película, en depósitos vía DMSU, se obtienen a la temperatura de 70°C , alcanzándose el espesor terminal de $0.62 \mu\text{m}$ en un tiempo de depósito de 10 h. El uso de películas substrato (Bi_2S_3) hace posible la obtención de mayores espesores de película, vía depósitos secuenciales, obteniendo películas de hasta $1.9 \mu\text{m}$ con (3 depósitos secuenciales).

Los patrones de XRD de las muestras indican que durante el depósito de las películas de Bi_2Se_3 obtenidas a altas temperaturas, se presenta el fenómeno de co-depósito de Bi_2Se_3 y de Bi_2O_3 , de manera que las películas son, esencialmente, una mezcla de Bi_2Se_3 (JCPDS 33-214) y de Bi_2O_3 (JCPDS 29-236 y JCPDS 18-244), denominada Bi_2Se_3 : Bi_2O_3 . Sin embargo, es probable la existencia de otros compuestos.

El valor de la brecha de energía de las muestras obtenidas a altas temperaturas es mayor al observado para las muestras obtenidas a temperatura ambiente, atribuyendo tal incremento a la presencia del Bi_2O_3 ; el valor de E_g aumenta marginalmente con el espesor de la película, debido a la presencia de una mayor proporción de Bi_2O_3 en las muestras. El E_g para las muestras horneadas en atmósfera de N_2 a 300°C es de 1.32 eV, valor aceptable para aplicaciones fotovoltaicas, como material absorbedor tipo n .

Las muestras de Bi_2Se_3 depositadas a altas temperaturas, tanto sobre sustratos de vidrio como sobre películas sustrato (Bi_2S_3), son de naturaleza intrínseca, transformándose a materiales extrínsecos al ser sometidas a tratamientos de horneado a temperaturas superiores a 200°C , en atmósferas de aire, N_2 o bajo condiciones de vacío; comportamiento también observado para las muestras de Bi_2Se_3 depositadas a bajas temperaturas.

Las conductividades eléctricas de las muestras de Bi_2Se_3 depositadas a alta temperatura sobre sustratos de vidrio, son pequeñas; $1.48 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para una muestra de $0.38 \mu\text{m}$ sin hornear, y $4.44 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para la misma muestra horneada en aire a 200°C (σ disminuye ligeramente para muestras de espesores mayores). La conductividad eléctrica de las muestras de Bi_2Se_3 depositadas a alta temperatura (sobre películas sustrato de Bi_2S_3 de $0.085 \mu\text{m}$) horneadas a 300°C a 100 mtorrs, es de $522 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (valor correspondiente a una muestra de $0.46 \mu\text{m}$), la cual es considerablemente mayor a la de las muestras de Bi_2Se_3 obtenidas a temperatura ambiente, horneadas en atmósfera de aire o de N_2 , para las cuales $\sigma < 29 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Las conductividades de las muestras de Bi_2Se_3 depositadas a alta temperatura, sobre películas sustrato, son también mayores a las reportadas en la literatura. La relativamente alta conductividad eléctrica de las muestras de Bi_2Se_3 depositadas a alta temperatura se debe a la fase Bi_2Se_3 rica en Bi, el Bi_2O_3 actúa en detrimento de la conductividad eléctrica de las muestras.

La conductividad eléctrica, modificada a través de procesos de horneado, el aceptable valor de E_g , y la posibilidad de obtener películas de espesores mayores de $1 \mu\text{m}$, coloca al $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{:Bi}_2\text{O}_3$ en una buena posición, desde el punto de vista eléctrico y óptico, para ser considerado como un buen candidato a material absorbedor tipo n , en la fabricación de celdas solares de película delgada del tipo heterounión. Falta encontrar las condiciones de horneado que proporcionen el tamaño de grano necesario para aplicaciones fotovoltaicas.

II.4. Películas Delgadas de Selenuro de Zinc.

II.4.1. Introducción.

El selenuro de zinc, ZnSe, es un material con una brecha de energía directa de 2.70 eV (a 293 K) y 2.834 eV (a 300 K) para el material monocristalino de estructura cúbica (parámetro de red $a = 5.668 \text{ \AA}$) y hexagonal (con parámetros de red $a = 4.003 \text{ \AA}$ y $c = 6.540 \text{ \AA}$), respectivamente [90]. La literatura reporta un valor mínimo de brecha de energía de 2.58 eV [151] para el ZnSe grueso a temperatura ambiente, lo cual hace que este material sea transparente en la mayor parte del espectro visible. Este valor mínimo de brecha de energía, 2.58 eV (480 nm), hace del ZnSe un material muy atractivo para ser utilizado como material ventana en la fabricación de celdas solares de película delgada de tipo heterounión, así como en dispositivos fotoluminiscentes (LED's) y electroluminiscentes.

La aplicación del ZnSe como material ventana en celdas solares de película delgada, requiere de la conversión de este material de conductividad de naturaleza intrínseca (muy resistiva) a material de conductividad tipo n, en cuyo caso desempeñará la misma función que tiene el CdS en las celdas solares de $n\text{-CdS}/p\text{-CuInSe}_2$ [152], o bien, aprovechando la naturaleza intrínseca del ZnSe (altamente resistivo), sustituyendo al CdS en dispositivos fotovoltaicos del tipo $n\text{-ZnO}/i\text{-CdS}/p\text{-CIGS}$ [19]. La ventaja de substituir en este tipo de heteroestructuras al CdS por ZnSe es que el ZnSe tiene un valor de brecha de energía mayor al del CdS, 2.42 eV para el material grueso [32] a temperatura ambiente. Como se sabe, la brecha de energía del material ventana, debe ser tan grande como sea posible, para permitir el paso de la mayor cantidad de radiación electromagnética hacia la capa absorbadora.

Tanto las propiedades ópticas como las eléctricas de estos materiales pueden ser ajustadas variando la composición del material y mediante la formación de compuestos ternarios [53, 153], como el ZnIn_2Se_4 , material con $E_g = 2.0 \text{ eV}$ [90], entre otros. Mediante reacciones de intercambio iónico del ZnSe con soluciones de CuCl_2 es posible obtener compuestos del tipo $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ [154] cambiando drásticamente las propiedades eléctricas, reduciendo R_{\square} desde $\sim 10^{12} \text{ } \Omega/\square$ hasta $\sim 10^3 \text{ } \Omega/\square$. Se ha observado experimentalmente, mediante el método de la prueba termoeléctrica, que las películas de

ZnSe químicamente depositadas, exhiben una conductividad de naturaleza intrínseca [154, 155] con resistividades $> 10^9 \Omega\text{cm}$ o tipo n [147, 156] con resistividades $< 10^9 \Omega\text{cm}$, dependiendo de las condiciones de depósito y de los tratamientos postdepósito.

El selenuro de zinc ha sido preparado por varias técnicas, entre las que se encuentran el depósito en baño químico [147, 154, 155, 156], para la obtención del material policristalino, en el cual se emplean como reactivos fuente de los iones Se^{2-} , el selenosulfato de sodio o la N,N-dimetilselenourea. Para el crecimiento de monocristales se emplean los métodos de crecimiento epitaxial sobre GaAs (100) [157] y sobre GaAs (110) [158], HR-CVD (hydrogen radical enhanced chemical vapor deposition), crecimiento epitaxial sobre GaAs (100) [159] y CVT (para la obtención de monocristales grandes) [160], entre otros.

En esta sección se estudiará las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de ZnSe depositadas por la técnica de depósito en baño químico (DBQ), así como el efecto de tratamientos térmicos bajo distintas condiciones, explorando la posibilidad de su aplicación como material ventana en celdas solares de película delgada.

II.4.2. *Sistemas Experimentales.*

II.4.2.1. *Materiales Empleados.*

i). *Reactivos Químicos.*

Las películas delgadas de selenuro de zinc, se obtuvieron a partir de los siguientes reactivos grado analítico marca Monterrey: cloruro de zinc, ZnCl_2 (100%) como reactivo fuente de los iones Zn^{2+} ; citrato de sodio, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.6%) como agente complejante; sulfito de sodio, Na_2SO_3 (98.3%) como agente estabilizador y antioxidante de la N,N-dimetilselenourea (DMSU, reactivo preparado en nuestro laboratorio), el cual es el reactivo fuente de los iones Se^{2-} ; y solución acuosa de NH_3 (15 M, marca Baker) como agente regulador del pH del baño químico y como agente ligante de los iones Zn^{2+} .

ii). *Substratos.*

Las películas delgadas de ZnSe fueron depositadas sobre substratos de vidrio (portaobjetos), sometidos al proceso de limpieza descrito anteriormente.

II.4.2.2. *Composición del Baño Químico.*

El baño químico a partir del cual fueron obtenidas las películas delgadas de ZnSe fue preparado de la siguiente manera: 35 ml de solución 0.1 M de ZnCl_2 , 16 ml de solución 1 M de citrato de sodio, 2.5 ml de solución concentrada de $\text{NH}_3(\text{aq.})$, 0.4 gr de N,N-dimetilselenourea (preparada de la manera descrita en la sección II.1.2.3), 46.5 ml de solución 0.01 M de Na_2SO_3 y la cantidad suficiente de agua destilada para completar un volumen total de 100 ml. Esta composición de baño químico está basada en trabajos previos sobre depósito químico de ZnSe [147, 154], usando en lugar de acetato de zinc, el cloruro de zinc como reactivo fuente de iones Zn^{2+} , adecuando las cantidades de reactivos y la temperatura de depósito, para obtener películas de buena calidad.

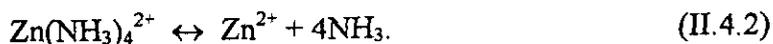
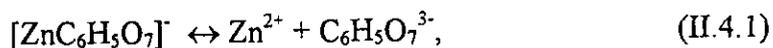
El procedimiento de depósito es el mismo que se ha descrito en las secciones de depósito de la película correspondientes a los materiales CdSe y Bi_2Se_3 . Las películas delgadas de ZnSe químicamente depositadas, fueron obtenidas manteniendo la temperatura del baño químico constante, 55°C , introduciendo el sistema de depósito dentro de un horno Felisa – 293.

II.4.2.3. *Caracterización.*

El equipo de empleado para la caracterización de las películas delgadas de selenuro de zinc, es el mismo empleado para la caracterización de las películas delgadas de CdSe y de Bi_2Se_3 , descrito en secciones anteriores.

II.4.3. *Resultados y Discusión.*II.4.3.1. *Crecimiento de las Películas Delgadas de ZnSe.*

En el caso del depósito químico de las películas delgadas de ZnSe, los agentes complejantes pueden ser los iones citrato, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, o NH_3 , cuyos complejos se disocian de acuerdo con las siguientes reacciones de equilibrio



La constante de equilibrio para la reacción (II.4.2), es $K = 10^{-8.9}$ [155].

Es bien conocido que el espesor terminal de la película y la velocidad de depósito de películas delgadas de selenuros metálicos depende del pH de la solución [55, 57]. En general, la velocidad de depósito disminuye y el espesor terminal aumenta a medida que se incrementa el pH de la solución. El pH de la solución debe ser entre 9 y 11.5, requiriendo de mayores valores de pH a medida que aumenta la temperatura del baño, para obtener los mismos valores de espesor terminal.

La reacción de descomposición de la DMSU, dando lugar a la liberación de los iones Se^{2-} , ha sido presentada en secciones anteriores de este capítulo; la reacción de equilibrio químico a través de la cual se obtiene el ZnSe es



El producto de solubilidad para el ZnSe es pequeño, $PS = 10^{-31}$ [155], debido a lo cual es posible que el ZnSe precipite aún a bajas concentraciones de los iones Se^{2-} .

Se obtuvieron películas delgadas uniformes de ZnSe de buena calidad, especularmente reflectivas, con una coloración ligeramente anaranjada por transmisión. Se realizaron depósitos con distintos tiempos de duración. Los espesores obtenidos fueron de $0.16 \mu\text{m}$ (muestras P) para 4 hr de depósito, y $0.32 \mu\text{m}$ (muestras Q) en 10 horas de depósito. Se observó que si el tiempo de depósito es mayor a 12 h, la película se desprende del substrato, en contraste con el ZnS, el cual no presenta problemas de adherencia a los substratos de vidrio [161]. Por lo mismo, este material es utilizado (previa oxidación parcial) como película substrato para el depósito de otros materiales semiconductores [60, 161], entre los que podrían encontrarse el ZnSe, si se requiriese obtener películas de mayores espesores.

II.4.3.2. Caracterización Estructural.

Como es típico en las películas delgadas obtenidas por la técnica DBQ, las películas delgadas de ZnSe son policristalinas. En la figura II.4.1 se muestran los espectros de difracción de rayos X para las muestras de ZnSe sin hornear y horneadas en aire a las temperaturas de 400°C , y de una muestra del polvo precipitado en el baño químico. Las películas de ZnSe no exhiben cristalinidad alguna, dado que no se observan picos de difracción definidos, lo que hace pensar que la muestra está constituida por cristales de

ZnSe muy pequeños. En el espectro de difracción de la muestra del polvo precipitado en el baño químico, se observa la aparición de picos de difracción muy anchos, lo cual implica que el tamaño de grano de la muestra es muy pequeño y una gran contribución de una fase amorfa.

El selenuro de zinc puede ser crecido con dos tipos de estructura distintos: la hexagonal, estructura tipo wurtzita (JCPDS 15-105) con parámetros de red $a = 3.996 \text{ \AA}$ y $c = 6.55 \text{ \AA}$, y una densidad calculada de 5.292 gr/cm^3 ; o la cúbica (stilleita), estructura tipo zinc blenda (JCPDS 37-1463) con parámetro de red $a = 5.66882 \text{ \AA}$ y una densidad calculada de 5.26 gr/cm^3 . El patrón de difracción del precipitado se ajusta mejor a la fase cúbica del ZnSe (JCPDS 37-1463), por lo que se deduce que las películas delgadas de ZnSe están constituidas por pequeños cristalitas de stilleita, en acuerdo con los resultados reportados en la literatura [147].

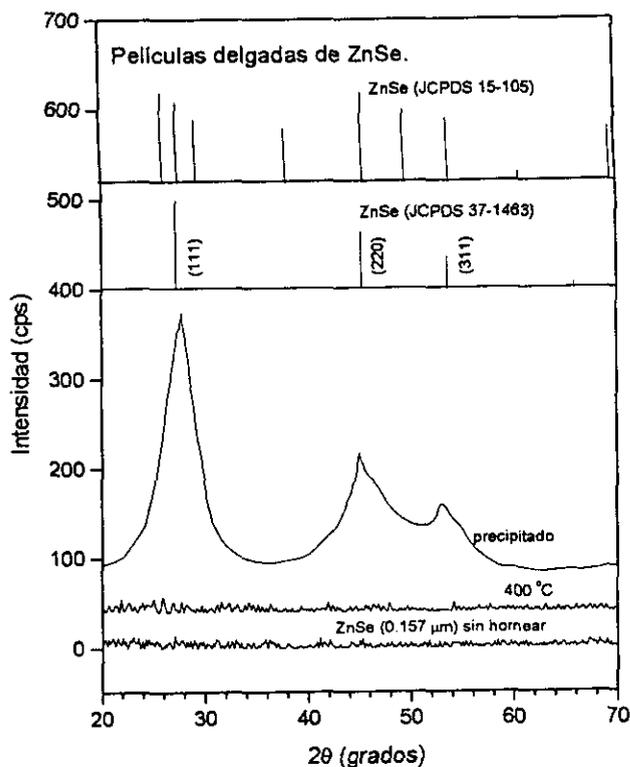


Figura II.4.1. Espectro de XRD de una de ZnSe ($0.16 \mu\text{m}$) sin hornear, hornear en aire a 400°C , y una muestra de polvo precipitado en el baño químico. Se muestran además los patrones estándar de XRD de las fases cúbica y hexagonal del ZnSe.

En la figura II.4.2. se muestran los patrones de XRD para las muestras de ZnSe de (0.157 nm) horneadas a 450°C, 500°C y 550°C, observándose la aparición de un pico de difracción de rayos X, definido, en $2\theta \sim 35^\circ$. Este pico se observa por primera vez en la muestra de ZnSe horneadas en aire a 450°C, y sigue apareciendo en los patrones de las muestras horneadas a 500°C y a 550°C.

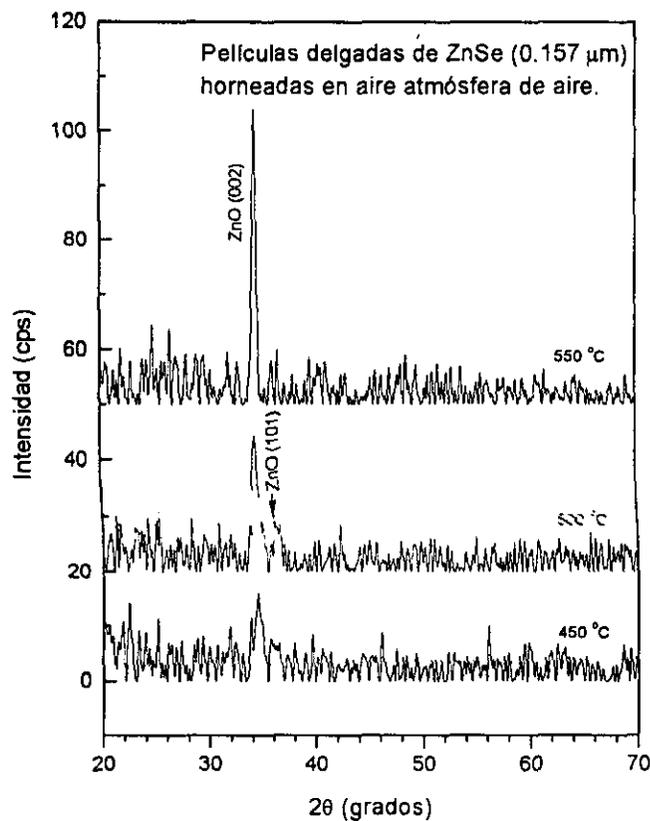


Figura II.4.2. Patrones de difracción de rayos X para muestras de ZnSe (0.157 mm) sin hornear y horneadas en aire a 450°C, 500°C y 550°C.

El aumentando sistemático de su intensidad conforme aumenta la temperatura de horneado, indica que está aumentando la cantidad del material responsable de la difracción. Lo angosto del pico indica que el grano del material formado, también aumenta con T. Este pico de difracción ha sido identificado como óxido de zinc, ZnO (zincita), JCPDS 36-1451, cuya estructura cristalina es hexagonal, con parámetros de red $a = 3.24982 \text{ \AA}$ y $c = 5.20661 \text{ \AA}$. En particular el pico de difracción de mayor intensidad relativa en los patrones de difracción de las muestras, corresponde al plano (002) con una

distancia interplanar $d = 2.603 \text{ \AA}$ (la del patrón estándar es $d = 2.603 \text{ \AA}$, $2\theta = 34.421^\circ$, 44%), indicando un crecimiento preferencial en el eje c , normal al plano del sustrato; también aparece, con menor intensidad relativa, el pico de difracción del ZnO correspondiente al plano (101) (100 % de intensidad de difracción relativa en el patrón estándar, $d = 2.4759 \text{ \AA}$, y $2\theta = 36.252^\circ$).

El tamaño de grano de las películas de ZnO obtenidas a las temperaturas de 450°C , 500°C y 550°C , calculado mediante la fórmula de Scherrer (descrita anteriormente), es 12.49 nm, 12.6 nm y 19.25 nm, respectivamente.

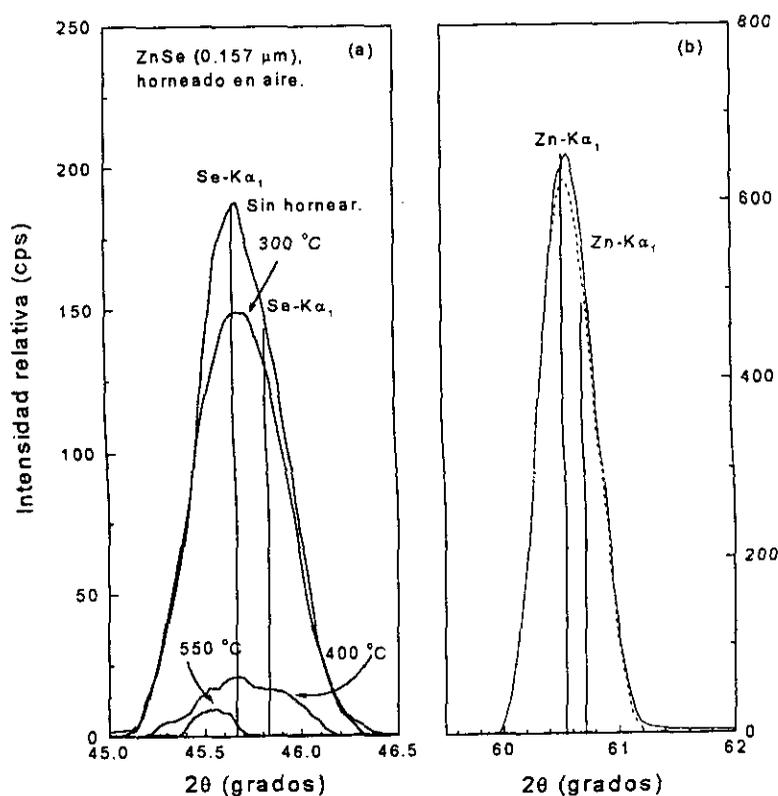
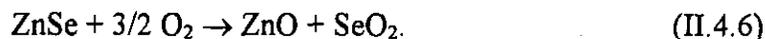


Figura II.4.3. Patrones de fluorescencia de rayos X (XRF) para muestras de ZnSe ($0.16 \mu\text{m}$). Se muestran los picos de: (a) Se, $K\alpha_1$ ($2\theta = 45.65^\circ$) y $K\alpha_2$ ($2\theta = 45.83^\circ$), para las muestras sin hornear, y horneadas a 300°C , 400°C y 550°C , y (b) Zn, $K\alpha_1$ ($2\theta = 60.52^\circ$) y $K\alpha_2$ ($2\theta = 60.70^\circ$), para las muestras sin hornear y horneada a 550°C .

Los estudios de fluorescencia de rayos X, considerando el área bajo la curva de los picos del Se, $K\alpha_1$ ($\lambda = 0.11040 \text{ nm}$, $2\theta = 45.65^\circ$) y $K\alpha_2$ ($\lambda = 0.11088 \text{ nm}$, $2\theta = 45.83^\circ$) y

los del Zn, $K\alpha_1$ ($\lambda = 0.14352$ nm, $2\theta = 60.52^\circ$) y $K\alpha_2$ ($\lambda = 0.14390$ nm, $2\theta = 60.70^\circ$), de las películas de ZnSe sin hornear y horneadas en aire a distintas temperaturas, mostrados en la figura II.4.3 (a) y (b), respectivamente, indican que el horneado a 300°C produce una pequeña reducción de $\sim 10\%$, relativa a la cantidad de ZnSe existente en la muestra sin hornear (P). El horneado de la muestra a 400°C reduce la proporción relativa de ZnSe en la muestra hasta $\sim 12\%$ y el horneado a 550°C la reduce hasta $< 3\%$; proporciones calculadas considerando el área bajo la curva correspondiente a los picos XRF del Se. Lo anterior hace pensar que el inicio de la transformación del ZnSe a ZnO ocurre a temperaturas de horneado cercanas a 300°C .

Esta caída y eventual anulación de la proporción relativa de ZnSe en las muestras se debe a la pérdida de Se, dado que la proporción relativa de Zn se mantiene casi constante durante los procesos de horneado incluyendo el de 550°C . La pérdida de Se de las películas durante los procesos de horneado en aire, puede efectuarse mediante la reacción



La reacción del ZnSe con el oxígeno atmosférico no es completa a temperaturas de horneado de hasta 500°C , como lo prueba la señal de fluorescencia de rayos X del Se observada hasta temperaturas de horneado de 500°C ; la señal de XRF de la muestra horneada a 550°C es muy débil, por lo que a esta temperatura de horneado sólo existen trazas de ZnSe, es decir, la muestra consiste principalmente de ZnO.

II.4.3.3. Caracterización Óptica.

Las muestras P ($0.16 \mu\text{m}$) exhiben una coloración violeta y las muestras Q ($0.32 \mu\text{m}$) exhiben una coloración verde, cuando éstas son observadas por reflexión.

Los espectros de transmitancia y reflectancia especular, medidos experimentalmente, de las películas delgadas de ZnSe de $0.16 \mu\text{m}$ (P) de espesor, sin hornear y horneadas en aire a las temperaturas 300°C , 400°C , 450°C , y 550°C , se muestran en las figuras II.4.4 (a) y (b). En la figura II.4.4 (c) se muestra la curva correspondiente a la transmitancia corregida por pérdidas por reflectancia especular, denominada como T_{corr} . Este parámetro indica la buena calidad de las películas, dado que es muy cercano al 100% para longitudes de onda superiores a las correspondientes a los

bordes de absorción respectivos. Las películas delgadas de ZnSe son casi totalmente transparentes en toda la región del cercano infrarrojo y en la mayor parte de la región del visible, observándose valores de transmitancias mayores al 80 % para las longitudes de onda mayores que las correspondientes al borde de absorción. La transmitancia de las películas se incrementa y la reflectancia decrece de manera sistemática a medida que aumenta la temperatura de horneado.

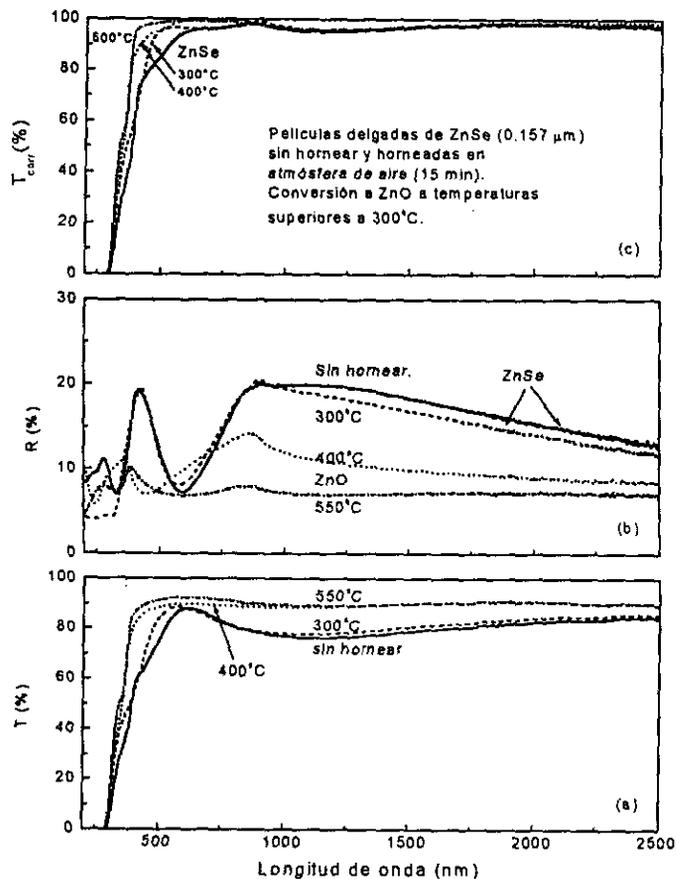


Figura II.4.4. Espectros de (a) T (%), (b) R (%) y (c) T_{corr} (%) para muestras de ZnSe (0.16 μm) sin hornear y horneadas en aire durante 15 minutos a las temperaturas de 300°C, 400°C y 550°C.

Como ya se ha discutido en el capítulo anterior, las películas delgadas de materiales semiconductores policristalinos con tamaños de grano menores a 10 nm, exhiben valores de la brecha de energía mayores a los correspondientes al valor del compuesto grueso, debido a efectos de confinamiento cuántico de portadores, conocidos

también como efectos de tamaño cuántico [94]. El ZnSe grueso tiene un valor de $E_g = 2.58$ eV, correspondiente a transiciones directas [151], por lo que se espera que los valores de E_g de las películas delgadas de ZnSe estudiadas en esta sección sean mayores a 2.58 eV. En la figura II.4.5. (a) y (b) se muestra las gráficas de α^2 vs. $h\nu$ para las muestras cuyos espectros de T % y R % se muestran en la figura II.4.4.

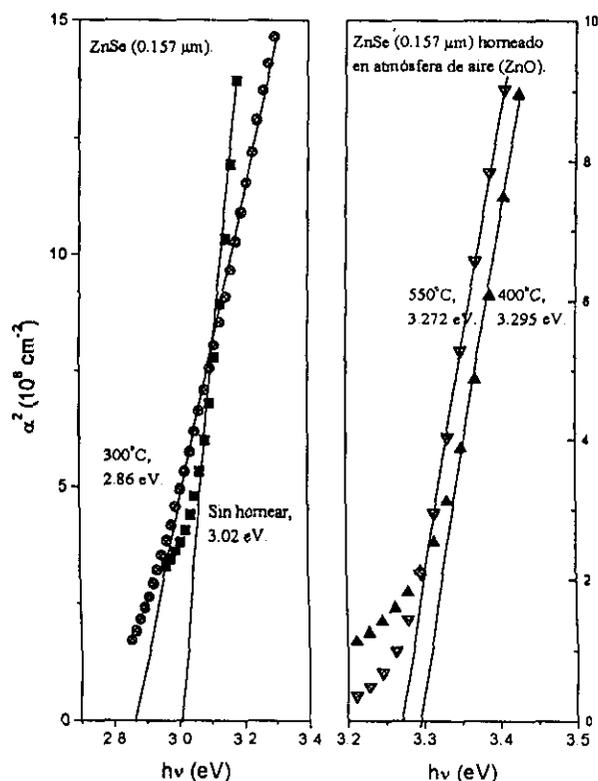


Figura II.4.5. α^2 vs. $h\nu$ para las muestras de ZnSe (a) sin hornear y hornear a 300°C y (b) hornear a 400°C y 550°C.

La muestra de ZnSe de 0.16 μm de espesor sin tratamiento postdeposición exhibe un valor de $E_g = 3.02$ eV (411 nm), valor que disminuye cuando esta muestra es hornear en aire a 300°C, llegando a un valor de 2.86 eV (440 nm), atribuible al incremento en el tamaño de grano de la película policristalina de ZnSe, aunque no fue posible determinar tal crecimiento debido a la aún pobre cristalinidad del material, reflejada en la ausencia de picos de difracción de rayos X definidos (ver la sección de caracterización estructural). De la figura II.4.5 (b), en la que, para efectos de claridad solo se presentan las curvas

correspondientes a 400°C y a 550°C, se observa que cuando la temperatura de horneado aumenta a 400°C, el valor de la brecha de energía aumenta hasta 3.295 eV (376 nm), lo cual hace pensar que la muestra está constituida principalmente por ZnO. Conforme se incrementa la temperatura de horneado aún más, se observa una sistemática reducción del valor de E_g , alcanzando un valor de 3.272 eV (379 nm) para la muestra horneada en aire a 550°C, decremento asociado al aumento del tamaño de grano de ~ 12 nm a ~ 19 nm. Estos valores de E_g son muy cercanos a los reportados en trabajos recientemente publicados para este películas delgadas de este material: ZnO preparado por SILAR [162] 3.38 eV para muestras sin hornear y 3.255 eV para muestras horneadas en O_2 , ZnO preparado por rocío pirolítico [163], y 3.26 eV para una muestra elaborada sobre un sustrato a 425°C. El valor de $E_g = 3.255$ eV, podría alcanzarse si las muestras se hornean en aire durante períodos de tiempo mayores, o bien en una atmósfera de O_2 puro. Los espectros de fluorescencia de rayos X (ver sección anterior) indican la ausencia, casi total, de selenio en las muestras horneadas a 550°C, lo que indica que a esta temperatura existe prácticamente sólo el ZnO en la muestra.

Para determinar si existe algún efecto del espesor de la película sobre las propiedades ópticas del ZnSe y del ZnO, se realizó una estimación del valor de E_g para muestras de ZnSe de 0.32 μm y para las correspondientes películas de ZnO obtenidas a partir de éstas. En la figura II.4.6. se ha graficado α^2 vs. $h\nu$ para: (a) la muestra sin hornear de ZnSe de 0.322 μm , (b) la muestra de ZnSe después de haber sido sometida a un proceso de horneado en atmósfera de aire a 300°C y (c) la muestra de ZnO obtenida de la muestra de ZnSe de 0.322 μm horneada a 550°C.

No existe diferencia apreciable en el valor de E_g , para muestras de ZnSe sin hornear, como función del espesor. El efecto de la disminución en E_g , típico de todas las películas hasta ahora presentadas y muy correlacionado con el incremento en el tamaño de grano, es observable principalmente en las muestras horneadas a 300°C. Este corrimiento del borde de absorción es de 0.298 eV, llegando a un valor de 2.652 eV, el cual es muy cercano al valor reportado en la literatura [151], 2.58 eV.

Para el caso de las muestras horneadas a temperaturas de 400°C o superiores, constituidas principalmente por ZnO, se observa la misma tendencia de corrimiento del

borde de absorción hacia mayores longitudes de onda (menores energías). En el caso de la muestra Q horneada a 550°C, la diferencia en E_g es muy pequeña, 0.095 eV.

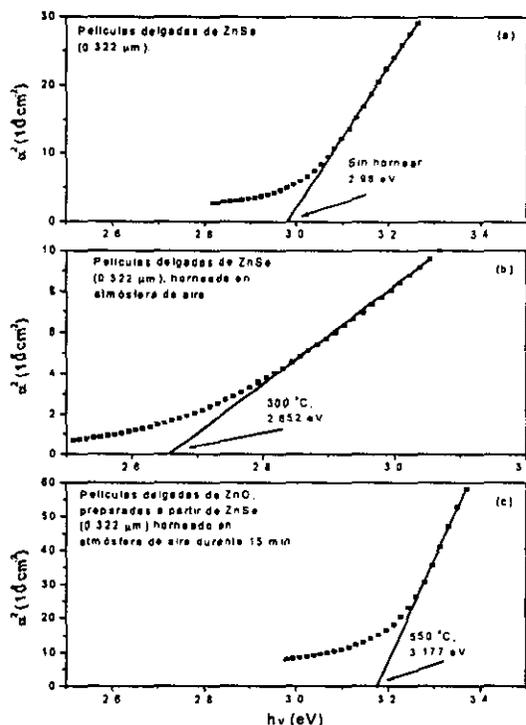


Figura II.4.6. α^2 vs. $h\nu$ para las muestras de ZnSe (0.322 μm) (a) sin hornear, (b) horneada a 300°C y (c) horneada a 550°C.

Tabla II.4.1. Propiedades ópticas del ZnSe sin hornear y horneadas a distintas temperaturas, para espesores de 0.16 μm y 0.32 μm .				
Muestra	Espesor (μm)	Temperatura de horneado ($^{\circ}\text{C}$)	E_g (eV), aprox.	λ (nm)
ZnSe, P	0.157	Sin hornear.	3.020	411
ZnSe, P		300	2.860	440
ZnSe, P		400	3.295	376
ZnSe, P		550	3.272	379
ZnSe, Q	0.322	Sin hornear.	2.980	416
ZnSe, Q		300	2.652	467
ZnSe, Q		550	3.177	390

Un resumen de los valores de las brechas de energía de las películas de ZnSe, como función del espesor de la película de ZnSe (muestras P y Q) y de las temperaturas de horneado en aire, se presenta en la tabla II.4.1.

II.4.3.4. Caracterización Eléctrica.

En la figura II.4.7 se presentan los resultados de las mediciones de fotorespuesta (I vs. t) de las muestras sin hornear y horneadas en aire a 200°C, 300°C, 400°C, 450°C, 500°C y 550°C, para 15 y 30 minutos de duración del horneado. Los resultados de la caracterización eléctrica de las muestras de ZnSe sin hornear y horneadas, se presentan en la tabla II.4.2.

Como puede observarse, la muestra sin tratamiento térmico es muy resistiva, $R_{\square} \sim 1.8 \times 10^{13} \Omega/\square$, la cual disminuye ligeramente conforme aumenta la temperatura de horneado a 300°C teniendo un valor de $R_{\square} \sim 3.61 \times 10^{12} \Omega/\square$, valores comparables a los reportados previamente [147, 154]), atribuyendo este comportamiento a un ligero incremento en la cristalinidad del material (lo cual aumenta la movilidad de portadores). Las muestras sin hornear y las horneadas hasta 300°C son marginalmente fotosensibles.

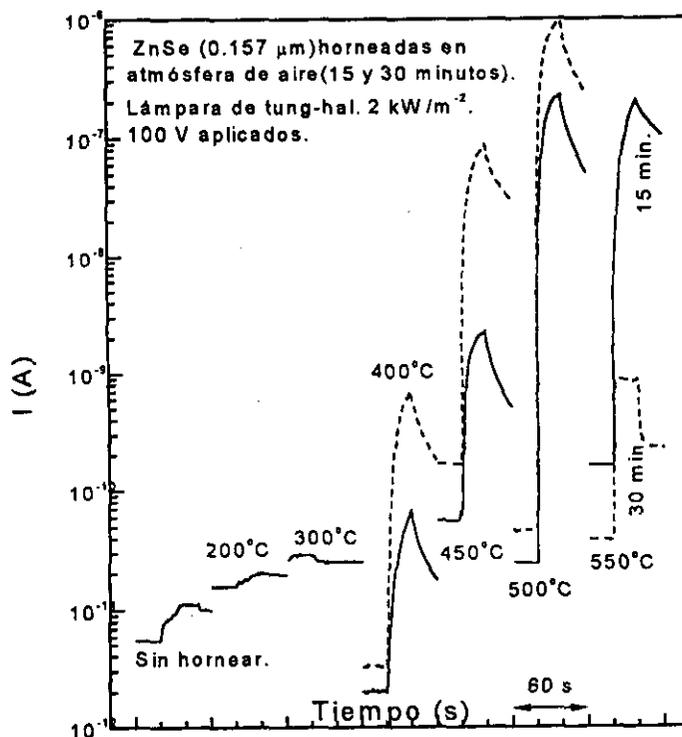


Figura II.4.7. I vs. t para muestras de ZnSe (0.16 mm) sin hornear y horneadas durante 15 y 30 minutos en atmósfera de aire a las temperaturas de 200°C, 300°C, 400°C, 450°C, 500°C y 550°C.

A partir del horneado de las muestras a 400°C, aparece un notable incremento en la fotosensibilidad del material, atribuible a la conversión parcial del ZnSe a ZnO, el cual es detectable (ver patrones de XRD) ya a esta temperatura de horneado. Conforme aumenta la temperatura, la fotosensibilidad aumenta (incremento de corriente bajo iluminación) como función de la temperatura de horneado, correspondiendo, a la mayor conversión de ZnSe a ZnO y al incremento en la cristalinidad (tamaño de grano) de este último. En general se observa un incremento tanto en la corriente en oscuridad como en la de iluminación, conforme aumenta la temperatura de horneado.

El incremento en la corriente en oscuridad se debe, probablemente, a la reacción del ZnSe con el oxígeno atmosférico, dando lugar a la formación de ZnO no estequiométrico, es decir, $ZnSe \rightarrow ZnO_{1-x}$, donde el factor $1-x$ (x es típicamente $\ll 1$) da cuenta de la no estequiometría del material, fenómeno reportado previamente para el caso de la oxidación de ZnS en atmósfera de aire [161]. También es posible que la pérdida de Se da lugar al selenuro de zinc no estequiométrico, $ZnSe_{1-x}$, posibilidad que debe ser considerada, dado que la brecha de energía calculada para las muestras horneadas a 300°C, es cercana a la del ZnSe cristalino. La no estequiometría del ZnO y del ZnSe, da como resultado un ligero exceso de átomos de Zn.

Tabla II.4.2. Propiedades eléctricas de películas delgadas de ZnSe (0.16 μm) y ZnO.

T horneado (°C)	I_o (A)	I_i (A)	$R_{o\Box}$ (Ω/\Box)	$R_{i\Box}$ (Ω/\Box)	σ_o ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ_i ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
25	5.46×10^{-12}	1.07×10^{-11}	$1.83 \times 10^{+13}$	$9.35 \times 10^{+12}$	3.48×10^{-9}	6.82×10^{-9}
Horneado en atmósfera de aire durante 15 minutos.						
200	1.60×10^{-11}	2.06×10^{-11}	$6.25 \times 10^{+12}$	$4.85 \times 10^{+12}$	1.02×10^{-8}	1.31×10^{-8}
300	2.77×10^{-11}	2.60×10^{-11}	$3.61 \times 10^{+12}$	$3.85 \times 10^{+12}$	1.76×10^{-8}	1.66×10^{-8}
400	2.03×10^{-12}	6.74×10^{-11}	$4.93 \times 10^{+13}$	$1.48 \times 10^{+12}$	1.29×10^{-9}	4.29×10^{-8}
450	5.80×10^{-11}	2.34×10^{-9}	$1.72 \times 10^{+12}$	$4.27 \times 10^{+10}$	3.69×10^{-8}	1.49×10^{-6}
500	2.50×10^{-11}	2.27×10^{-7}	$4.00 \times 10^{+12}$	$4.41 \times 10^{+8}$	1.59×10^{-8}	1.45×10^{-4}
550	1.70×10^{-10}	2.07×10^{-7}	$5.88 \times 10^{+11}$	$4.83 \times 10^{+8}$	1.08×10^{-7}	1.32×10^{-4}
Horneado en atmósfera de aire durante 30 minutos.						
400	3.17×10^{-12}	7.16×10^{-10}	$3.15 \times 10^{+13}$	$1.40 \times 10^{+11}$	2.02×10^{-9}	4.56×10^{-7}
450	1.71×10^{-10}	9.00×10^{-8}	$5.85 \times 10^{+11}$	$1.11 \times 10^{+9}$	1.09×10^{-7}	5.73×10^{-5}
500	4.77×10^{-11}	1.00×10^{-6}	$2.10 \times 10^{+12}$	$1.00 \times 10^{+8}$	3.04×10^{-8}	6.37×10^{-4}
550	3.91×10^{-11}	8.77×10^{-10}	$2.56 \times 10^{+12}$	$1.14 \times 10^{+11}$	2.49×10^{-8}	5.59×10^{-7}

Los cationes en exceso actúan como elementos donadores de electrones, lo cual imprime al material una naturaleza eléctrica ligeramente tipo n , aumentando consecuentemente la conductividad eléctrica en oscuridad del material. El exceso de átomos de zinc en la muestra es muy probable, dado que como lo muestran los resultados de XRF (figura II.4.3), el Se ha sido eliminado casi en su totalidad a la temperatura de 400°C , lo cual implica un ligero enriquecimiento en zinc, asumiendo que no todo el Zn reacciona formando ZnO. En este caso, el exceso de átomos de Zn (no cristales de zinc, de los cuales no hay evidencia) implica que cada uno de ellos donará uno o dos electrones a la banda de conducción, siendo esta la contribución dominante de la conductividad eléctrica en oscuridad a temperatura ambiente.

La fotosensibilidad del ZnO ha sido reportada previamente [161, 162]. Las curvas I vs. t de las muestras horneadas a $T \geq 400^{\circ}\text{C}$ exhiben un rápido incremento en la corriente cuando se inicia el período de iluminación, pero al suprimir la iluminación, el decremento en la corriente es mucho más lento, lo que puede ser atribuido a la presencia de trampas de electrones profundas localizadas por debajo de la banda de conducción a $0.14 - 0.26$ eV (dependiendo de las condiciones de horneado) [162]. Estas trampas de electrones pueden provenir de defectos cristalinos tales como la ocupación de sitios intersticiales por átomos de Zn y el oxígeno quimisorbido en las fronteras de grano y en la superficie de las películas.

La tendencia de la conductividad eléctrica, tanto en condiciones de oscuridad como de iluminación, es a aumentar con la duración del proceso de horneado (de 15 a 30 min.). Los valores máximos de conductividad eléctrica obtenida para las muestras de ZnSe horneadas en atmósfera de aire (ZnO) se obtienen para $T \geq 450^{\circ}\text{C}$; $\sigma_o \approx 1.1 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ y $\sigma_i \approx 1.32 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (muestra horneada a 550°C , durante 15 min.). Estos valores de conductividad eléctrica son inferiores a los reportados para el caso de ZnO obtenido por la técnica de SILAR [162], horneado en aire a 350°C , $\sigma_o = 3.89 \times 10^{-4} (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ y $\sigma_i = 2.54 (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$. La razón de esta fuerte discrepancia reside en el grado de cristalinidad del material obtenido en cada una de las técnicas: en el caso del ZnO horneado, obtenido por SILAR, el tamaño de grano es de 34.7 nm, mientras que el ZnO

obtenido en este trabajo tiene un tamaño de grano menor a 20 nm. Entre menor sea el tamaño de grano, mayor será la probabilidad de que los átomos libres de Zn reaccionen con el oxígeno para formar un ZnO_{1-x} menos alejado de la estequiometría del ZnO (más resistivo, el ZnO es muy resistivo, $\sim 10^{25} \Omega\text{cm}$ [161]), lo que reduce de manera notable la concentración de átomos donadores y por lo tanto de la conductividad.

Los valores de σ_0 para las muestras de ZnSe horneadas a $T \geq 400^\circ\text{C}$, son también menores al valor reportado para el ZnO obtenido a partir de muestras de ZnS (horneadas bajo condiciones semejantes), $2.5 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [161], lo que indica que el material obtenido a partir de ZnSe está más cercano a la estequiometría del ZnO.

Si consideramos que $\sigma_0 \approx 1.1 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ y que la movilidad electrónica en el ZnO es de $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [90], a partir de la expresión $n = \sigma/e\mu_n$ se puede calcular la concentración de electrones en el ZnO, dando como resultado que $n = 3.4 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$, valor tres ordenes de magnitud menor al reportado previamente [161].

El ZnO obtenido al hornear las películas delgadas de ZnSe a altas temperaturas ($> 400^\circ\text{C}$) puede ser utilizado como materia prima para la obtención de materiales fuertemente extrínsecos tipo n , tales como el ZnO:F [163], el cual puede ser utilizado en estructuras fotovoltaicas del tipo heterounión, como material constituyente de la capa ventana, actuando como el material colector convertidor de la estructura fotovoltaica. El ZnO ha mostrado buena adherencia a los substratos de vidrio, lo cual le confiere la posibilidad de ser usado como película substrato para el depósito de otros materiales semiconductores con problemas de adherencia a substratos de vidrio.

El E_g del ZnSe, 2.65 eV, sugiere su aplicación como material ventana en dispositivos fotovoltaicos de película delgada. Aún resta optimizar las condiciones de los tratamientos postdepósito, para aumentar sensiblemente la cristalinidad de este material. Sin embargo debe ser sometido a tratamientos de impurificación para transformarlo de material intrínseco a extrínseco tipo n . Como material intrínseco puede ser empleado como capa buffer, para amortiguar diferencias de constantes de red de la capa n e i , en heteroestructuras del tipo $n-i-p$.

II.4.4. Conclusiones.

Se prepararon películas delgadas de ZnSe de buena calidad, usando la técnica DBQ, a partir de un baño químico en el que los iones Se^{2-} provienen de la disociación de la DMSU. Los espesores de las películas obtenidas son de $0.16 \mu\text{m}$ y $0.32 \mu\text{m}$ para tiempos de depósito de 4 h y 10 h a una temperatura de depósito de 55°C .

Las películas delgadas de ZnSe sin hornear y las horneadas en aire a $T \leq 300^\circ\text{C}$ son de muy pobre cristalinidad, dado que sus patrones de XRD no muestran picos de difracción. Sin embargo, el espectro de XRD del polvo precipitado en el baño exhibe picos de difracción correspondientes a la fase cúbica del ZnSe (JCPDS 37-1463), de donde se concluye que las películas delgadas de ZnSe están constituidas de pequeños cristalitas de ZnSe cúbico.

Cuando las muestras de ZnSe son horneadas en aire a temperaturas superiores a 300°C , el material se transforma parcialmente a ZnO, cúbico (JCPDS 36-1451). La proporción relativa de ZnSe en las muestras disminuye al tiempo que aumenta la de ZnO, conforme aumenta la temperatura de horneado. En las muestras horneadas a 550°C , la proporción relativa de ZnSe es prácticamente nula.

Las películas delgadas de ZnSe tienen una alta transmitancia, $> 75\%$, para longitudes de onda mayores (menores energías) a la correspondiente a su borde de absorción. El valor de E_g para las muestras P es de 3.02 eV (411 nm) para la muestra sin hornear, reduciéndose hasta 2.86 eV (440 nm) para la muestra horneada a 300°C . Aumentando el espesor, muestras Q, los valores de E_g se reducen a 2.98 eV (426 nm) y 2.652 eV (467 nm) para las muestras sin hornear y horneada a 300°C , respectivamente. Este efecto se atribuye al incremento en la cristalinidad del material.

Las muestras de ZnSe (P) horneadas a altas temperaturas (ZnO), exhiben valores de E_g de 3.295 eV (376 nm) y 3.272 eV (379 nm) para temperaturas de horneado de 400°C y 550°C , respectivamente. Tal reducción del valor de E_g está asociado al aumento del tamaño de grano del ZnO, de 12.49 nm hasta 19.25 nm para el ZnO obtenido a 450°C y 550°C , respectivamente. En el caso de la muestra de ZnSe (Q) horneada en aire a 550°C , su valor de E_g es de 3.177 eV (390 nm).

El incremento de la conductividad en oscuridad observado para muestras

horneadas hasta temperaturas de 300°C, se atribuye a un incremento en la cristalinidad del ZnSe, y el incremento observado para las muestras horneadas a $T \geq 400^\circ\text{C}$, se atribuye a la conversión de ZnSe a óxido de zinc no estequiométrico, ZnO_{1-x} (pequeño exceso de átomos de Zn), lo cual le confiere a estos materiales una ligera naturaleza eléctrica extrínseca tipo n . La fotoconductividad observada en las muestras horneadas es atribuida a la presencia del óxido de zinc.

Los máximos valores de conductividad eléctrica obtenidos son $\sigma_o \approx 1.1 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y $\sigma_i \approx 1.32 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, para la muestra de ZnSe (P) horneada a 550°C, ZnO, con una concentración de portadores estimada de $3.4 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$, valores insuficientes para su aplicación como conductor transparente, en celdas solares de película delgada.

Las propiedades tanto ópticas, encontradas para las películas delgadas de ZnSe, les confieren a estos materiales un vasto potencial de uso en dispositivos de películas delgadas, como capa ventana en celdas solares de películas delgadas del tipo heterounión, si se mejoran notablemente sus propiedades estructurales y eléctricas, optimizando las condiciones de horneado para aumentar sensiblemente su cristalinidad e inducir un proceso de impurificación, aumentar su conductividad eléctrica. A lo anterior puede añadirse el hecho de que estos materiales pueden obtenerse por la técnica DBQ, la cual es una de las técnicas de más bajo costo, y ofrece además la posibilidad de obtener películas delgadas en áreas grandes y sobre superficies de cualquier forma geométrica.

Se debe explorar la posibilidad de sustituir la capa de CdS en las heteroestructuras propuestas en la tabla I.2, con el ZnSe preparado mediante el procedimiento descrito en este trabajo, el cual tiene la ventaja de tener un mayor valor de brecha de energía, lo cual incrementará el factor de eficiencia espectral, η_1 .

Respecto al ZnO, puede ser utilizado como materia prima para la obtención materiales fuertemente extrínsecos tipo n , tales como el ZnO:F, el cual puede ser utilizado en estructuras fotovoltaicas del tipo heterounión, como material constituyente de la capa ventana, actuando como el material colector convertidor de la estructura fotovoltaica. El ZnO ha mostrado buena adherencia a los substratos de vidrio, lo cual le confiere la posibilidad de ser usado como película substrato para el depósito de otros materiales semiconductores con problemas de adherencia a substratos de vidrio.

II.5. Aplicaciones Propuestas para los Materiales Intrínsecos en Celdas Solares de Tipo Heterounión.

En la tabla I.2 y en la figura I.4, se muestran los factores de eficiencia alcanzables en estructuras fotovoltaicas de tipo heterounión, para todo un espectro de materiales. Estos cálculos suponen el uso del (n)CdS como material ventana, y que toda la radiación incidente con energía $E > E_g$ (2.42 eV) es absorbida por este material. El factor de eficiencia espectral (η_1) de las heterouniones y por lo tanto la eficiencia global, aumenta a medida que aumenta la brecha de energía del material ventana, la cual debe ser lo más grande posible; sin embargo, también debe ser considerado el factor de acoplamiento de red entre el material ventana y el material absorbedor, el cual debe ser bueno, para evitar los fenómenos de recombinación en la región de la unión.

Se ha encontrado que el valor de la brecha de energía del (i)CdSe horneado en aire a temperaturas de 400°C, es de aproximadamente 1.7 eV, lo cual da un valor de factor de eficiencia espectral de 44.82 % para AM1 (radiación incidente normal, al nivel del mar), en cuyo cálculo se ha supuesto una capa tipo *p* (colocada después de la capa (i)CdSe) de tal manera que el factor de eficiencia espectral es muy similar a los valores encontrados para las homouniones de Si y de GaAs (ver tabla I.2).

En el caso de estructuras tipo Schotky [76, 77], el espesor de la capa de CdSe fue de aproximadamente 0.6 μm , espesor mínimo necesario para evitar el rompimiento dieléctrico del material; mediante la técnica reportada en este trabajo, tal valor de espesor de la película de CdSe se puede obtener mediante dos procesos de depósito sucesivos de aproximadamente 12 hr de depósito a temperatura ambiente, mediante el procedimiento denominado como tartrato, o bien tres depósitos sucesivos de 16 hr de duración, mediante la vía del citrato, ver figura II.1.1.

El uso del ZnSe como material ventana substituyendo al CdS en las heteroestructuras calculadas sugeridas en la tabla I.2, aumentaría los valores del factor de eficiencia espectral, en virtud de su mayor brecha de energía, ~ 2.86 eV, ver figura II.4.5. Se espera que los valores del factor de eficiencia espectral sean mayores a 50 %, comparado con el valor respectivo de la heteroestructura de (n)CdS-(i)CdSe-*p*, cuyo valor es de 44.82 % para AM1. Como se ha dicho en la sección II.4., el ZnSe es un material esencialmente intrínseco, por lo que se hace necesaria su conversión a material

tipo n , para poder estar en condiciones de formar la estructura $(n)\text{ZnSe}-(i)\text{CdSe}-p$; así mismo, el uso de materiales con valores de brecha de energía más amplios, como los de los materiales conductores transparentes, permitirá alcanzar eficiencias espectrales y globales aún mayores, en cuyo caso se estaría en condiciones de formar heteroestructuras como la de $(n)\text{In}_2\text{O}_{3-x}-(i)\text{CdSe}-p$. El parámetro de red del In_2O_3 cúbico es $a = 10.18 \text{ \AA}$, y para el CdSe hexagonal es $a = 4.299 \text{ \AA}$ y $b = 7.010 \text{ \AA}$, existiendo una diferencia importante en el parámetro a de ambos materiales, además del tipo de estructura. Para disminuir los problemas de acoplamiento de red entre materiales, es posible la introducción de una capa *buffer* entre el óxido de indio y el CdSe , como el ZnSe , de estructura cúbica y parámetro de red $a = 5.67 \text{ \AA}$, dando lugar a la heteroestructura $(n)\text{In}_2\text{O}_{3-x}\text{-ZnSe}-(i)\text{CdSe}-p$, con mejor acoplamiento estructural.

En el caso de las películas de selenuro de bismuto, la figura II.2.5 indica que la brecha de energía de este material es directa, y que tiene un valor de aproximadamente 1.06 eV, valor muy cercano al del CuInSe_2 (1.01 eV), el cual muestra los máximos valores del factor de eficiencia espectral, por lo que se espera que una estructura del tipo $(n)\text{CdS}-(i)\text{Bi}_2\text{Se}_3-p$, tenga valores de η_1 cercanos a 57 %. Si además se substituye el CdS por ZnSe como material ventana o como capa *buffer*, el factor de eficiencia espectral podría aumentar aún más.

Como se sabe, para evitar el rompimiento dieléctrico de los materiales, se requieren espesores de película de $0.5 \mu\text{m}$ o ligeramente mayores, los cuales para el caso de las películas de selenuro de bismuto pueden lograrse mediante un doble depósito de 12 h a 40°C vía DMSU (ver figura II.2.1), o bien, mediante un solo depósito de 5 h a 70°C vía DMSU, o 10 h a 60°C vía SSS; sin embargo, como se puede observar en las figuras II.3.4 y II.3.5, las películas que conservan un mayor contenido de selenuro de bismuto después del proceso de horneado a 300°C , son las muestras preparadas por la vía de la DMSU. El proceso de horneado es un tratamiento necesario para aumentar la cristalinidad del material, lo cual se traducirá en un aumento del factor de eficiencia de voltaje, η_2 , y consecuentemente, un aumento de la eficiencia global de la heteroestructura.

III. PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS EXTRÍNSECAS TIPO “n”.

Las películas delgadas químicamente depositadas de CdSe y ZnSe, reportadas en las secciones II.1 y II.4, son semiconductoras intrínsecas. Tienen, conductividad eléctrica en oscuridad muy baja, figuras II.1.7 y II.4.7. Los procesos térmicos, a temperaturas menores a las que producen cambios químicos en las películas, no incrementan significativamente su conductividad en oscuridad. En la fabricación de estructuras *n-p* y *n-i-p*, para aplicaciones fotovoltaicas, es importante convertir, al menos parcialmente, estas películas a materiales tipo *n*, impurificando el material con In, a través del intercambio de átomos de Cd o de Zn por átomos de In. En este capítulo se presentan los resultados del trabajo experimental sobre CdSe y ZnSe impurificados con átomos de In.

III.1. Películas Delgadas de CdSe(In)-In₂O₃. y CdSe(In):In₂O₃.

III.1.1. *Introducción.*

De acuerdo con los resultados presentados en el capítulo anterior, § II.1, las películas delgadas de CdSe químicamente depositadas, obtenidas de baños químicos conteniendo N,N-dimetilselenourea como fuente de iones Se²⁻, sin tratamiento postdepósito, poseen una cristalinidad pobre. La cristalinidad de las películas de CdSe mejora notablemente cuando las muestras son sometidas a tratamientos de horneado en aire a 450°C, fenómeno acompañado por un fuerte incremento en la fotosensibilidad de las películas; es posible obtener una razón de fotocorriente a corriente en oscuridad de aproximadamente 10⁶, bajo una iluminación de ~2 kW/m² de radiación proveniente de una lámpara de tungsteno - halógeno.

La conversión de las películas delgadas de CdSe a películas de conductividad tipo *n*, aumenta considerablemente las posibilidades de que este material sea usado como elemento constituyente de las celdas solares, y como material para electrodos en celdas solares fotoelectroquímicas (PEC's) [68, 69, 88, 89]. Se ha reportado recientemente [100] una técnica para convertir las películas delgadas de CdSe químicamente depositadas a películas con conductividad tipo *n*, mediante su inmersión en una solución diluida de HgCl₂, y su posterior horneado a 200°C. Este tratamiento postdepósito confiere a las películas una

conductividad eléctrica de aproximadamente $1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. El incremento en la conductividad se debe a la impurificación del CdSe mediante la sustitución de sitios de átomos de selenio por átomos de cloro. Sin embargo, este método presenta la desventaja de que la conductividad de las películas, adquirida mediante el proceso de intercambio iónico, se reduce notablemente cuando las muestras son horneadas a temperaturas superiores a 300°C.

En esta sección del trabajo se reporta la conversión de las películas delgadas de CdSe químicamente depositadas, sobre las cuales se depositó una película delgada de In, a recubrimientos de CdSe(In)-In₂O₃, y la conversión de la estructura In-CdSe a CdSe(In):In₂O₃, de conductividad tipo *n*, donde (In) indica indio atómico como impurificante en la matriz de CdSe, - indica una capa superficial de In₂O₃, y : indica distribución de In₂O₃ en las fronteras de grano de CdSe. Esta conversión involucra los procesos de evaporación térmica de indio en vacío, sobre una película sustrato de CdSe y el horneado de esta estructura en aire a una temperatura de 325°C o superior. Las resistencias de cuadro típicas de los recubrimientos de CdSe(In)-In₂O₃ son de aproximadamente 800 Ω/□ (CdSe-In horneado en aire a 325°C), mientras que las de los recubrimientos de CdSe(In):In₂O₃ (In-CdSe horneado en nitrógeno a 350 °C) son de aproximadamente 581 Ω/□. Para eliminar la capa de óxido de indio formada en la superficie del recubrimiento de las muestras de CdSe-In horneadas, se recurrió a un proceso de ataque químico mediante una solución de HCl. Se presenta la evolución de las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas del recubrimiento durante el proceso de horneado.

III.1.2. *Sistemas Experimentales.*

III.1.2.1. *Depósito de las Películas delgadas de CdSe.*

Las películas delgadas de CdSe fueron preparadas mediante el procedimiento descrito en § II.1, usando N,N-dimetilselenourea como fuente de los iones Se²⁻, a partir del baño químico conteniendo citrato de sodio. Las películas delgadas de CdSe fueron crecidas durante 4 h a 50°C, obteniendo películas uniformes de CdSe, con una coloración púrpura por reflexión de luz diurna. Para efecto de mediciones y de posterior procesamiento, la película sobre el lado del sustrato más cercano al vaso de precipitado, reactor, fue retenida;

la película del lado opuesto fue eliminada mediante un algodón humedecido con ácido clorhídrico.

Substratos.

Los substratos empleados para el depósito de las películas delgadas de CdSe fueron portaobjetos de vidrio de 75X25X1 mm (corning 2947).

III.1.2.2. *Evaporación de las Películas Delgadas de In.*

Las películas delgadas de indio (In) fueron depositadas sobre las películas substrato de CdSe (0.15 μm), obtenidas mediante el procedimiento antes descrito, en una unidad de evaporación al alto vacío (10^{-6} mbars) por evaporación térmica de 15 mg de alambre de In con una pureza de 99.999% de productos Alfa (USA). La película de In así obtenida es muy suave, por lo que no fue posible la medición directa de su espesor mediante el perfilómetro. Por lo anterior, se realizó una estimación del espesor de la película de In basada en la cantidad evaporada de In y en la geometría del arreglo experimental del sistema de evaporación, considerando que la cantidad de In evaporada y la distancia entre el crisol fuente de In y los substratos, fueron siempre las mismas. El espesor estimado de la película de In fue de 0.02 μm .

La evaporación del In se realizó sobre lotes de ocho muestras dispuestas en dos filas de cuatro muestras. La inspección visual por transmitancia óptica de las películas de CdSe-In muestra una pequeña variación entre ellas, debido a la pequeña variación de la película de In. Esta pequeña variación en el espesor de la película de In es despreciada en las subsecuentes discusiones. El espesor de las películas de CdSe se eligió tomando como base un reporte previo sobre el horneado de películas delgadas de CdS-In [164, 165].

Las muestras de CdSe-In, preparadas de la manera antes descrita, fueron sometidas a un proceso postdepósito consistente en su horneado en aire a las temperaturas de 250°C, 325°C y 350°C, durante 1 h. Estudios preliminares sobre el proceso de horneado de las muestras, indicaron que las muestras con mayor espesor de In requieren de mayores temperaturas y/o mayores períodos de horneado, para eliminar la apariencia metálica de las películas, a través de los procesos de oxidación y de difusión de In.

Adicionalmente se realizó la evaporación de In (15 y 30 mg) directamente sobre substratos de vidrio, depositando posteriormente la película de CdSe vía DMSU, obteniendo la estructura de In-CdSe. Estas muestras fueron sometidas a procesos de horneado durante 1 h a 350°C en atmósferas de aire y de nitrógeno.

III.1.3. Caracterización.

La caracterización óptica, estructural y eléctrica fue realizada mediante los equipos y el procedimiento indicados en el capítulo anterior.

El análisis elemental sobre las muestras de CdSe-In horneadas se efectuó mediante los espectros de fluorescencia de rayos X (XRF), obtenidos de un espectrómetro Siemens SRS-303, detectando la radiación del In-L α_1 , mediante un cristal de LiF (100), $2d = 0.4027$ nm.

III.1.4. Resultados y Discusión.

III.1.4.1. Estructura y Composición de las Películas.

Las películas delgadas de CdSe químicamente depositadas empleadas en este trabajo fueron películas lisas, uniformes, especularmente reflectivas y sin polvo adherido a su superficie, a juzgar por la inspección visual realizada.

La medición del espesor de las películas de CdSe-In horneadas durante 1 h a 325°C, indica un espesor de ~ 0.18 μm , comparado con 0.15 μm de espesor de las películas de CdSe usadas como películas substrato.

En la figura III.1.1 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de CdSe-In tal como fueron preparadas y con tratamientos de horneado en aire durante 1 h, a las temperaturas de 250, 325 y 350°C. En la figura III.1.2 se muestra los patrones de difracción de rayos X de muestras de CdSe-In horneadas en aire a 350°C como función del tiempo de horneado de las muestras (30 min., 1 h, 2 h, y 4 h). En las figuras III.1.1 y III.1.2 se muestra también el patrón correspondiente a la muestra de CdSe-In sin tratamiento postdeposición, para efectos de comparación.

La escasa cristalinidad de la muestra de CdSe-In sin tratamiento térmico resulta evidente en la curva de difracción de rayos X correspondiente (curva inferior de la figura III.1.1), dado que no es posible identificar algún pico correspondiente al CdSe; solo se

observan picos correspondientes a los planos (101) (pico de mayor intensidad, 100%), (002) (21%) y (112) (24%) del patrón de difracción de rayos X estándar del In (JCPDS 5-642), de estructura tetragonal con parámetros de red $a = 3.2517 \text{ \AA}$ y $c = 4.9459 \text{ \AA}$. Como ha sido indicado en el capítulo anterior, el patrón de difracción de rayos X de las películas de CdSe sin tratamientos postdeposición no muestran picos con intensidad suficiente para ser distinguidos del patrón de difracción de rayos X de fondo (debido al sustrato, material amorfo y/o de muy escasa cristalinidad). Para observar un incremento notable en la cristalinidad de las películas delgadas de CdSe obtenidas por la ruta de la N,N-dimetilselenourea en baño químico, se requieren tratamientos postdeposición tales como procesos de horneado a temperaturas altas, 400-450°C [96, 115].

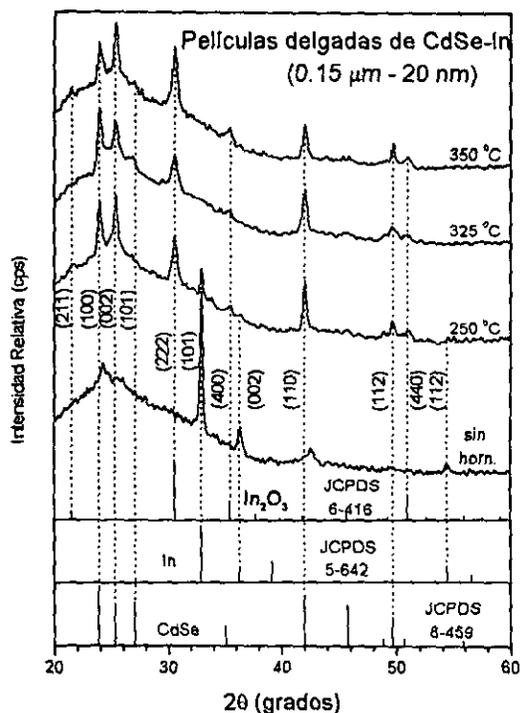


Figura III.1.1. Patrones de difracción de XRD (Cu-K α) de películas delgadas de CdSe-In sin tratamiento postdeposición y horneadas en aire, 1 h, a diferentes temperaturas.

Sin embargo, la formación de la fase hexagonal (fase predominante) del CdSe, JCPDS 8-459, es indicada por la aparición de picos bien definidos en las posiciones 2θ de 23.936° (100), 25.37° (002), 42.06° (110) y 49.72° (112), picos observables en las figuras

III.1.1 y III.1.2. Estos picos son observados en muestras horneadas tanto de CdSe solo como en muestras de CdSe-In. La ausencia del pico (101) de la fase hexagonal a $2\theta = 27.080^\circ$ indica una orientación preferencial de los granos cristalinos con el eje c perpendicular al plano del sustrato, lo cual hace que el pico (002) relativamente más intenso a expensas del pico (101).

Conforme aumenta la temperatura de horneado, los picos del In se hacen cada vez más débiles, haciéndose prácticamente imperceptibles a temperaturas de horneado superiores a 300°C ; en particular, estos picos están ausentes en los patrones de XRD de muestras horneadas a 325°C y 350°C (figura III.1.1). Respecto al In₂O₃, a medida que se incrementa la temperatura de horneado los picos se hacen cada vez más intensos, siendo el de mayor intensidad (100%) el pico en $2\theta = 30.585^\circ$ (222) de la fase cúbica del In₂O₃ (JCPDS 6-416), con parámetro de red $a = 10.118 \text{ \AA}$.

En la tabla III.1.1 se condensa la información estructural de los materiales constituyentes de las muestras de CdSe-In sin hornear y horneadas; se indica el tipo de estructura, y los planos cuya intensidad de difracción es mayor en los patrones estándar y que además son observados en los patrones de difracción de rayos X de las muestras analizadas.

Se realizó un análisis de los patrones de XRD para la determinación del tamaño de grano (diámetro, D) de los pequeños cristales de los que están constituidas las películas delgadas de CdSe-In, haciendo uso del pico correspondiente al plano de difracción (110) para el caso del CdSe y del pico de difracción del plano (222), para las muestras horneadas a 325°C para el In₂O₃. Se utilizó la ecuación de Scherer [140, 166, presentada la sección II.2.4, ecuación II.2.4, encontrando que el diámetro de los cristales fue de aproximadamente 17 nm para ambos casos: CdSe e In₂O₃.

De la figura III.1.2 puede verse que la reacción del In con el oxígeno para dar lugar a la formación de In₂O₃ ocurre rápidamente, de manera que en muestras con 30 min. de horneado ya no se aprecian los picos correspondientes al In. Se observa el surgimiento del pico (101) del CdSe para la muestra horneada durante 4 h. Puede decirse que tiempos de horneado prolongados hacen que la película de CdSe tienda a tener una distribución

aleatoria de sus cristales, dado que existen más similitudes entre los patrones de XRD de las muestras y el patrón estándar (en intensidad de picos y en los picos presentes).

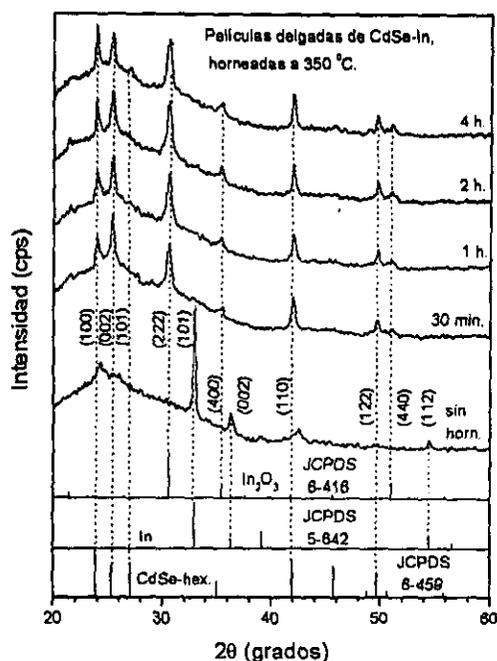


Figura III.1.2. Patrones de difracción de XRD (Cu-K α) de películas delgadas de CdSe-In sin tratamiento postdeposición y horneadas en aire, 1 h a 350°C, como función del tiempo de horneado.

Tabla III.1.1. Identificación e información estructural de los constituyentes de las muestras de CdSe-In.							
Material, estructura y parám. de red.	Plano (hkl)	Estándar.			Experimental.		
		2 θ (grad.)	d (Å)	Int. rel. (%)	2 θ (grad.)	d (Å)	Int. rel. (%)
CdSe 8-459, Hexagonal; a = 4.299 Å y b = 7.010 Å.	(100)	23.901	3.72	100	23.936	3.713	100*
	(002)	25.354	3.51	70	25.37	3.505	74*
	(101)	27.080	3.29	75	--	--	--
	(110)	41.968	2.151	85	42.06	2.148	76*
	(112)	49.669	1.834	50	49.72	1.832	36*
In 5-642, tetrag.; a = 3.2517 Å y b = 4.9459 Å.	(101)	32.965	2.715	100	32.98	2.714	100 [†]
	(002)	36.328	2.471	21	36.37	2.467	17 [†]
	(112)	54.477	1.683	24	54.51	1.68	8 [†]
In ₂ O ₃ 6-416, cúbico, a = 10.118 Å	(222)	30.580	2.921	100	30.585	2.919	100*
	(400)	35.466	2.529	30	35.48	2.466	24*
	(440)	51.037	1.788	35	51.114	1.786	17*

* Del patrón de difracción de XRD de la muestra horneada durante 4 h, a 350°C.

[†] Del patrón de difracción de XRD de la sin hornear.

Para investigar la penetración del In y del In₂O₃ en las películas de CdSe, se realizó un proceso de ataque químico sobre las películas de CdSe-In horneadas a 325°C. El proceso de ataque químico consistió en sumergir las muestras en una solución de HCl 1 M, durante distintos tiempos: 1 min., 1 h y 6 h, después de los cuales, las muestras se extrajeron de la solución ácida, se enjuagaron perfectamente con agua destilada y se secaron antes de proceder a su caracterización.

En la figura III.1.3 se muestran los patrones de difracción de rayos X para las películas de CdSe-In horneadas durante 1 h a 325°C y sometidas al proceso de ataque químico para distintas duraciones: 1 min., 1 h y 6 h.

Uno de los resultados más interesantes de las películas delgadas de CdSe-In horneadas en aire a 325°C, figura III.1.3, es que el proceso de ataque químico da lugar a la desaparición de los picos de In₂O₃ del patrón de difracción correspondiente, sin afectar de manera notable la intensidad de los picos correspondientes al CdSe. Este resultado hace pensar que la capa de In₂O₃ se encuentra localizada en la superficie de la estructura, por lo que la composición de la misma puede ser descrita como: CdSe en el fondo de la estructura e In₂O₃ en la parte superior de la misma.

En las tres figuras anteriores se muestran además los patrones de difracción estándar para el CdSe hexagonal (JCPDS 8-459), el In tetragonal (JCPDS 5-642) y el In₂O₃ cúbico (JCPDS 6-416), para efectos de identificación de los materiales constituyentes de la estructura de CdSe-In.

Los resultados del análisis elemental por fluorescencia de rayos X, XRF, nos proporciona información muy importante para la comprensión de la distribución de componente en nuestra estructura. Como puede verse en la figura III.1.4, en la cual se muestran los espectros de XRF del pico correspondiente al In, L α_1 , para muestras de CdSe-In horneadas en aire durante 1 h a 325°C, antes y después de ser sometidas al proceso de ataque químico, con tiempos de duración de 1 min., 1 h y 6 h. La comparación del área bajo la curva muestra una sistemática reducción de la concentración de In en la muestra conforme aumenta la duración del proceso de ataque químico, llegando hasta un valor de aproximadamente 10% de la concentración de inicial de la muestras (antes del ataque químico) para la muestra con 6 h de ataque químico.

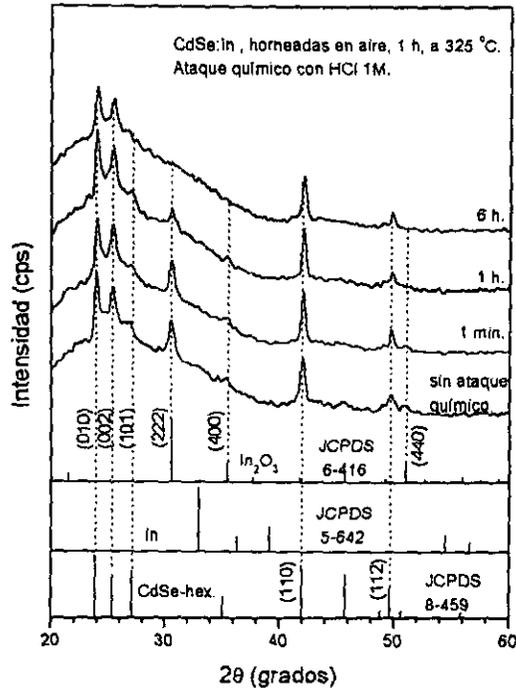


Figura III.1.3. Patrones de difracción de XRD (Cu-K α) de películas delgadas de CdSe-In horneadas a 325°C, sometidas a un proceso postdeposición consistente en ataque químico con HCl 1M, como función del tiempo de ataque químico.

La ausencia de picos de difracción correspondientes al In, en los patrones de XRD de las muestras horneadas a 325°C, mostrados en la figura III.1.3, junto con la evidencia de presencia de In residual y la ausencia de picos de difracción de XRD correspondientes al In₂O₃ en la muestra con 6 h de ataque químico (figura III.1.4), sugieren que tal cantidad de In residual está distribuida en forma atómica en la matriz de CdSe. Por lo anterior, se puede considerar la componente de CdSe en las películas horneadas como CdSe(In), matriz de CdSe impurificada con In. La composición global de las películas horneadas puede, por lo tanto, ser descrita como CdSe(In) en la región inferior y una capa de In₂O₃ en la región superior de la muestra.

Tamaño de grano.

En la tabla III.1.2 se muestran los resultados del análisis del tamaño de grano del CdSe y del In₂O₃ en muestras horneadas de CdSe-In como función del tiempo de horneado (30 min., 1 h, 2 h y 4 h) y de la temperatura de horneado (250°C y 350°C).

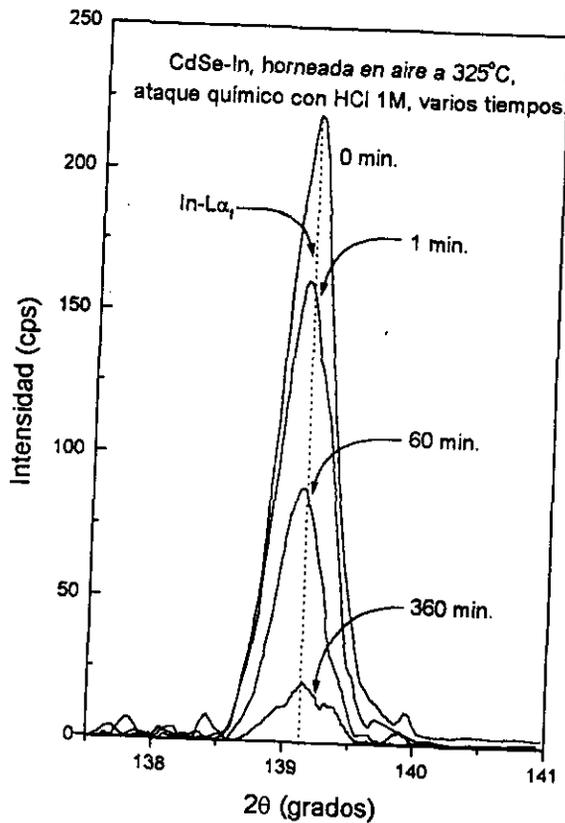


Figura III.1.4. Espectros de XRF mostrando el pico $L\alpha_1$ del In para muestras de CdSe-In horneadas a 325°C, antes y después de ciertos períodos de ataque químico. Estas muestras corresponden a las mismas cuyos patrones de XRD se muestran en la figura III.1.3.

El tamaño de los granos de CdSe en las muestras de CdSe-In horneadas, crece ligeramente a medida que aumenta el tiempo de horneado, y de acuerdo con los resultados, el tamaño de grano es mayor en las muestras horneadas a 350°C respecto del tamaño de grano de las muestras horneadas a 250°C. El tamaño de grano de las muestras de CdSe horneadas a 250°C aumenta de aproximadamente 20.8 nm a 25 nm, para tiempos de horneado de 30 min. y 4 h, respectivamente, mientras que el tamaño de grano para las muestras horneadas a 350°C aumenta desde 23 nm hasta 29.75 nm para los mismos tiempos de horneado, respectivamente. Por la tendencia anterior, podemos esperar que tiempos de horneado mucho más grandes, produzcan tamaños de grano significativamente mayores, lo cual tiene una importancia fundamental si pretendemos que este material sea utilizado en la fabricación de celdas solares. Es importante hacer notar que la presencia del In hace que el

tamaño promedio de grano crezca notablemente comparado con el tamaño de grano de las muestras de CdSe sin In, ver sección II.1.5, en las cuales el tamaño de grano calculado es menor a 10 nm, teniendo un incremento en el tamaño de grano de aproximadamente un 200 % en el caso de la muestra de CdSe-In horneadas a 250°C durante 4 h.

Tabla III.1.2. Tamaño de grano en muestras horneadas de CdSe-In (0.13 μm : 15 mg), como función de la temperatura y del tiempo de horneado.

Tiempo y temp. de horneado, (h / °C)	Compuesto, plano (hkl)	Tamaño de grano (nm)
0.5 / 250	CdSe (110)	20.81
1 / 250	CdSe (110)	20.07
2 / 250	CdSe (110)	24.12
4 / 250	CdSe (110)	25.05
0.5 / 350	CdSe (110)	23.24
1 / 350	CdSe (110)	23.51
2 / 350	CdSe (110)	26.67
4 / 350	CdSe (110)	29.75
0.5 / 250	In ₂ O ₃ (222)	16.45
1 / 250	In ₂ O ₃ (222)	17.76
2 / 250	In ₂ O ₃ (222)	16.95
4 / 250	In ₂ O ₃ (222)	16.69
0.5 / 350	In ₂ O ₃ (222)	18.00
1 / 350	In ₂ O ₃ (222)	16.73
2 / 350	In ₂ O ₃ (222)	17.48
4 / 350	In ₂ O ₃ (222)	15.56

Se sabe que la presencia de ciertos agentes llamados “fundentes”, tales como In, Pb, Al, Zn, Cu, etc., incrementan notablemente la movilidad atómica [3, p.357] durante los procesos de horneado, disminuyendo el tiempo y la temperatura de horneado para lograr el fenómeno conocido como recristalización de materiales. El fenómeno de recristalización ha sido observado en el sistema CdS(In), donde el CdS es una película delgada químicamente depositada [164, 165]. Por lo anterior, puede decirse que el incremento en el tamaño de grano de CdSe observado en las muestras horneadas de CdSe-In, se debe a un proceso de recristalización en el que el In actúa como agente fundente, promoviendo el crecimiento de los granos de CdSe a las temperaturas de 250°C y de 300°C (ver Tabla II.1.2).

Respecto al tamaño de grano del In₂O₃, el efecto de la temperatura y del tiempo de horneado parece no ser significativo, por lo que podemos concluir que es independiente tanto del tiempo de horneado como de la temperatura de horneado en el intervalo de 250°C a 350°C, y su valor promedio es aproximadamente 16.9 nm para las muestras de CdSe-In horneadas.

Como se verá posteriormente, en la sección de caracterización eléctrica, parece que el In presente en la región del CdSe(In) de las muestras horneadas, actúa como un elemento impurificante tipo *n*. Este papel del In, como impurificante tipo *n*, es teóricamente esperado, dado que el In, metal trivalente (tres electrones en su banda de valencia), entra en la red del CdSe por sustitución en los sitios de cadmio, el cual es un metal divalente (dos electrones en su banda de valencia), dando lugar a la existencia de un exceso de portadores de carga negativos (electrones).

III.1.4.2. *Propiedades Eléctricas.*

En la figura III.1.5 se muestran los resultados de la caracterización eléctrica (curvas *I* vs. *t*) de las películas de CdSe-In horneadas durante 1 h, en atmósfera de aire, a 325°C, sometidas al proceso de ataque químico con HCl 1M con distintas duraciones del ataque (1 min., 1 h y 6 h). En esta figura también se muestra, para efectos de comparación, la caracterización de una muestra de CdSe horneada bajo las mismas condiciones que las muestras de CdSe-In. Como ya se mostró (capítulo II), el CdSe es muy resistivo bajo condiciones de oscuridad (resistencia de cuadro de 10¹² Ω/□ o incluso mayores). La razón de fotocorriente a corriente en oscuridad puede variar de 10³ hasta 10⁶ dependiendo de las condiciones de horneado; esta razón en general aumenta con la temperatura de horneado.

La resistencia de cuadro, R_{\square} , de las películas de CdSe-In horneadas (1 h, 325°C, atmósfera de aire), cuya composición es CdSe(In)-In₂O₃, es 790 Ω/□. Se observó que el valor de la R_{\square} crece a medida que aumenta el tiempo de ataque químico de las muestras, alcanzando un valor de 1.5X10⁵ Ω/□ para la muestra sometida al proceso de ataque químico durante 6 h, proceso que elimina la capa de In₂O₃, de acuerdo a lo discutido previamente (figura III.1.3). Las mediciones de espesor efectuadas en las películas antes y después de ser sometidas al proceso de ataque químico (6 h) dieron como resultado ~0.18 μm y 0.15 μm,

respectivamente, lo que indica que la capa de In₂O₃, en las muestras horneadas, tiene un espesor de ~0.03 μm.

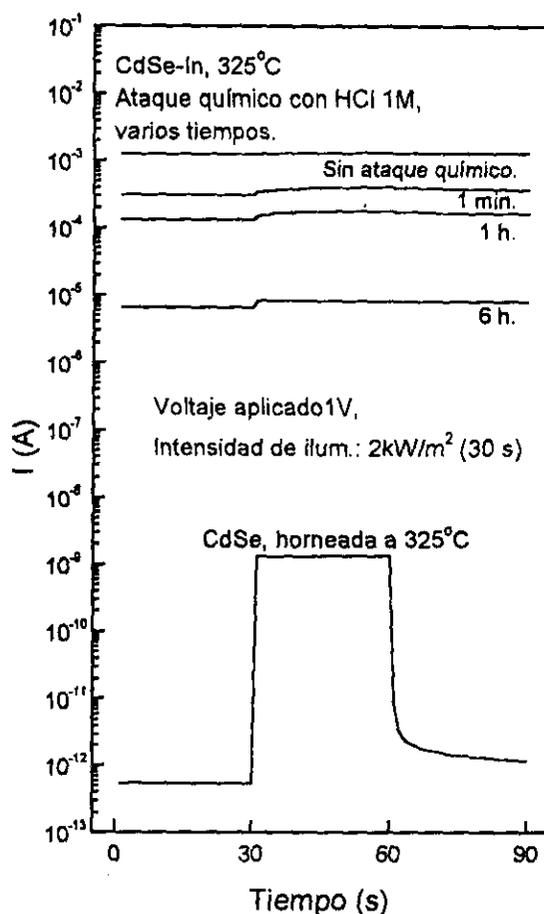


Figura III.1.5. Fotocorriente para muestras de películas delgadas de CdSe (horneadas) y de CdSe-In (horneadas y sometidas un proceso de ataque químico).

El incremento en la R_{\square} de las muestras conforme se va eliminando la capa superior de estas, indica que el material eliminado (In₂O₃) posee una conductividad eléctrica relativamente alta, cuyo valor es estimado tomando el inverso del producto de la resistencia de cuadro para la muestra de 6 h de ataque químico ($790 \Omega/\square$) y el valor estimado del espesor de la capa de In₂O₃ (3×10^{-6} cm), dando como resultado un valor de $\sigma = 421.9 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Este alto valor de σ para el óxido de indio, implica que no es estequiométrico, sino que tiene vacancias de oxígeno, por lo que la composición de la capa superior de muestras

muestras debe ser en realidad In₂O_{3-x}. Sin embargo, la conductividad de la capa superior (In₂O_{3-x}) es menor en aproximadamente un orden de magnitud que la conductividad eléctrica reportada para películas de In₂O₃(Sn), $5 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [167]. El tipo de portadores en las películas estudiadas en este trabajo fue determinado por el método de la punta caliente, resultando ser de tipo *n*.

La conductividad eléctrica de la capa inferior de la muestra de CdSe(In), en obscuridad, también fue calculada, dando como resultado $0.44 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, valor aproximadamente siete ordenes de magnitud mayor al valor correspondiente al de las películas delgadas de CdSe horneadas bajo las mismas condiciones (aire, 325°C). El drástico incremento en la conductividad de las películas de CdSe(In) es atribuido a: (i) un incremento en la movilidad de los portadores de carga (en este caso, electrones), debido al incremento en la cristalinidad y la consecuente reducción en las barreras de potencial establecidas en las fronteras de grano [116], y (ii) debido a la fuente de portadores de carga (electrones) provenientes de la ionización de los átomos de In. También encontramos una diferencia notable de las fotocorrientes medidas entre las películas de CdSe y de CdSe(In) (CdSe-In horneada y después de 6 h de ataque químico), siendo aproximadamente cuatro ordenes de magnitud mayor en la película de CdSe(In) que en la película de CdSe. Este fenómeno puede explicarse si consideramos que la movilidad de los portadores de carga es mayor en la muestra de CdSe(In), así como también debido al incremento del tiempo de vida de los portadores fotogenerados, es decir, tenemos un mayor producto movilidad - tiempo de vida de portadores.

III.1.4.3. Caracterización Óptica.

Los espectros de transmitancia óptica para muestras de CdSe y de CdSe-In sin y con el tratamiento térmico (aire, 325°C, 1 h), se presentan en la figura III.1.6. La transmitancia de las películas de CdSe para longitudes de onda mayores a la correspondiente al borde de absorción, es mayor del 65%.

El horneado de la película de CdSe, a las condiciones antes citadas, provoca un corrimiento de la curva de transmitancia hacia mayores longitudes de onda, indicando con esto un decremento en la brecha de energía. En el caso de las películas de CdSe-In, la

transmitancia óptica de la muestra sin hornear es muy pequeña, inferior al 20%, debido a la presencia de la película delgada de In; la transmitancia crece conforme se incrementa la temperatura de horneado, y para la muestra horneada a 325°C el espectro de transmitancia es tal que el borde de absorción corresponde a aproximadamente 1.74 eV (714 nm), valor muy cercano al correspondiente al material grueso para el CdSe.

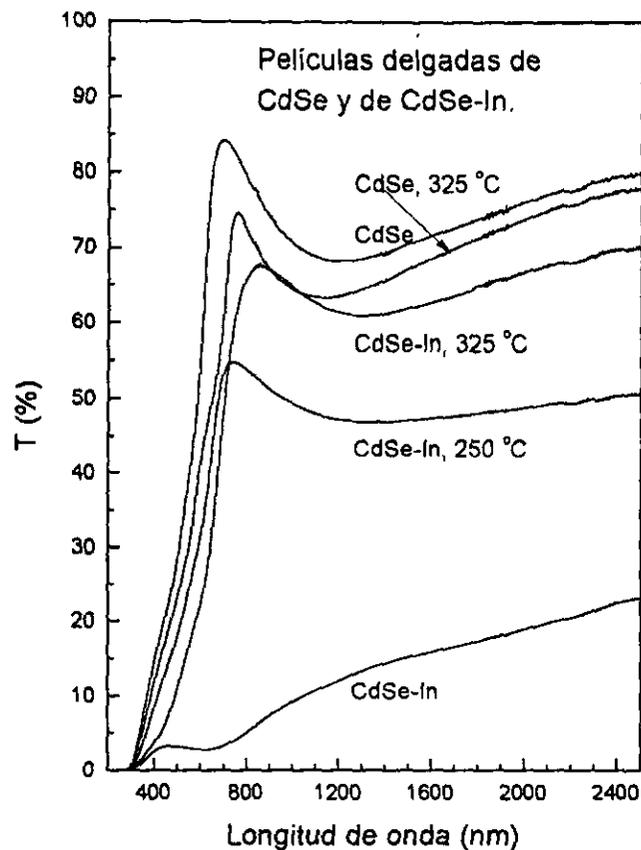


Figura III.1.6. Espectros de transmitancia óptica en la región UV-VIS-NIR para películas delgadas de CdSe y de CdSe-In antes y después del tratamiento de horneado.

Como se ha dicho anteriormente, los patrones de XRD muestran que a medida que aumenta la temperatura de horneado, crece la cantidad de In convertido a In₂O₃ (material transparente en la región del VIS-NIR) o bien el In es distribuido de forma atómica en la matriz de CdSe, lo cual provoca que aumente la transmitancia óptica de las películas. La reducción en la transmitancia óptica en la región del cercano infrarrojo, observada en las

muestras de CdSe(In) (comparada con las muestras respectivas de CdSe), se debe a la absorción de fotones por parte de los portadores libres presentes.

III.1.5. Estructura de In-CdSe y su Comparación con la Estructura CdSe-In.

III.1.5.1. Elaboración de la Estructura In-CdSe

Con el objetivo de investigar el efecto que tiene sobre las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas el hecho de colocar la películas de In directamente sobre el substrato de vidrio en una estructura In-CdSe, se diseñó el experimento correspondiente, evaporando cantidades de 15 mg y 30 mg de In sobre portaobjetos de vidrio, depositando a continuación una película delgada de CdSe a partir del baño químico vía DMSU, comparándolo siempre con su contraparte de CdSe-In. Las muestras así preparadas se sometieron a procesos de horneado (1 h, 350°C) en atmósferas de aire y de nitrógeno.

III.1.5.2. Caracterización estructural.

En la figura III.1.7 se muestran los patrones de XRD de muestras representativas de películas de In-CdSe y de CdSe-In (para efectos de comparación), sin hornear, y horneadas. Las películas de CdSe (para ambas configuraciones) se depositaron en el mismo baño químico, teniendo un espesor de 0.12 µm, y el espesor de la película de In fue de aproximadamente 20 nm (15 mg de In evaporado).

En las muestras sin hornear, en ambas configuraciones, el CdSe es esencialmente amorfo y/o de pobre cristalinidad, debido a lo cual no se observan picos correspondientes al CdSe en los patrones de XRD. Cuando la cantidad de In evaporada aumenta a 30 mg (40 nm), los patrones de XRD de las muestras horneadas en nitrógeno durante 1 h a 350°C, indican la presencia de In metálico en ambas configuraciones, y un pico muy pequeño de In en la muestra de In-CdSe horneada en aire, ausente en la muestra de CdSe-In horneada en aire. Por esto, la discusión se centrará principalmente sobre las muestras espesor de la película de In de 20 nm, cuyos patrones de XRD, de las muestras horneadas, no exhiben la presencia de In metálico.

La evaporación de In directamente sobre portaobjetos de vidrio, aumenta su cristalinidad, respecto a cuando se evapora sobre las películas de CdSe, a juzgar por el

dramático incremento de la intensidad del pico de difracción correspondiente al plano (101): 10 cps para 15 mg y 54 cps para 30 mg de In evaporado sobre CdSe; 1564 cps para 15 mg y 7285 cps para 30 mg de In evaporado sobre portaobjetos.

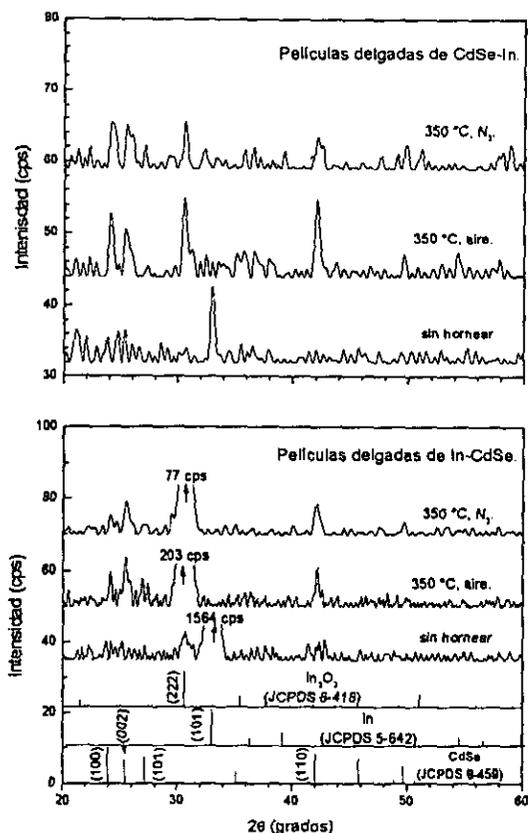


Figura III.1.7. Patrones de XRD para muestras de In-CdSe y CdSe-In, aproximadamente 0.12 μm de CdSe y 20 nm de In (15 mg), sin hornear y hornear durante 1 h a 350°C, en atmósfera de aire y de nitrógeno.

Los análisis de fluorescencia de rayos X indican que existe una mayor cantidad de In, aproximadamente el 30 %, en la configuración In-CdSe, respecto de la configuración CdSe-In, aún cuando se evaporó la misma cantidad de In. Esto se explica por la posible diferencia de los coeficientes de adherencia de los distintos substratos, vidrio y CdSe, lo cual supone mayor coeficiente de adherencia en el caso del vidrio. Además, se ha observado, considerando el área bajo la curva de los espectros de XRF, una mayor proporción de Se en las muestras de CdSe depositadas sobre In, aproximadamente 10 %, indicando un mayor

crecimiento del CdSe, lo cual fue corroborado por medición directa del espesor de la película, obteniendo diferencias promedio de 10 %.

Una reducción de 30 % en la cantidad de In presente en las muestras, no justifica la alta intensidad de los picos de In, observada en las muestras de In-CdSe, comparada con la intensidad del pico de las muestras de CdSe-In, sin hornear. La alta intensidad del pico de In en el patrón de XRD de la muestra In-CdSe, se debe a la presencia de una mayor proporción de la fase cristalina del In, de tamaño de grano de 20 nm. Sin embargo, en la muestra de CdSe-In, a pesar de que se detecta la presencia de la fase cristalina de In, con el mismo tamaño de grano, su proporción es muy pequeña, comparada con la fase amorfa del In, formada sobre la superficie del CdSe. Esto se debe a la muy baja movilidad de los adatomos en las fronteras de grano del material, impidiendo el crecimiento de la forma cristalina del In.

Por otro lado, los resultados de XRF, indican la pérdida de aproximadamente 12 % de la cantidad de In inicial, cuando las muestras se hornearn en N₂, y permanece constante para el caso del horneado en aire, en ambas configuraciones. Esto se debe a la ausencia de la capa de In₂O₃, en la etapa inicial del proceso de horneado. La eventual formación de la capa superficial de In₂O₃, durante el proceso de horneado, actúa como una barrera contra la subsecuente pérdida de In.

La cristalinidad del CdSe en las muestras de In-CdSe aumenta con el horneado en ambas atmósferas: el tamaño de grano de los cristales de CdSe de las muestras horneadas en atmósfera de aire (15 y 30 mg de In) es 22.5 nm y 14.8 nm, respectivamente, y 18.2 nm (15 y 30 mg de In) para las muestras horneadas en nitrógeno. El tamaño de grano de los cristales de CdSe en las muestras de CdSe-In (15 mg de In) horneadas (1h, 350°C), es de aproximadamente 17.4 nm, sin diferencia observable entre el horneado en aire y en N₂.

La aparición de un pequeño pico de difracción correspondiente al plano (222) del In₂O₃ (JCPDS 6.414), en las muestras sin tratamientos posdepósito, indica que la inmersión de las películas de In en el baño químico correspondiente, produce la oxidación parcial de cierta cantidad de In, formando óxido de indio, reacción promovida por los procesos de tratamiento posdepósito en atmósfera de aire y en menor proporción en atmósfera de nitrógeno.

Ha quedado establecido, en secciones previas de este trabajo, que en el horneado de las muestras de CdSe-In, se produce un material con una estructura de la forma CdSe(In)-In₂O₃, donde el óxido de indio no estequiométrico (In₂O_{3-x}), se encuentra mayoritariamente en la capa superficial del material, la cual tiene una conductividad eléctrica relativamente alta, asociada a deficiencias de oxígeno. El tamaño de grano del óxido de indio es: 16.2 nm y 20.7 nm para las muestras horneadas en aire y en nitrógeno, respectivamente.

En la configuración In-CdSe, el horneado de las muestras en aire produce intensos picos de difracción de In₂O₃, de mucha mayor intensidad comparado con los picos de difracción obtenidos en el caso de las muestras horneadas de CdSe-In. En esta última configuración, el In₂O₃ se obtiene a partir de la reacción de In con el oxígeno adsorbido en las fronteras de grano del material y una fracción de oxígeno atmosférico; el pico de difracción de las muestras horneadas en aire es más intenso que el de las muestras horneadas en nitrógeno. En el caso de las muestras horneadas en nitrógeno, la concentración de oxígeno atmosférico es muy baja y, sin embargo, se observa un pico de difracción de In₂O₃ relativamente intenso (aunque de menor intensidad respecto de la muestra horneada en aire). El tamaño de grano del óxido de indio es: 13.8 nm y 10.3 nm para las muestras horneadas en aire y en nitrógeno, respectivamente.

La notable mayor intensidad del pico de difracción del In₂O₃ en la muestra de In-CdSe, horneada en aire, se debe a que el tamaño de grano es ligeramente mayor, y a que la cantidad de In, inicialmente disponible, es mayor.

La intensidad del pico de XRD del In₂O₃ de la muestra de In-CdSe horneada en nitrógeno, es mucho mayor que la de la muestra de CdSe-In horneada a las mismas condiciones, a pesar de que el tamaño de grano es de solo 10.3 nm (comparado con 20.7 nm de la muestra horneada de CdSe-In), lo cual indica la presencia de una cantidad de In₂O₃ mucho mayor en las muestras horneadas de In-CdSe, debido a la mayor cantidad de In inicial.

Se debe recordar que el In tiene una temperatura de fusión de 156.4°C a presión atmosférica, por lo que a la temperatura de horneado (350°C) éste debe estar en estado líquido y, por efectos de tensión superficial y capilaridad, tener las habilidades de: fluir a través de las fronteras de grano del CdSe, reaccionando con el oxígeno adsorbido en las

fronteras de grano, formando óxido de indio, y se difunde al interior de los cristales de CdSe, produciendo la impurificación del material. De esta manera el In₂O₃, el cual debe estar distribuido a través de la fronteras de grano del CdSe, siendo esta la principal diferencia con las muestras horneadas de CdSe-In, en las que el In₂O₃ se localiza principalmente en la capa superficial de las muestras.

III.1.5.3. Caracterización Óptica.

En la figura III.1.8 se muestran los espectros de T (%) y R (%) de las muestras de In-CdSe y CdSe-In (la capa de In en estas muestras fue de 20 nm de espesor), sin hornear y horneadas durante 1 h a 350°C, en atmósfera de aire y de nitrógeno.

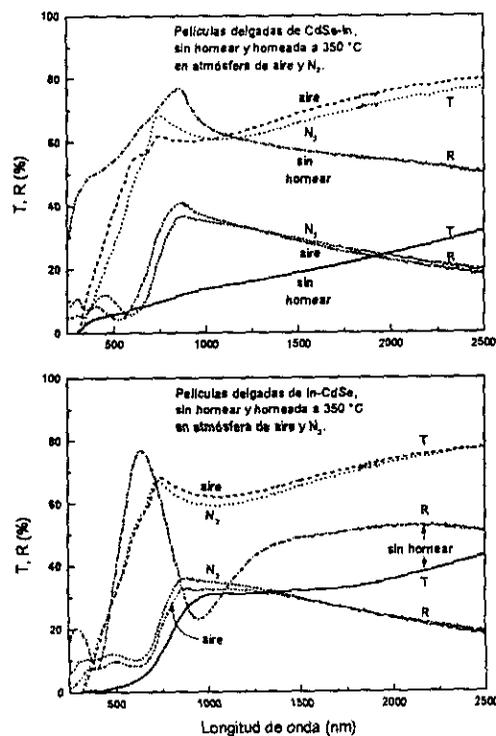


Figura III.1.8. Espectros de T (%) y R (%) para muestras de In-CdSe y CdSe-In (In de 20 nm) sin hornear y horneadas durante 1 h a 350°C, en atmósfera de aire y de nitrógeno.

La alta reflectancia y baja transmitancia de las muestras sin hornear se debe a la película de In metálico; estas propiedades sufren fuertes variaciones con el proceso de horneado a 350°C, temperatura de horneado a la que es eliminado totalmente el In metálico

de las muestras (por difusión en la matriz de CdSe y/o reacción con oxígeno para formar el In₂O₃). Los espectros de R (%) y T (%) de las muestras horneadas en atmósferas de aire y en nitrógeno son muy semejantes, por lo que se espera que también lo sean sus respectivos valores de E_g .

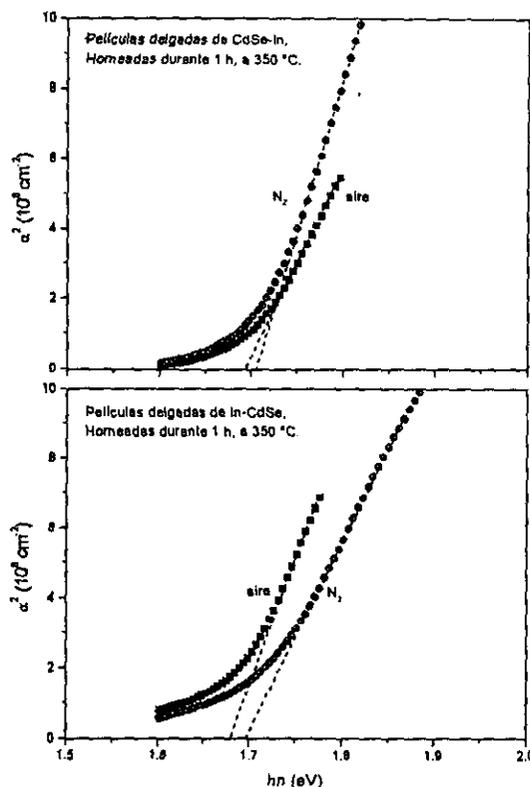


Figura III.1.9. α^2 vs. $h\nu$, para las muestras de In-CdSe y CdSe-In (In de 20 nm) horneadas en atmósferas de aire y de nitrógeno.

En la figura III.1.9 se ha graficado α^2 vs. $h\nu$, para las muestras horneadas en atmósferas de aire y de nitrógeno, para el caso de muestras de In-CdSe y CdSe-In (In de 20 nm). El valor de E_g de las muestras horneadas oscila alrededor del correspondiente al del CdSe grueso, 1.7 eV [90], en contraste con el E_g de las muestras de CdSe horneadas en condiciones semejantes (~ 2 eV). El ligero corrimiento de E_g hacia mayores energías, 0.02 eV, observado para la muestra de In-CdSe horneadas en atmósfera de N₂, respecto de la muestra horneada en aire (1.68 eV), se atribuye a efectos de confinamiento cuántico y a la diferencia en tamaño de grano del CdSe, 14.8 nm (N₂) y 22.5 nm (aire), respectivamente.

III.1.5.4. Caracterización Eléctrica.

En la figura III.1.10 se presentan los resultados de la caracterización eléctrica, I vs. t (fotorespuesta), de las muestras de In-CdSe y CdSe-In (In de 20 nm) sin hornear y horneadas a 350°C, en atmósfera de aire y de nitrógeno. La respuesta de la muestra de In-CdSe sin hornear es característica de las muestras de CdSe, es decir, son muestras de muy alta resistencia eléctrica y escasa fotorespuesta. El aumento de aproximadamente 3 ordenes de magnitud en la corriente observada para la muestras de CdSe-In, es un efecto de conducción eléctrica de la película delgada de In metálico sobre la película de CdSe, observando también en este caso un ligero efecto de fotorespuesta.

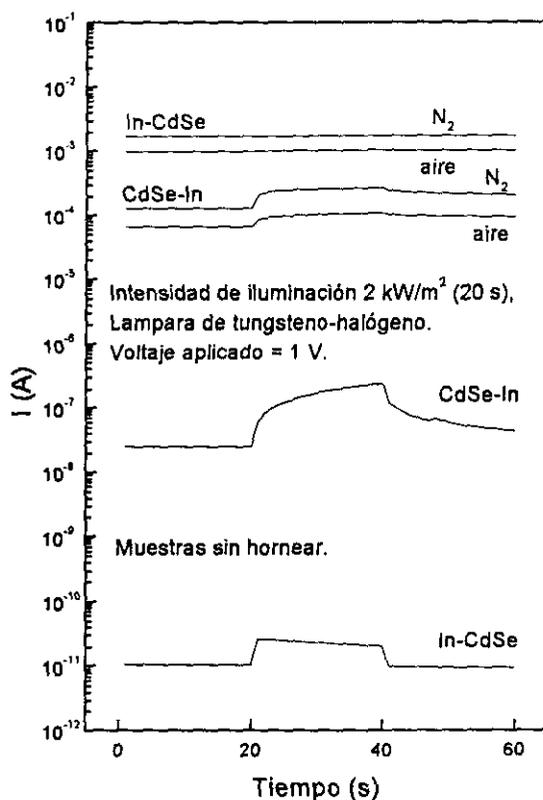


Figura III.1.10. I vs. t para muestras de In-CdSe y CdSe-In (In de 20 nm) sin hornear y horneadas a 350°C, en atmósfera de aire y de nitrógeno.

El proceso de horneado de las muestras a 350°C aumenta la corriente eléctrica circulante a través de las muestras: aproximadamente en un factor de 10³ para las muestras de CdSe-In y en un factor de 10⁸ para las muestras de In-CdSe, respecto a las muestras sin hornear, siendo aproximadamente un orden de magnitud mayor la corriente medida para las muestras horneadas de In-CdSe respecto a las muestras horneadas de CdSe-In. En ambos casos la corriente eléctrica es mayor (y por lo tanto su conductividad eléctrica) en las muestras horneadas en atmósfera de nitrógeno, respecto a las muestras horneadas en aire.

En el caso de las muestras de CdSe-In horneadas, el aumento en la conductividad eléctrica se debe a: (a) un aumento en la cristalinidad del material (aumento de movilidad de portadores), (b) una capa superficial de óxido de indio no estequiométrico (In₂O_{3-x}) y (c) impurificación de la matriz de CdSe con In, confiriéndole una naturaleza eléctrica tipo *n*. El ligero incremento de la conductividad eléctrica de la muestra horneada en nitrógeno es atribuida a una ligeramente mayor impurificación de la matriz de CdSe con In, y al mayor alejamiento de la estequiometría del óxido de indio, debido a la menor disponibilidad de oxígeno. En estas muestras el efecto de fotogeneración de portadores es apenas apreciable.

En el caso de las muestras horneadas de In-CdSe, los patrones de XRD muestran picos de difracción del In₂O₃ considerablemente más intensos que los correspondientes a las muestras horneadas de CdSe-In, incluyendo a las muestras horneadas en nitrógeno. La mayor corriente eléctrica medida en las muestras In-CdSe horneadas, esta asociada a una mayor cantidad de In₂O₃, al mayor tamaño de grano (22.5 nm) del CdSe de las muestras horneadas en aire y a un menor tamaño de grano (14.8 nm) del CdSe de las muestras horneadas en nitrógeno, respecto del tamaño de grano de las muestras de horneadas de CdSe-In (17.4 nm).

La mayor conductividad de las muestras de In-CdSe horneadas en aire se puede asociar solamente al mayor tamaño de grano e impurificación del CdSe y a la mayor cantidad de In₂O₃ no estequiométrico. La importancia de la impurificación parece ser dominante en estas películas, compensando inclusive los menores tamaños de grano del CdSe, observados en las muestras horneadas en nitrógeno. Esto es claro porque la proporción relativa de In en las muestras permanece constante, no hay evidencia de In metálico y la cantidad relativa de In₂O₃ (respecto de la muestra horneada en aire) es menor.

Todo esto es una indicación clara de que en los hornados en N₂, la proporción de In restante se encuentra distribuida en forma atómica en la matriz de CdSe, aumentando el grado de impurificación. Este incremento de portadores explica también la no observabilidad de fotorespuesta en las muestras hornadas en atmósfera de nitrógeno, es decir, el número de portadores bajo condiciones de oscuridad es muy grande comparado con el número de portadores fotogenerados, fenómeno común en semiconductores muy impurificados.

Asumiendo uniformidad en las películas de In-CdSe hornadas en nitrógeno (1 h, 350°C), su resistencia de cuadro es de 581 Ω/□, y su resistividad y conductividad eléctricas es 1.28X10⁻² Ω cm y 78 (Ω cm)⁻¹, respectivamente.

III.1.6. Posibles aplicaciones.

Las películas delgadas de CdSe-In y de In-CdSe hornadas, denominadas como CdSe(In)-In₂O₃ y CdSe(In):In₂O₃, o simplemente como CdSe(In), pueden tener aplicaciones como materiales absorbedores en los dispositivos conocidos como celdas fotoelectroquímicas (PEC's). Se han reportado en la literatura eficiencias de 6.8% en celdas solares fotoelectroquímicas mediante el empleo de películas delgadas de CdSe químicamente depositadas, hornadas en aire a 550°C [99].

Las películas delgadas de CdSe(In) también pueden tener utilidad en las celdas solares del tipo homounión, cuyas eficiencias teóricas, de acuerdo con Prince-Lofersky [4, 5], tienen valores cercanos al 20% para el CdSe con brecha de energía de 1.74 eV.

La presencia de la capa superior de In₂O_{3-x}, ubicada sobre la capa de n-CdSe, obtenida mediante la técnica descrita en este trabajo, mejora la estabilidad química de las películas, por lo que se espera que resurja el interés de la investigación científica sobre celdas solares que usen este material. El proceso de hornado de ambas estructuras, In-CdSe y CdSe-In, produce recubrimientos con propiedades estructurales, ópticas y eléctricas adecuadas para su empleo en celdas solares de películas delgadas.

III.1.7. Conclusiones.

Se ha presentado una técnica para la conversión de películas delgadas de CdSe químicamente depositadas a recubrimientos con conductividad tipo *n*, cuya composición es

CdSe(In)-In₂O_{3-x} y CdSe(In):In₂O_{3-x}. Esta técnica involucra procesos de oxidación y difusión térmica de indio a partir de las estructura iniciales de CdSe-In e In-CdSe, respectivamente.

El horneado en atmósfera de aire de las películas de CdSe-In y de In-CdSe en atmósferas de aire y de nitrógeno, a temperaturas superiores a 250°C, provoca por un lado la reacción del In con el oxígeno para formar óxido de indio (capa superficial de In₂O_{3-x} para las muestras horneadas de CdSe-In y en las fronteras de grano para el caso de las muestras de In-CdSe) y por otro la difusión de átomos de In al interior de la matriz de CdSe, convirtiendo al CdSe intrínseco en un material extrínseco, CdSe(In), tipo *n*, dado que los átomos de In actuarán como átomos donadores de electrones. El proceso de horneado de las estructuras CdSe-In e In-CdSe mejora notablemente la cristalinidad del CdSe, efecto más pronunciado a temperaturas de horneado más elevadas. El tamaño de grano del CdSe aumenta hasta entre ~ 20 nm y ~ 30 nm para muestras horneadas a 250°C y a 350°C, respectivamente. La duración del tiempo de horneado aumenta ligeramente el tamaño de grano del material, el cual aumenta también ligeramente con el espesor de las películas.

Las fases estructurales identificadas en las muestras horneadas son: CdSe, fase hexagonal (JCPDS 8.459); In, fase tetragonal (JCPDS 5.642); e In₂O₃, fase cúbica (JCPDS 6-416).

La alta conductividad estimada para la capa superficial de In₂O_{3-x}, 421.9 Ω⁻¹cm⁻¹, se debe a la falta de estequiometría, lo que se traduce en cierto exceso de átomos de In (vacancias de oxígeno) en la matriz de In₂O₃, los cuales actúan como átomos donadores de electrones, elevando la conductividad del material a medida que la desviación de la estequiometría se hace más pronunciada. La conductividad eléctrica estimada para la muestras de CdSe(In):In₂O_{3-x} es de 78 (Ω cm)⁻¹.

La alta conductividad eléctrica observada en las muestras de CdSe(In)-In₂O_{3-x} y de CdSe(In):In₂O_{3-x} se debe, principalmente, a: (a) la no estequiometría del In₂O_{3-x} (lo que aumenta la concentración de portadores), (b) la impurificación del CdSe con In (lo que convierte al CdSe en un material extrínseco tipo *n*, aumentando la concentración de portadores) y (c) incremento en la cristalinidad de la matriz de CdSe (lo que contribuye al incremento en la movilidad de portadores).

La transmitancia de estas películas se incrementa conforme aumenta la temperatura de horneado, siendo > 65% para longitudes de onda mayores a la correspondiente al borde de absorción. Los valores estimados de la brecha de energía de las muestras horneadas varían entre aproximadamente 1.7 eV y 1.74 eV, valores muy cercanos al reportado en la literatura (1.7 eV), el cual es menor al correspondiente al de las muestras de sólo CdSe (~ 2 eV). Esta disminución en E_g se atribuye al aumento en la cristalinidad del material, favorecida por la presencia de In, el cual actúa como fundente y promueve la recristalización del CdSe, aumentando su tamaño de grano.

Se considera que estas técnicas pueden ser aplicables a otros materiales químicamente depositados (en forma de película delgada), con características eléctricas de naturaleza semi-intrínseca, lo que abre una gran cantidad de posibilidades para la obtención de materiales extrínsecos, impurificados por las técnicas descritas en esta sección.

Los tratamientos a los cuales se sometieron las películas de CdSe, incrementan la estabilidad química de las películas, por lo que se espera que resurja el interés en el estudio de este material, bajo la perspectiva de usarlas en la preparación de dispositivos fotovoltaicos de película delgada, como materiales absorbedores en celdas fotoelectroquímicas y otros. En particular, se espera que este material, CdSe(In)-In₂O_{3-x}, pueda ser aplicado en celdas solares de películas delgadas de tipo heterounión, utilizándolo como la capa tipo *n* (material ventana) en estas estructuras.

Se propone que en trabajos futuros podría ser apropiado realizar el proceso de difusión de In en dos etapas: (a) un proceso de horneado inicial en atmósfera de aire para crear la capa superficial de In₂O₃, la cual actuará como barrera para prevenir la difusión del In al exterior, y (b) un proceso de horneado prolongado en una atmósfera inerte para permitir y favorecer la difusión del In al interior de la película semiconductor. Este proceso de difusión en dos etapas podría traducirse en un proceso de recristalización más efectivo, así como una mayor impurificación del material semiconductor, debido a la mayor disponibilidad de In para tal efecto, por la eliminación del oxígeno atmosférico y a la consecuente reducción de la cantidad de óxido de indio formado.

III.2. Películas Delgadas de ZnSe-In.

III.2.1. Introducción.

Como se estableció en la sección II.3, el objetivo de investigar las películas delgadas de ZnSe obtenidas por la técnica de depósito químico, es utilizarlas como materiales ventana en celdas solares de película delgada de tipo heterounión; las propiedades ópticas encontradas en la sección II.3 de este material son adecuadas para tal uso, pero no lo son las propiedades eléctricas, por lo que se hace necesaria la búsqueda de alternativas de modificación de las películas de ZnSe, para mejorar sus propiedades eléctricas.

Como una estrategia para incrementar la conductividad eléctrica de las películas delgadas de ZnSe químicamente depositadas, se diseñó una serie de experimentos consistentes en evaporar una película delgada de In sobre las películas de ZnSe, sometiendo estas estructuras a distintos tratamientos postdepósito. Esta investigación se concibió a partir de trabajos previos reportados en la literatura, sobre CdS-In [164, 165] y los resultados obtenidos para el caso de la estructura CdSe-In, ver sección III.1, reportados también en la literatura [168].

III.2.2. *Sistemas Experimentales.*

Los materiales empleados y los substratos usados fueron de la misma calidad y tipo que los empleados y descritos en la sección II.4.2.

La composición del baño químico a partir del cual fueron obtenidas las películas delgadas de ZnSe se describió en la sección II.3.2.2.

La técnica, condiciones y proceso de depósito de las películas delgadas de In, han sido descritas en la sección III.1.2.2.

El equipo de empleo para la caracterización de las películas delgadas de selenuro de zinc - indio, es el mismo empleado para la caracterización de las películas delgadas de CdSe, Bi₂Se₃, etc., descrito en el capítulo II.

III.2.3. Resultados y Discusión.

III.2.3.1. Depósito de Películas de ZnSe y de In.

Las películas delgadas de ZnSe empleadas en este estudio fueron obtenidas a una temperatura de baño de 55°C, depositadas durante 4 h; el espesor de estas películas es 0.16 μm .

La película de In fue obtenida por evaporación térmica en vacío (aproximadamente 10^{-6} mbars) de 8.5 mg de In sobre películas delgadas de ZnSe, ver sección III.1 para más detalles; el espesor estimado de esta película es de aproximadamente 0.01 μm .

Las muestra de ZnSe-In fueron sometidas a tratamientos postdepósito, consistentes en el horneado en atmósfera de aire a distintas temperaturas: 150°C, 200°C, 250°C y 300°C.

III.2.3.2. Caracterización Estructural.

Los resultados del estudio de difracción de rayos X realizados sobre las muestras de ZnSe-In (0.16 μm : 0.01 μm), para la muestra sin hornear y horneadas a las temperaturas de 150°C, 200°C, 250°C y 300°C, se muestran en la figura III.2.1.

En la muestra sin hornear sólo aparece el pico de difracción de rayos X correspondiente al In (JCPDS 5-642) de estructura tetragonal, con parámetros de red $a = 3.2517 \text{ \AA}$ y $c = 4.9459$, densidad calculada de 7.29 gr/cm^3 y una densidad medida de 7.31 gr/cm^3 . El pico de difracción de rayos X observado en las muestras corresponde al plano (101) ubicado en la posición $2\theta = 32.965^\circ$ (distancia interplanar de 2.715 \AA) y corresponde al pico de máxima intensidad de difracción del patrón estándar (JCPDS 5-642); la posición experimentalmente observada es $2\theta = 32.976^\circ$ ($d = 2.717 \text{ \AA}$).

La intensidad del pico de difracción correspondiente al plano (101) del In disminuye progresivamente a medida que aumenta la temperatura de horneado, observando un pico apenas distinguible en la muestra horneada a 200°C, el cual desaparece totalmente en la muestra horneada a 250°C. El tamaño de grano calculado para el In en la muestra sin hornear es de aproximadamente 20 nm.

Simultáneamente al desvanecimiento del pico de difracción del In, se observa la aparición y el crecimiento progresivo, con la temperatura de horneado, de picos de difracción correspondientes al óxido de indio, In_2O_3 (JCPDS 6-416) de estructura cúbica con parámetro de red $a = 10.118 \text{ \AA}$ y densidad calculada de 7.121 gr/cm^3 . Los picos de

difracción del In_2O_3 observados son los correspondientes a los planos (222) y (440), cuya identificación se muestra en la tabla III.2.1. Se ha estimado, a partir de los picos de difracción correspondientes al plano (222), que el tamaño de grano del In_2O_3 aumenta con el incremento de la temperatura, siendo de 17.56 nm, 17.95 nm y 27.7 nm para las muestras horneadas a 200°C, 250°C y 300°C, respectivamente.

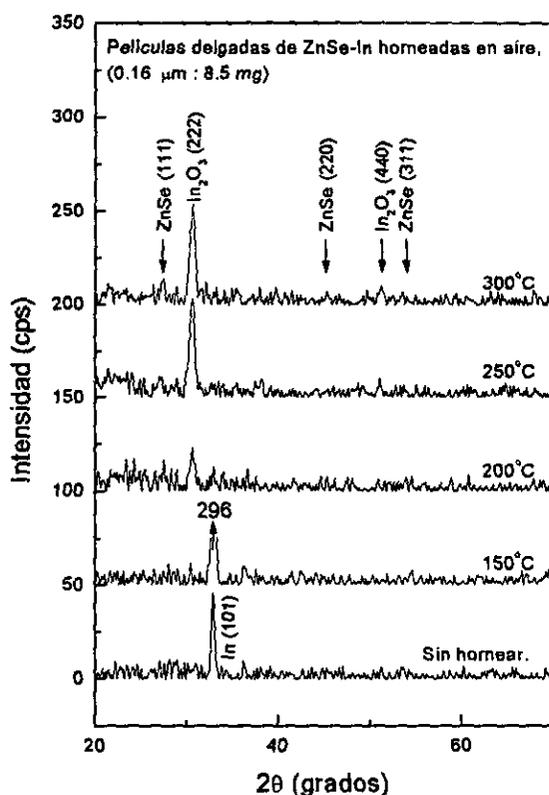


Figura III.2.1. Patrones de difracción de rayos X para muestras de ZnSe-In (0.16 μm : 0.01 μm) sin hornear y horneadas en aire a 150°C, 200°C, 250°C y 300°C.

Tabla III.2.1. Posición y distancia interplanar de picos de difracción del In_2O_3 formado a partir del horneado en aire de las muestras de ZnSe-In, a temperaturas $T \geq 200^\circ\text{C}$.

Plano (hkl)	In_2O_3 (JCPDS 6-416).		Experimental.	
	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
(222)	30.580	2.921	30.647	2.92
(440)	51.037	1.788	51.123	1.785

A partir del horneado de las muestras a 200°C, se observa también la aparición de picos apenas distinguibles, mejor resueltos en la muestra horneada a 300°C, correspondientes al ZnSe, los cuales se ajustan mejor al patrón de difracción estándar del ZnSe cúbica (JCPDS 37-463). Los picos de difracción observados corresponden a los planos (111), (220) y (311). En la tabla III.3.2 se presenta la comparación de los picos observados experimentalmente con el estándar del ZnSe cúbico (JCPDS 37-463).

ZnSe cúbico (JCPDS 37-463)				Experimental	
(hkl)	2 θ (°)	d (Å)	Int. (%)	2 θ (°)	d (Å)
(111)	27.225	3.2730	100	27.396	3.280
(220)	45.196	2.0046	65	45.312	2.000
(311)	53.569	1.7094	37	53.570	1.781

Por lo anterior, se puede concluir que la fase de ZnSe presente en las muestras de ZnSe-In horneadas a 300°C, es la fase cúbica del ZnSe (JCPDS 37-463), lo cual concuerda con la conclusión obtenida del análisis del polvo precipitado en el baño químico a partir del cual se prepararon las muestras de ZnSe (ver figura II.4.1, sección II.4.3), y con los resultados previamente reportados en la literatura [147], un estudio sobre el depósito químico de ZnSe, utilizando la N,N-dimetilselenourea como compuesto fuente de iones Se²⁻, y una composición de baño muy semejante a la usada en este trabajo. Se ha reportado también [156] la formación de películas delgadas de ZnSe en su fase hexagonal, las cuales fueron crecidas por la técnica de crecimiento en solución o DBQ.

La presencia del In y/o la del In₂O₃, induce un aumento marginal del tamaño de grano del ZnSe, de manera que es posible observar picos de difracción de rayos X, aunque su intensidad aún es muy pequeña, debido a lo cual es difícil estimar el tamaño de grano a partir de los patrones de XRD. Estos picos no se observaron en las películas de ZnSe, horneadas bajo condiciones similares.

La presencia del In en las muestras del sistema ZnSe-In favorece el crecimiento del tamaño de grano del ZnSe, vía un proceso de recristalización, de manera similar a lo observado en el sistema CdS-In [164, 165] y para el caso del CdSe-In [sección III.1.4 de este trabajo, 168].

Los resultados del análisis de fluorescencia de rayos X, efectuado sobre las muestras de ZnSe-In sin hornear y horneadas en aire a 300°C, se presentan en la figura III.2.2, para el Se (a) y el Zn (b). Se observa una disminución de la proporción relativa de Se de aproximadamente 15% en la muestra horneada a 300°C respecto de la proporción existente en la muestra sin hornear, mientras que la proporción relativa de Zn permanece prácticamente constante.

Esto hace pensar que la muestra horneada a 300°C está constituida por ZnSe, In_2O_3 , y cierto exceso de Zn debido a la pérdida de Se. Es decir, la fase de selenuro de zinc es no estequiométrica, ZnSe_{1-x} .

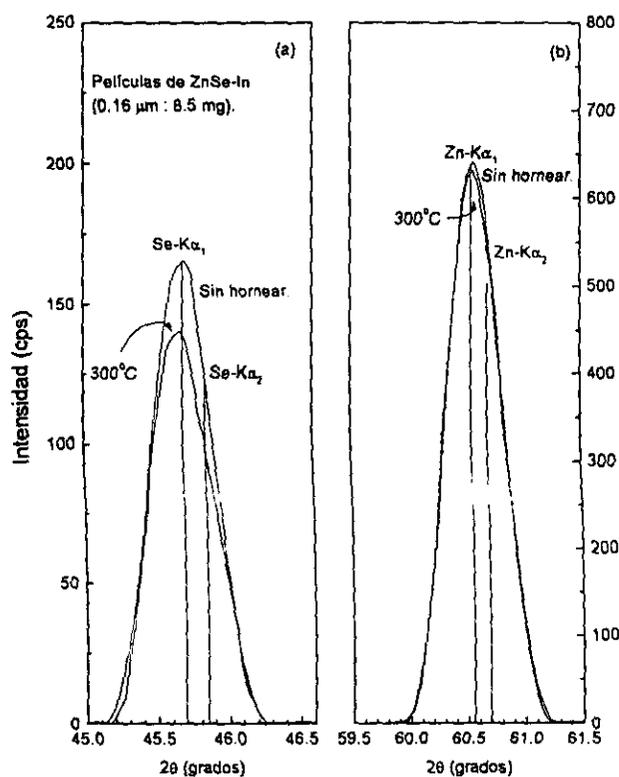


Figura III.2.2. Espectros de fluorescencia de rayos X (XRF) para muestras de ZnSe : In (0.16 μm : 0.01 μm). Se muestran los picos de: (a) Se, $K\alpha_1$ ($2\theta = 45.65^\circ$) y $K\alpha_2$ ($2\theta = 45.83^\circ$), (b) Zn, $K\alpha_1$ ($2\theta = 60.52^\circ$) y $K\alpha_2$ ($2\theta = 60.70^\circ$), para las muestras sin hornear, y horneada a 300°C.

III.2.3.3. Caracterización Óptica.

Las propiedades ópticas. T (%), R (%) y T_{corr} (%), de las películas de ZnSe : In se muestran en la figura III.2.3 (a), (b) y (c), para las muestras sin hornear y horneadas en aire a 200°C , 250°C y 300°C , respectivamente. Los bajos valores de T (%) ($< 50\%$) para el intervalo del NIR se deben a la alta reflectancia ($> 30\%$) de la película metálica de In, sin embargo, al hornear las muestras, la transmitancia se incrementa sistemáticamente con la temperatura de horneado, llegando hasta aproximadamente 80% en el cercano infrarrojo y parte del visible. La reflectancia de las muestras decrece sistemáticamente a medida que el In metálico se transforma en In_2O_3 y posiblemente impurificando a la película de ZnSe.

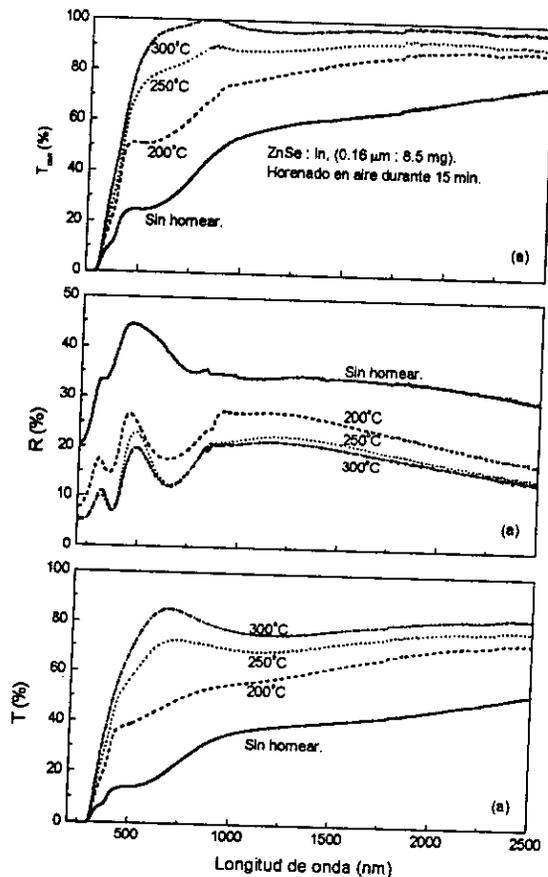


Figura III.2.3. Espectros de (a) T (%), (b) R (%) y (c) T_{corr} (%) para muestras de ZnSe : In ($0.16 \mu\text{m}$: $0.01 \mu\text{m}$) sin hornear y horneadas en aire durante 15 minutos a las temperaturas de 200°C , 250°C y 300°C .

Además, T_{corr} aumenta sistemáticamente con la temperatura de horneado, teniendo valores muy cercanos al 100% para las muestras horneadas en aire a 300°C, indicando una probable completa transformación del In metálico a In_2O_3 . Estos espectros fueron utilizados para el cálculo de la brecha de energía de las muestras horneadas a 250°C y a 300°C.

Las estimaciones del valor de la brecha de energía, figura III.2.4. dan como resultado un valor de 2.7 eV (460 nm) para la muestra horneada en aire a 250°C y de 2.73 eV (476 nm) para la muestra horneada a 300°C (b), valores cercanos al valor reportado en la literatura para el caso del ZnSe grueso, 2.58 eV [151].

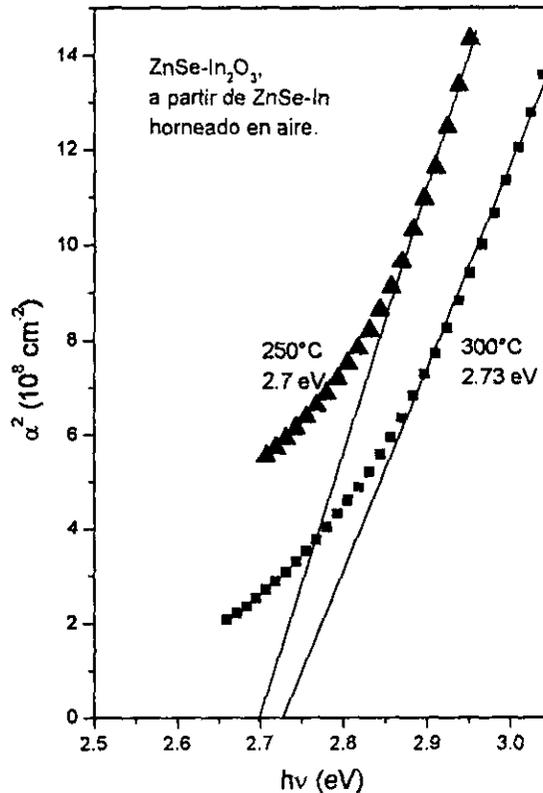


Figura III.2.4. α^2 vs. $h\nu$ para las muestras de ZnSe : In (0.16 μm : 0.01 μm) (a) horneada a 250°C y (b) horneadas a 300°C.

Los valores de E_g encontrados para las muestras de $\text{ZnSe-In}_2\text{O}_3$ (preparadas a partir del horneado de las películas de ZnSe-In), son más cercanos al valor de E_g del material grueso (2.58 eV) que el valor de E_g encontrado para la muestra de ZnSe horneada en aire a 300°C (2.86 eV). Estos resultados concuerdan con los resultados de XRD para ambas

películas, e indican claramente que el crecimiento de grano se ve favorecido por la presencia de In o In_2O_3 .

Los valores de E_g observados para las muestras de $\text{ZnSe-In}_2\text{O}_3$, ≥ 2.7 eV, son apropiados para que este material sea utilizado como material ventana en heteroestructuras de película delgada (celdas solares). Desde el punto de vista óptico, el valor de E_g (≥ 2.7 eV) de las películas delgadas de $\text{ZnSe-In}_2\text{O}_3$ las coloca en una mejor posición respecto de CdS ($E_g = 2.42$ eV), dado que para su aplicación como material ventana en celdas solares de película delgada, los materiales a elegir son los de mayor v brecha de energía [3].

III.2.3.4. Caracterización Eléctrica.

Los resultados de la caracterización eléctrica de las películas delgadas de ZnSe-In ($0.16 \mu\text{m} - 0.01 \mu\text{m}$) sin hornear y horneadas (15 minutos) en atmósfera de aire a las temperaturas de 150°C , 200°C , 250°C , 300°C y 550°C , se muestran en la figura III.2.5, y algunas de sus propiedades eléctricas se presentan en la tabla III.2.3. Las muestras horneadas exhiben una naturaleza eléctrica extrínseca, tipo n , probada mediante el método de la punta caliente.

Las películas de ZnSe-In sin tratamiento térmico son muy resistivas y marginalmente fotosensibles, comportamiento similar al de las película de ZnSe, lo que indica que la delgada película de In sobre la película ZnSe es eléctricamente discontinua. El horneado de las muestras de ZnSe-In a 150°C incrementa entre 1 y 2 ordenes de magnitud los valores de conductividad del material, y una vez que se alcanza el punto de fusión del In, 156.4°C , la resustencia de cuadro disminuye dramáticamente.

Tabla III.2.3. Propiedades eléctricas de películas delgadas de ZnSe-In ($0.16 \mu\text{m} - 0.01 \mu\text{m}$), sin hornear y horneadas en aire a distintas temperaturas.

T horneado ($^\circ\text{C}$)	I_0 (A)	R_{\square} (Ω/\square)	σ_0 ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
Sin hornear.	4.09×10^{-14}	2.44×10^{13}	2.45×10^{-9}
15 minutos de horneado.			
150	8.30×10^{-13}	1.20×10^{12}	4.97×10^{-8}
200	3.96×10^{-6}	2.53×10^5	0.237
250	2.20×10^{-4}	4.55×10^3	13.2
300	1.10×10^{-4}	9.09×10^3	6.59

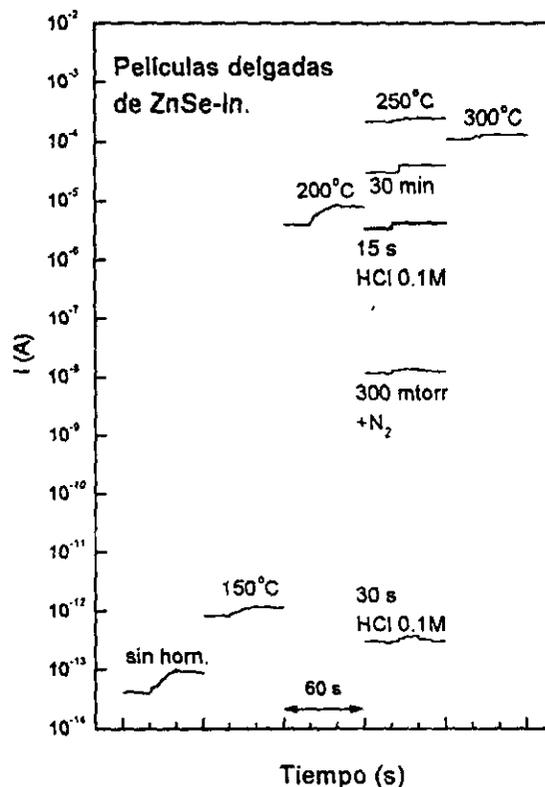


Figura III.2.5. I vs. t para muestras de ZnSe : In ($0.16 \mu\text{m} : 0.01 \mu\text{m}$) sin hornear y horneadas (15 minutos) en atmósfera de aire a las temperaturas de 150°C , 200°C , 250°C , 300°C y 550°C .

El horneado de las muestras a 250°C o a 300°C , promueve cierta recristalización, la impurificación con In, la reacción de formación de In_2O_3 , y pérdida de Se. Excepto la formación del In_2O_3 , todos los demás factores disminuyen la resistencia de cuadro de la heteroestructura formada. La menor resistencia R_{\square} se obtiene para las muestras horneadas a 250°C , $4.55 \times 10^3 \Omega/\square$.

En la figura III.2.5, también se muestra la curva I vs. t para una muestra de ZnSe-In horneada a 250°C durante 30 min en atmósfera de nitrógeno (300 mtorr). La película es transparente, indicando que el In está distribuido de manera atómica, quizá impurificando la matriz de ZnSe; exhibiendo una resistencia $R_{\square} \sim 10^8 \Omega/\square$, 4 ordenes de magnitud mayor a la muestra horneada en aire, ZnSe- In_2O_3 , por lo que la baja resistencia de cuadro de esta película debe, principalmente, a la presencia de In_2O_3 ; suponiendo que el espesor máximo de la película de In_2O_3 es de 10 nm (mismo que el de la película evaporada de In,

debido a que sus densidades son muy parecidas; 7.3 kg m^{-3} para el In y 7.2 kg m^{-3} para el In_2O_3 , la conductividad eléctrica de la capa de In_2O_3 es de aproximadamente $2 \times 10^3 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, correspondiente a $R_{\square} = 4.55 \times 10^3 \text{ } \Omega/\square$. Tal conductividad proviene de un óxido de indio no estequiométrico, $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$.

La alta conductividad eléctrica observada en las películas horneadas puede deberse a: (a) una delgada capa superficial de óxido de indio no estequiométrico, $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, las vacancias de oxígeno o exceso de In, le confiere a las muestras una naturaleza extrínseca tipo n), (b) un incremento en la movilidad de los portadores de carga derivado del incremento en la cristalinidad del ZnSe y la consecuente reducción de la proporción de las barreras intergranulares, (c) la posible impurificación del ZnSe con In y (d) El exceso de Zn debido a pérdidas de Se. El último factor podría ser mínimo en las muestras horneadas en N_2 .

Para verificar la posición de la capa de In_2O_3 , se realizó un proceso de ataque químico, con HCl 0.1M, de la muestra de ZnSe-In horneada a 250°C durante 15 min; encontrando que R_{\square} disminuye en 2 y 9 ordenes de magnitud cuando el ataque ácido se efectúa durante 15 s y 30 s, respectivamente. De lo anterior, es posible concluir que solamente una pequeña porción de la capa superior del ZnSe probablemente haya sido impurificada con In y Zn, y el resto del ZnSe tiene una naturaleza eléctrica casi intrínseca (ilustrado por fotorespuesta apenas apreciable de la muestra atacada con HCl).

De acuerdo a lo antes expuesto la posible estructura de las muestras horneadas a temperaturas superiores a 200°C es $(i)\text{ZnSe}(n)\text{ZnSe}_{1-x}(\text{In})-\text{In}_2\text{O}_{3-x}$.

Experimentos realizados con películas de ZnSe-In ($0.16 \text{ } \mu\text{m} - 20 \text{ nm}$), horneadas aún a 350°C , muestran evidencia de que la reacción de In con oxígeno para formar el óxido de indio, no se ha completado. Se considera que la formación de una capa superficial de In_2O_3 (de probablemente 10 nm), es impermeable al oxígeno, y una vez que se ha reaccionado también el oxígeno adsorbido en las fronteras de grano, la formación del óxido de indio cesa, quedando atrapada cierta cantidad de In entre las capas de In_2O_3 y ZnSe(In).

III.2.4. Conclusiones.

El proceso de horneado en aire de las muestras de ZnSe-In, conduce a la formación de la heteroestructura $(i)\text{ZnSe}(n)\text{ZnSe}_{1-x}(\text{In})-\text{In}_2\text{O}_{3-x}$. El proceso de horneado aumenta la

crystalinidad de ambos materiales: en el caso del $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, el tamaño de grano aumenta de 17.56 nm a 27.7 nm para temperaturas de 200°C y 300°C, respectivamente; mientras que en el caso del ZnSe aumenta el tamaño de grano de tal forma que se observan picos de XRD (de muy baja intensidad), haciendo posible la identificación del ZnSe cúbico (JCPDS 37-1463).

Los valores de E_g que exhiben las muestras de ZnSe-In son de 2.7 eV (460 nm) y 2.73 eV (476 nm) para las temperaturas de horneado de 250°C y 300°C, respectivamente, valores cercanos a los reportados en la literatura para el ZnSe grueso (2.58 eV). La desviación de la brecha de energía se debe a efectos del confinamiento cuántico de portadores. Estos valores de E_g colocan a este material en una mejor posición, respecto al CdS ($E_g = 2.42$ eV), desde el punto de vista óptico, para ser usado como material ventana en la fabricación de celdas solares de películas delgadas.

Se observa un dramático decremento en R_{\square} de las muestras de ZnSe-In, respecto de las muestras de ZnSe horneadas bajo similares condiciones. R_{\square} se reduce de valores de $\sim 10^{12} \Omega/\square$ (para muestras de ZnSe-In sin hornear y ZnSe horneado a 200°C) hasta 4550 Ω/\square para la muestra de ZnSe-In horneada durante 15 min. a 200°C. La conductividad eléctrica estimada para la capa superficial de óxido de indio, es de $2 \times 10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Se proponen tres factores como responsables principales del dramático decremento en R_{\square} : la formación de una capa superficial de $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, la impurificación de cierta fracción de la capa de ZnSe con átomos de In (lo que junto con el posible exceso de átomos de Zn, otorgan al material una naturaleza extrínseca tipo *n*), y un ligero aumento en la cristalinidad de los materiales, lo cual contribuye al incremento en la movilidad de portadores.

Las propiedades eléctricas de las muestras estudiadas en esta sección, son comparables con las reportadas para el caso del sistema CdS-In [165], lo que junto con su ancha brecha de energía (> 2.6 eV), hace que este material pueda ser utilizado con éxito como material ventana en celdas solares del tipo heterounión.

La propuesta de efectuar la difusión del In en un proceso de dos etapas [sección III.1, 168]: (a) horneado en aire para formar una capa de In_2O_3 , y (b) horneado en atmósfera inerte para lograr un mayor grado de impurificación del material semiconductor, es también válida para el caso de las muestras de ZnSe-In, quedando como planteamiento de trabajos futuros a realizar.

Se requieren de estudios adicionales encaminados a determinar con precisión la distribución de materiales en las muestras, a través de análisis de microestructura y de análisis elementales de profundidad (XPS, ESCA, etc.) de la muestra como tal y a nivel de granos de material, para determinar si se presenta realmente la difusión de In al interior de los granos, así como determinar la composición del material existente en las fronteras de grano, el cual podría ser el responsable de la conducción eléctrica a través de las muestras. Se requieren además de estudios de efecto Hall para determinar con precisión la concentración de portadores y la movilidad de los mismos en el material.

III.3. Aplicaciones Propuestas para los Materiales Extrínsecos tipo n en Celdas Solares de Tipo Heterounión.

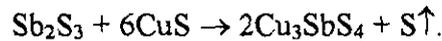
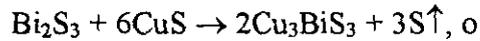
En las secciones anteriores se han presentado las técnicas para la preparación de heteroestructuras del tipo $(i/n)\text{CdSe}-(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ y $(i/n)\text{ZnSe}-(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, con lo es posible la fabricación de heteroestructuras fotovoltaicas. Se puede iniciar con una capa tipo p , la cual puede estar constituida por sulfuros o selenuros de cobre, así como también por una amplia gama de materiales ternarios, tales como el Cu_3SbS_4 [169] el cual posee un valor de brecha de energía > 0.84 eV y el Cu_3BiS_3 con brecha de energía de aproximadamente 1 eV [170]. En los materiales ternarios, los iones de cobre, con estado de oxidación Cu(I) , permanecen confinados en sus sitios debido a la fuerte repulsión coulombiana de los iones Bi^{3+} o de los iones Sb^{+5} , evitando de esta manera la difusión de los iones de Cu(I) hacia la capa $(i/n)\text{CdSe}$, bajo las condiciones del fotovoltaje generado cuando la heterounión es iluminada. Debe mencionarse que este tipo de degradación en heterouniones de $(p)\text{Cu}_2\text{S}-(n)\text{CdS}$, fue el principal obstáculo para desarrollo exitoso de estas heteroestructuras, en la década de los 80's [3], lo cual originó la búsqueda de nuevos materiales tipo p , tales como el CuInSe_2 , CuInS_2 , etc., para ser usados como materiales absorbedores en estructuras fotovoltaicas, en donde la idea fue utilizar al In como ancla, de manera similar a lo que se propone con el Bi y Sb..

De acuerdo con los resultados reportados en este capítulo, es posible la fabricación de heteroestructuras tales como:

- (a) $(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}-(n)\text{CdSe}-(i)\text{CdSe}-p\text{-metal}$, o
- (b) $(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}-(n)\text{ZnSe}-(i)\text{CdSe}-p\text{-metal}$.

Los resultados reportados en la literatura [169, 170], y en el presente trabajo, indican que es posible fabricar tales heteroestructuras mediante el siguiente procedimiento general:

- (a) $(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}-(n)\text{CdSe}-(i)\text{CdSe}-p\text{-metal}$. Se deposita una película de Sb_2S_3 sobre un substrato metálico de $R_{\square} < 5 \Omega/\square$, durante 1 o 2 h [169], seguida por otra película de CuS de aproximadamente $0.2 \mu\text{m}$ [171, 172] obtenida en 3 h de depósito. A continuación la muestra se debe someter a un proceso de horneado a 300°C en atmósfera de nitrógeno (100 – 300 mtorr) durante 1 h, para provocar la reacción



A continuación, la muestra es sometida a un proceso de ataque químico para la limpieza de la superficie, eliminando así la capa de exceso de materiales (sulfuro de cobre). Posteriormente se deposita la capa de CdSe de 05 μm de espesor, mediante un doble depósito de 12 h a temperatura ambiente mediante el proceso del tartrato (ver capítulo II, figura II.1.1); continuando con la evaporación térmica de una película de In de aproximadamente 20 nm de espesor, mediante el procedimiento descrito en la sección III.1.2.2. La muestra es horneada en atmósfera de aire o de nitrógeno a una temperatura de entre 325°C y 350°C durante 30 min o 1 h (figura II.1.5), formando la capa superficial de $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, como puede observarse en la figura II.1.3, y provocando cierto grado de impurificación por difusión de In hacia la matriz de CdSe, dando lugar a un material extrínseco tipo n , $\text{CdSe}(n)$, como puede verse en las figuras III.1.4 y III.1.5.

(b) $(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}-(n)\text{ZnSe}-(i)\text{CdSe}-p\text{-metal}$. En este caso, esta estructura puede ser fabricada depositando una capa de ZnSe de 0.16 μm , obtenida después de 4 h de depósito a 55°C (ver sección II.4.3.1), sobre la capa de CdSe, continuando con un proceso de evaporación de una película de In de aproximadamente 10 nm de espesor, sometiendo posteriormente a la muestra a un proceso de horneado en atmósfera de aire a 250°C, durante 15 – 30 min, para crear la heteroestructura $(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}-\text{ZnSe}(\text{In})$.

Mediante procedimientos semejantes a los descritos anteriormente, es posible la fabricación otras heterouniones, tales como las siguientes:



En todas las heteroestructuras propuestas, la brecha de energía disminuye gradualmente, de material a material, lo cual es importante para disminuir la altura de la barrera de potencial en las regiones de unión de los materiales. También es importante que el grado de impurificación disminuya de material a material.

Uno de los principales obstáculos que se deben enfrentar cuando se intenta fabricar heteroestructuras por depósito en baño químico, es la inestabilidad del contacto metálico, bajo las condiciones del baño químico empleado, debido a que cuando este contiene $\text{NH}_3(\text{aq.})$ (baños químicos con $\text{pH} \geq 11$), frecuentemente se forma una capa de

óxido o de hidróxido del metal del contacto metálico. En el caso de las heteroestructuras propuestas, cuya fabricación debe iniciar con Bi_2S_3 y Sb_2S_3 para formar los compuestos ternarios, los baños químicos a partir de los cuales se obtienen tales materiales, no contienen $\text{NH}_3(\text{aq.})$, lo cual constituye una ventaja, dado que los contactos metálicos serán estables. Sin embargo, se ha observado el desprendimiento de la capa metálica evaporada, debido a la penetración de la solución a la interface metal-vidrio. Se espera que este problema pueda ser resuelto, sustituyendo al contacto metálico por una capa de SnO_2 (elaborada por rocío pirolítico) impurificado con Cl, con R_{\square} de aproximadamente $8 \Omega/\square$, material del cual puede disponerse comercialmente. La alta conductividad del $(n^+)\text{SnO}_2(\text{Cl})$ y del material del que está constituida la capa p^+ (Cu_3BiS_3 o Cu_3SbS_4), ambas del orden de $10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$, causará una unión permanentemente en corto circuito debido al rompimiento eléctrico de los materiales, constituyendo así, un buen contacto óhmico.

IV. PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS EXTRÍNSECAS TIPO "p".

En los capítulos II y III, se han estudiado películas delgadas de materiales semiconductores, químicamente depositadas, de naturaleza eléctrica intrínseca y extrínseca tipo *n*, respectivamente. Los dispositivos fotovoltaicos requieren de materiales de conductividad eléctrica tipo *p*, particularmente la fabricación de heterouniones de los tipos *n-p* y *n-i-p*, en las que la capa tipo *p*, tendrá la función de material absorbedor, en el primer caso, aumentar el potencial de la unión, en el segundo caso. La brecha de energía requerida es de entre 1 eV y 1.7 eV, para la heteroestructura *n-p*, y la mayor posible para la heteroestructura *n-i-p*.

En este capítulo, se estudian los sistemas selenuro de cobre, y selenuro de cobre – indio, así como las condiciones postdeposición a las cuales éste debe ser sometido, para lograr su conversión a selenuro de cobre indio, CuInSe_2 . Se presenta la caracterización estructural, óptica y eléctrica, y se analiza su posible aplicación en la fabricación de celdas solares de películas delgadas.

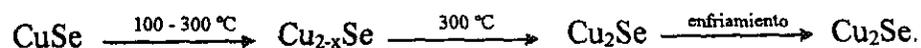
IV.1. Películas Delgadas de Selenuro de Cobre.

IV.1.1. Introducción.

En las últimas décadas ha existido un gran interés por el estudio del selenuro de cobre como material útil en dispositivos fotovoltaicos, particularmente en la fabricación de celdas solares. El selenuro de cobre existe en varias fases y sus propiedades, particularmente las correspondientes a las películas delgadas, dependen fuertemente de la composición, la cual depende de las condiciones y de la técnica de crecimiento empleada.

Las películas delgadas de selenuro de cobre han sido preparadas por métodos de evaporación térmica en vacío [173 - 177], por fusión de Cu y Se [178 - 181], por técnicas de electrodeposición [182 - 184] y por depósito en baño químico [185 - 187, 147].

Se ha observado que el tratamiento térmico del CuSe en vacío [173], produce una transformación de fases, de la siguiente manera



Las fases intermedias corresponden a la estructura cúbica centrada en las caras (ccc), cuyo parámetro de red depende de la composición, determinada por el factor $2-x$. El parámetro de red, a , puede variar de 5.68 Å a 5.75 Å, conforme el parámetro $2-x$ varía de 1.4 a 1.75. Los diagramas de fases del sistema Cu-Se definen como fase α aquella para la que $x = 2$ y la fase β aquella en la que $2-x$ tiene valores alrededor de 1.8 [178]. A temperatura ambiente es posible y muy frecuente encontrar una mezcla de fases. En general, el parámetro de red (a) aumenta con la temperatura del material y disminuye conforme el factor $2-x$ disminuye.

El Cu_{2-x}Se es un material extrínseco de conductividad tipo p . Los valores típicos de movilidad de huecos de $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y concentraciones de huecos de $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, para el material de composición $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ [175].

Las películas delgadas de Cu_{2-x}Se ($x = 0.2$) exhiben dos valores de brecha de energía: uno de 2.2 eV (563.57 nm), para transiciones directas; y otro de 1.4 eV (885.61 nm) [175], para transiciones indirectas. El Cu_2Se (de estructura hexagonal y parámetros de red $a = 10.40 \text{ Å}$ y $c = 3.93 \text{ Å}$) tiene un E_g de entre 1.0 - 1.1 eV [90]. Recientemente se ha reportado un valor E_g correspondiente a transiciones directas de 2.33 eV [59, 184] para películas policristalinas de Cu_2Se de $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ (semiconductor extrínseco tipo p) obtenida por la técnica de depósito "electroless". El valor de E_g para transiciones directas de películas delgadas de CuSe es de 2.14 eV [185, 186] y de 2.40 eV para una película policristalina de $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor [59].

La preparación de celdas solares usando el Cu_{2-x}Se como material ventana, depositado sobre Si tipo n , ha sido demostrada [174], obteniendo una eficiencia máxima de 8.8 %, exhibiendo valores de $I_{sc} = 2 \text{ mA}$, $V_{oc} = 0.45 \text{ V}$, movilidad de hasta $15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y una concentración de portadores de hasta 10^{22} cm^{-3} ($x < 0.2$). La estructura $\text{CdS}/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ha mostrado eficiencias de 4.25 % [176].

En este capítulo se describirá el proceso de depósito químico de películas delgadas de Cu_{2-x}Se y de CuSe , usando como reactivos proveedores de los iones Se^{2-} al selenosulfato de sodio y la N,N -dimetilselenourea, respectivamente. Se presentarán las propiedades optoelectrónicas de las películas obtenidas, buscando las condiciones experimentales para obtener las mejores propiedades, de manera que permitan que este material pueda ser usado en la preparación de heterouniones de películas delgadas (celdas solares).

IV.1.2. *Sistemas Experimentales.*IV.1.2.1. *Materiales Empleados.*i). *Reactivos Químicos.*

Los reactivos químicos empleados para la preparación de las películas delgadas de selenuro de cobre, fueron los siguientes: como reactivo fuente de iones Cu^{2+} se usaron el sulfato de cobre pentahidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.3 %, Baker), o el cloruro de cobre dihidratado, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.5 %, Monterrey); como agentes complejantes se utilizaron el hidróxido de amonio, NH_4OH (28.8 %, marca Baker) y el tartrato de sodio, $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (100 %, marca Monterrey); y como reactivos fuente de los iones Se^{2-} se emplearon el selenosulfato de sodio, Na_2SeSO_3 (solución fresca, preparada en el laboratorio) y la N,N-dimetilselenourea, DMSU (preparada en nuestro laboratorio). El Na_2SeSO_3 fue preparado a partir de una solución de Na_2SO_3 (98.3 %, marca Monterrey) y Se (99.5%, malla 100, Aldrich).

ii). *Substratos.*

Los substratos empleados consistieron en portaobjetos de vidrio y placas de vidrio comercial. Con el objetivo de demostrar la factibilidad de obtener películas delgadas de selenuro de cobre de buena calidad sobre substratos de vidrio comercial, el cual se adquiere en cualquier comercializadora de vidrios, reduciendo con esto los costos de adquisición de substratos especiales, se utilizaron como substratos placas de vidrio comercial de dimensiones 3 mm X 5.5 cm X 14.5 cm; vidrio claro y vidrio reflectasol oro y plata. Además se pretende mostrar que es posible obtener películas delgadas de selenuro de cobre en áreas grandes. El área útil de película, esperada, es de aproximadamente 80 cm².

IV.1.2.2. *Composición del Baño Químico.*

En este trabajo se prepararon películas delgadas de selenuro de cobre a partir de tres baños distintos, los cuales serán denominados como I, A, y M, y cuya composición se describe a continuación:

Baño I, 10 ml de solución 0.5 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1.5 ml de solución $\text{NH}_3(\text{aq})$ (15 M) de y 30 ml de solución ~ 0.18 M de Na_2SeSO_3 , en un volumen total de 100 ml, completado con

agua destilada;

Baño A, 10 ml de solución 0.5 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1.5 ml de solución $\text{NH}_3(\text{aq.})$ (15 M) y 12 ml de solución ~ 0.4 M de Na_2SeSO_3 , en un volumen total de 100 ml, completado con agua destilada; la adición de 18 ml y 22 ml de solución 0.01 M de Na_2SO_3 , dará la composición de los baños *C* y *E*.

Baño M, 3.5 ml de solución 0.5 M de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 20 ml de solución 0.8 M de $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.2 g de DMSU en 20 ml de solución 0.01 M de Na_2SO_3 , en un volumen total de 100 ml, completado con agua destilada, y

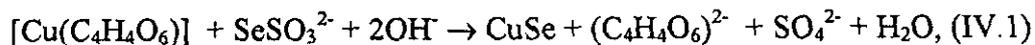
Las razones $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{fuente de Se}^{2-}]$, son 1 : 0.96, 1 : 1.08 y 1 : 0.75 para los baños I, A y M, respectivamente.

El equipo utilizado para la caracterización estructural, óptica y eléctrica de las películas de selenuro de cobre, es el mismo descrito en capítulos previos.

IV.1.3. Resultados Experimentales y Discusión.

IV.1.3.1. Crecimiento de las Películas Delgadas de Selenuro de Cobre.

La complejación de los cationes de Cu(II) puede realizarse con: amoníaco, TEA, citrato de sodio o el tartrato de sodio. Las reacciones de formación de CuSe en presencia de $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ y/o de NH_3 (reactivos que forman complejos del ion Cu^{2+}), usando el selenosulfato de sodio como reactivo fuente de los iones Se^{2-} , son

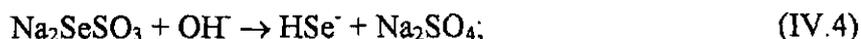


respectivamente.

La reacción para la obtención del selenuro de Cu(I), transcurre a través de los siguientes pasos: primeramente, los iones de Cu(II) forman un complejo con moléculas de NH_3



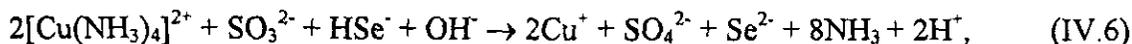
el selenosulfato de sodio se hidroliza en soluciones alcalinas, produciendo los iones Se^{2-} y reduciendo el Cu(II) a Cu(I), el cual reacciona entonces con los iones Se^{2-} (previamente generados) para formar el Cu_2Se insoluble [184], en forma de precipitado:



los electrones necesarios para la reducción del cobre, provienen de la reacción



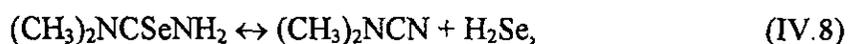
dado que se tiene en el baño un exceso de los iones SO_3^{2-} , provenientes del exceso de Na_2SO_3 utilizado para preparar la solución de Na_2SeSO_3 , o añadido al baño de manera deliberada (baños C y E); conduciendo a la reacción global



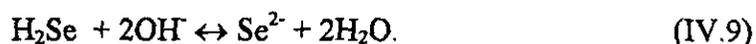
y finalmente a la reacción de formación del selenuro de cobre



En el caso en el que la fuente de los iones Se^{2-} es la N,N-dimetilselenourea, su reacción de descomposición es



y la correspondiente a la hidrólisis del H_2Se



En este caso se requiere de la presencia del Na_2SO_3 para prevenir la oxidación de la DMSU.

La estructura y composición de las películas delgadas de selenuro de cobre químicamente depositadas, puede variar ampliamente, debido a la presencia en el baño químico de varios agentes reductores, tales como el sulfito de sodio y el tiosulfito de sodio; la N,N-dimetilselenourea o el selenosulfato de sodio. El Cu(II) puede ser convertido parcialmente a Cu(I), lo cual abre la posibilidad de obtener una serie de compuestos cuya fórmula sea Cu_{2-x}Se , donde el valor de x puede tomar algún valor entre los valores de 0 a 1, para obtener el Cu_2Se o el CuSe , respectivamente.

En este trabajo se depositaron películas delgadas de selenuro de cobre, uniformes y de buena calidad, a partir de los baños I, A, y M. Los espesores obtenidos como función del tiempo de depósito, sobre portaobjetos, se muestran en la tabla IV.1.1, y en la figura IV.1.1.

La diferencia entre los baños I y A es la cantidad de Na_2SO_3 presente en los baños. La solución de Na_2SO_3 a partir de la cual se prepara el Na_2SeSO_3 , tiene una concentración de 1M, y dado que se añaden cantidades distintas de solución de Na_2SeSO_3 , la concentración de Na_2SO_3 (en solución) en los baños es: 0.25 M en el baño I y 0.072 M en el baño A.

El crecimiento de las películas hasta espesores mayores a los indicados en la tabla y

figura correspondientes, conducen al desprendimiento de las películas, debido a la pérdida de adherencia al sustrato.

Tabla IV.1.1. Espesor de películas de selenuro de cobre, para distintos baños y temperaturas de depósito.			
Tiempo de depósito (h)	Espesor de película (μm)		
	I, (T ambiente)	A, (T ambiente)	M, 50 °C
2.0		0.028	0.094
3.0		0.055	
4.0	0.071	0.089	0.12
5.0			
6.0	0.11	0.12	0.13
8.0	0.13	0.16	
10.0		0.17	
12.0			0.14
24.0	0.24		

(a). Películas delgadas de Selenuro de Cobre vía Na_2SeSO_3 sobre sustratos de vidrio comercial (VC).

El depósito de selenuro de cobre sobre vidrio comercial, se realizó con éxito, utilizando la composición de baño A, para tiempos de depósito a temperatura ambiente de 3 h, 4 h, 5 h y 6h, cuyos espesores fueron 0.065, 0.083, 0.12 y 0.15 μm , respectivamente.

(b) Influencia de la Concentración de Na_2SO_3 sobre el Depósito de Películas Delgadas de Selenuro de Cobre vía Na_2SeSO_3 .

Para determinar el efecto de la concentración de Na_2SO_3 en el baño químico, sobre el espesor y la estructura de las películas obtenidas, se prepararon tres distintos baños, partiendo de la composición de baño A, a temperatura ambiente, como se muestra en la tabla IV.1.2. Como puede observarse, el espesor de la película aumenta con el incremento en la concentración de Na_2SO_3 presente en la solución, lo cual puede explicarse por el hecho de que el Na_2SO_3 favorece la reducción de Cu(II) a Cu(I) , e inhibe la oxidación de los iones de Se^{2-} disponibles para la formación del selenuro de cobre. Además, el sulfito de sodio podría disminuir ligeramente el pH del baño, aumentando la precipitación y la razón de depósito en las etapas iniciales del proceso de depósito.

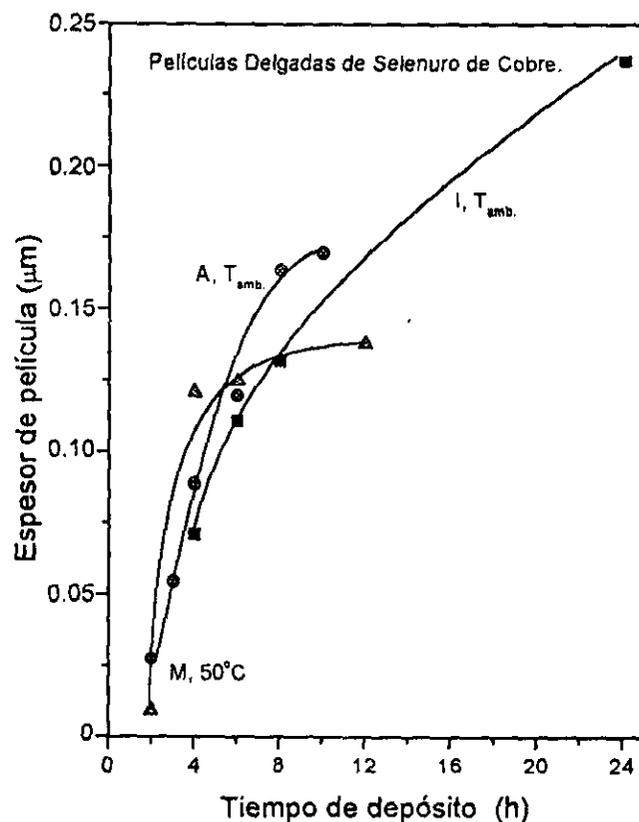


Figura IV.1.1. Curvas de crecimiento (sobre portaobjetos) de películas delgadas de selenuro de cobre para distintas condiciones de depósito, a partir de Na_2SeSO_3 y N,N -dimetilselenourea.

Tabla IV.1.2. Efecto de la concentración de Na_2SO_3 en el baño, sobre el espesor de la película (temperatura ambiente).			
Baño	Na_2SO_3 1 M, (ml)	Tiempo de depósito (h),	Espesor (μm),
A	0	6.0	0.079
		8.5	0.18
C	18	6.0	0.15
		8.5	0.20
E	22	6.0	0.17
		8.5	0.21

IV. 1.3.2. Caracterización Estructural de las Películas Delgadas de Selenuro de Cobre.

(a). Películas delgadas de Selenuro de Cobre via Na_2SeSO_3 .

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras indican que el material

obtenido de los baños I, A, C y E, corresponde al selenuro de cobre conocido como berzelianita, Cu_{2-x}Se , JCPDS 6-680, el cual tiene una estructura cúbica, con parámetro de red $a = 5.739 \text{ \AA}$, densidad calculada de 6.91 g/cm^3 y densidad medida de 6.91 g/cm^3 . El valor de x en el Cu_{2-x}Se es de ~ 0.15 [188], en cuyo caso el peso molecular de este material es de 196.52 g/mol . El Cu_{2-x}Se , JCPDS 6-680, ha sido obtenido en trabajos previos, por Padam G.K. [187], mediante la técnica DBQ a temperaturas de depósito de $90 - 95 \text{ }^\circ\text{C}$, con espesores de película de $2 - 3 \text{ }\mu\text{m}$ y tamaños de granó de cerca de $0.7 \text{ }\mu\text{m}$.

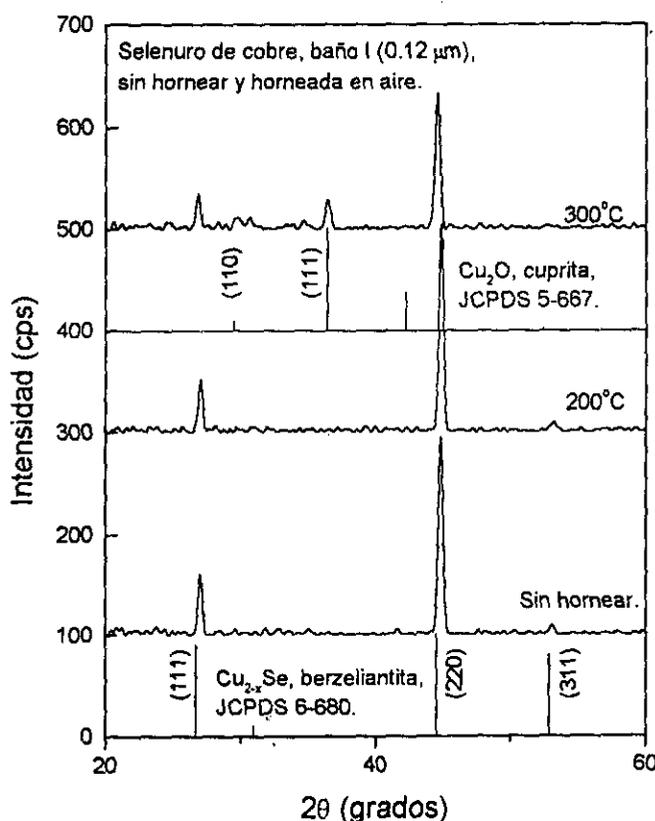


Figura IV.1.2. Patrones de XRD para una muestra de Cu_{2-x}Se de $0.12 \text{ }\mu\text{m}$ (baño I) sin hornear y horneada en atmósfera de aire (1 h, a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y $300 \text{ }^\circ\text{C}$).

En la figura IV.1.2 se muestran los patrones de difracción de rayos X de una muestra de Cu_{2-x}Se de $0.12 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor, obtenida del baño I, para la muestra sin hornear y horneada en atmósfera de aire durante 1 h, a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y $300 \text{ }^\circ\text{C}$, de donde podemos observar que la muestra es estable a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e inicia un proceso de degradación a temperaturas superiores, efecto observado a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, en cuyo patrón aparecen picos de difracción de

productos de descomposición (oxidación), entre los que podemos identificar a la cuprita, Cu_2O , JCPDS 5-667. Se identifica con claridad el pico correspondiente al plano (111), 100 % de intensidad del patrón estándar de la cuprita. La cuprita tiene una estructura cúbica, con parámetro de red $a = 4.2696 \text{ \AA}$ y una densidad calculada de 6.11 gr/cm^3 [189].

(b). Efecto de la concentración de Na_2SO_3 .

Para determinar si existe algún efecto de la concentración del Na_2SO_3 en el baño químico, sobre la estructura y la composición del baño obtenido, se utilizaron las películas depositadas a partir de los baños A, C (baño A más 1.8×10^{-4} moles de Na_2SO_3) y E (baño A más 2.2×10^{-4} moles de Na_2SO_3). El detalle de las composiciones de baño y los espesores de película aparecen en la tabla IV.1.2. Los patrones de difracción de rayos X de las películas correspondientes se muestra en la figura IV.1.3, y los de los polvos colectados de los baños respectivos, se muestran en la figura IV.1.4.

En todos los patrones de difracción aparecen los picos correspondientes al Cu_{2-x}Se (JCPDS 6-680), berzelianita, de los planos (111), (220) y (311) cuyas intensidades relativas (en el patrón estándar) son 90 %, 100 % y 80 %, respectivamente. Como se puede apreciar, a medida que aumenta la cantidad de Na_2SO_3 (para el mismo tiempo y temperatura de depósito) lo hace también el espesor de película, la intensidad relativa de los picos de difracción, y aunque ligeramente, también aumenta el tamaño de grano del material.

El tamaño de grano fue estimado a partir de los picos de difracción correspondientes a los planos de mayor intensidad de la berzelianita, (111) y (200) (tamaño de grano promediando el obtenido de cada pico). Los resultados de las estimaciones del tamaño de grano se muestran en la tabla IV.1.3, de donde se concluye que el aumento de la cantidad de Na_2SO_3 , produce películas con un incremento marginal en el tamaño de grano, comparado con las películas obtenidas con menor cantidad de Na_2SO_3 .

Por otro lado, los patrones de XRD correspondientes a los precipitados obtenidos de los baños A, C y E, indican también que el compuesto predominante en éstos es la berzelianita, Cu_{2-x}Se . Se observan todos los picos de difracción que muestra el patrón estándar correspondiente (JCPDS 6-680), dado que los cristales están orientados totalmente al azar. Los picos de difracción de XRD de la berzelianita son mucho más intensos respecto

de aquellos de las películas respectivas, lo cual se debe a la mayor cantidad de material en la muestra analizada.

Tabla IV.1.3. Estimación del tamaño de grano de películas de $Cu_{2-x}Se$ obtenidas de los baños A, B (A más 1.8×10^{-4} moles de Na_2SO_3) y C (A más 2.2×10^{-4} moles de Na_2SO_3). También se muestra el tamaño de grano de los precipitados respectivos.

Baño.	Tiempo de depósito (h).	Espesor de película (μm)	Tamaño de grano (nm)
A	6	0.079	24.19
C	6	0.15	28.35
E	6	0.17	28.76
A	8	0.18	25.66
C	8	0.20	27.59
E	8	0.21	29.11
Precipitado A			24.28
Precipitado C			26.77
Precipitado E			25.74

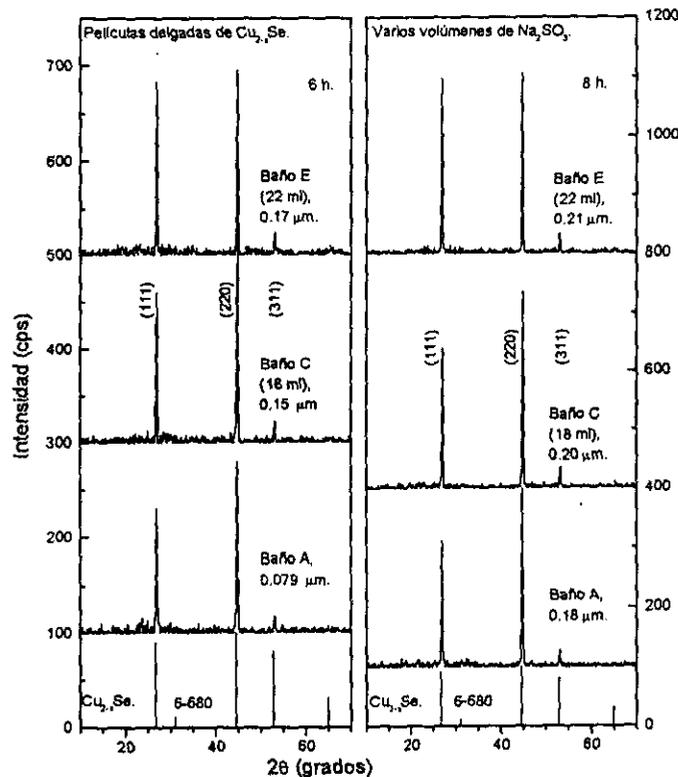


Figura IV.1.3. Patrones de XRD de películas de $Cu_{2-x}Se$, obtenidas a partir de los baños A, C (baño A más 1.8×10^{-4} moles de Na_2SO_3) y E (baño A más 2.2×10^{-4} moles de Na_2SO_3), para dos tiempos de depósito, 6 h y 8 h.

En los patrones de XRD de las muestras en polvo, también se observa la aparición de nuevos picos de difracción, los cuales no fueron detectados en los patrones de difracción de las películas. El compuesto cuyo patrón de difracción estándar coincide totalmente con los nuevos picos de difracción experimentalmente observados (aparecen todos los picos de difracción, coincidiendo tanto en posición angular como en intensidad relativa), es el compuesto de selenuro de cobre conocido como umangita, Cu_3Se_2 , JCPDS 19-402, con estructura tetragonal, cuyos parámetros de red son $a = 6.406 \text{ \AA}$ y $c = 4.282 \text{ \AA}$ [190], sus densidades calculada y medida son, 6.59 g/cm^3 y 6.44 g/cm^3 , respectivamente.

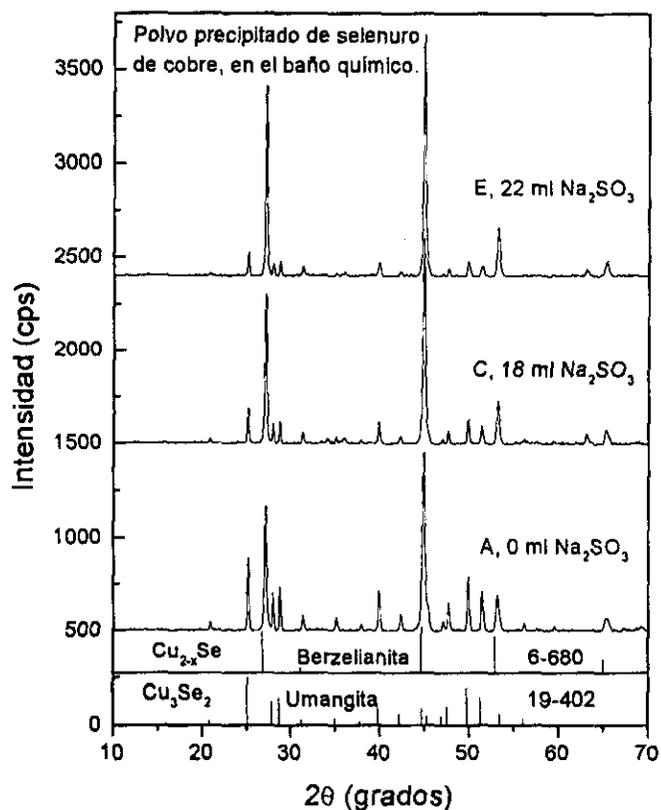


Figura IV.1.4. Patrones de XRD de los precipitados obtenidos de los baños A, C y E.

Resulta interesante hacer notar el hecho de que la intensidad de estos picos de difracción del Cu_{2-x}Se crece conforme aumenta la cantidad de Na_2SO_3 presente inicialmente en los baños, mientras que la intensidad de los picos correspondientes al Cu_3Se_2 disminuye

conforme aumenta la cantidad de Na_2SO_3 . De lo anterior se concluye que el aumento en la cantidad inicial de Na_2SO_3 favorece la formación de la berzelianita e inhibe la formación de la umangita en los polvos precipitados en el baño.

(c). Efecto del Espesor sobre la Cristalinidad del Selenuro de Cobre.

En la figura IV.1.5 se muestran los patrones de XRD para las muestras de Cu_{2-x}Se obtenidas sobre sustratos de vidrio comercial (3 mm de espesor), como función del espesor de película (tiempo de depósito de 3 h, 4 h, 5 h y 6 h, muestras que denominaremos como U3, U4, U5, y U6, respectivamente). También se muestran en esta figura los patrones de XRD para la muestra U5 sometida a dos distintos tratamientos de horneado: tratamiento X, horneado a 140°C , 1 h, N_2 (300 mtorr); y tratamiento M, horneado a 300°C , 1 h, N_2 (1 torr). Se aumentó la presión cuando las muestras se hornearon a 300°C , para evitar pérdidas de Se, fenómeno observado cuando el horneado a esta temperatura se efectúa a presiones de 300 mtorr o menores (ya se observa deterioro de las películas con el horneado a 200°C a 50 mtorr).

En la figura IV.1.5 se observan picos de XRD perfectamente definidos, correspondientes a los planos (111), (220) y (311) de la berzelianita (JCPDS 6-680), correspondientes a los picos más intensos del patrón de difracción estándar, las cuales son 90 %, 100 % y 80 %, respectivamente. En la tabla IV.1.4 se presenta la identificación de la berzelianita en las muestras bajo estudio. La intensidad de los picos de difracción de rayos X crece sistemáticamente conforme aumenta el espesor de las películas y conforme aumenta la temperatura de horneado bajo condiciones de vacío. Tal incremento en la intensidad de los picos está directamente relacionado con la cantidad y el tamaño de grano de las muestras.

Los patrones de difracción de las muestras horneadas no presentan picos distintos a los de la berzelianita, por lo que se puede decir que bajo las condiciones de horneado X y M, las muestras son estables. La estimación del tamaño de grano (ecuación de Scherer) para las muestras U3, U4, U5 y U6, sin hornear y sometidas a los tratamientos X y M, se presentan en la tabla IV.1.5. El tamaño de grano es un promedio calculado a partir de los picos de difracción de rayos X de mayor intensidad, es decir, los correspondientes a los planos de difracción (111) y (220). De la inspección de estos resultados encontramos que

efectivamente el tamaño de grano crece conforme aumenta el espesor de película; por ejemplo, aumenta de 20.3 nm a 23 nm cuando el espesor de película aumenta de 0.065 μm a 0.12 μm . También se observa el crecimiento del tamaño de grano del material conforme aumenta la temperatura de horneado bajo condiciones de vacío; por ejemplo, la muestra sin hornear de 0.12 μm (U5) con tamaño de grano de 23 nm, aumenta su tamaño de grano a 24.7 nm cuando es horneada a 140°C (300 mtorr), y a 28.2 nm cuando se hornea a 300°C (1 torr).

Tabla IV.1.4. Comparación entre en ángulo de difracción (2θ) y de la distancia interplanar, experimentalmente observadas, y las correspondientes al patrón de difracción estándar del Cu_{2-x}Se , berzelianita, JCPDS 6-680.

Muestra	Espesor (μm)	2θ (grados), experimental.			d (Å), Experimental.		
		(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)
U3	0.065	26.777	44.704		3.329	2.027	
U4	0.083	26.777	44.654	52.963	3.329	2.029	1.729
U5	0.12	26.747	44.624	52.893	3.333	2.031	1.731
U6	0.15	26.727	44.584	52.883	3.335	2.032	1.731
U5X		26.697	44.544	52.883	3.339	2.034	1.731
U5M		26.937	44.604	52.843	3.310	2.031	1.732
Estándar (6-680)		26.749	44.599	52.911	3.330	2.030	1.729
Int. rel. (%)	(6-680)	90	100	80			

Tabla IV.1.5. Tamaño de grano de las películas de Cu_{2-x}Se obtenidas del baño A sobre substratos de vidrio comercial, sin hornear y horneadas (tratamientos X y M).

Muestra.	Espesor (μm).	Tamaño de grano (nm).		
		Proceso de horneado.		
		s/h	X	M
U3	0.065	20.3	23.2	24.2
U4	0.083	21.7	23.5	28.1
U5	0.12	23.0	24.7	28.2
U6	0.15	22.2	24.4	28.7

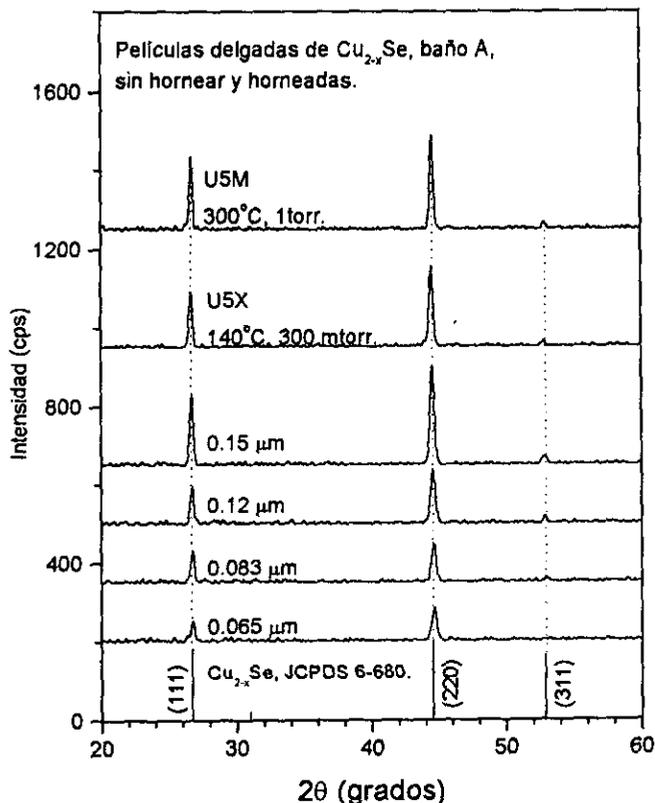


Figura IV.1.5. Patrones de XRD de muestras de Cu_{2-x}Se vs. espesor de película (muestras U3, U4, U5 y U6), y para la muestra U5 sometida a los procesos de horneado X (140°C , 300 mtorr) y M (300°C , 1 torr).

(d). *Transformación Parcial de Cu_{2-x}Se a Cu_2Se .*

Las muestras de Cu_{2-x}Se , depositada sobre portaobjetos de vidrio (a los cuales el Cu_{2-x}Se se adhiere mejor), soportan tratamientos de horneado a presiones de 50 mtorr y temperaturas de hasta 300°C , como puede observarse de los patrones de XRD, mostrados en la figura IV.1.6 para una muestra de $0.13\ \mu\text{m}$ de espesor, obtenida a partir de un baño A. Cuando la muestra es horneada a una temperatura de 400°C en N_2 (50 mtorr), la intensidad de los picos de difracción del Cu_{2-x}Se disminuyen notablemente observándose, además, un ensanchamiento aparente de los mismos y la aparición de nuevos picos de difracción de rayos X. Tal ensanchamiento aparente y los nuevos picos se deben a una transformación de fases, favorecida por la alta temperatura de horneado, 400°C , y la baja presión, 50 mtorr, lo cual produce una pérdida parcial de Se, induciendo la transformación parcial de Cu_{2-x}Se a Cu_2Se , fase de selenuro de cobre en la que la proporción relativa de Se es menor que la

existente en el Cu_{2-x}Se . Esta transformación de fases concuerda con la reportada en la literatura [173].

Los nuevos picos de difracción de rayos X observados en la muestra horneada a 400°C corresponden al Cu_2Se , Bellidoita, JCPDS 29-575, de estructura tetragonal, con parámetros de red $a = 11.52 \text{ \AA}$ y $c = 11.74 \text{ \AA}$ y densidad calculada de 7.03 g/cm^3 [191]. Tales picos corresponden a los planos (111), (222), y (404), siendo el mejor resuelto el (111) ubicado en $2\theta = 13.036^\circ$ ($d = 6.89 \text{ \AA}$) comparado con el estándar ubicado en $2\theta = 13.008^\circ$ ($d = 6.8 \text{ \AA}$, 30 %), indicando crecimiento preferencial en este plano.

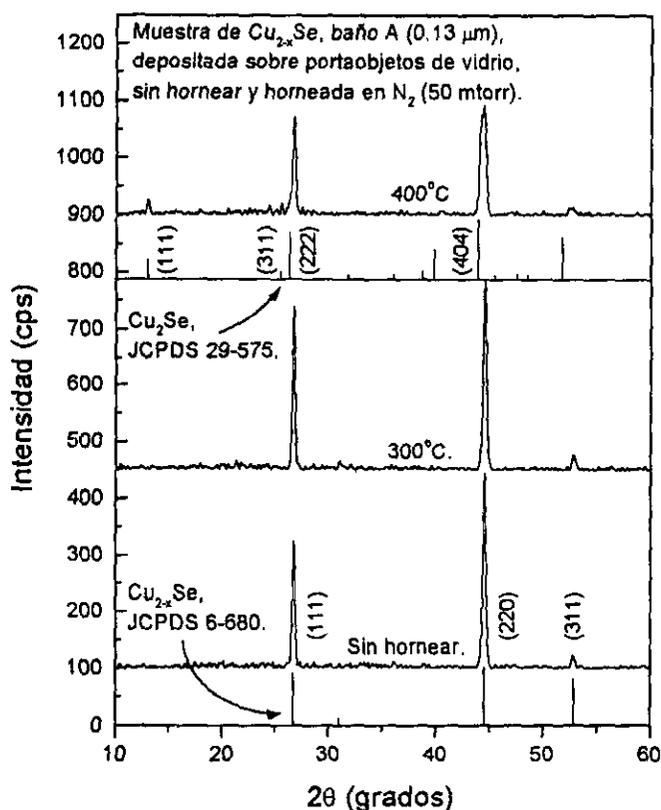


Figura IV.1.6. Patrones de XRD de una muestra de Cu_{2-x}Se ($0.13 \mu\text{m}$, sobre portaobjetos de vidrio) obtenido del baño A, sin hornear y horneada durante 1 h en N_2 (50 mtorr), a las temperaturas de 300°C y 400°C .

El aumento aparente en el ancho de los picos de difracción de los planos (111) y (220) del Cu_{2-x}Se se debe al traslape con los picos de difracción de los planos (222) (80 %) y (404) (100 %) del Cu_2Se .

Por lo anterior, es claro que la transformación de Cu_{2-x}Se a Cu_2Se es apreciable cuando una muestra de Cu_{2-x}Se es horneada durante 1 h a 400°C y N_2 (50 mtorr). Posiblemente se logre la transformación completa, si el horneado se realiza durante tiempos significativamente mayores a 1 h. El horneado de estas muestras a temperaturas significativamente mayores de 400°C conducirá al deterioro total de la película.

(e). Películas Delgadas de Selenuro de Cobre Via N,N-dimetilselenourea.

El material obtenido a partir del baño M, es un material de pobre cristalinidad, como puede observarse en el patrón de difracción de rayos X mostrado en la figura IV.1.7, para una muestra de $0.12\ \mu\text{m}$, donde aparecen picos anchos y de baja intensidad. En esta figura también se muestran los patrones de difracción para las muestras de $0.12\ \mu\text{m}$ y $0.14\ \mu\text{m}$, horneadas a 300°C en N_2 (50 mtorr).

Se ha reportado previamente la obtención de películas de CuSe [147] a partir de la composición de baño M, donde se dice también que estas películas (de $0.25\ \mu\text{m}$ de espesor) se descomponen cuando son horneadas durante 60 minutos en atmósfera de aire a 300°C , formando el $\text{CuSeO}\cdot\text{CuO}$ (JCPDS 36-556) y otras fases no identificadas; no se observaron picos definidos en las películas obtenidas, los cuales se observan sin mucha definición en el polvo obtenido de la películas y en el precipitado del baño.

Por lo anterior, se decidió evitar el horneado en atmósfera de oxígeno e investigar lo que ocurre cuando estas muestras se someten a tratamientos de horneado en N_2 (50 mtorr), durante 1 h a 300°C y 400°C . En las muestras sin hornear y horneadas a 300°C , se detectaron picos de difracción correspondientes a la fase del CuSe conocida como klockmannita (JCPDS 34-171), de estructura hexagonal con parámetros de red $a = 3.939\ \text{Å}$ y $c = 17.25\ \text{Å}$, cuya densidad calculada es $6.13\ \text{g/cm}^3$ y la medida es de $5.99\ \text{g/cm}^3$ [192]. Los picos observados corresponden a los planos (102) y (110), cuyas intensidades son 100 % y 64 %, respectivamente, resultado coincidente con el previamente reportado en el que se indica que la fase formada es la fase hexagonal del CuSe [147]. En el presente trabajo la fase hexagonal del CuSe es identificada claramente en las películas sin hornear (con excepción de aquellas cuyo espesor es menor a $0.1\ \mu\text{m}$, en cuyos patrones no se observan picos de difracción) y en las horneadas a 300°C en N_2 (50 mtorr). El horneado a 300°C bajo las

condiciones antes citadas, produce un notable incremento en la cristalinidad del CuSe, debido a lo cual aumenta la intensidad de los picos de difracción para la muestra horneada respecto a la no horneada del mismo espesor; el tamaño de grano de la muestra de $0.12 \mu\text{m}$, sin hornear, es de aproximadamente 12 nm y el correspondiente a la muestra horneada es de 19.1 nm . El tamaño de grano de la muestra de $0.14 \mu\text{m}$, horneada a 300°C , es de aproximado de 22 nm . Los picos analizados corresponden al plano (102) del CuSe.

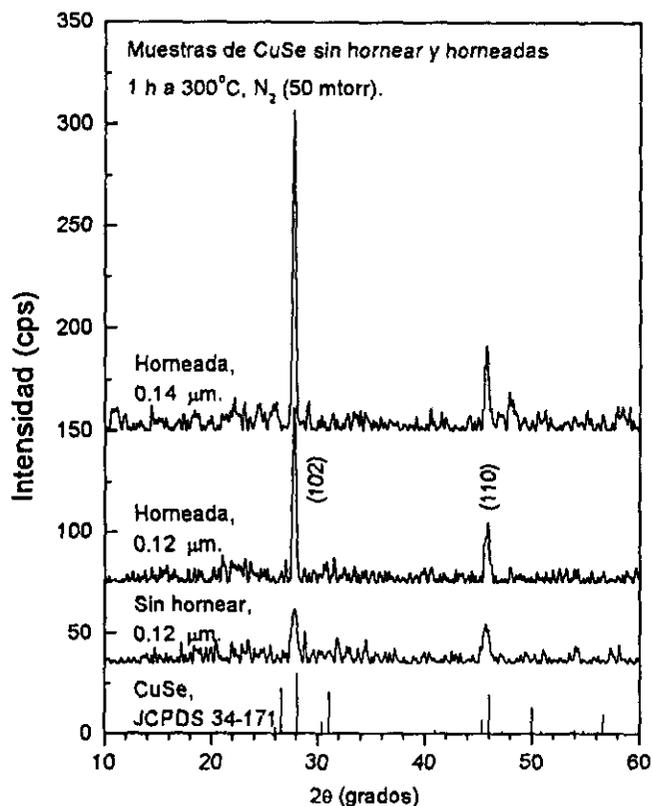
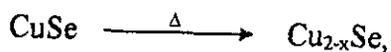


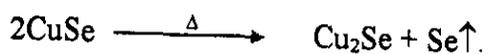
Figura IV.1.7. Patrones de XRD para las muestras de CuSe obtenidas a partir del baño M (conteniendo DMSU) sin hornear y horneadas durante 1 h a 300°C , N_2 (50 mtorr).

Los resultados anteriores indican que el CuSe (clockmannita) es estable bajo condiciones de horneado a 300°C en N_2 (50 mtorr). Los patrones de difracción de las muestras de CuSe horneadas a 400°C se muestran en la figura IV.1.8, como función del espesor de las películas, de donde se puede observar que hubo una transformación de fase inducida por la pérdida de Se por evaporación, dando lugar a la transformación de fase de

CuSe a una fase rica en cobre, es decir, se confirma la transformación de fase reportada previamente en la literatura [173], cuya forma general es



lo cual corresponde a la transformación parcial de CuSe a Cu₂Se mediante la reacción



En este caso, los picos de difracción de rayos X corresponden a la fase de selenuro de cobre Cu₇Se₄, JCPDS 26-557, de estructura cúbica, con parámetro de red de 11.414 Å y una densidad calculada de 6.795 g/cm³ [193]. Se espera que la transformación a Cu₂Se ocurra a temperaturas de horneado superiores a 400°C, la cual implica una pérdida adicional de Se.

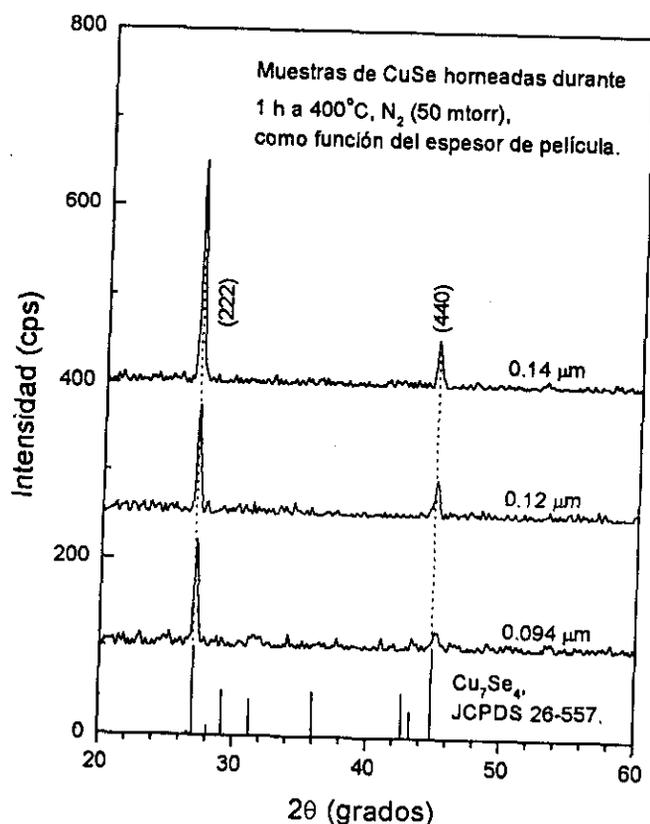


Figura IV.1.8. Patrones de XRD para las muestras de CuSe obtenidas a partir del baño M (conteniendo DMSU) horneadas durante 1 h a 400°C, N₂ (50 mtorr), para muestras de espesor 0.094 μm, 0.12 μm y 0.14 μm.

El incremento en la intensidad de los picos como función del espesor de debe fundamentalmente a la mejor cristalinidad del material, tal como lo reflejan las estimaciones

del tamaño de grano para las muestras de espesores 0.094 μm , 0.12 μm y 0.14 μm , los cuales son 22.8 nm, 23.5 nm y 24.6 nm, respectivamente, obtenido del análisis del pico de difracción del plano (222) del Cu_7Se_4 .

En la tabla IV.1.6 se muestra la identificación de los picos de difracción de las muestras de selenuro de cobre, depositadas vía DMSU, horneadas a 300°C y a 400°C en N_2 (50 mtorr).

Tabla IV.1.6. Identificación de las muestras de selenuro de cobre, depositadas vía DMSU, horneadas a 300°C y a 400°C en N_2 (50 mtorr).					
	2 θ (grados)	d (Å)	2 θ (grados)	d (Å)	Int. (%)
(hkl)	Experimental (300°C, 50 mtorr)		Estándar, CuSe (JCPDS 34-171)		
(102)	27.777	3.272	28.108	3.172	100
(110)	45.745	2.016	46.046	1.9695	64
	Experimental (400°C, 50 mtorr)		Estándar, Cu_7Se_4 (JCPDS 26-557)		
(222)	27.007	3.293	27.080	3.29	100
(440)	44.854	2.016	44.902	2.017	100

IV.1.3.3. Caracterización Óptica de las Películas Delgadas de Selenuro de Cobre.

a). Espectros de Transmitancia y Reflectancia.

Las propiedades ópticas de T (%), R (%) y $T_{corr.}$, para películas delgadas de Cu_{2-x}Se , obtenidas a partir del baño químico A, sobre vidrio comercial de 3 mm, se muestran en la figura IV.1.9, como función del espesor de película. Además, para efectos de comparación, se muestran los espectros correspondientes al vidrio comercial utilizado como sustrato. Como se observa en los espectros correspondientes, la transmitancia óptica es inversamente proporcional al espesor de la película, en todo el espectro explorado, mientras que la reflectancia óptica especular varía en forma directamente proporcional al espesor de la película, en la región del cercano infrarrojo, e inversamente proporcional al espesor en la región del visible y del ultravioleta.

El Cu_{2-x}Se es un material con muy baja transmitancia (para espesores de película de 0.1 μm a 0.2 μm) en la región del cercano infrarrojo y transmitancias de entre 40 % y 50 % en la región del visible, descendiendo hasta valores menores al 10 % en la región ultravioleta. Por otra parte, la alta reflectancia (> 40 %) de la radiación electromagnética en la región del cercano infrarrojo (con energías menores al de la brecha de energía tanto

directa como indirecta, como en este caso) es una característica de los materiales de alta conductividad eléctrica, y como se verá en la sección de caracterización eléctrica, es este el caso del Cu_{2-x}Se .

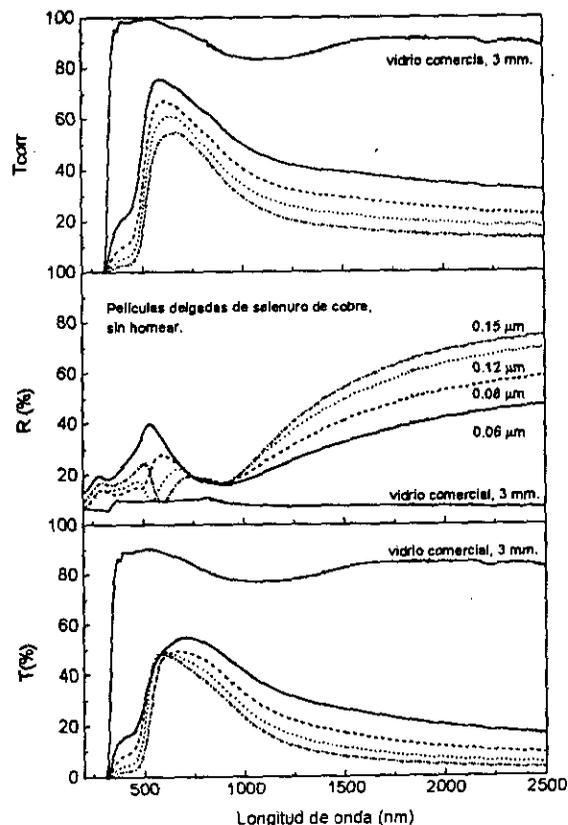


Figura IV.1.9. T (%), R (%) y T_{corr} , para películas delgadas de Cu_{2-x}Se (baño químico A, sobre substratos de VC de 3 mm) sin hornear, como función del espesor de película.

El horneado de la muestra desplaza hacia menores energías (mayores longitudes de onda) el borde de absorción, disminuyendo la transmitancia en el visible y aumentándola ligeramente en la región del infrarrojo, como puede observarse en los espectros correspondientes mostrados en la figura IV.1.10 para las mismas muestras, pero horneadas a 300°C en N_2 (1 torr).

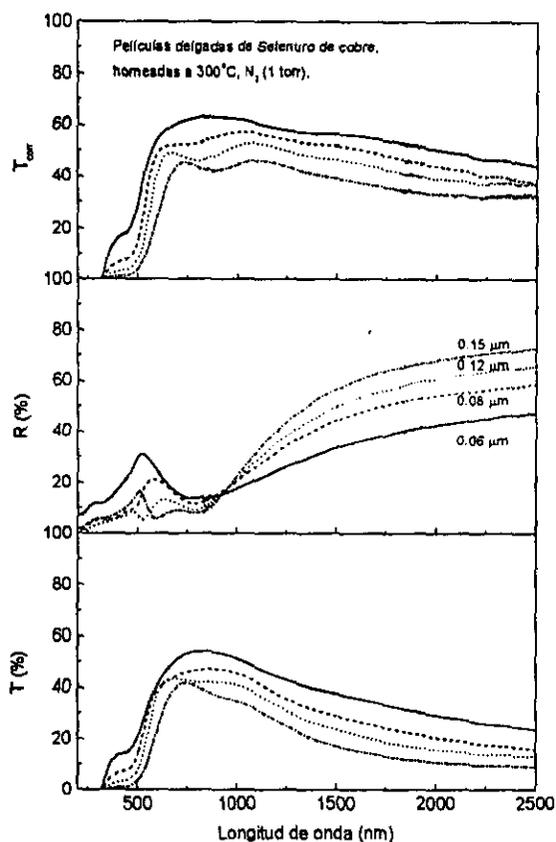


Figura IV.1.10. T (%), R (%) y $T_{corr.}$ para películas delgadas de $Cu_{2-x}Se$ (baño químico A, sobre sustratos de VC de 3 mm) horneadas a 300°C en N_2 (1 torr), como función del espesor de película.

Los espectros de T (%) y R (%) para una muestra de $Cu_{2-x}Se$ de 0.1326 μm de espesor, obtenida a partir del baño químico A sobre portaobjetos de vidrio, sin hornear y horneada durante 1 h a 300°C y 400°C en N_2 (50 mtorr), se muestran en la figura IV.1.11. El tratamiento de horneado produce un corrimiento del máximo de transmitancia hacia mayores longitudes de onda, así como el aumento de la transmitancia en la región del infrarrojo y su considerable disminución de la transmitancia en la región del visible; respecto a la reflectancia, el efecto es opuesto al observado en la transmitancia, disminuye en la región del infrarrojo y aumenta en la región del visible. Estos efectos son más pronunciados en las muestras horneadas a 300°C a 50 mtorr que en las horneadas a la misma temperatura pero a una presión de 1 torr (ver figuras IV.1.9 y IV.1.10), y lo son aún más si el horneado de las muestras se efectúa a 400°C a 50 mtorr. Tales efectos en las propiedades ópticas se

deben a un proceso de recristalización de las películas de Cu_{2-x}Se , para temperaturas de horneado de 300°C , y cuando el horneado se efectúa a 400°C , el efecto es originado, además, por la transición parcial de la fase del material, de Cu_{2-x}Se a Cu_2Se (como se discutió en la sección de caracterización estructural).

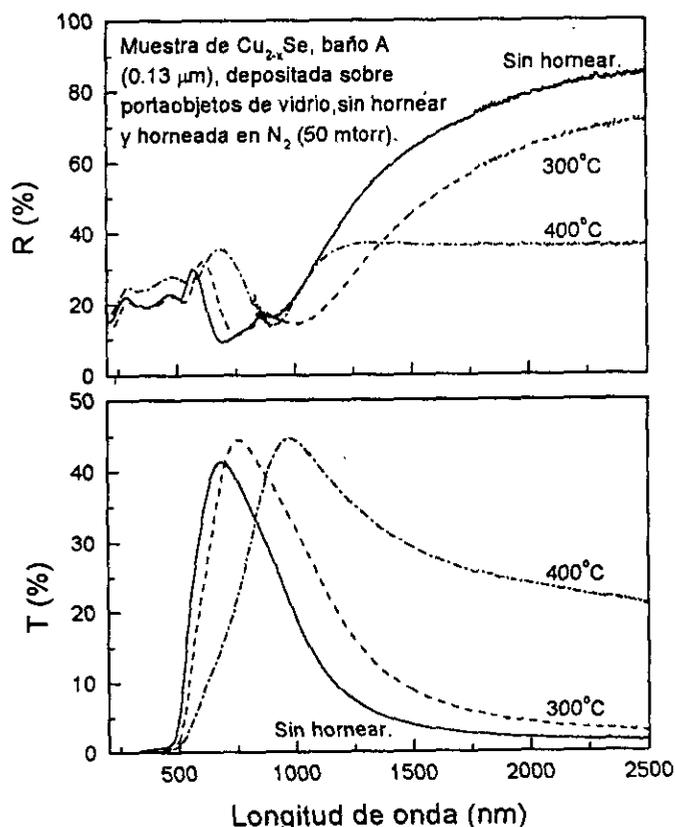


Figura IV.1.11. T (%) y R (%) para una muestra de Cu_{2-x}Se de 0.13 μm de espesor (baño químico A, portaobjetos de vidrio) sin hornear y horneada durante 1 h a 300°C y 400°C en N_2 (50 mtorr).

En la figura IV.1.12 se muestran los espectros de T (%) y R (%) para una muestra de CuSe de 0.12 μm , obtenido a partir del baño químico M (vía DMSU), sin hornear y horneada bajo los tratamientos térmicos designados como T y C. Las propiedades ópticas del CuSe exhiben tendencias cualitativamente semejantes a las del Cu_{2-x}Se , pero cuantitativamente distintas. En general la transmitancia es mayor y la reflectancia es menor en la región del infrarrojo, respecto de las muestras de Cu_{2-x}Se ; tales diferencias no pueden explicarse por una diferencia de espesor de solamente 0.01 μm , si se tratara del mismo

material, sino por una constitución distinta del material, como lo prueban los patrones de XRD. También en este caso el corrimiento en la posición de los máximos de transmitancia, aumento en la transmitancia (región del cercano infrarrojo) y disminución en la reflectancia especular en las muestras horneadas a 300°C respecto a las muestras sin hornear, se atribuye al aumento en la cristalinidad del material, y para el caso de las muestras horneadas a 400°C, el cambio en las propiedades ópticas se debe principalmente a un cambio de fase, el cual transforma al CuSe en Cu₇Se₄.

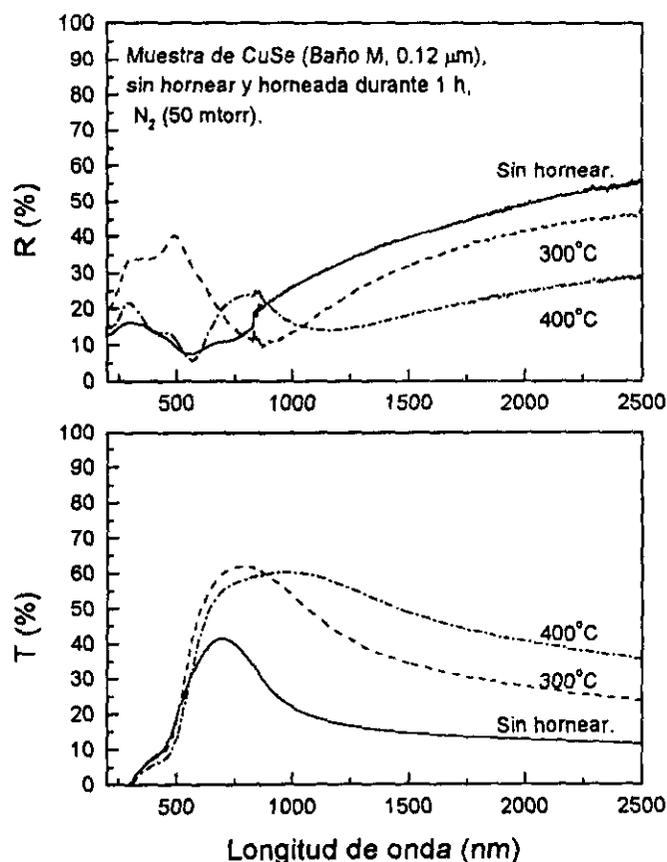


Figura IV.1.12. Espectros de T (%) y R (%) para una muestra de CuSe de 0.12 μm , obtenida a partir del baño químico M (vía DMSU), sin hornear y horneada bajo los tratamientos térmicos designados como T y C.

b). *Evaluación de la Brecha de Energía, E_g .*

La presencia de los dos tipos de transiciones posibles en un material, en el que el valor de energía requerido para producir la transición indirecta es menor a la

correspondiente a la transición directa, indica que la transición indirecta es dominante para las energías fotónicas menores y que la transición directa es dominante para las energías fotónicas mayores, es decir, ambos tipos de transiciones pueden ser estimuladas cuando se hace incidir la radiación solar sobre un material semiconductor, dado que el espectro solar contiene las energías fotónicas requeridas.

Como se ha reportado en la literatura, el Cu_{2-x}Se es un material que exhibe los dos tipos de transiciones, la directa y la indirecta, por lo que se realizaron ambos cálculos para obtener los valores de E_g para las muestras de las películas delgadas de selenuro de cobre obtenidas en este trabajo.

En la figura IV.1.13 se muestran las curvas correspondientes a α^2 y a $\alpha^{1/2}$ vs. $h\nu$, para las muestras de Cu_{2-x}Se obtenidas a partir del baño químico A, depositadas sobre substratos de vidrio comercial, como función del espesor de película. Las curvas presentadas corresponden a las muestras U3, U5 y U6 de Cu_{2-x}Se sin hornear y horneadas a 300°C en N_2 (1 torr), cuyos espesores son $0.064\ \mu\text{m}$, $0.12\ \mu\text{m}$, $0.15\ \mu\text{m}$, respectivamente. Los resultados de estos cálculos se presentan en la tabla IV.1.7, junto con los resultados correspondientes a la película de Cu_{2-x}Se de $0.13\ \mu\text{m}$ de espesor, depositada sobre portaobjetos de vidrio, sin hornear y sometida a los procesos de horneado T y C. Además, se muestran los valores de E_g estimados para las películas delgadas de CuSe preparadas a partir del baño químico M, cuyos espesores son $0.094\ \mu\text{m}$, $0.12\ \mu\text{m}$ y $0.14\ \mu\text{m}$, sin hornear y sometidas a los procesos de horneado T y C.

Se observa un corrimiento sistemático hacia menores energías (mayores longitudes de onda) del valor de E_g , para todas las muestras, horneadas y sin hornear, tanto para las transiciones directas como indirectas, como función del espesor de la película. Entre mayor es el espesor de la película, menores son los valores de las bandas de energía prohibida. Este fenómeno se explica por el mayor tamaño de grano observado en las películas de mayor espesor, lo cual reduce la influencia de los fenómenos de confinamiento cuántico de portadores de carga, fenómeno característico de los materiales policristalinos cuyos tamaños de grano son del orden de algunos nanómetros (incluso de algunas decenas de nanómetros, como en este caso).

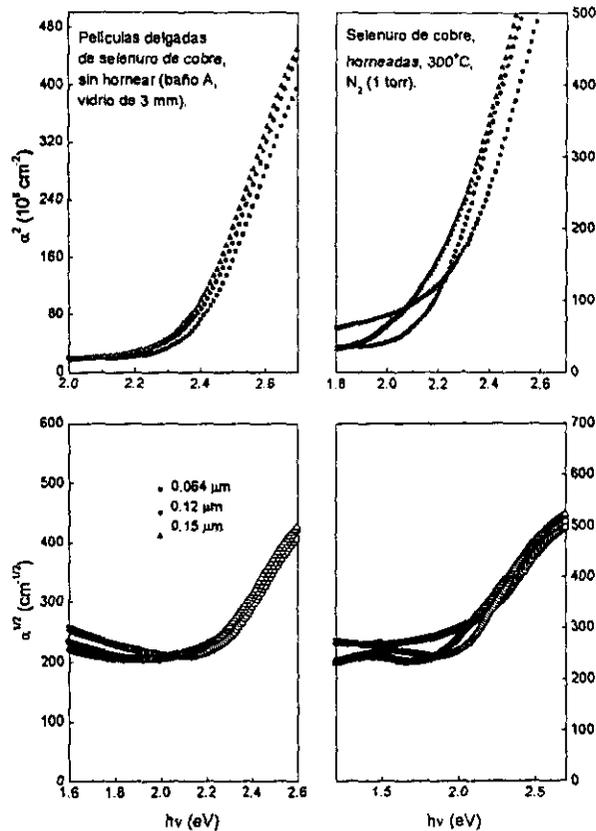


Figura IV.1.13. α^2 y $\alpha^{1/2}$ vs. $h\nu$ para las muestras U3, U5 y U6 de Cu_{2-x}Se sin hornear y horneadas a 300°C en N_2 (1 torr), cuyos espesores son $0.064\ \mu\text{m}$, $0.12\ \mu\text{m}$, $0.15\ \mu\text{m}$, respectivamente.

Los valores de E_g para la muestra de Cu_{2-x}Se de $0.15\ \mu\text{m}$ (depositada sobre vidrio comercial) sin hornear son $2.348\ \text{eV}$ y $1.898\ \text{eV}$ para las transiciones directa e indirecta, y cuando las muestras se hornearn a 300°C (1 torr), tales valores disminuyen hasta $2.128\ \text{eV}$ y $1.216\ \text{eV}$, respectivamente. La disminución en los bordes de absorción para transiciones directas e indirectas es de $0.22\ \text{eV}$ y de $0.68\ \text{eV}$. Tal variación en E_g es ligeramente menor para muestras con espesores (y por lo tanto el tamaño de grano) menores a $0.15\ \mu\text{m}$. Los valores de E_g para la muestra de Cu_{2-x}Se de $0.13\ \mu\text{m}$ son $2.32\ \text{eV}$ y $1.82\ \text{eV}$ para la muestra sin hornear, de $2.25\ \text{eV}$ y $1.676\ \text{eV}$ para la muestra hornuada a 300°C (50 mtorr), y de $2.17\ \text{eV}$ y $1.16\ \text{eV}$ para el caso de la muestra hornuada a 400°C (50 mtorr).

Tabla IV. 1.7. Evaluación del E_g de películas delgadas de selenuro de cobre obtenidas a partir de los baños químicos A y M.					
$t_{dep.}$ (h)	Espesor (μm)	$E_{g, dir.}$ (eV)	$E_{g, ind.}$ (eV)	$E_{g, dir.}$ (eV)	$E_{g, ind.}$ (eV)
Cu_{2-x}Se (baño A, VC)		Sin hornear.		300°C, 1h, 1 torr.	
3	0.064	2.375	1.952	2.195	1.345
5	0.12	2.363	1.932	2.145	1.290
6	0.15	2.348	1.898	2.128	1.216
Cu_{2-x}Se (baño A, portaobjetos)		Sin hornear.		300 °C / 400°C, 50 mtorr.	
8	0.13	2.32	1.82	2.25 / 2.17	1.676 / 1.16
CuSe (baño M, portaobjetos)		Sin hornear.		300 °C / 400°C, 50 mtorr.	
2	0.094	2.165		----- / 2.166	----- / 1.47
6	0.12	2.151		2.28 / 2.145	1.66 / 1.32
12	0.14	2.135		----- / 2.106	----- / 1.235

Los valores de E_g encontrados para las películas delgadas preparadas durante este trabajo, son muy cercanos a los valores reportados en la literatura [175], 2.2 eV y 1.4 eV (para Cu_{2-x}Se en el que $x = 0.2$) para transiciones directas e indirectas, respectivamente. En nuestro caso, el valor de x que corresponde al material identificado, berzelianita, es de 0.15 (del patrón de XRD estándar), valor que puede variar dependiendo de las condiciones de horneado, haciendo variar consecuentemente el parámetro de red, lo cual explicaría las diferencias encontradas entre los valores de E_g obtenidos y los previamente reportados en la literatura. En particular, debe notarse que el horneado de estas películas a 400°C (50 mtorr), proceso después del cual se detecta la presencia de la fase del selenuro de cobre correspondiente al Cu_2Se , reduce el E_g para transiciones indirectas hasta 1.16 eV, valor muy cercano al reportado en la literatura para el caso de monocristales de Cu_2Se , 1 - 1.1 eV [90]. Existen reportes de $E_g = 1.2$ eV [187, 194] para transiciones directas, para películas de Cu_{2-x}Se , JCPDS 6-680, resultado que difiere de los resultados encontrados en el presente trabajo.

En el caso de las muestras de CuSe obtenidas a partir del baño químico M (DMSU), el valor de E_g encontrado para las muestras sin hornear varía entre 2.165 eV y 2.135 eV, conforme aumenta el espesor de la película, valores muy cercanos al reportado en la literatura para películas delgadas de CuSe , 2.14 eV [185, 186], para transiciones directas. El horneado de las películas a 400°C (50 mtorr) no produce variación significativa en el valor de E_g para transiciones directas, pero es posible obtener valores de E_g para transiciones

indirectas de entre 1.47 eV y 1.235 eV, conforme aumenta el espesor de la película de 0.094 μm a 0.14 μm , valores cercanos a los reportados para para las transiciones indirectas del selenuro de cobre del tipo Cu_{2-x}Se (1.4 eV [175]); y concuerda con la presencia del compuesto identificado como Cu_7Se_4 , en los patrones de XRD, para el cual no se localizaron en la literatura valores reportados de E_g . El valor de E_g para la muestra horneada de 0.14 μm , , para transiciones directas, es de 2.106 eV.

IV.1.3.4. Caracterización Eléctrica de las Películas Delgadas de Selenuro de Cobre.

Mediante la prueba de la punta caliente, se encontró que las películas delgadas de Cu_{2-x}Se , de Cu_2Se , de CuSe y de Cu_7Se_4 , exhiben una conductividad eléctrica tipo p , lo cual está en concordancia con la literatura existente sobre estos materiales.

El Cu_{2-x}Se sin tratamiento postdeposición exhibe resistencias de cuadro de entre 10 y 60 Ω/\square , resistividades y conductividades eléctricas de aproximadamente $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ y $6000 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, respectivamente. Estas propiedades varían ligeramente como función del espesor de película, como puede observarse de los resultados de la caracterización eléctrica de películas delgadas de Cu_{2-x}Se de distintos espesores, obtenidas a partir del baño químico A, a temperatura ambiente, cuyos resultados se indican en la tabla IV.1.8.

Tabla IV.1.8. Caracterización eléctrica de películas de Cu_{2-x}Se (baño A, sobre portaobjetos) sin hornear, como función del espesor de película.

Muestra	Espesor (μm)	I (A)	R_{\square} (Ω/\square)	ρ ($\Omega \text{ cm}$)	σ ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹
UE2	0.028	1.71E-04	58.55	1.64E-04	6100
UE3	0.055	3.43E-04	29.17	1.60E-04	6232
UE4	0.089	6.41E-04	15.59	1.39E-04	7208
UE6	0.12	6.45E-04	15.50	1.86E-04	5377
UE8	0.16	7.82E-04	12.79	2.10E-04	4769
UE10	0.17	9.11E-04	10.97	1.87E-04	5361

Los reportes en la literatura indican que el Cu_{2-x}Se cuya conductividad eléctrica $\sigma \approx 5000 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, tiene una movilidad de portadores $\mu_h \approx 2.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y una concentración de portadores $p \approx 1.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (a una temperatura de aproximadamente 300 K), por lo que,

dado que las muestras preparadas en este trabajo tienen valores semejantes de conductividad, estos valores de μ_h y p nos dan idea de los valores se podrían esperar para estas muestras. Ha sido reportado [174] que la concentración de portadores es casi constante en el intervalo de temperatura de 150 K a 300 K, indicando que las películas de Cu_{2-x}Se son semiconductores tipo p degenerados, y que por lo tanto la variación observada en la conductividad eléctrica. en ese intervalo de temperatura, se debe a la influencia de la temperatura sobre la movilidad de portadores.

En la tabla IV.1.9 se muestran los resultados de la caracterización eléctrica de las películas delgadas de Cu_{2-x}Se obtenidas a partir del baño químico A, pero depositadas sobre substratos de vidrio comercial de 3 mm. Los resultados corresponden a las muestras sin hornear, y a las muestras sometidas a los tratamientos de horneado X y M. El tamaño de grano de estas muestras se muestra en la tabla IV.1.5.

Tabla IV.1.9. Caracterización eléctrica de películas de Cu_{2-x}Se (baño A, sobre vidrio comercial de 3 mm), como función del espesor de película, de la temperatura y presión de horneado.

Espesor (μm)	R_{\square} (Ω/\square)			σ (Ωcm) ⁻¹ .		
	Sin hornear	140°C, 0.3 torr	300°C, 1 torr.	Sin hornear	140°C, 300 mtorr	300°C, 1 torr.
0.064	39.3	31.7	155.0	3941	4897	1000
0.083	30.8	28.2	81.2	3929	4288	1490
0.12	21.5	20.9	55.6	3915	4036	1518
0.15	14.3	15.0	44.4	4734	4532	1527

Nótese que en general R_{\square} es mayor para las muestras de Cu_{2-x}Se depositadas sobre los substratos de vidrio comercial, respecto de las depositadas sobre portaobjetos, para espesores semejantes. Como se ha visto, el tamaño de grano de las películas de Cu_{2-x}Se aumenta con la temperatura de horneado (Tabla IV.1.5), lo cual explica la reducción en R_{\square} y el incremento en σ cuando las muestras se hornear a 140°C, sin embargo se observa el comportamiento opuesto para las muestras horneadas a 300°C, a pesar de que el tamaño de grano de las películas es mayor. Este último fenómeno podría ser atribuido a la pérdida de cierta cantidad de Se (de acuerdo con los espectros de XRF), lo cual se traduce en un incremento del factor 2-x del Cu_{2-x}Se , dando lugar a un material más cercano a la estequiometría del Cu_2Se , y por lo tanto menos conductor.

El horneado de las muestras de Cu_{2-x}Se , obtenidas a partir del baño A, a 300°C y 400°C a una presión de 50 mtorr, no produce cambios significativos en las propiedades eléctricas del material, R_{\square} y σ . Sus valores promedio son de $22.5 \Omega/\square$ y de $4400 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, respectivamente, variando ligeramente, dependiendo del espesor de película. En la tabla IV.1.10 se muestran los resultados de la caracterización eléctrica de muestras de Cu_{2-x}Se horneadas a 300°C y a 400°C en N_2 (50 mtorr). R_{\square} disminuye y σ aumenta ligeramente con el horneado a 300°C , disminuyendo hasta valores cercanos a los de las muestras sin hornear, cuando el horneado se hace a 400°C , para las muestras de espesores mayores a $0.1 \mu\text{m}$. Nótese que los valores de la conductividad eléctrica para las muestras horneadas a 50 mtorr (aproximadamente $4500 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) es del orden de tres veces mayor a la observada para las muestras horneadas a 300°C a 1 torr de presión ($1500 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Los resultados de la caracterización eléctrica del CuSe obtenido a partir del baño M (DMSU), también se presentan en la tabla IV.1.10. Las resistencias de cuadro son aproximadamente tres veces mayores (para el horneado a 400°C) y las conductividades eléctricas respectivas son tres veces menores a las correspondientes a las películas de Cu_{2-x}Se , horneadas a las mismas condiciones y para espesores semejantes; es decir, el CuSe y el Cu_7Se_4 son materiales mas resistivos que el Cu_{2-x}Se . La diferencia antes citada es de cinco veces menor, cuando el proceso de horneado se efectúa a 300°C .

Tabla IV.1.10. Caracterización eléctrica de películas de selenuro de cobre, depositadas sobre portaobjetos de vidrio, como función del espesor de película. Muestras sin hornear y horneadas en N_2 (50 mtorr).							
		Sin hornear		300°C		400°C	
Muestra	Espesor (μm)	R_{\square} (Ω/\square)	σ (Ωcm) ⁻¹	R_{\square} (Ω/\square)	σ (Ωcm) ⁻¹	R_{\square} (Ω/\square)	σ (Ωcm) ⁻¹
Películas de Cu_{2-x}Se , obtenidas a partir del baño químico A.							
S4	0.086	29.76	3917	32.84	3549	27.96	4169
S6	0.10	22.83	4320	21.53	4580	22.58	4367
S8	0.13	15.54	4853	13.96	5403	16.73	4509
Películas de CuSe, obtenidas a partir del baño químico M.							
M2	0.094	90.50	1181	131.55	812	121.52	879
M4	0.12	49.43	1673	66.51	1244	53.78	1538
M6	0.12	50.27	1602	57.39	1403	50.96	1580
M12	0.114	75.05	966	71.43	1014	48.54	1493

IV.1.4. Conclusiones.

Es posible obtener películas delgadas de selenuro de cobre de buena calidad a partir de la técnica de depósito por baño químico, tanto sobre áreas pequeñas (10 cm^2), como sobre áreas grandes (80 cm^2 , vidrio comercial de 3 mm). Las películas de selenuro de cobre presentan mayor adherencia cuando son depositadas sobre portaobjetos de vidrio que cuando son depositadas sobre vidrio comercial. Los espesores de película típicos obtenidas a partir de los baños químicos I, A y M son menores a $0.25 \text{ }\mu\text{m}$. Las películas delgadas de selenuro de cobre presentan problemas de adherencia al substrato cuando su espesor es mayor a $0.25 \text{ }\mu\text{m}$.

La composición del baño químico empleado para el depósito de las películas delgadas de selenuro de cobre, determina la razón de depósito, la estructura y la composición del material obtenido. El aumento en la concentración de Na_2SO_3 , aumenta la razón de depósito de las películas, obteniendo espesores mayores a mayor concentración de sulfito de sodio, para el mismo tiempo de depósito.

Los baños químicos preparados con Na_2SeSO_3 producen el selenuro de cobre conocido como berzelianita, Cu_{2-x}Se , JCPDS 6-680. El valor de x al cual correspondiente al patrón estándar antes citado, es de 0.15, por lo que la composición aproximada de las películas obtenidas es $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$. Los patrones de XRD de las muestras sin tratamientos térmicos previos muestran picos de difracción intensos y definidos. Las películas delgadas de Cu_{2-x}Se están orientadas preferencialmente en el plano (220), cuyo pico de difracción de rayos X es el de mayor intensidad en éstas, y corresponde al de 100 % de intensidad en el patrón estándar. El aumento en la concentración de Na_2SO_3 presente en el baño aumenta la intensidad de los picos de difracción, y de manera preferencial al correspondiente al plano (111), debido a la mayor razón de depósito y al incremento del tamaño de grano, el cual se incrementa también con el tiempo de depósito (ver tabla IV.1.3). El tamaño de grano de las películas de Cu_{2-x}Se sin hornear varía entre 20 nm y 30 nm, dependiendo de las condiciones y tiempo de depósito. El tamaño de grano de las películas de Cu_{2-x}Se es menor cuando se deposita sobre substratos de vidrio comercial, comparado con las depositadas sobre portaobjetos. El análisis de XRD del polvo precipitado en el baño, indica que este está constituido por una mezcla de Cu_{2-x}Se y Cu_3Se_2 (umangita, JCPDS 19-402); la umangita no

fue detectada en las películas.

El horneado de las muestras de Cu_{2-x}Se en atmósfera de aire a 300°C , produce la oxidación parcial del material, formando el Cu_2O , conocido como cuprita, JCPDS 5-667, pero muestra estabilidad cuando se somete a procesos de horneado a 140°C y a 300°C , bajo condiciones de vacío, 300 mtorr y 1 torr, respectivamente, aumentando hasta en un 30 % el tamaño de grano con la temperatura de horneado, bajo condiciones de vacío. El horneado de las muestras a 400°C a 50 mtorr induce el inicio de la transformación del Cu_{2-x}Se a Cu_2Se .

Las películas delgadas de selenuro de cobre, obtenidas del baño M (DMSU), están constituidas por la fase de CuSe conocida como clockmannita, JCPDS 34-171, de estructura hexagonal, teniendo pobre cristalinidad, la cual mejora significativamente con el proceso de horneado a 300°C (50 mtorr), en cuyo caso el tamaño de grano varía de 12 nm a 22 nm, dependiendo del espesor de la película; transformándose a Cu_7Se_4 cuando el horneado se efectúa a 400°C (50 mtorr), con tamaño de grano de entre 23 nm y 25 nm, dependiendo del espesor de película.

La caracterización óptica de las muestras de Cu_{2-x}Se indica que éstas poseen una transmitancia de $< 50\%$ y una reflectancia de entre el 20 - 30 % en la región del visible, una baja transmitancia y reflectancia relativamente alta en la región del infrarrojo, para las muestras sin hornear y horneadas. Se observa un corrimiento del borde de absorción hacia mayores longitudes de onda (menores energías), con el aumento en el espesor de la película y de la temperatura de horneado, explicable en función del aumento del tamaño de grano de las películas y de la transformación parcial a Cu_2Se .

Los valores de E_g para transiciones directas e indirectas son en promedio, 2.36 eV y 1.93 eV, para muestras sin hornear depositadas sobre vidrio comercial, disminuyendo a 2.14 eV y 1.29 eV para las muestras horneadas a 300°C (1 torr), respectivamente. Para el caso de las muestras depositadas sobre portaobjetos, los valores correspondientes de E_g para las muestras sin hornear son de 2.32 eV y 1.82 eV; 2.25 eV y 1.67 eV para las muestras horneadas a 300°C (50 mtorr); y 2.17 eV y 1.16 eV para las horneadas a 400°C (50 mtorr), respectivamente. Estos valores de E_g son muy semejantes a los reportados en la literatura para el caso de películas delgadas de Cu_{2-x}Se ($x = 0.2$), 2.2 eV y 1.4 eV [175]; las diferencias observadas podrían deberse a que el valor aproximado del factor x es ligeramente distinto (x

≈ 0.15) y al tamaño los cristalitas de las muestras.

En el caso de las muestras de CuSe obtenidas del baño M (DMSU), el valor promedio de E_g para transiciones directas es de 2.15 eV, valor que no varía significativamente con el horneado a 300°C o a 400°C (50 mtorr). En las muestras horneadas es posible estimar valores para E_g correspondientes a transiciones indirectas, cuyos valores son de aproximadamente 1.66 eV para las muestras horneadas a 300°C y de 1.3 eV para las horneadas a 400°C (bajo cuyas condiciones, el material obtenido es el Cu_7Se_4 , y cuyo valor de E_g es semejante al de las muestras de $Cu_{2-x}Se$ horneadas).

Las películas delgadas de $Cu_{2-x}Se$, de Cu_2Se , de CuSe y de Cu_7Se_4 , son materiales semiconductores extrínsecos con una alta conductividad eléctrica tipo p . El $Cu_{2-x}Se$ sin tratamiento postdeposición exhibe resistencias de cuadro de entre 10 y 155 Ω/\square , conductividades eléctricas de entre $1000 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ - $6000 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, respectivamente, dependiendo del espesor, de las condiciones de depósito y de los tratamiento postdeposición empleados. Las películas depositadas sobre vidrio comercial exhiben conductividades eléctricas menores, respecto de las depositadas sobre portaobjetos. El horneado de las muestras a 140°C (300 mtorr) aumenta ligeramente su conductividad eléctrica, mientras el horneado a 300°C (1 torr) la disminuye. Cuando el horneado se efectúa a 50 mtorr, a 300 y a 400°C, la conductividad eléctrica permanece prácticamente constante, lo cual es evidencia de estabilidad térmica. Los reportes en la literatura indican que el $Cu_{2-x}Se$ cuya conductividad eléctrica $\sigma \approx 5000 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, tiene una movilidad de portadores $\mu_h \approx 2.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y una concentración de portadores $p \approx 1.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [174] (a una temperatura de aproximadamente 300 K). Las muestras preparadas en este trabajo poseen valores de σ semejantes, lo cual permite tener una idea aproximada de los valor de μ_h y p para estas muestras.

En el caso de las muestras de CuSe, la conductividad eléctrica es de entre 3 y 4 veces menor a las correspondientes al $Cu_{2-x}Se$ de espesores semejantes, observándose un ligero decremento con el horneado a 300°C (50 mtorr) y un posterior incremento con el horneado a 400°C (50 mtorr), asociado a la formación del Cu_7Se_4 .

El CuSe preparado mediante la técnica descrita en este trabajo, puede ser utilizado para la preparación del muy conocido y estudiado $CuInSe_2$, material que ha tenido gran

éxito en la preparación de celdas solares de película delgada. El proceso consistiría en evaporar In sobre la película de CuSe y someterlo a los tratamientos de térmicos adecuados en atmósfera de Se, hasta conseguir la formación del CuInSe_2 .

Se espera que las películas delgadas de selenuro de cobre preparadas en este trabajo, puedan ser integradas en estructuras fotovoltaicas del tipo heterounión, en las que la mayor parte de los materiales involucrados sean preparados por técnicas de depósito en baño químico (DBQ), descritas en este trabajo, y su modificación (si es requerida) mediante tratamientos postdepósito, reduciendo de manera sensible sus costos de fabricación. El selenuro de cobre actuaría como película tipo *p*, en las estructuras antes citadas, debido a sus valores de E_g cercanos al ideal (1.4 eV), y a su relativamente alta conductividad eléctrica.

IV.2. Películas de Selenuro de Cobre Indio.

IV.2.1. Introducción.

El CuInSe_2 , CIS, es uno de los materiales ternarios perteneciente al grupo de materiales I-III-VI, importante en el campo de las celdas solares de película delgada tipo heterounión, debido a su probada alta eficiencia de conversión de la energía solar a energía eléctrica. El CuInSe_2 es un material semiconductor de brecha de energía directa, con un valor de 1.04 eV para el material grueso, movilidad de huecos $\mu_h = 1\text{-}200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y concentración de huecos de $p = 10^{16} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [90].

Las películas delgadas de CuInSe_2 han sido preparadas por muchas técnicas, entre las que se encuentran la evaporación térmica. Por esta técnica se han preparado celdas con eficiencias de alrededor de 17 % sobre un área de 0.2 cm^2 [195], técnica altamente sofisticada y con dificultad para obtener reproducibilidad en áreas grandes. Las técnicas de selenización de capas de Cu / In mediante el altamente tóxico ácido selenhídrico, H_2Se , han producido dispositivos fotovoltaicos con eficiencias mayores al 10 % en áreas de 1 ft^2 [196], presentando las desventajas de escasa adherencia de las películas al sustrato y las derivadas del uso del H_2Se . Las técnicas de preparación del CuInSe_2 a partir del depósito secuencial de capas de Cu-In, Cu-In-Se-Cu-In-Se, conjugado con procesos de selenización y de horneado en vacío, han tenido gran interés recientemente [197], enfocándose al estudio de los mecanismos de reacción sólido - líquido para la formación de CuInSe_2 de alta calidad, para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

Los resultados de la así llamada técnica de "crecimiento en solución" [198] del CuInSe_2 a partir de soluciones de CuSe , indican que los sólidos en equilibrio con los líquidos a temperaturas superiores a $630 \text{ }^\circ\text{C}$ están constituidos de una sola fase, correspondiente al CuInSe_2 con estructura de la calcopirita. A temperaturas por abajo de ésta, están compuestos por dos fases, CuInSe_2 y $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$; el CuInSe_2 obtenido a $\sim 780 \text{ }^\circ\text{C}$ es de conductividad tipo p, y su espectro de fotoluminiscencia exhibe una emisión con máximo en 1.04 eV, asociada a la recombinación de excitones y otras emisiones a 0.98 eV y 0.95 eV atribuidas a defectos asociados a vacancias de cationes [199]. Una técnica híbrida de espurréo magnético (Cu e In) y evaporación (Se), a varias temperaturas, ha sido usada

también para la preparación del CIS policristalino [200] para estudios microestructurales, reportando tamaños de grano de hasta 2 μm .

Se ha evaluado la altura de la barrera intercrystalina del CIS (elaborado por evaporación elemental) bajo obscuridad, encontrando que esta varía entre 0.13 eV y 0.08 eV, dependiendo del valor de la razón Cu / In, en el intervalo de 0.4 a 1.18 [201]; se ha evaluado también la altura de la barrera intergranular como función de la intensidad de iluminación y de la razón Cu / In. También es posible preparar el CIS mediante la muy difundida técnica de selenización electroquímica de capas de Cu e In previamente evaporados en vacío, a partir de una solución electrolítica conteniendo los iones $(\text{SeSO}_3)^{2-}$ [202], de donde es posible obtener tamaños de grano del CIS de aproximadamente 1 μm .

Una de las estructuras fotovoltaicas de películas delgadas más ampliamente estudiadas es la de $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$, debido fundamentalmente a la gran semejanza de los parámetros de red entre el CIS y el CdS (existiendo una diferencia de tan solo 1.16 %), estructuras que han mostrado eficiencias que exceden del 15 % [195]. Los avances más recientes en los dispositivos a base de CIS, consisten en modificar la concentración de cobre en el CIS; una muestra rica en Cu produce tamaños de grano mayores, debido a que el Cu y el Se forman una fase líquida, permitiendo el mayor crecimiento de los granos cristalinos, conduciendo finalmente la obtención de mayores eficiencias [203, 204]. Quizá la novedad más reciente ha sido la adición de galio al CIS, graduado de tal manera que la mayor concentración de Ga esté en el fondo de la película, estructura denominada CIGS, cuyos dispositivos han mostrado eficiencias de conversión superiores al 17 % [19].

En esta sección se presentan los resultados de estudios preliminares en películas delgadas de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-In}$ e $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$, con el objetivo de desarrollar una técnica para la obtención del CuInSe_2 , a partir del Cu_{2-x}Se preparado por la técnica de depósito en baño químico (DBQ).

IV.2.2. *Sistemas experimentales.*

IV.2.2.1. *Materiales Empleados.*

Los materiales empleados durante el proceso de elaboración de las películas delgadas de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-In}$ e $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$ fueron: para la preparación de las películas delgadas de Cu_{2-x}Se ,

los descritos en la sección IV.1.2.1; y la película delgada de In se preparó por evaporación térmica de 15 mg de alambre de indio con una pureza de 99.999 % de productos Alfa (USA). La técnica de evaporación fue descrita en la sección III.2.2.

Los substratos empleados para el depósito de las películas delgadas de selenuro de cobre fueron portaobjetos de vidrio de 75X25X1 mm (corning 2947).

IV.2.2.2. Composición del Baño Químico.

Las películas delgadas de selenuro de cobre, elaboradas para este estudio, fueron obtenidas a temperatura ambiente a partir de la composición de baño químico I, descrito en la sección IV.1.2.2: se empleó el $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como fuente de los iones Cu(II) , el $\text{NH}_3(\text{aq.})$ como agente complejante y el Na_2SeSO_3 como reactivo fuente de los iones Se^{2-} .

IV.2.2.3. Equipo para Horneado de Muestras.

Una vez preparadas las estructuras de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-In}$ e $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$, se procedió a someterlas a los tratamientos térmicos que se describen a continuación: las muestras de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-In}$ horneadas en atmósfera de aire a las temperaturas de 250°C, 300°C, 350°C y 400°C, durante períodos distintos, 30 min. (1), 1 h (2), 2 h (3) y 4 h (4). Las muestras de $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$ fueron horneadas tanto en atmósfera de aire como en vacío de 7.5×10^{-7} torr (las muestras sometidas al proceso de horneado serán etiquetadas con la letra V), a las temperaturas de 150°C (1), 200°C (2), 250°C (3) y 300°C (4), durante períodos de tiempo de 30 min., 1 h, 2 h y 4 h. El proceso de horneado bajo condiciones de vacío se realizó en el sistema de evaporación donde se evaporaron las películas de In, y el calentamiento se realizó mediante el uso de resistencias eléctricas; las muestras se colocaron sobre una placa metálica para uniformizar la temperatura.

IV.2.2.4. Caracterización.

El equipo utilizado para la caracterización de las muestras objeto de este estudio, fue el descrito en la sección III.1.3, mismo que fue empleado para la caracterización de los materiales estudiados en capítulos anteriores.

Como equipo de caracterización adicional, para investigar la composición elemental

como función del espesor de las muestras, se realizaron estudios de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), mediante el sistema Perkin-Elmer PHI 5500 ESCA de la Texas A & M University.

IV.2.3. Resultados Experimentales y Discusión.

IV.2.3.1. Preparación de las Películas de $Cu_{2-x}Se-In$ e $In-Cu_{2-x}Se$.

Las reacciones y el proceso de precipitación de las películas delgadas de $Cu_{2-x}Se$, vía selenosulfato de sodio, han sido descritos previamente (ver sección IV.1.3.1).

El espesor de las películas delgadas de $Cu_{2-x}Se$ sobre las cuales se evaporó la película delgada de In, es de $0.12 \mu m$ (6 h de depósito a temperatura ambiente, a partir del baño químico I), crecidas sobre substratos limpios de vidrio (portaobjetos), formando de esta manera la estructura $Cu_{2-x}Se-In$; el espesor estimado de la capa delgada de In es de aproximadamente 20 nm.

En el caso de la estructura $In-Cu_{2-x}Se$, se evaporó una capa delgada de In de aproximadamente 20 nm sobre portaobjetos de vidrio, y posteriormente se procedió a depositar la película de $Cu_{2-x}Se$, obteniendo un espesor total $0.22 \mu m$ (6 h de depósito a temperatura ambiente). El mayor espesor de la película de $Cu_{2-x}Se$ se puede explicar sobre la base de que la matriz de In evaporada sobre el substrato de vidrio hace la función de actuar como centros de nucleación, omitiendo la fase de nucleación, por lo que el $Cu_{2-x}Se$ crece desde el inicio del depósito, obteniendo finalmente un espesor mayor al alcanzado cuando el depósito se realiza directamente sobre los substratos de vidrio. Se observó que, si la duración del depósito es mayor a 6 h, digamos 8 h, la película se desprende en las regiones del substrato donde no existe In, a pesar de que el espesor de la película de $Cu_{2-x}Se$ sobre el In es considerablemente mayor al del $Cu_{2-x}Se$ depositado directamente sobre el vidrio. Por lo anterior, puede decirse que el In favorece la obtención de películas delgadas de $Cu_{2-x}Se$ de mayores espesores sin problemas de adherencia.

IV.2.3.2. Caracterización Estructural.

a). Películas Delgadas de $Cu_{2-x}Se-In$.

Ha quedado establecido (sección IV.1) que el selenuro de cobre depositado a partir

de los baños químicos I y A, produce la fase de selenuro de cobre conocida como berzelianita, Cu_{2-x}Se (JCPDS 6-680).

También se mostró que las películas delgadas de Cu_{2-x}Se al ser horneadas durante 1 h, en atmósfera de aire a 300 °C, muestran indicios de degradación, siendo uno de tales productos de degradación la cuprita, Cu_2O (JCPDS 5-667). En tales condiciones de oxidación, el material es de poca utilidad para fines de aplicación en dispositivos de conversión de energía solar, por lo que es necesario encontrar un procedimiento para evitarla. Los tratamientos térmicos (en distintas atmósferas, incluyendo la de aire u oxígeno) de los materiales semiconductores utilizados en la fabricación de dispositivos solares, son necesarios para modificar las propiedades tanto eléctricas como ópticas de los materiales que constituyen tal dispositivo.

Los patrones de XRD de la estructura $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-In}$ sin hornear y horneada en atmósfera de aire a 250°C y a 300°C, se muestran en la figura IV.2.1, junto con el espectro del Cu_{2-x}Se horneado a 300°C en atmósfera de aire, para efectos de comparación. En el espectro correspondiente al Cu_{2-x}Se horneado, se observa que el Cu_{2-x}Se se ha oxidado parcialmente, apareciendo la cuprita, Cu_2O (de estructura cúbica), cuyo pico de difracción corresponde al plano (111), plano de máxima intensidad de difracción en el patrón estándar (JCPDS 5-667). Este proceso de horneado disminuye el tamaño de grano promedio de los cristalitos de Cu_{2-x}Se , de 22 nm a aproximadamente 20 nm, así como su cantidad, lo cual se refleja en la menor intensidad de los picos de difracción del Cu_{2-x}Se horneado respecto a los picos de difracción del patrón de la muestra de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-In}$ sin hornear (mostrado en la figura IV.2.1), en cuyo espectro se observan los picos de difracción (101), (002) y (112) correspondientes al In (JCPDS 5-642) de estructura tetragonal, el cual se oxida a 250°C, formando el In_2O_3 (JCPDS 6-416) de estructura cúbica, como lo muestra la aparición del pico de difracción (de baja intensidad de difracción, único apreciable en el espectro de la muestra) del plano (222), correspondiente al de máxima intensidad en el patrón estándar, y la desaparición simultánea de los picos de difracción correspondientes al In.

La baja intensidad del pico de difracción del In_2O_3 sugiere que los cristalitos de este material son muy pequeños y en una cantidad pequeña, indicando que parte del In tuvo un destino distinto.

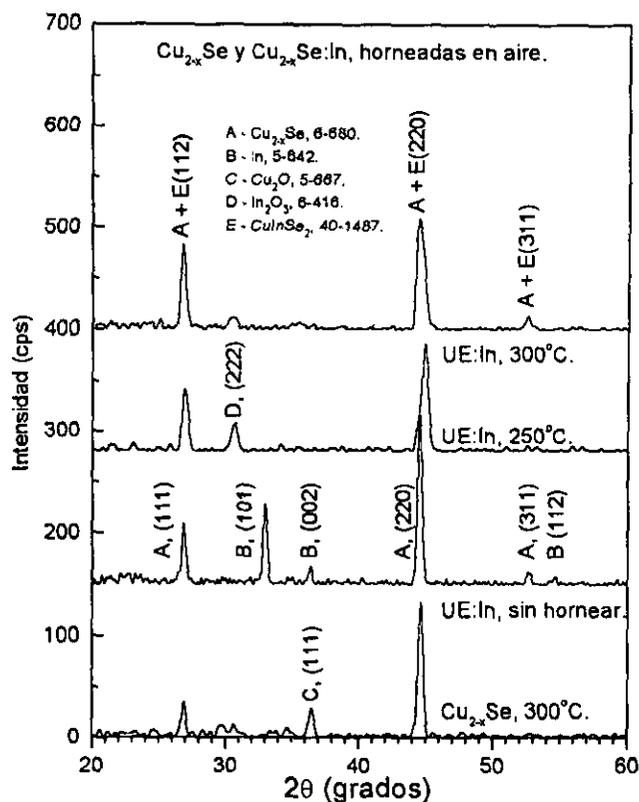


Figura IV.2.1. Patrones de XRD para muestras de Cu_{2-x}Se-In y de Cu_{2-x}Se sin hornear y horneadas durante 1 h, en atmósfera de aire a 250°C y 300°C.

Los patrones de difracción del Cu_{2-x}Se y del CuInSe₂ poseen picos de difracción en posiciones muy cercanas, ver tabla IV.2.1, distinguiéndose por la intensidad relativa de los picos de difracción y por la posición del tercer pico (también tercero en lo que a intensidades relativas se refiere), correspondiente a los planos (111) y (112), respectivamente. Tal diferencia en 2θ es de 0.683° (el correspondiente al CuInSe₂ aparece a menores ángulos) lo cual permitirá identificar el compuesto presente en la muestra de Cu_{2-x}Se-In horneada a 300°C, junto con el desplazamiento relativo de todos los picos de difracción respecto a los patrones estándar.

Ni la posición ni la separación entre los picos observados en el patrón de XRD de la muestra de Cu_{2-x}Se-In, horneada a 300°C, se ajustan al patrón estándar de la berzelianita; sino que se ajustan mejor al patrón estándar del selenuro de cobre indio, CuInSe₂ JCPDS (40-1487), de estructura tetragonal con parámetros de red $a = 7.752(1) \text{ \AA}$ y $c = 11.619(1) \text{ \AA}$

y densidad calculada de 5.750 gr/cm^3 [205], existiendo un corrimiento prácticamente constante de 0.211° respecto del patrón estándar. Lo anterior, junto con el notable incremento en la intensidad relativa del pico de difracción en la posición $2\theta = 26.777^\circ$ (pico de difracción de máxima intensidad en el estándar del CuInSe_2), sugiere la formación del CuInSe_2 (401487), aunque no se puede descartar la existencia de una mezcla de berzelianita y CuInSe_2 . El tamaño de grano del Cu_{2-x}Se en la muestras de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-In}$ antes de hornear era de 22 nm, y el de la muestra horneada a 300°C es de 16 nm, lo cual sugiere la existencia de cristales de CuInSe_2 en crecimiento, a expensas del Cu_{2-x}Se y del In.

	Distancia interplanar			2θ (grados)			Intensidad relativa		
	(112)	(220)	(312)	(112)	(220)	(312)	(112)	(220)	(312)
CuInSe_2 (40-1487)	3.351	2.046	1.745	26.578	44.232	52.228	100	51	25
Cu_{2-x}Se (6-680)	3.33	2.03	1.729	26.749	44.599	52.911	90	100	80
Muestras de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-In}$ horneadas en atmósfera de aire a 300°C .									
Experim.				26.777	44.445	52.450	76	100	13
Diferencia en $2\theta =$				0.199	0.213	0.222	Resp. CuInSe_2 (40-1487)		
Diferencia en $2\theta =$				0.028	-0.154	-0.461	Resp. Cu_{2-x}Se (6-680)		

En la figura IV.2.2. se muestran los espectros de XPS del perfil de profundidad de las muestras de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-In}$ horneadas a 250°C y a 300°C . El espectro XPS de la muestra horneada a 250°C muestra que la proporción de O decrece, que la proporción de Cu e In permanecen casi constantes, y la proporción de Se aumenta conforme se penetra el material. Esto hace pensar en una capa superior consistente en una mezcla de In_2O_3 y algún compuesto de Cu (no identificado, pudiendo ser el $\text{CuSeO}_3 \cdot \text{CuO}$, sugerido en la literatura para el horneado del CuSe a 300°C [147], etc.). Dado que la proporción de Se aumenta a medida que se profundiza en la muestra, y que el In presente en la muestra en estos niveles no proviene exclusivamente del In_2O_3 , se concluye que la composición de estas capas es rica en Se, probablemente en forma de CuInSe_2 .

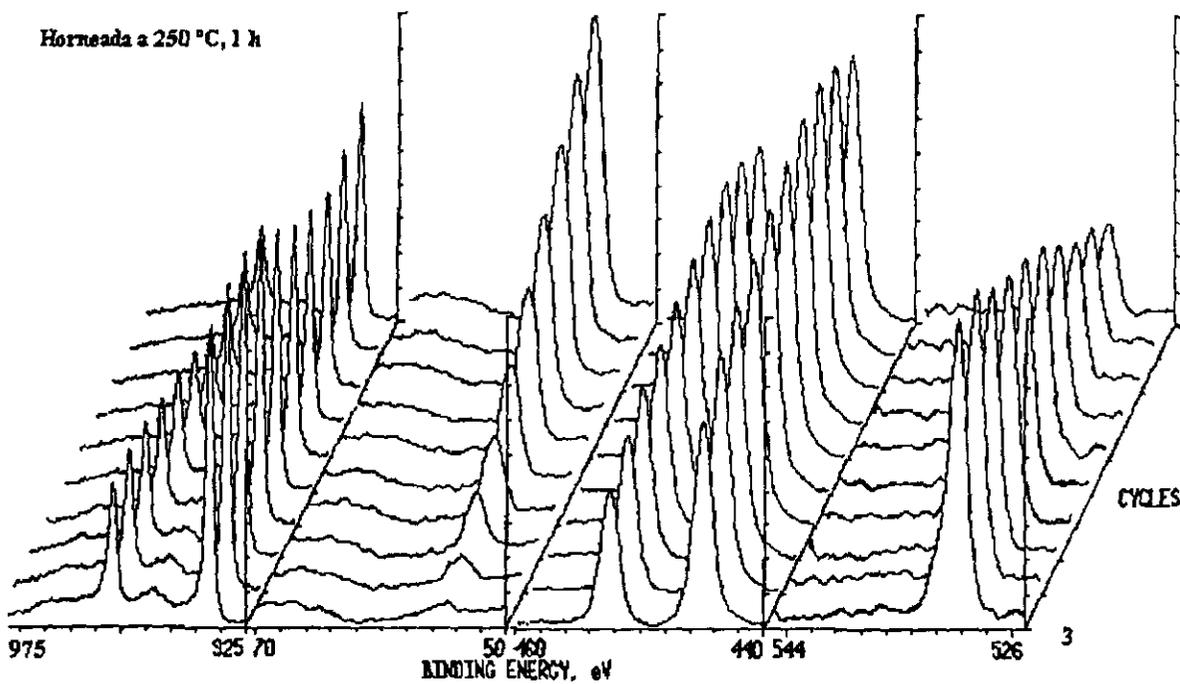
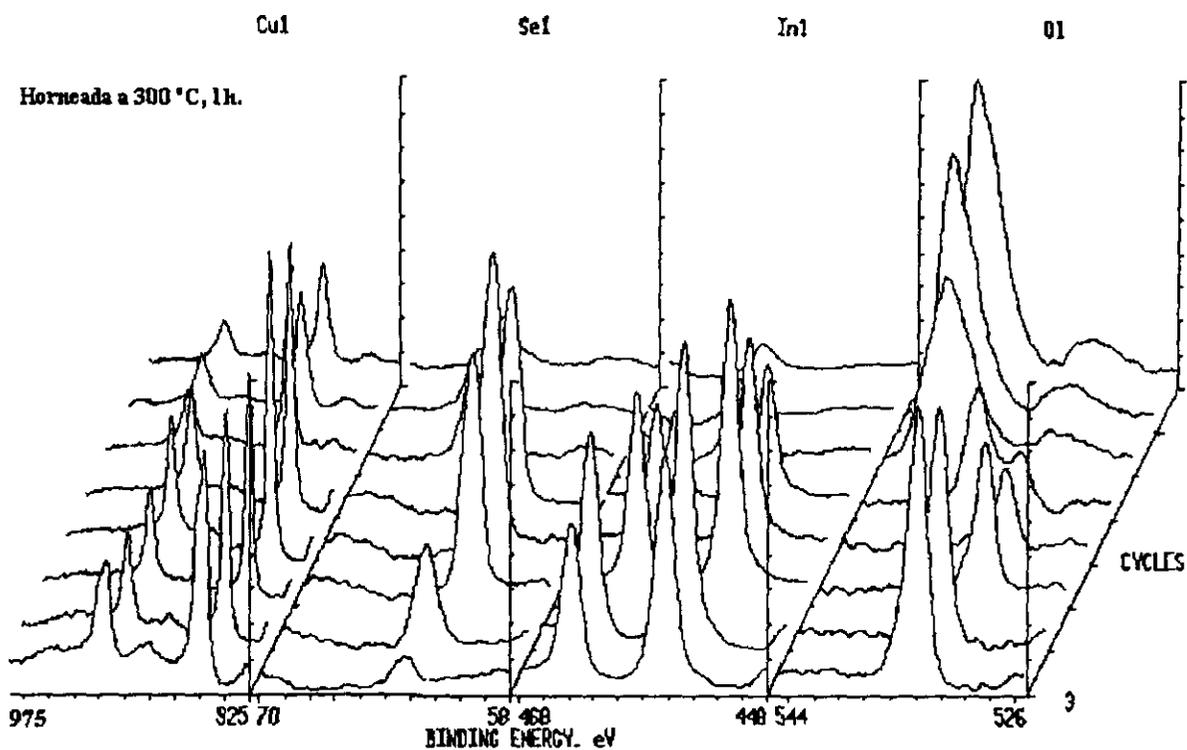


Figura IV.2.2. Espectros de XPS del perfil de profundidad de las muestras de $Cu_{2-x}Se-In$ horneadas a 250°C y a 300°C.

Para el caso de la muestra horneada a 300°C, la capa inicial consiste de la mezcla de In_2O_3 más compuestos de cobre (no identificados). Después de cinco ciclos de erosión, existe mayor proporción de Cu, de In y de Se (quizá formando el CuInSe). Este espectro indica que el substrato de vidrio se alcanzó entre los 8 y 9 ciclos de desgaste, de cinco minutos cada uno, mostrando una cantidad residual de Cu, indicando que éste ha penetrado en el substrato de vidrio, lo que quizá le confiera al material una mayor adherencia.

Nótese que por XRD no es posible detectar el Cu_2O en las muestras horneadas de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-In}$, como ocurre cuando se hornea el Cu_{2-x}Se a las mismas condiciones (ver figura IV.2.1). Se puede decir que la presencia del In, y en particular la capa superficial de In_2O_3 (barrera superficial que reduce las pérdidas del In y del Se, como en el caso de las películas de CdSe-In , descritas en la sección III.1), inhibe la formación de óxidos de cobre, y permite la obtención del compuesto ternario CuInSe_2 .

b). Películas Delgadas de $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$.

Cuando el In se evapora directamente sobre substratos de vidrio (portaobjetos), la intensidad de los picos en los patrones de XRD es dramáticamente mayor que la que se observa cuando se evapora sobre películas substrato (similar a lo ocurrido en el sistema In-CdSe , sección III.2), como puede observarse en la figura IV.2.1 y en la figura IV.2.3, respectivamente, indicando la formación de una película de In de mayor cristalinidad cuando éste se evapora sobre portaobjetos limpios. Aunque la cantidad evaporada de In evaporada fue la misma en ambas estructuras, los espectros de XRF indican diferencias en la cantidad de In presente en las muestras sin hornear, de aproximadamente 30 % (ver sección III.2).

En la figura IV.2.3 se muestra la evolución de los picos de difracción de los patrones de XRD de las muestras de $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$ horneadas durante 1 h a las temperaturas de 150°C, 200°C, 250°C y 300°C, en atmósfera de aire a presión atmosférica. Los picos de difracción de los planos (101) y (202) (100 % y 11 % de intensidad relativa, respectivamente) del In (JCPDS 5-642), disminuye de manera simultánea al aumento del pico del plano (222) del In_2O_3 (JCPDS 6-416). La proporción de In en la muestra horneada a 250°C es muy pequeña, y desaparece totalmente cuando el horneado se prolonga hasta 2 h y también cuando las muestras son horneadas a 300°C. Por el contrario, el pico de In_2O_3 aumenta

conforme aumenta la temperatura de horneado, indicando que no existe inhibición de la oxidación del In. El tamaño de grano de los picos de In_2O_3 para las muestras horneadas a las distintas temperaturas es de entre 6 nm y 10 nm, como función de la temperatura de horneado.

Para las muestras de $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$ horneadas a 150°C y 200°C , los picos de difracción observados se ajustan al patrón estándar de difracción de la berzelianita, tanto en posición como en intensidad relativa, mientras que los correspondientes a las muestras horneadas a 250°C y 300°C exhiben un corrimiento hacia posiciones menores, siendo mayor el corrimiento para los picos de mayor ángulo de difracción, perdiendo la correspondencia con el patrón estándar de la berzelianita y ajustándose al estándar del CuInSe_2 , tanto en posición angular de los picos como en intensidad relativa de los mismos.

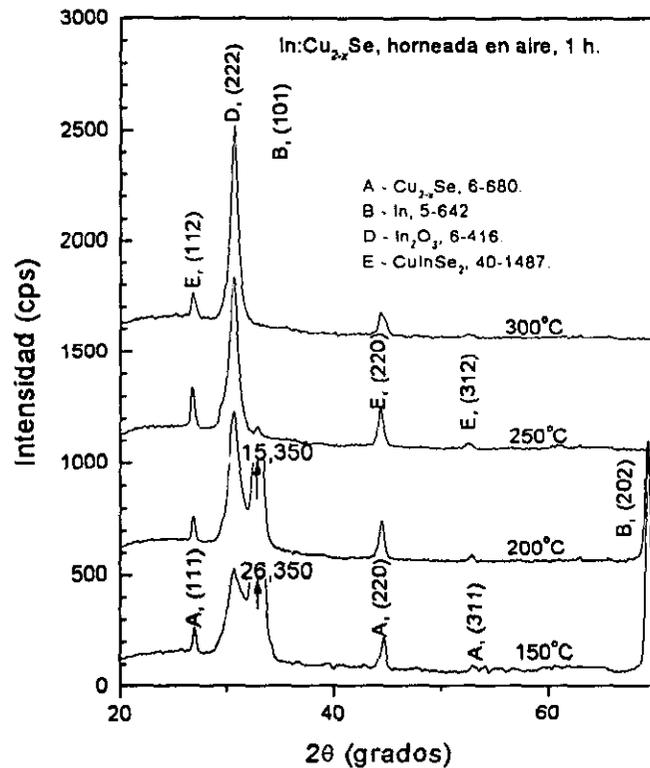


Figura IV.2.3. Patrones de XRD de muestras de $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$ horneadas durante 1 h en atmósfera de aire a presión atmosférica, a las temperaturas de 150°C , 200°C , 250°C y 300°C .

En los patrones de las muestras horneadas a 250°C y a 300°C, el pico de mayor intensidad es el correspondiente al plano (112) del CuInSe₂, primero de la serie de tres observados, ubicado en la posición de menor ángulo de difracción, aunque el segundo pico (220) tiene una intensidad relativa semejante a la del primero, difiriendo del estándar correspondiente (JCPDS 40-1487), para el cual la intensidad relativa de este es del 51 % (ver tabla IV.2.1) por lo que se puede decir que el CuInSe₂ formado bajo las condiciones antes descritas, está orientado preferencialmente en la dirección correspondiente al plano (220). Por otro lado, existe un cambio sensible en el tamaño de grano, variando de entre 15 nm y 18 nm, dependiendo de la temperatura y del tiempo de horneado; tal modificación en el tamaño de grano es esperada en los procesos de transformaciones de fase y de formación de nuevos compuestos. Todos estos elementos reafirman la hipótesis de la formación del CuInSe₂.

Lo anterior indica que la formación del CuInSe₂ ocurre a temperaturas superiores a 200°C, cuando las muestras se hornean en atmósfera de aire, y es detectable por XRD para las muestras horneadas a 250°C.

Con el objetivo de obtener una mejor calidad del CuInSe₂ formado, se diseñó el experimento del horneado de las muestras bajo condiciones de vacío, para reducir al mínimo la disponibilidad de oxígeno, reduciendo la formación del In₂O₃, tener mayor cantidad de In disponible para reaccionar con el compuesto de partida, el Cu_{2-x}Se, y obtener quizá una mayor cantidad de CuInSe₂ de mayor cristalinidad. Los patrones de XRD de las muestras de In-Cu_{2-x}Se horneadas durante 1 h a las temperaturas de 150°C, 200°C, 250°C y 300°C bajo condiciones de vacío de 7.5X10⁻⁷ torr, se muestran en la figura IV.2.4.

En la figura IV.2.4 se observa evidencia de In en muestras horneadas a 250°C, aún en aquellas horneadas 2 h (en contraste al proceso de horneado en aire, donde el In desaparece totalmente con el horneado durante 2 h a 250°C); no existe evidencia de In en los patrones de las muestras horneadas a 300°C. El tamaño de grano del In permanece prácticamente constante (20 nm) con la temperatura de horneado, a pesar de la dramática disminución en la intensidad de sus picos (20500, 16700 y 825, para horneado a 150°C, 200°C y 250°C, respectivamente).

Se observa también la formación de In₂O₃, debido a que cierta fracción de In

reacciona con el oxígeno adsorbido en las fronteras de grano, dado que la concentración de oxígeno atmosférico es muy pequeña. El In_2O_3 es observado desde el horneado a 150°C , cuyo tamaño de grano es prácticamente constante (aproximadamente 7 nm) para las distintas temperaturas de horneado, así como la intensidad relativa de los picos de difracción, lo cual indica que el oxígeno disponible se agota durante el proceso de horneado a 150°C , y el In excedente queda disponible para reaccionar con el Cu_{2-x}Se y formar entonces el CuInSe_2 .

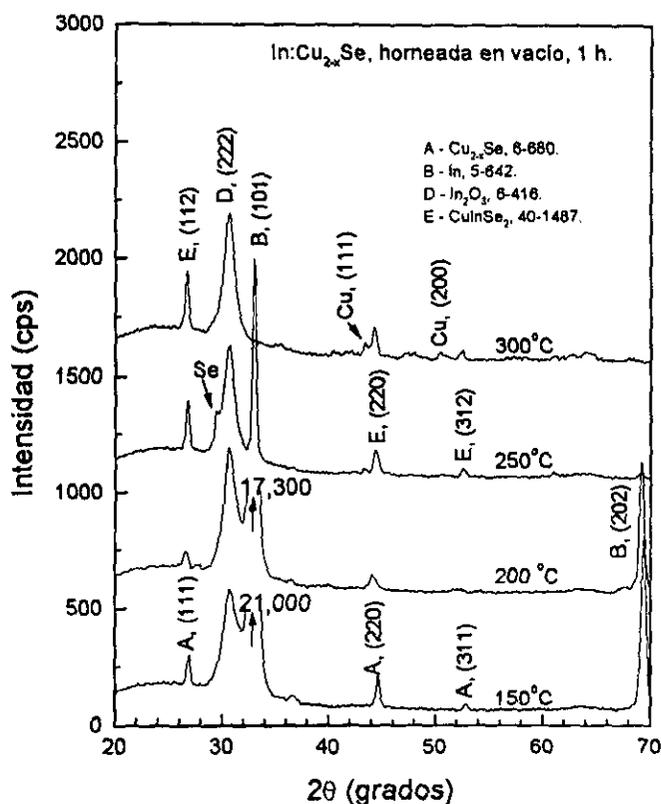


Figura IV.2.4. Patrones de XRD de muestras de $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$ horneadas durante 1 h, a las temperaturas de 150°C , 200°C , 250°C y 300°C , bajo condiciones de vacío (7.5×10^{-7} torr).

El corrimiento de los picos de difracción hacia menores ángulos de difracción (más notorio en los picos de los planos de difracción (220) y (312)), se observa desde el espectro de difracción de la muestra horneada a 200°C (en contraste con la muestra horneada en atmósfera de aire, donde el CuInSe_2 se observa a partir de la muestra horneada a 250°C),

por lo que, bajo condiciones de vacío, el inicio de la formación del CuInSe_2 ocurre a 200°C o quizá a temperaturas ligeramente menores. En la tabla IV.2.2 se presentan los resultados del tamaño de grano calculado a las distintas temperatura y de las intensidades relativas de los picos de difracción de las muestras horneadas bajo condiciones de vacío (7.5×10^{-7} torr) y del patrón de difracción estándar del CuInSe_2 (JCPDS 40-1487).

La notable reducción en el tamaño de grano de las muestras horneadas a 200°C , puede ser explicado asumiendo que a esta temperatura los granos de Cu_{2-x}Se han disminuido notablemente su tamaño, debido a que el Cu_{2-x}Se reacciona con el In para formar el CuInSe_2 , cuyos granos están en proceso de crecimiento; es decir, los granos de CuInSe_2 crecen a expensas de los granos de Cu_{2-x}Se , debido a lo cual los picos se ensanchan y las intensidades relativas de difracción de los primeros dos picos de difracción son muy semejantes.

Tabla IV.2.2. Tamaño de grano e intensidad relativa de picos de difracción para muestras de In- Cu_{2-x}Se como función del tiempo y de la temperatura de horneado bajo condiciones de vacío (7.5×10^{-7} torr).

Temp. de horneado ($^\circ\text{C}$)	Tamaño de grano (nm).					Int. relativa (%), experimental.		
	Cu_{2-x}Se , CuInSe_2		In_2O_3		In	Cu_{2-x}Se , CuInSe_2 : 1h		
	Duración del horneado					Plano de difracción (<i>hkl</i>)		
	1 h	2 h	1 h	2 h	1 h	(112)	(220)	(312)
150	21.1	20.3	6.4	6.1	19.8	100	100	19
200	14.1	17.4	7.7	6.8	21.7	100	97	22
250	22.0	22.7	6.8	7.2	20.9	100	44	15
300	22.1	23.3	7.3	7.4		100	48	15
<i>Intensidad relativa del estándar de CuInSe_2 (JCPDS 40-1487).</i>						100	51	25

Nótese que en la muestra horneada a 250°C aparecen picos adicionales: uno a la izquierda del de In_2O_3 , el cual ha sido identificado como el pico de 100 % de intensidad relativa de Se, JCPDS 27-603, ubicado en $2\theta = 29.476^\circ$, el cual no aparece en la muestra horneada a 300°C , debido a la pérdida de Se vía sublimación de SeO_2 (317°C a presión atmosférica). Existe otros picos de difracción, ubicados en $2\theta = 43.3^\circ$ y 50.433° ; identificados como los de máxima intensidad de difracción (100 % y 46 %) del Cu, JCPDS 4-836, de estructura cúbica ($a = 3.615 \text{ \AA}$ y densidad calculada de 8.94 gr/cm^3), correspondientes a los planos de difracción (111) y (200), respectivamente.

Se observa también importante incremento en el tamaño de grano del CuInSe_2 entre

200°C y 250°C, y uno menor entre 250°C y 300°C, y como función del tiempo de horneado, en contraste con el tamaño de grano del In_2O_3 y del In, los cuales permanecen prácticamente constantes en 7 nm y 21 nm, respectivamente. Por otro lado, el patrón de intensidades relativas de difracción de los tres principales picos de difracción, de las muestras horneadas a 250°C y 300°C, son muy semejantes a los del estándar de difracción correspondiente al CuInSe_2 , de donde se puede concluir que no existe crecimiento u orientación preferencial de los cristales del CuInSe_2 obtenido.

La coincidencia entre los patrones de XRD de las muestras horneadas a 250°C y a 300°C con el patrón de difracción estándar del CuInSe_2 , JCPDS 40-1487, permite establecer que el proceso de horneado de una muestra de $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$ a 250°C o 300°C bajo condiciones de vacío (7.5×10^{-7} torr), es una nueva ruta para la obtención del importante material ternario CuInSe_2 .

Estos son los primeros resultados de esta técnica de preparación del CuInSe_2 , la cual debe ser perfeccionada en estudios posteriores. Se requiere de mucho trabajo adicional para determinar el mecanismo exacto a través del cual ocurre la reacción que conduce al CuInSe_2 , modificar cantidades de In, temperaturas de horneado, espesores de película y tiempo de horneado, con el objetivo de obtener mayores espesores de material (algunas micras), y fundamentalmente mayores espesores de grano (del orden de una micra), para su aplicación potencial en la fabricación de celdas solares del tipo heterounión a base de CuInSe_2 , así como materiales con menor proporción de óxido de indio y sin los excesos de Cu y Se observados.

IV.2.3.3. Caracterización óptica.

a). Espectros de Transmitancia y Reflectancia.

Los espectros de T (%) para las muestras de $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$ sometidas a los procesos de horneado durante 1 h, tanto en atmósfera de aire (A) como bajo condiciones de vacío (V), a 250°C y 300°C, se presentan en la figura IV.2.5. El incremento de aproximadamente el 100 % en T (%) observado cuando las muestras son horneadas a 300°C, respecto de las horneadas a 250°C, está asociado a la eliminación de la fase de In en las muestras, como puede apreciarse en los patrones de XRD mostrados en las figuras IV.2.3 y IV.2.4. La

notable diferencia en los máximos de transmitancia para las muestras horneadas a 300°C, podría estar asociada a la gran cantidad de In_2O_3 presente en las muestras, considerablemente mayor en la muestra horneada en aire, y quizá a la menor cantidad de CuInSe_2 formado, debido a la menor disponibilidad de In, el cual fue utilizado mayoritariamente en la formación del In_2O_3 , por lo que las muestras horneadas en aire están constituidas por una mezcla de Cu_{2-x}Se , CuInSe_2 e In_2O_3 .

La información disponible es insuficiente para corroborar lo anterior, y para establecer la ubicación precisa de los materiales como función de la profundidad del material, el cual seguramente es un material estratificado; se requieren de estudios adicionales.

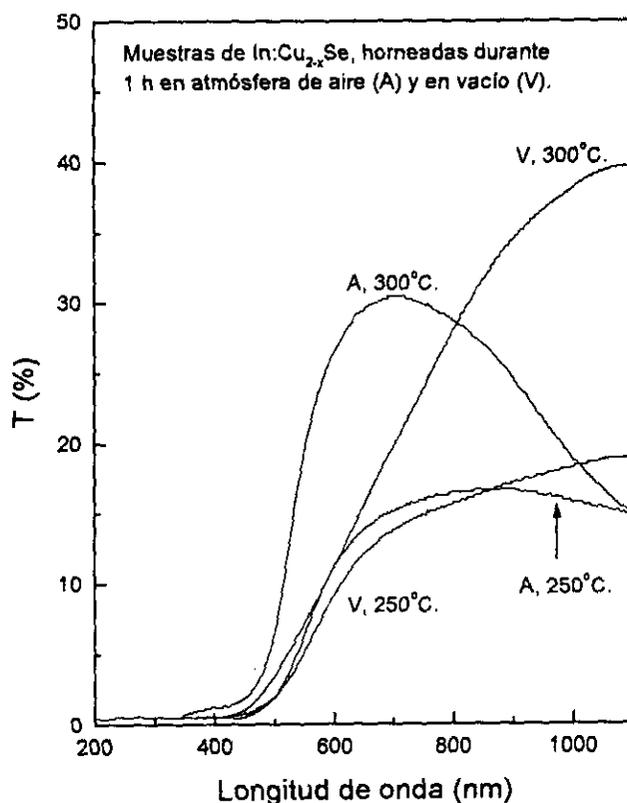


Figura IV2.5. Espectros de T (%) para muestras de $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$ horneadas durante 1 h, tanto en atmósfera de aire (A) como bajo condiciones de vacío (V), a 250°C y 300°C.

b). *Evaluación de la Brecha de Energía, E_g*

En la gráfica IV.2.6 se muestran las curvas α^2 vs. $h\nu$ para las muestras de $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$

horneadas durante 1 h a 250°C y 300°C, bajo condiciones de vacío (7.5×10^{-7} torr), de donde es posible obtener el valor del E_g correspondiente a transiciones directas del CuInSe_2 obtenido bajo las condiciones antes descritas.

Los valores de la brecha de energía encontrados para las muestras horneadas a 250°C y 300°C son 1.44 eV y 1.19 eV, respectivamente. Estos valores pueden compararse con los reportados en la literatura, 1.04 eV [90] para el CuInSe_2 grueso, valor que varía dependiendo de la proporción atómica de Cu / In en el material; desde 1.24 eV hasta 1.01 cuando Cu / In varía de 0.4 hasta 1.118 [201].

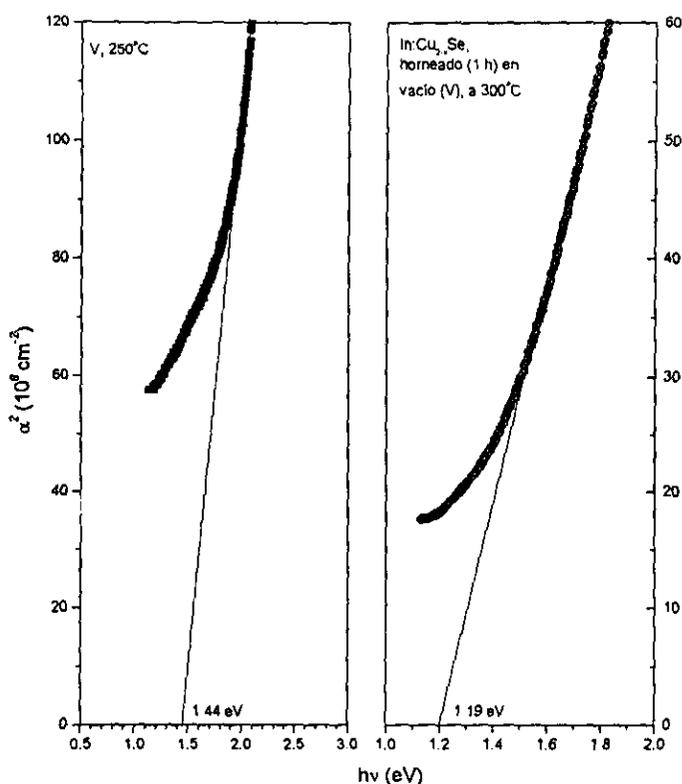


Figura IV.2.6. α^2 vs. $h\nu$ para muestras de $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$ horneadas durante 1 h, bajo condiciones de vacío (V), a 250°C y 300°C.

IV.2.3.4. Caracterización eléctrica.

a). Películas Delgadas de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-In}$.

Todas las muestras de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-In}$, tanto las muestras sin hornear y como las horneadas, exhiben una alta conductividad eléctrica tipo p . El CuInSe_2 , obtenido mediante el horneado en atmósfera de aire de las muestras de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-In}$, es un material más estable que

el Cu_{2-x}Se , pudiendo conservar sus propiedades eléctricas hasta 350°C , en contraste con las películas de Cu_{2-x}Se , las cuales conservan sus propiedades eléctricas solo hasta una temperatura de 250°C , como se puede observar en la figura IV.2.7, donde se ha graficado R_{\square} vs. temperatura de horneado.

El valor promedio de R_{\square} es de $20 \Omega/\square$, para muestras horneadas hasta las temperaturas antes indicadas. Para procesos de horneado a temperaturas superiores a las antes citadas, R_{\square} crece rápidamente, como resultado de procesos de descomposición de los materiales (formando quizá, óxidos estequiométricos de Cu e In, hipótesis a ser verificada).

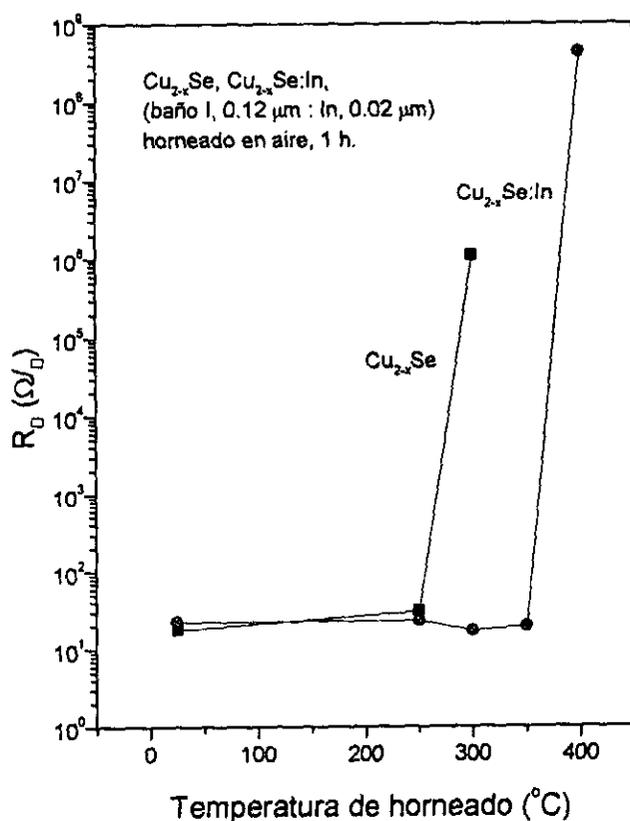


Figura IV.2.7. R_{\square} vs. temperatura de horneado para muestras de Cu_{2-x}Se y de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}:\text{In}$ horneadas en durante 1 h en atmósfera de aire.

b). Películas Delgadas de In- Cu_{2-x}Se .

Todas las muestras de In- Cu_{2-x}Se exhiben una relativamente alta conductividad eléctrica tipo p , determinada mediante la técnica de la punta caliente.

El comportamiento eléctrico de las muestras de In- Cu_{2-x}Se horneadas durante 1 h a

distintas temperaturas, tanto en atmósfera de aire como bajo condiciones de vacío (7.5×10^{-7} torr), se muestran en la figura IV.2.8, donde se ha graficado R_{\square} vs. temperatura de horneado. Las muestras horneadas en aire son menos resistivas que las horneadas en vacío durante períodos iguales y a la misma temperatura de horneado, aumentando la R_{\square} desde aproximadamente $10 \Omega/\square$ hasta aproximadamente $45 \Omega/\square$, conforme aumenta la temperatura. El aumento de R_{\square} para las muestras horneadas en vacío es considerablemente mayor para las muestras horneadas a 300°C , llegando a valores de aproximadamente $500 \Omega/\square$, debido probablemente a la obtención de materiales con composición más cercana a la estequiometría del CuInSe_2 .

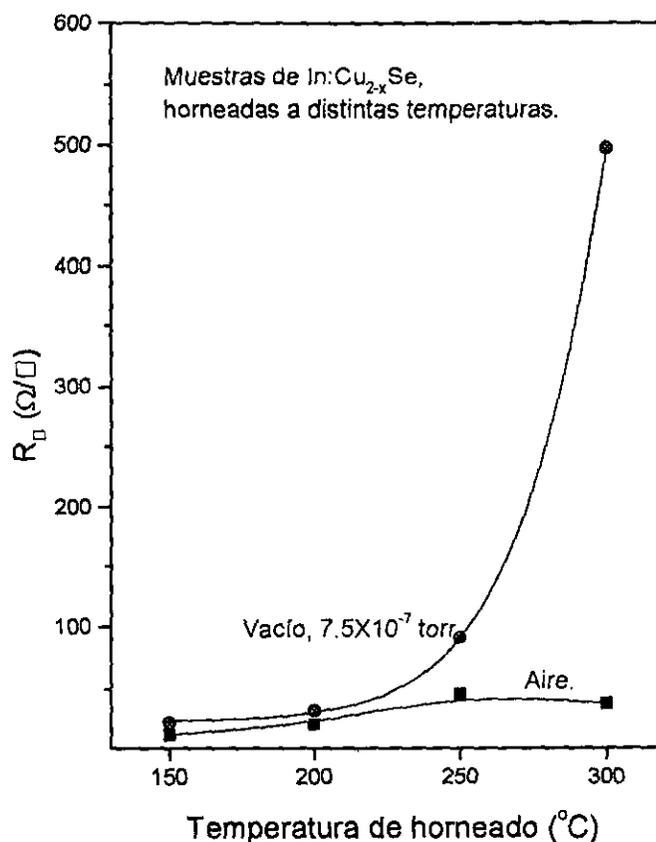


Figura IV.2.8. R_{\square} vs. temperatura de horneado para muestras de $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$ horneadas durante 1 h, en atmósfera de aire y bajo condiciones de vacío, 7.5×10^{-7} torr.

En la gráfica IV.2.9 se muestra el efecto de la duración del proceso de horneado en la

resistencia de cuadro de las muestras horneadas a 300°C, tanto en atmósfera de aire como bajo condiciones de vacío, observando un ligero incremento en R_{\square} .

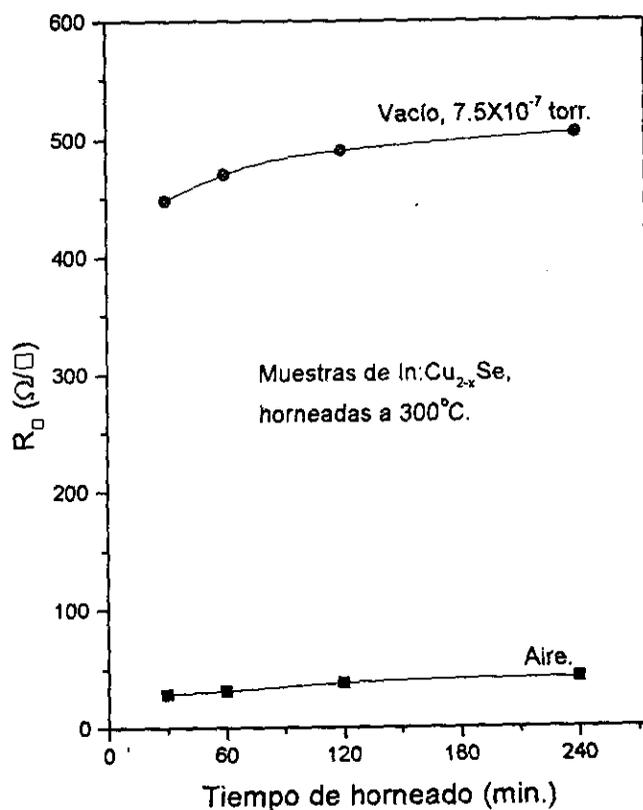


Figura IV2.9. R_{\square} vs. tiempo de horneado para muestras de In-Cu_{2-x}Se horneadas a 300°C, en atmósfera de aire y bajo condiciones de vacío, 7.5×10^{-7} torr.

Las muestras horneadas en aire a 300°C, tienen menores resistencias de cuadro que las horneadas en vacío, indicando que la presencia del In₂O₃, obtenido en mayor proporción en los procesos de horneado en atmósfera de aire, debe participar de alguna manera en la conducción de portadores. Posiblemente el óxido de indio es no estequiométrico, y participa de manera activa en la conducción de portadores, aún más que el selenuro de cobre indio. Se requiere de estudios mas detallados para determinar el papel que desempeña este material, desde el punto de vista de conducción eléctrica, además de determinar exactamente su ubicación en las muestras, en ambos tipos de estructuras: Cu_{2-x}Se-In y In-Cu_{2-x}Se horneadas a distintas temperaturas y condiciones atmosféricas.

IV.2.4. Conclusiones.

El espesor de las películas de Cu_{2-x}Se obtenidas bajo las mismas condiciones, y a partir del mismo baño químico, es mayor en aproximadamente 60 %, cuando éste se deposita sobre una capa delgada de In ($0.02 \mu\text{m}$), respecto del obtenido sobre los portaobjetos de vidrio limpios, debido a que la matriz de In funciona como centros de nucleación.

La capa de In evaporada directamente sobre los portaobjetos posee una mejor cristalinidad, y mayor cantidad, respecto al evaporado sobre la película de Cu_{2-x}Se , cuando se evapora la misma cantidad de In. Estos fenómenos están asociados a la mayor movilidad de los átomos de In en la superficie del vidrio y al posiblemente mayor coeficiente de adherencia del vidrio, respecto al de la película substrato de selenuro de cobre.

El horneado de las muestras de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-In}$, en atmósfera de aire a 300°C , produce una mezcla de Cu_{2-x}Se , In_2O_3 (esencialmente amorfo) y CuInSe_2 . La incorporación de la capa de In reduce sensiblemente la formación de óxidos de cobre.

El horneado de las muestras de $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$, en atmósfera de aire a 300°C , resulta en la obtención del CuInSe_2 , por el notable incremento en la intensidad del pico de difracción correspondiente al plano (112), y el corrimiento más notorio de los picos de difracción correspondientes a los planos (220) y (312). La transformación del $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$ a CuInSe_2 ocurre a $T > 200^\circ\text{C}$ para el caso del horneado en aire, y $T = 200^\circ\text{C}$ para el caso del horneado en vacío, aumentando la cristalinidad del material conforme aumenta la temperatura de horneado.

El tamaño de grano promedio del CuInSe_2 de aproximadamente 18 nm para las muestras horneadas en aire y de 23 nm para las horneadas en vacío, mientras que el de In_2O_3 es < 10 nm en ambos casos, observando una notable reducción en la intensidad de los picos de difracción del In_2O_3 en las muestras horneadas en vacío, lo que permite mayor disponibilidad de In para la formación del CuInSe_2 .

El patrón de intensidades de difracción de los planos (112), (220) y (312) del CuInSe_2 se ajusta mejor al estándar correspondiente, para las muestras horneadas en vacío a 250°C y 350°C , por lo que estas son las mejores condiciones encontradas para la obtención del CuInSe_2 .

Los valor de E_g (transiciones directas) de las muestras de CuInSe_2 obtenidas del proceso de horneado de las muestras de $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$, a 250°C y 300°C , bajo condiciones de vacío, son: 1.44 eV y 1.19 eV, respectivamente, valores comparables con el reportado en la literatura, 1.04 eV, para el material grueso.

Las muestras de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-In}$, sin hornear y las horneadas en aire, poseen resistencias de cuadro de aproximadamente $20 \Omega/\square$, con conductividad eléctrica tipo p .

Todas las muestras de $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$, horneadas y sin hornear, exhiben una relativamente alta conductividad eléctrica tipo p . La R_{\square} de las muestras horneadas en aire varía de $10 \Omega/\square$ hasta $45 \Omega/\square$, conforme aumenta la temperatura de horneado. Las muestras horneadas en vacío son más resistivas; R_{\square} varía entre $20 \Omega/\square$ y $500 \Omega/\square$ como función de la temperatura de horneado, y entre $450 \Omega/\square$ y $500 \Omega/\square$ como función del tiempo de horneado a 300°C , debido probablemente a la obtención materiales con composición más cercanos a la estequiometría del CuInSe_2 .

Se ha presentado una ruta alternativa a las reportadas anteriormente, para la obtención de CuInSe_2 , material importante en la fabricación de celdas solares de película delgada, a partir de procesos de horneado en vacío de muestras de $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$, donde la película delgada de Cu_{2-x}Se se obtuvo a partir de la técnica de baño químico, usando selenosulfato de sodio como el reactivo fuente de los iones Se^{2-} .

Uno de los principales retos a futuro es la obtención de películas delgadas de CuInSe_2 de mayores espesores y con mayores tamaños de grano, $> 100 \text{ nm}$, para poder entonces pensar en la posibilidad real de aplicar los materiales obtenidos por esta vía en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos (celdas solares de película delgada), reduciendo de esta manera los efectos de los potenciales intergranulares y aumentar la movilidad de portadores a través del material.

IV.3. Aplicaciones Propuestas para los Materiales Extrínsecos tipo *p* en Celdas Solares de Tipo Heterounión.

En este capítulo se ha mostrado la técnica experimental para la obtención de materiales semiconductores extrínsecos tipo *p*, Cu_{2-x}Se y CuInSe_2 . En particular, se obtuvo el Cu_{2-x}Se , vía Na_2SeSO_3 (reactivo de fácil preparación en el laboratorio), material que al ser horneado bajo condiciones de vacío (400°C , 50 mtorr), se transforma parcialmente a Cu_2Se , en cuyo caso exhibe un valor de brecha de energía indirecta de hasta 1.16 eV (ver tabla IV.1.7). De acuerdo con lo anterior, se puede esperar que una heterounión del tipo $(n)\text{CdS}$ - $(p)\text{Cu}_2\text{Se}$, que exhiba valores de factores de eficiencia espectral de alrededor de 56 %, en analogía con los resultados mostrados en la tabla I.3 para la heteroestructura de $(n)\text{CdS}$ - $(p)\text{Cu}_2\text{Se}$ ($E_g = 1.1$ eV), con $\eta_1 = 56.46$ % para AM1. Como se ha dicho previamente, este tipo de heteroestructuras puede presentar el problema de migración de átomos de cobre, lo cual eventualmente destruiría la heteroestructura. De aquí surge la necesidad de encontrar materiales ternarios, en los cuales la presencia de un segundo catión, debido a fuerzas de repulsión coulombiana, obliga a que los átomos de Cu(I) permanezcan en sus sitios, evitando así el deterioro de la heteroestructura. Tales compuestos ternarios pueden ser, como ha sido discutido en el capítulo anterior, Cu_3BiS_3 , Cu_3SbS_4 , o bien, compuestos ternarios conocidos como selenuros de cobre indio (CIS), los cuales han sido ampliamente estudiados en la literatura [90, 195 – 204]; las heteroestructuras basadas en estos materiales han mostrado eficiencias totales, experimentales, de 15 % [197] y hasta 17 % [19], y eficiencias teóricas totales de 27.06 % (ver tabla I.2), con un factor de eficiencia espectral de 57.49 % para AM1 [8], el cual es uno de los valores más altos de las heteroestructuras de las que se dispone información, mostradas en la tabla I.3, aún mayores a los factores de eficiencia espectral de las homouniones de Si y de GaAs (ver tabla I.2).

En este trabajo se describe la técnica para la obtención de CuInSe_2 , iniciando con la evaporación térmica en vacío de una película de In de 20 nm, sobre portaobjetos de vidrio, seguido por el depósito de una película de Cu_{2-x}Se de aproximadamente 0.22 μm de espesor, obtenida por depósito químico vía SSS, con una duración de depósito de 6 h a temperatura ambiente. A continuación se procede a hornear las muestras en aire o en

vacío, para dar lugar a la reacción del selenuro de cobre con el In, induciendo la formación del selenuro de cobre indio, a través de la reacción



Por supuesto, la técnica requiere de un proceso de afinación, para obtener una mejor calidad de CIS, dado que hay evidencias de que las muestras así obtenidas son una mezcla de CIS, Cu e In_2O_3 ; pero estos resultados preliminares son muy prometedores, dado que el material resultante (horneado a 300°C en vacío) posee una brecha de energía de 1.19 eV (ver figura IV.2.6), valor muy cercano al ideal para obtener una máximo factor de respuesta espectral (1 eV).

Es posible, pues, la fabricación de heteroestructuras como las descritas en la sección III.3: $(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}-(n)\text{CdSe}-(i)\text{CdSe}-p\text{-metal}$ o $(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}-(n)\text{ZnSe}-(i)\text{CdSe}-p\text{-metal}$, en las que la capa *p* puede ser el CIS obtenida mediante la técnica descrita en este capítulo, o bien, fabricar la heteroestructura sugerida en la tabla I.2, consistente en $(n)\text{CdS}-(p)\text{CuInSe}_2$. También es posible la substitución del material ventana de $(n)\text{CdS}$ por $(n)\text{ZnSe}$ o por $(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}-(n)\text{ZnSe}-(p)\text{CuInSe}_2$, con lo que se espera que el factor de eficiencia espectral sea mayor de 58 %, dado que tanto el $(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ como el $(n)\text{ZnSe}$ son materiales de brecha de energía más amplia que la del $(n)\text{CdS}$; 3.272 eV, 2.82 eV y 2.42 eV, respectivamente.

La obtención de películas delgadas de CuInSe_2 de mayores espesores, con mayores tamaños de grano, > 100 nm, y materiales mucho más puros, son los principales retos de investigación en futuros trabajos, para poder estar en condiciones reales de fabricar dispositivos fotovoltaicos (celdas solares de película delgada), basados en los materiales objeto de estudio en el presente trabajo. Lo anterior conllevaría a la reducción de los efectos de los potenciales intergranulares y a aumentar la movilidad de portadores a través del material, etc., reflejándose finalmente en un incremento en la eficiencia total de los dispositivos.

RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES

En esta sección se presentan los principales resultados y conclusiones obtenidas del trabajo experimental desarrollado y de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de los materiales en estudio, películas delgadas de selenuros de metales (Bi, Cd, Cu y Zn), obtenidas a partir de la técnica de depósito en baño químico, y sometidas a distintos tratamientos postdepósito. Se propone la aplicación de los materiales intrínsecos, tipo n y tipo p , desarrollados en este trabajo, para la fabricación de heteroestructuras fotovoltaicas.

Materiales Intrínsecos

Selenuro de Cadmio

Se obtuvieron películas delgadas de CdSe, por tres diferentes rutas: vía citrato, y vía tartrato, empleando la DMSU como reactivo fuente de los iones Se^{2-} , y vía SSS, empleando el selenosulfato de sodio como fuentes de los iones S^{2-} . En orden de mayor a menor, por la razón de depósito de película, se encuentran el proceso del tartrato, el del citrato, y el del SSS (figura II.1.1). La N,N-dimetilselenourea fue sintetizada por primera vez en laboratorios del CIE.

En ningún caso el máximo espesor de película obtenido es mayor de $0.3 \mu\text{m}$. Existen problemas de adherencia cuando el espesor es mayor de $0.16 \mu\text{m}$ (vía citrato) y $0.28 \mu\text{m}$ (vía tartrato). El uso de películas sustrato inhibe los problemas de desprendimiento, y el incremento de la temperatura de depósito aumenta significativamente el espesor final de la película de CdSe obtenida. Mediante depósitos sucesivos es posible obtener películas de CdSe de buena calidad de $\sim 1 \mu\text{m}$, sobre películas sustrato.

La brecha de energía del CdSe sin hornear es 2 eV , debido a efectos de confinamiento cuántico, se reduce hasta valores de 1.7 eV para muestras horneadas en aire a 400°C , y tamaño de grano de aproximado de 10 nm . La estructura predominante del CdSe es hexagonal (cadmoselita, estructura tipo wurtzita, figura II.1.6).

Las muestras sin tratamiento térmico son poco fotosensibles, propiedad que aumenta dramáticamente, fotosensibilidades $> 10^5$ (figura II.1.7) al ser horneadas en aire

a alrededor de 400°C durante 1 h. Este fenómeno está asociado al aumento en la cristalinidad del material y a la quimisorción de oxígeno. Esta característica es muy importante para aplicaciones solares.

Selenuro de Bismuto

Las películas delgadas de selenuro de bismuto, Bi_2Se_3 , se obtuvieron vía DMSU, con espesores de 0.19 μm (50 h a temperatura ambiente), 0.28 μm (18 h a 40°C) y 0.62 μm (10 h a 70°C). Por primera vez se han obtenido espesores de películas mayores a 0.5 μm , a partir de la técnica DBQ.

Las películas delgadas de selenuro de bismuto sin hornear son de pobre cristalinidad y de naturaleza eléctrica intrínseca y ligeramente fotosensibles. El horneado a 200°C o 300°C, en atmósferas de aire o de nitrógeno, aumenta la cristalinidad a tamaños de grano de 12 nm. También modifica su conductividad eléctrica a material semiextrínseco, tipo n , con conductividades de hasta $10 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, debido a defectos estructurales por vacancias de Se.

Las muestras de Bi_2Se_3 sin hornear poseen valores de $E_g > 1.41 \text{ eV}$ correspondiente a transiciones directas. En las horneadas, ésta se reduce hasta 1.06 eV (E_g es mayor para espesores y/o tamaños de grano menores, ver figura II.2.5). Se detectó también la existencia de un segundo borde de absorción entre 0.2 eV y 0.35 eV, asociado a procesos de dispersión.

Las muestras de selenuro de bismuto preparadas a temperaturas de depósito mayores de 40°C, indican que las películas de Bi_2Se_3 consisten, esencialmente, de una mezcla de Bi_2Se_3 y de Bi_2O_3 (Bi_2Se_3 : Bi_2O_3), debido a un fenómeno de co-depósito de Bi_2Se_3 y de Bi_2O_3 (figuras II.3.4 y II.3.5)

La brecha de energía de las muestras obtenidas a altas temperaturas es mayor al observado para las muestras de temperatura ambiente. Se atribuye tal incremento a la presencia del Bi_2O_3 . La brecha para las muestras horneadas en atmósfera de N_2 a 300°C es de 1.33 eV (figura II.3.10)

La conductividad eléctrica para las muestras de Bi_2Se_3 horneadas en aire a 200°C es de $4.44 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (0.38 μm , tabla II.3.1). El uso de películas sustrato (Bi_2S_3 de 0.085 μm) y el horneado a 300°C a 100 mtorrs, aumenta σ hasta $522 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, debido a la

presencia de una mayor proporción de la fase Bi_2Se_3 rica en Bi (deficiente en Se). El Bi_2O_3 actúa en detrimento de la conductividad eléctrica de las muestras. Estos valores de conductividad eléctrica son mayores a los reportados en la literatura para el selenuro de bismuto obtenido por depósito químico.

Selenuro de Zinc

Se prepararon películas delgadas de ZnSe de buena calidad, vía DMSU, a 55°C , con espesores de $0.16\ \mu\text{m}$ (4 h) y $0.32\ \mu\text{m}$ (10 h),.

Las películas delgadas de ZnSe sin hornear y las horneadas en aire a $T \leq 300^\circ\text{C}$ son de muy pobre cristalinidad. El patrón de XRD del polvo precipitado en el baño indica que la estructura formada corresponde a la fase cúbica del ZnSe (figura II.4.1)

Cuando el ZnSe es horneado en aire a $T > 300^\circ\text{C}$, se transforma parcialmente a ZnO (cincita, figura II.4.2) y predomina en las muestras horneadas a 550°C . Se explora la posibilidad de preparar heteroestructuras del tipo $(i)\text{Zn}_{1-x}\text{Se}-\text{ZnO}_{1-x}(n)$.

La brecha del ZnSe sin hornear es de $\sim 3\ \text{eV}$ ($411\ \text{nm}$), ver figura II.4.5, y $\sim 2.7\ \text{eV}$ cuando se hornea en aire a 300°C . El ZnO obtenido de las muestras de ZnSe horneadas a 550°C tiene $E_g > 3.18\ \text{eV}$ (tamaño de grano de $\sim 19\ \text{nm}$).

Las muestras de ZnSe sin hornear son de naturaleza intrínseca, muy resistivas y su fotoconductividad es mínima; En las horneadas a 300°C se observa un ligero aumento en la conductividad atribuible a una mayor cristalinidad y a cierta no estequiometría, Zn_{1-x}Se . El uso del ZnSe como material ventana, requiere necesariamente de su conversión a material extrínseco tipo n . El ZnO es un material fotosensible (figura II.4.7).

Materiales Extrínsecos Tipo n

CdSe(In)-In₂O₃ y CdSe(In):In₂O₃

La técnica para la conversión de películas delgadas de CdSe químicamente depositadas a recubrimientos con conductividad tipo n , cuya composición es CdSe(In)-In₂O₃ y CdSe(In):In₂O₃, requiere de procesos de conversión pirolítica y difusión térmica de indio a partir de las estructura iniciales de CdSe-In e In-CdSe, respectivamente.

El horneado de las películas de CdSe-In y de In-CdSe en atmósferas de aire y de nitrógeno, a temperaturas superiores a 250°C , produce una capa superficial de óxido de

indio no estequiométrico, $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, en el CdSe-In, y en las fronteras de grano para el caso del In-CdSe. En ambos casos hay impurificación del CdSe y se obtiene CdSe(In) tipo n , donde los átomos de In actúan como donadores de electrones. El In aquí actúa además como fundente y promueve la recristalización del CdSe, aumentando su tamaño de grano hasta 20 nm y 30 nm (tabla III.1.2). Las fases estructurales identificadas en las muestras horneadas son: CdSe, fase hexagonal; In, fase tetragonal; e In_2O_3 , fase cúbica, figura III.1.1. La brecha de energía de las muestras horneadas de CdSe-In y In-CdSe, varía de 1.7 eV a 1.74 eV, figura III.1.9.

Se ha estimado que la conductividad eléctrica de la capa superficial de $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, es de $420 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (muestras de CdSe(In)- $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$), y para las muestras de CdSe(In): $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ es de $78 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. La alta conductividad eléctrica observada en las muestras de CdSe(In)- $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, y de CdSe(In): $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ se debe, principalmente, a la no estequiometría del $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ (lo que aumenta la concentración de portadores), la impurificación del CdSe con In (lo que convierte al CdSe en un material extrínseco tipo n , aumentando la concentración de portadores) y al incremento en la cristalinidad de la matriz de CdSe (lo que contribuye al incremento en la movilidad de portadores).

En este trabajo se reporta por primera vez la obtención de las heteroestructuras CdSe(In)- $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ y CdSe(In): $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$.

Películas de ZnSe(In)- In_2O_3

El horneado en aire (200°C o 300°C) de muestras de ZnSe-In, conduce a la formación de un compuesto formado por ZnSe intrínseco (capa inferior), ZnSe extrínseco, impurificado con In, en la parte superior de la capa de ZnSe y una capa superficial de $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ (con tamaño de grano de entre 17 nm y 27 nm, como función de la temperatura de horneado), es decir, (i)ZnSe:ZnSe(In)- $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$. Esta heteroestructura se reporta por primera vez en este trabajo. Se identificaron las fases cúbicas de ZnSe y de In_2O_3 en las muestras horneadas (figura III.2.1).

El valor de E_g que exhiben las muestras horneadas 250°C y 300°C, es de aproximadamente 2.7 eV (figura III.3.4).

Se observa un dramático incremento en la conductividad eléctrica (disminución de R_{\square}) de las muestras de ZnSe-In respecto de las muestras de ZnSe horneadas bajo

similares condiciones. Se reduce de valores de $\sim 10^{12} \Omega/\square$ (para muestras de ZnSe-In sin hornear y ZnSe horneado a 200°C) hasta $2780 \Omega/\square$ para la muestra de ZnSe-In horneada durante 30 min. a 200°C (una conductividad eléctrica de $2 \times 10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$), asumiendo que ésta se debe exclusivamente a la capa superficial $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ (se ha supuesto un espesor de 10 nm). Se proponen tres factores como responsables principales del dramático aumento en la conductividad eléctrica: la formación de una capa de $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ (cuya no estequiometría incrementa la concentración de portadores), la impurificación con In de una fracción de la capa de ZnSe, y el aumento en la cristalinidad de los material, lo cual contribuye al incremento en la movilidad de portadores.

Materiales Extrínsecos Tipo *p*

Selenuro de Cobre

Se obtuvieron películas delgadas de selenuro de cobre de buena calidad, vía Na_2SeSO_3 , sobre áreas de 10 cm^2 en portaobjetos y de 80 cm^2 en vidrio comercial de 3 mm. Los espesores de película típicos son menores a $0.25 \mu\text{m}$, figura IV.1.1, espesores mayores presentan problemas de adherencia.

El selenuro de cobre obtenido es de estructura cúbica, berzelianita, Cu_{2-x}Se , con $x = 0.15$ ($\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$). El tamaño de grano de las películas sin hornear varía entre 20 nm y 30 nm, dependiendo de las condiciones y tiempo de depósito. El horneado de las muestras de Cu_{2-x}Se en aire a 300°C , produce la oxidación parcial del material, formando el Cu_2O , cuprita (figura IV.1.2), mostrando estabilidad hasta 300°C (figura IV.1.5) bajo condiciones de vacío (N_2 a 300 mtorrs). El horneado a 400°C a 50 mtorr induce la transformación parcial de Cu_{2-x}Se a Cu_2Se (figura IV.1.6).

Se obtiene CuSe vía DMSU, clockmannita de estructura hexagonal, con pobre cristalinidad. El horneado a 300°C (50 mtorrs) aumenta el tamaño de grano menor a 22 nm y se transforma a Cu_7Se_4 cuando se hornea a 400°C en N_2 a 50 mtorrs (figura IV.1.7 y IV.1.8).

La brecha de energía estimada para el Cu_{2-x}Se , para transiciones directas e indirectas son 2.32 eV y 1.82 eV para las muestras sin hornear, 2.25 eV y 1.67 eV para las muestras horneadas a 300°C en N_2 a 50 mtorrs; y 2.17 eV y 1.16 eV para las horneadas a 400°C en N_2 a 50 mtorrs, respectivamente. El CuSe sin hornear tiene una

brecha directa de 2.15 eV. La brecha indirecta de las muestras horneadas es 1.66 eV (300°C) y 1.3 eV (400°C, Cu₇Se₄), tabla IV.1.7.

Las películas delgadas de selenuro de cobre, son materiales semiconductores extrínsecos, con una alta conductividad eléctrica tipo *p*. El Cu_{2-x}Se sin tratamiento postdeposición exhibe resistencias de cuadro de entre 10 y 155 Ω/□, conductividades eléctricas de entre 1000 (Ω cm)⁻¹ - 6000 (Ω cm)⁻¹, dependiendo del espesor, de las condiciones de depósito y de los tratamientos postdeposición empleados. Los reportes en la literatura indican que el Cu_{2-x}Se con conductividad eléctrica $\sigma \approx 5000$ (Ωcm)⁻¹, tiene una movilidad de portadores $\mu_h \approx 2.5$ cm²/Vs y una concentración de portadores $p \approx 1.2 \times 10^{22}$ cm⁻³ (300 K) [174], lo cual da idea de los valores esperados para estas muestras.

La conductividad eléctrica del CuSe, es de entre 3 y 4 veces menor a la correspondiente al Cu_{2-x}Se de espesores semejantes, se observa un ligero decremento con el horneado a 300°C (50 mtorrs) y un posterior incremento con el horneado a 400°C (50 mtorrs), asociado a la formación del Cu₇Se₄.

Selenuro de Cobre Indio

Se reporta por primera vez, en este trabajo, una ruta alterna para la obtención de CuInSe₂, material importante en la fabricación de celdas solares de película delgada, a partir de procesos de horneado en vacío de muestras de In-Cu_{2-x}Se, donde la película de Cu_{2-x}Se se obtuvo a partir de la técnica de baño químico, vía selenosulfato de sodio.

El horneado de muestras de Cu_{2-x}Se-In, en atmósfera de aire a 300°C, produce una mezcla de Cu_{2-x}Se, In₂O₃ y CuInSe₂. La incorporación de la capa de In evita la formación de óxidos de cobre (figura IV.2.1). Las muestras de Cu_{2-x}Se:In, horneadas, poseen resistencias de cuadro de aproximadamente 20 Ω/□.

La transformación parcial de In-Cu_{2-x}Se a CuInSe₂ inicia a temperaturas superiores a 200°C para el horneado en aire (figura IV.2.3), y a 200°C para el horneado en nitrógeno a 7.5×10^{-7} torr (figura IV.2.4). Su cristalinidad aumenta con la temperatura de horneado. El tamaño de grano varía entre 18 nm y 23 nm para muestras horneadas en aire y en vacío, respectivamente, mientras que el del In₂O₃ es < 10 nm. Se reduce significativamente la intensidad de los picos de difracción del In₂O₃ en las muestras

horneadas en vacío, lo que permite mayor disponibilidad de In para la formación del CuInSe_2 .

Los valores de E_g para transiciones directas de las muestras de CuInSe_2 obtenidas del horneado de $\text{In:Cu}_{2-x}\text{Se}$, a 250°C y 300°C , bajo condiciones de vacío, son 1.44 eV y 1.19 eV, respectivamente (figura IV.2.6).

Todas las muestras de $\text{In:Cu}_{2-x}\text{Se}$, horneadas y sin hornear, exhiben una relativamente alta conductividad eléctrica tipo p . La R_{\square} de las muestras horneadas en aire varía de $10 \Omega/\square$ hasta $45 \Omega/\square$, conforme aumenta la temperatura de horneado. Las muestras horneadas en vacío son más resistivas; R_{\square} varía entre $20 \Omega/\square$ y $500 \Omega/\square$ como función de la temperatura de horneado (figura IV.2.7).

Propuestas de Aplicación de Selenuros de Metales (Cd, Cu, Bi y Zn) para la Obtención de Estructuras Fotovoltaicas

Las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de las películas delgadas de CdSe, Bi_2Se_3 , ZnSe y selenuro de cobre, obtenidas mediante la técnica DBQ, sometidos a distintos tratamientos postdeposición, los cuales son el objeto de estudio del presente trabajo, y cuyas características han sido descritas en este trabajo, hacen pensar que estos materiales pueden ser usados en la fabricación heteroestructuras fotovoltaicas. El presente trabajo describe las técnicas para la fabricación de: materiales ventana con conductividad tipo n , materiales intrínsecos, y materiales absorbedores con conductividad tipo p .

Se considera factible la utilización del $(i/n)\text{CdSe}$ (1.7 eV), $(i/n)\text{Bi}_2\text{Se}_3$ (1.06 eV), $(n)\text{ZnSe}$ (2.86 eV), $(p)\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ (1.16 eV), $(p)\text{CuInSe}_2$ (1.19 eV), y $(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, en la fabricación de heteroestructuras fotovoltaicas.

El espesor requerido de las películas de CdSe, $0.6 \mu\text{m}$, para evitar rompimiento dieléctrico, puede ser alcanzado mediante dos procesos de depósito sucesivos de aproximadamente 12 h de depósito a temperatura ambiente, mediante el procedimiento denominado como tartrato, o bien tres depósitos sucesivos de 16 h de duración, mediante la vía del citrato. Para el caso de películas de Bi_2Se_3 , es posible obtener espesores de $0.5 \mu\text{m}$ o ligeramente mayores, mediante un doble depósito de 12 h a 40°C vía DMSU, o bien, mediante un solo depósito de 5 h a 70°C vía DMSU, o 10 h a 60°C vía SSS. El

proceso de horneado es un tratamiento necesario para aumentar la cristalinidad del material, lo cual se traducirá en un aumento del factor de eficiencia de voltaje, η_2 , y consecuentemente, un aumento de la eficiencia global de la heteroestructura.

El uso del ZnSe como material ventana substituyendo al CdS en las heteroestructuras sugeridas en la tabla I.2, aumentará los valores del factor de eficiencia espectral, en virtud de su mayor brecha de energía, ~ 2.86 eV, obteniendo heteroestructuras del tipo $(n)\text{ZnSe}-(i)\text{CdSe}-p$, o bien utilizar semiconductores de brecha de energía aún mayor, para formar las heteroestructuras $(n)\text{In}_2\text{O}_{3-x}-(i)\text{CdSe}-p$, en las cuales para disminuir los problemas de acoplamiento de red entre materiales, es posible la introducción de una capa buffer entre el óxido de indio y el CdSe, dando lugar a la heteroestructura $(n)\text{In}_2\text{O}_{3-x}\text{-ZnSe}-(i)\text{CdSe}-p$.

Respecto al ZnO, puede ser utilizado como materia prima para la obtención materiales fuertemente extrínsecos tipo n , tales como el ZnO:F, el cual puede ser utilizado en estructuras fotovoltaicas del tipo heterounión, como material constituyente de la capa ventana, actuando como el material colector de la estructura fotovoltaica. El ZnO ha mostrado buena adherencia a los substratos de vidrio, lo cual le confiere la posibilidad de ser usado como película sustrato para el depósito de otros materiales semiconductores con problemas de adherencia a substratos de vidrio.

Se reportan las técnicas mediante las cuales se logra la preparación de heteroestructuras del tipo $(i/n)\text{CdSe}-(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ y $(i/n)\text{ZnSe}-(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, con las que es posible la fabricación de heteroestructuras fotovoltaicas, tales como las siguientes:

- (a) $(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}-(n)\text{CdSe}-(i)\text{CdSe}-p\text{-metal}$,
- (b) $(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}-(n)\text{ZnSe}-(i)\text{CdSe}-p\text{-metal}$,
- (c) $(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}-(i/n)\text{ZnSe}-(i/n)\text{Bi}_2\text{Se}_3-p\text{-metal}$,
- (d) $(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}-(i/n)\text{CdSe}/\text{ZnSe}-(i/n)\text{Bi}_2\text{Se}_3-p\text{-metal}$, etc.

En todas las heteroestructuras propuestas, la brecha de energía disminuye gradualmente, de material a material, lo cual es importante para disminuir la altura de la barrera de potencial en las regiones de unión de los materiales.

La capa p de las heteroestructuras antes propuestas, puede esta constituida por Cu_{2-x}Se o por CuInSe_2 , dando lugar a heterouniones del tipo $(n)\text{CdS}-(p)\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$, que exhiban valores de factores de eficiencia espectral de alrededor de 56 %, en analogía con

los resultados mostrados en la tabla I.3, para la heteroestructura de $(n)\text{CdS}-(p)\text{Cu}_2\text{Se}$ ($E_g = 1.1 \text{ eV}$) para la cual $\eta_1 = 56.46 \%$ para AM1. El uso de compuestos ternarios de Cu, inhibe la migración atómica de éste, aumentando la estabilidad de las heteroestructuras. Las heteroestructuras con CuInSe_2 como material absorbedor, que se proponen como factibles de fabricar, son:

- (a) $(n)\text{CdSe}-(p)\text{CuInSe}_2$,
- (b) $(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}-(n)\text{CdSe}-(i)\text{CdSe}-\text{CuInSe}_2\text{-metal}$,
- (c) $(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}-(n)\text{ZnSe}-(i)\text{CdSe}-\text{CuInSe}_2\text{-metal}$,
- (d) $(n^+)\text{In}_2\text{O}_{3-x}-(n)\text{ZnSe}-(p)\text{CuInSe}_2$, etc.

Conclusiones Generales

Se demostró que es posible obtener películas delgadas policristalinas, uniformes y especularmente reflectivas, de CdSe , Bi_2Se_3 , ZnSe , CuSe , y Cu_{2-x}Se , con espesores de entre $0.05 \mu\text{m}$ y $1.9 \mu\text{m}$, por la técnica de depósito en baño químico (DBQ), a temperaturas desde la ambiente hasta 90°C . Esta técnica se caracteriza por su simplicidad, su relativo bajo costo y capacidad de producir películas en áreas grandes sobre sustratos de distintas formas geométricas, a partir de baños químicos conteniendo el complejo de metal y el compuesto fuente de Se^{2-} . Se puede llevar a cabo en un laboratorio de química sin requerimientos especiales. Los compuestos fuente de Se^{2-} , Na_2SeSO_3 y DMSU , fueron preparados en el laboratorio, y produjeron películas delgadas libres de Se elemental. Considero que esta técnica es apta para su escalamiento a producción por lotes, sobre áreas grandes, con un requerimiento de solución de depósito de aproximadamente 5 l/m^2 .

Los procesos de horneado mejoran de manera significativa la cristalinidad del material, aumentando su tamaño de grano, lo cual se refleja en un corrimiento hacia el rojo del valor de la brecha de energía, debido a la reducción del efecto de confinamiento cuántico de los portadores.

Los resultados obtenidos sobre el depósito de las diferentes películas delgadas semiconductoras, sometidas a distintos tratamientos postdepósito, conducen, en el contexto de su aplicación en el desarrollo de heteroestructuras fotovoltaicas, a las siguientes conclusiones:

- Las películas delgadas de CdSe de 0.6 μm , requeridas como material intrínseco en las uniones *p-i-n*, pueden ser depositadas mediante dos depósitos sucesivos (vía tartrato) de 4 h cada uno, a 50°C. El horneado de estas películas, en aire durante 30 min a 400°C, las convierte en películas altamente fotosensibles.
- Las películas delgadas de ZnSe de 0.1 μm pueden ser obtenidas en 2 h a 50°C. Pueden emplearse como capa amortiguadora “*buffer*” entre el conductor transparente In_2O_3 y el absorbedor (*i*)CdSe, reduciendo el desacoplamiento estructural entre estos materiales. El In_2O_3 puede producirse sobre el ZnSe, por oxidación de una capa superficial de 10 nm de In, a 250°C – 300°C, obteniendo la heteroestructura $\text{In}_2\text{O}_{3-x}-(n)\text{ZnSe}(\text{In})-(i)\text{CdSe}$.
- Se pueden depositar películas delgadas de Bi_2Se_3 de 0.3 μm a $T < 40^\circ\text{C}$ y películas compuestas de $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ de hasta 0.5 μm en una inmersión y hasta 1.9 μm en triple inmersión, a 70°C. La brecha de energía de estos materiales horneados en nitrógeno (50 mtorr), entre 1.02 eV y 1.52 eV, los convierte en candidatos a materiales absorbedores. El espesor alcanzado en los materiales compuestos es apropiado para heteroestructuras *p-i-n*. El proceso de horneado de estos materiales debe ser modificado, usando una atmósfera rica en Se, para impedir la segregación del Bi, promoviendo de esta manera la formación de cristales de mayor tamaño, $\sim 1 \mu\text{m}$, e incrementando el producto movilidad – tiempo de vida, $\mu\tau$, en el material absorbedor tipo *i*.
- Las películas delgadas de Cu_{2-x}Se , son apropiadas como materiales semiconductores tipo *p*, en heteroestructuras *p-i-n*. Es posible obtener un material absorbedor a partir del horneado de películas de $\text{In-Cu}_{2-x}\text{Se}$, a temperaturas de entre 200°C y 300°C. Se puede mejorar el proceso introduciendo una atmósfera rica en selenio.
- Con los materiales reportados en este trabajo, es posible desarrollar una serie de celdas solares del tipo heterounión de películas delgadas, como las propuestas en las secciones de posibles aplicaciones.

Sugerencias para Investigación en Proyectos Futuros

- Durante el desarrollo de este trabajo se observó que el espesor de las películas delgadas obtenidas a partir de un solo proceso de depósito, está limitado por el agotamiento de los reactivos en el baño químico. Considero que es posible obtener películas de mayores espesores, y de mejor cristalinidad, si se mantienen constantes las concentraciones de los reactivos fuente de aniones y cationes (los cuales dan lugar a la precipitación del respectivo selenuro de metal), lo cual implica el diseño de un sistema de depósito por baño químico automatizado. De esta manera se podrían crecer películas de espesores de 1 μm o mayores, no se presentaría la etapa de espesor terminal, siendo la única limitante la adherencia de la película al sustrato
- Los procesos de tratamiento postdepósito de los materiales ventana, intrínsecos y absorbedores, son cruciales, para lograr las características y propiedades adecuadas para hacer factible su empleo en la fabricación de heteroestructuras fotovoltaicas. Entre éstas, aumentar el tamaño de grano del material semiconductor es una tarea primordial, para aumentar los parámetros involucrados en el transporte de portadores de carga: coeficientes de difusión, tiempos de vida media, movilidades de portadores, etc. La meta a alcanzar consiste en obtener materiales con tamaños de grano de entre 100 nm y 1 μm ; los tamaños de grano obtenidos en este trabajo son de entre 10 nm y 30 nm.
- Se considera que las estructuras fotovoltaicas propuestas en este trabajo pueden ser desarrolladas sobre sustratos de conductores eléctricos transparentes, tales como el $\text{SnO}_2:\text{Cl}$, material preparado por rocío pirolítico, durante el proceso de fabricación del vidrio flotado, lo que lo hace un material relativamente barato y de muy baja resistencia de cuadro; la estabilidad del $\text{SnO}_2:\text{Cl}$ en los baños químicos empleados para la preparación de los materiales descritos en este trabajo, ha sido probada, por lo que se sugiere iniciar la fabricación de las estructuras fotovoltaicas a partir de este material.

Lista de Artículos de Investigación

Algunos resultados presentados en esta tesis, han sido publicados en revistas de circulación internacional, y se han presentados en congresos internacionales. A continuación se presenta una lista de estos artículos de investigación:

- García V.M., Nair M.T.S. and Nair P.K., Formation of ZnSe:In₂O₃ Films by Air Annealing of ZnSe-In for Photonic Applications. *Appl. Phys. Lett.*, enviado en abril de 1998.
- Nair P.K., Nair M.T.S., García V.M., Arenas O.L., Peña Y., Castillo A., Ayala I.T., GómezDaza O., Sánchez A., Campos J., Hu H. Suárez R. y Rincón M., Semiconductor Thin Films by Chemical Bath Deposition for Solar Energy Applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **52** (1998) 313-344.
- García V.M., Nair M.T.S., Nair P.K. and Zingaro R.A., Preparation of highly photosensitive CdSe thin films by a chemical bath deposition technique. *Semicond. Sci. Technol.*, **11** (1996) 427-432.
- Gomezdaza O., García V.M., Nair M.T.S. and Nair P.K., Highly Photosensitive CdSe Thin Coatings by Screen Printing and Sintering Technique. *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 1987-1989.
- García V.M., Nair M.T.S., Nair P.K. and Zingaro R.A., Chemical deposition of bismuth selenide thin films usin N,N-dimethylselenourea. *Semicond. Sci. Technol.*, **12** (1997) 645-653.
- García V.M., George P.J., Nair M.T.S. and Nair P.K., CdSe:In-In₂O₃ Coatings with n-Type Conductivity Produced by Air Annealing of CdSe-In Thin Films. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 9 (1996) 2892-2895.
- Nair M.T.S., Nair P.K., García V.M., Peña Y., Arenas O.L., García J.C. and Gómez-Daza O. Chemically deposited thin films of sulfides and selenides of antimony and bismuth as solar energy materials. (Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XV), *International Symposium on Optical Science, Engineering and Instrumentation*, San Diego, julio 1997, SPIE Bellingham.

- Nair P.K., Nair M.T.S., García V.M., Gomez-daza O., Arenas Olga L., Peña Yolanda, Castillo Adelina, Ayala Ivonne T., Sánchez A., Campos J., Hu Hailin, Suárez, R. George P.J. and Zingaro R.A. Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications, *International Materials Research Congress*, Cancún, Mexico, 2-6 de septiembre de 1996. (Symposium 3:International Symposium on Solar Energy Materials; session 6 on Polycrystalline Semiconductors 2).
- Gómez-Daza O., García V.M., Nair M.T.S., y Nair P.K., Películas Gruesas de CdSe de Alta Fotosensibilidad por la Técnica de Serigrafía y Sinterizado. *XX Reunión de la Asociación Nacional de Energía Solar*, ANES México (Jalapa, Veracruz, México), octubre de 1996, 302-304.
- García V.M., Gómez-Daza O., Nair M.T.S., Nair P.K. y García J.C., Películas Delgadas de Selenuro de Cobre Químicamente Depositadas: Aplicación como Material Controlador de Radiación Solar, a ser presentado en la *Congreso de la Asociación Nacional de Energía Solar 1998*.

Bibliografía

- [1] *Renewable Energy Sources for Fuels and Electricity* edited by Thomas B. Johansson, Henry Kelly, Amulya K.N. Reddy and Robert H. Williams, Island Press (1993).
- [2] Chopra K.L., Das S.R., *Thin Film Solar Cells*, Plenum Press, New York (1983).
- [3] Fahrenbruch A.L. and Bube R.H., *Fundamentals of Solar Cells, Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Academic Press, USA (1983).
- [4] Moon P., *J. Franklin Inst.*, **20** (1940) 583.
- [5] Prince M.B., *J. Appl. Phys.*, **26** (1955) 534.
- [6] Loferski J.J., *J. Appl. Phys.*, **27** (1956) 777
- [7] deVos A. and Pauwels H.. *On the Thermodynamic Limit of Photovoltaic Energy Conversion. Appl. Phys.*, **25** (1981) 119-125.
- [8] Núñez R. A., *Estudio de Factibilidad del Uso de Nuevos Materiales Absorbentes en Celdas Solares Elaboradas por Depósito Químico, Tesis de Maestría, UACPyP – CCH – UNAM (1998).*
- [9] Gay R., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **47** (1997) 19-26.
- [10] Zweigart S., Sun S. M., Bilger G. and Schock H. W, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **41/42** (1996) 219-229.
- [11] Scheer R., Luck I., Sehnert H. and Lewerenz H. J., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **41/42** (1996) 261-270.
- [12] Schmid D., Ruckh M. and Schock H. W., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **41/42** (1996) 281-294.
- [13] Zegadi A., Yakushev M. V., Ahmed E., Pilkington R. D., Hill A. E. and Tomlinson R. D., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **41/42** (1996) 295-305.
- [14] Boiko M. E. and Medvedkin G. A., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **41/42** (1996) 307-314.
- [15] Nelson A. J., Gabor A. M., Contreras M. A., Mason A., Asoka-Kumar P. and Lynn K. G., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **41/42** (1996) 315-323.

- [16] Menezes S., Kessler J., Schmid D., Schock H. W. and Matson R. J. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41/42 (1996) 325-334.
- [17] Sites J. R. and Liu X., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41/42 (1996) 373-379.
- [18] Levi D. H., Moutinho H. R., Hasoon F. S., Keyes B. M., AhrenkieR. K. I., Al-Jassim M., Kazmerski L. L. and Birkmire R. W., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41/42 (1996), 381-393.
- [19] Licht S., The Electrochemical Society *Interface*, 6, 3 (1997) 34-39.
- [20] Contreras M. A., Tuttle J., Gabor A., Tennant A., Ramanathan K., Asher S., Franz A., Keane J., Wang L. and Noufi R., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41/42 (1996) 231-246.
- [21] Gabor A. M., Tuttle J. R., Bode M. H., Franz A., Tennant A. L., Contreras M. A., Noufi R., Jensen D. G. and Hermann A. M., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41/42 (1996) 247-260.
- [22] Dhere N. G. and Lynn K. W., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41/42 (1996) 271-279.
- [23] M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schäffler, T. Walter and H. W. Schock. *Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 41/42 (1996), pp. 335-343.
- [24] Hariskos D., Ruckh M., Rühle U., Walter T., Schock H.W., Hedström J. and Stolt L., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41/42 (1996) 345-353.
- [25] Walter T., Braunger D., Dittrich H., Köble Ch., Herberholz R. and Schock H. W. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41/42 (1996) 355-372.
- [26] Doshi P., Rohatgi A., Ropp M., Chen Z., Ruby D. and Meier D.L., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41/42 (1996) 31-39.
- [27] Zhao J., Wang A., Altermatt P.P., Wenham S.T. and M.A. Green, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41/42 (1996) 87-89.
- [28] Catalano A., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41/42 (1996) 205-207.

- [29] Buldhaupt L.F., Mickelsen R.A. and Chen W.S., *Proc. CdS/Cu₂S and CdS/Cu-Ternary Photovoltaic Cells Subcontractors In-Depth Review Meeting*, Washington, D.C. (1980), p. 1.
- [30] Kittel C., *Introducción a la Física del estado Sólido*, Reverté, España (1993), 3ra edición.
- [31] Mckelvey John P., *Física del estado sólido y de semiconductores*, Noriega-Limusa, México (1991), cuarta reimpresión.
- [32] Sze, S.M., *Physics of Semiconductors Devices*, John Wiley & Sons, USA (1981), 2nd. edition.
- [33] *Electronic Structura of Materials*, Oxford University Press, New York (1993).
- [34] Seto J.Y.W., *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 5247.
- [35] Baccarani G., Ricco B. And Spadini G., *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 5565.
- [36] Gupta P., Chaudhuri S. And Pal A.K., *J. Phys D: Appl. Phys.*, **26** (1993) 1709-1713.
- [37] Efros A.L., Efros A.L., *Fiz. Tekh. Poluprovodn.*, **16** (1982) 1209 [*Sov. Phys. Semicond.*, **90** (1982) 772]
- [38] Moskovits M., *Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters*, de G.Soles, (Amsterdam: North Holland, 1990), p. 397.
- [39] Brus L., *J. Phys Chem.*, **90** (1986) 2555.
- [40] Brajesh K.R., Bist H.D., Katiyar R.S., Nair M.T.S., Nair P.K., and Mannivannan A., *J. Appl. Phys.*, **82** 3 (1997) 1310-1319.
- [41] Nair S.V., Sinha S. and Rustagi K.C., *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 4098.
- [42] Houser O. And Beisalski E., *Chem-Ztg.*, **34** (1910) 1079.
- [43] Cashman R.J., *J. Op. Soc. Am.*, **36** (1946) 356.
- [44] Bode D.E., *Proc. Natl. Elec. Conf.*, **19** (1963) 630.
- [45] Bode D.E., T.H. Johnson T.H. and B.N. Maclian, *J. Appl. Opt.*, **4** (1965) 359.
- [46] Bode D.E., *Physics of Thin Films*, vol. 3 (Eds. G.Hass and R.E.Thum), Academic Press (1966), New York.
- [47] Kitaev G.A., Uritskaya A.A. and Mokrushin S.G., *Soviet J. Phys. Chem.*, **39** (1965) 1101.

- [48] Lundin A.B. and Kitaev G.A., *Inorg. Mater.*, **1** (1965) 2107.
- [49] Kitaev G.A., Mokrushin S.G. and A.A. Uritskaya, *Colloid J.*, **27** (1965) 38.
- [50] Fofanov G.M. and Kitaev G.A., *Soviet J. Phys. Chem.*, **14** (1969) 322.
- [51] Kitaev G.A. and Terekhova T.S., *Soviet J. Phys. Chem.*, **15** (1970) 25.
- [52] Kitaev G.A. and Sokolova T.P., *Soviet J. Phys. Chem.*, **15** (1970) 167.
- [53] Sharma N.C., Pandya D.K., Sehgal H.K. and Chopra K.L., *Mater. Res. Bull.*, **11** (1976) 1109.
- [54] Sharma N.C., Kainthla R.C., Pandya D.K. and Chopra K.L., *Thin Solid Films*, **60** (1979) 55.
- [55] Kainthla R.C., Pandya D.K. and Chopra K.L., *J. Electrochem. Soc.*, **127** 2 (1980) 277-283.
- [56] Kaur I., Pandya D.K. and Chopra K.L., *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 943.
- [57] Chopra K.L., Kainthla R.C., Pandya D.K. and Thakoor A.P., *Physics of Thin Films*, edited by G. Hass, M.H. Francombe and J.L. Vossen (Academic, New York, 1982), vol. **12**, p. 201.
- [58] Lokhande C.D., *Mater. Chem. Phys.*, **127** (1991) 1 (and references therein).
- [59] Grozdanov I., *Semicond. Sci., Technol.*, **9** (1994) 1234-1241.
- [60] Huang L., Nair P.K., Nair M.T.S., Zingaro R.A. and Meyers E.A., *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2536.
- [61] Nair P.K., Huang L., Nair M.T.S., Hu H., Meyers E.A. and Zingaro R.A., *J. Mater Res.*, **12** (1997) at press.
- [62] Stanley A.G., Cadmium Sulfide Solar Cells, in *Applied Solid State Sciences*, vol. **5**, ed. R. Wolf, Academic Press, New York (1975) p-251.
- [63] Svechnikov S.V. and Kaganovich E.B., *Thin Solid Films*, **66** (1980) 41-54.
- [64] Reddy G.B., Dutta V., Pandya D.K., Chopra K.L., *Solar Energy Materials*, **15** (1987) 383; **15** (1987) 153.
- [65] Estrada-Gasca C., Alvarez-García G., Cabanillas R.E. And Nair P.K., *Renewable Energy*, **2** (1992) 477; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **25** (1992) 1142.
- [66] Nair P.K., Nair M.T.S., Fernández A. and Ocampo M., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22** (1989) 829.

- [67] Estrada-Gasca C., Alvarez-García G. And Nair P.K., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **26** (1993) 1304.
- [68] Boudreau R.A. and Rauh R.D. *J. Electrochem. Soc.*, **130**, (1983) 513.
- [69] Rincón M.E., Sánchez M., Olea A., Ayala I. And Nair P.K., *Solar Energy Mater. And Solar Cells*, **52** (1998) 399-411.
- [70] Savadogo O., Chemically and electrochemically deposited thin films for solar energy materials, International Materials Research Cóng.: Symposium on Solar Energy Materials, Cancún, 2-5 sept. 1996.
- [71] Basol B. And Kapur V., *IEEE Trans. Electron Dev.*, **37** (1990) 418.
- [72] Tuttle T.R., Catreras M.A., Ward J.S. Tennant A.L., Ramanathan K.R., Keane J. And Noufi R., *Proc SPIE*, **2531**, ed. C.M. Lampert, et al., SPIE, Bellingham (1995) 194.
- [73] Mickelsen M.A. and Chen W.S., *Appl. Phys., Lett.*, **36** (1980) 371.
- [74] Rothwarf A., *Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, San Diego, CA, IEEE, New York (1982) 791.
- [75] Basol B.M., Kapur V.K., Halani A, and Leidholm C., *Annual Report, Photovoltaic Subcontract Program FY 1991*, ed. K.A. Summers, Golden NREL, p. 50.
- [76] Savadogo O. And Mandal K.C., *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) 12.
- [77] Savadogo O. and Mandal K.C., *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 10 (1994) 2871-2877.
- [78] Savadogo O. And Mandal K.C., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **27** (1994) 1070.
- [79] Nair P.K., García V.M., Hernández A.B. and Nair M.T.S., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **24** (1991) 1466.
- [80] Nair P.K., Gomezdaza O. and Nair M.T.S., *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **1** (1992) 139.
- [81] Nair P.K., Nair M.T.S., Gomezdaza O. And Zingaro R.A., *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 1085.
- [82] Ermolovich I.B. and Shtrum E.L., *Thin Solid Films*, **22**, 157 (1974).
- [83] Sorbier J.P., Qualid J. and Martinuzzi S., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **12**, 2323 (1979).

- [84] Wynands Henry and Cocivera Michel, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 7 (1992) 2052-2057.
- [85] Gracia-Jiménez J.M., Olvera J., Silva-González R. and Martínez-Montes G., *J. Appl. Phys.*, **42**, 5280 (1971).
- [86] Pavaskar N.R., Menezes C.A. and Sharma A.P.B., *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 743 (1977).
- [87] Cachet H., Cortes R., Froment M., Maurin G. and Shramchenko N., *J. Electrochem. Soc.*, **144** 10 (1997) 3583-3589.
- [88] Reichman J. and Russak M. *J. Electrochem. Soc.*, **131**, (1984) 796.
- [89] Mandal K.C., Savadogo O., *Journal of Materials Science Letters*, 10 (1991) 1446-1448.
- [90] Madelung O., *Semiconductors, Other than Group IV Elements and III-V Compounds*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1992, p. 29, 51.
- [91] Abriskov N.Kh., Bankina V.F., Poretskaya L.V., Shellimova L.E. and Skudnova E.V., *Semiconducting II-VI, IV-VI, and V-VI Compounds*, Plenum Press, New York (1969).
- [92] Kainthla R.C., Pandya D.K. and Chopra K.L., *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 99.
- [93] Mondal A., Chaudhuri T.K. and Pramanik P., *Solar Energy Materials*, **7** (1983) 431-438.
- [94] Hodes G., Albu-Yayor A., Decker F. and Motisuke P., *Physical Review B*, **36**, 8 (1987) 4215-4221.
- [95] Heid A.H. and Mahmoud S., *Journal of Materials Science*, **11**, (1992) 937-940.
- [96] Nair M.T.S., Nair P.K., Zingaro Ralph A. and Meyers Edward A., *J. Appl. Phys.*, **74**, 3 (1993) 1879-1884.
- [97] Chopra Kasturi Lal and Das Suhit Ranjan, *Properties of Thin Films for Solar Cells*, Plenum Press, New York and London (1969).
- [98] Kutra J., Sakalas A., Zindulis A. and Zuk V., *Thin Solid Films*, **55** (1978) 421.
- [99] Gorer S. A and Hodes G., *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 5338.
- [100] Nair M.T.S., Nair P.K., Pathirana H.M.K.K., Zingaro Ralph A. and Meyers Edward A. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 10 (1993) 2987-2994.

- [101] Zingaro Ralph A., Bennett Frank C. Jr. and Hammar G.W., *Journal of Organic Chemistry*, **18**, 3 (1953) 292-296.
- [102] Zingaro R.A. and Skovlin D.O., *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 42 (1964).
- [103] Kitaev G.A., Uritskaya A.A., Yatlova L.E., Terekhova T.S. and Dzyuba T.I., *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **35**, 12 (1990) 1744-1746.
- [104] Mahapara P.K. and Dubey A.R., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **32** (1994) 29-35.
- [105] Nair M.T.S., Nair P.K., Zingaro R.A. and Meyers E.A., *J. Appl. Phys.*, **75** (1994) 1557.
- [106] Nair P.K., Nair M.T.S., García V.M., Arenas O.L., Peña Y., Castillo A., Ayala I.T., Gómezdaza O., Sánchez A., Campos J., Hu H., Suárez R. and Rincín M.E., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (at press, 1997).
- [107] Bube R.H., *Photoconductivity of Solids*, (New York: Wiley, 1962) p. 233.
- [108] Ritter E., *Physics of Thin Films* vol. 8, de. G.Hass, M.H. Francombe and R.W. Hoffman, (Academic: New York, 1975) p. 34.
- [109] Nicolau Y.B., Dupuy M. and Brunel M., *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 2915 - 2924.
- [110] Nair P.K. and Nair M.T.S., *Semic. Sci. Technol.*, **7** (1992) 239.
- [111] Nair M.T.S. and Nair P.K., *Semic. Sci. Technol.*, **6** (1991) 132.
- [112] Nair M.T.S., Nair P.K. and Campos J., *Thin Solid Films*, **161** (1988) 21.
- [113] Garuthara R. and Levine S., *J. Appl. Phys.*, **80** (1996) 401.
- [114] Bube R.H., *Photoelectronic Properties of semiconductors*, (Cambridge University Press, 1992) p. 20.
- [115] García V.M., Nair M.T.S., Nair P.K. and Zingaro R.A., *Semicond. Sci. Technol.*, **11** (1996) 427-432.
- [116] Orton J.W., Goldsmith B.J., Chapman J.A. and Powell M.J., *J. Appl. Phys.*, **53** (1982) 1602.
- [117] Micheletti F.B. and Mark P., *Appl. Phys. Lett.*, **10** (1967) 136.
- [118] Bube R.H., *Photoelectronic Properties of semiconductors*, (Cambridge University Press, 1992) p. 83,90 y 100.

- [119] Black J., Conwell E.M., Seigle L and Spencer W., *J. Phys. Chem. Solids*, **2** (1957) 240-251.
- [120] Sobolev V.V., Kramar V.M., Kozlova S.G. and Temchuk G.I., *Sov. Phys. Semicond.*, **23**, 8 (1989) 889-890.
- [121] Horák J., Stary Z., Losták P and Pancir J., *J. Phys. Chem. Solids*, **51** 12 (1990) 1353-1360.
- [122] Stordeur M., Ketavong K.K., Priemuth A., Sobotta H. and Riede V., *Phys. Stat. Sol.*, **169** (1992) 505-514.
- [123] Goldsmid, *Electronic Refrigeration*, Pion, (1986) 103.
- [124] Boyer A. and Charles E., *Thin Solid Films*, **203** (1991) 289-295.
- [125] Wada H., Morimoto J., Miyakawa T. and Irie T., *Mat. Res. Bull.*, **26** (1991) 179-186.
- [126] Jacob K.J., Pradeep B. and Mathai E., *Solid State Communications*, **83**, 7 (1992) 501-503.
- [127] Jacob K.J., Pradeep B. and Mathai E., *Solid State Communications*, **85**, 10 (1993) 879-871.
- [128] Kotrly S., Sramkova J., Chadima R. and Cermak J., *Analyst.*, **118** (1993) 70-83.
- [129] Fouad S.S., Morsy H.M., Talaat H.M. and EL-Tawab M.E., *Phys. Stat. Sol. (b)*, **183** (1994) 149-157.
- [130] Geminov V.N., Kopév I.M., Svechnikova T.E, Stark N.K. and Chizhevskaya S.N., *Fizika i Khimya Obrabotki Materialov*, **19**, 3 (1985) 132-138.
- [131] Ivanova L.D., Granatkina Yu ., Polikarpova and Smirnova E.I., *Neorg. Material. (Engl. Transl.)*, **28** (1992) 759.
- [132] Regel L.L. and Nghi N.T., *Acta Astronautica*, **11** (1984) 155-162.
- [133] Such S.Y. and Craighead H.G., *Optical Engineering*, **26**, 6 (1987) 524-528.
- [134] Bhattacharya R.N. and Pramanik P., *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 332.
- [135] Pramanik P., Bhattacharya R.N. and Mondal A., *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 1857.
- [136] Boyer A. and Charles E., *Le Vide, Les Couche Minces*, **256** (1991) 99-105.
- [137] Atmani H., Coquerel G. and Vautier C., *Thin Solid Films*, **177** (1989) 239-244.

- [138] Kaur Y., Pandya D.K. and Chopra K.L., *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 943.
- [139] Nair P.K. and Nair M.T.S., *Solar Cells*, **22** (1987) 103.
- [140] Barret C.S. and Massalski T.B., *Structure of Metals*, New York: McGraw-Hill (1966) p. 155.
- [141] Nair P.K., Campos J., Sánchez A., Baños L. and Nair M.T.S., *Semicond. Sci. Technol.*, **6** (1991) 393.
- [142] Nair P.K., Nair M.T.S., Pathirana H.M.K.K., Zingaro R.A. and Meyers E.A., *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 754.
- [143] Lide D.R., *CRC Handbook of Physics and Chemistry*, 71st edition, Boca Raton, FL: CRC Press (1990-91) 12-61.
- [144] van de Hulst H. C., *Light Scattering by Small Particles*, New York: Dover (1981) p. 114.
- [145] Nair M.T.S. and Nair P.K., *Semicond. Sci. Technol.*, **5** (1990) 1225.
- [146] Kocman V. and Nuffield E.W., *Acta Crystallogr. B.*, **29** (1973) 2528.
- [147] Estrada C.A., Nair P.K., Nair M.T.S., Zingaro R.A. and Meyers E.A., *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 802-806.
- [148] Garcia J.C., Brun G., Liautard B., Tedenac J.C. and Maurin M., *Mater. Res. Bull.*, **25** (1990) 241.
- [149] García V.M., "Superficies Selectivas de Sulfuros Metálicos Químicamente Depositados para aplicaciones Solares", Tesis de Maestría, Colegio de Ciencias y Humanidades de la UNAM, (1991).
- [150] Weast R.C., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 66st edition, Boca Raton, FL: CRC Press (1985-1986) :B-222.
- [151] Weast R.C. and Lide D.R. (eds.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th edn., CRC Press, Boca Raton, FL, (1990) p. E-11.
- [152] Devaney W.E., Mickelsen R.A. and Chen W.S., Proc. 18th IEEE Photovoltaic Spec. Conf., (1985) 1733.
- [153] Sharma N.C., Pandya D.K., Sehgal H.K. and Chopra K.L., *Thin Solid Films*, **42** (1977) 383.

- [154] Estrada C.A., Zingaro R.A., Meyers E.A., Nair P.K. and Nair M.T.S., *Thin Solid Films*, **247** (1994) 208-212.
- [155] Doña J.M. and Herrero J., *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 764-770.
- [156] Pramanik P. and S. Biswas, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 350.
- [157] Parbrook P.J., Kamata A. and Uemoto T., *Journal of Crystal Growth*, **128** (1993) 639-645).
- [158] Koh, K.W., *J. of Crystal Growth*, **186** 4 (1998) 528-534.
- [159] Gotoh J., Kobayashi T., Shirai H., Hanna J. and Shimizu Y., *Japanese Journal of Applied Physics*, **29**, 10 (1990) L1767 - L1770.
- [160] Fujiwara, S., *J. of Crystal Growth*, **186** 4 (1998) 67-78.
- [161] Arenas O.L. Nair M.T.S. and Nair P.K., *Semicond. Sci. and Technol.*, **12** (1997) 1323-1330.
- [162] Jiménez-González A. and Suárez-Parra R., *Journal of Crystal Growth*, **167** (1996) 649-655.
- [163] Sanchez Juarez, Aarón, *Óxido de Zinc Impurificado con Flúor Preparado por Rocío Pirolítico para Aplicaciones Fotovoltaicas*, Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias - UNAM, México (1995).
- [164] George P.J., Sánchez A., Nair P.K. and Nair M.T.S., *Appl. Phys Lett.*, **66** (1995) 3624.
- [165] George P.J., Sánchez A., Nair P.K. and Huang L., *Journal of Crystal Growth*, **158** (1996) 53-60.
- [166] Wilson A.J.P., *Mathematical Theory of X-Ray Powder Diffractometry*, Gordon Breach, New York (1963), p. 92.
- [167] Frank G., Kauer E. and Köstlin H., *Thin Solid Films*, **77** (1981) 107.
- [168] García V.M., George P.J., Nair M.T.S. and Nair P.K., *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 9 (1996) 2892-2895.
- [169] Nair M.T.S., Peña Y., Campos J., García V.M. and Nair P.K., *J. Electrochem. Soc.*, (aceptado para su publicación en 1998).
- [170] Nair M.T.S., Nair P.K., García V.M., Peña Y., Arenas O.L., García J.C. and Gómez-Daza O., (*Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy*

- Conversion XV*), *International Symposium on Optical Science, Engineering and Instrumentation*, San Diego, (julio 1997) SPIE Bellingham.
- [171] Nair P.K., García V.M., Fernández A.M., Ruiz H.S. y Nair.M.T.S., *Journal of Physics D: Appl. Phys.*, **24** (1991) 441-449.
- [172] García V.M., Nair M.T.S. y Nair P.K., *Solar Energy Materials*, **23** (1991) 47-59.
- [173] Shafizade R.B., Ivanova I.V. and Kazinets M.M., *Thin Solid Films*, **55** (1978) 211.
- [174] Okimura H., Matsumae T. and Makabe R., *Thin Solid Films*, **71** (1978) 53-59.
- [175] Buldhaupt L.F, Mickelson R.A., Stewart J.M, and Chen W.S., *Emerging Materials Systems for Solar Cell Applications -Cu_{2-x}Se*, Boeing Aerospace Company, Final Report DE-AC04-79Et-23005 (April 1980).
- [176] Hermann A.M. and Fabick L., *Journal of Crystal Growth*, **61** (1983) 658-666.
- [177] Sebastian P.J. and Pattabi M., *J.Phys. D: Appl. Phys.*, **25** (1992) 981-985.
- [178] Tonejc A. , Ogorelec Z. and Mestnik B., *J. Appl. Cryst.*, **8** (1975) 375.
- [179] Sakuma T. and Shibata K., *J. of Phys. Soc. of Japan*, **58**, 9 (1989) 3061-3064.
- [180] Yakamoto K. and Kashida S., *J. of Solid State Chemistry*, **93** (1991) 202-211.
- [181] Korzhuev M.A., Bankina V.F., Korolkova I.G., Sheina G.B. and Obratsova E.A., *Phys. Stat. Sol. (A)*, **123** (1991) 131 -137.
- [182] Massaccesi S., Sanchez S. and Vedel J., *J. of Electrochem. Soc.*, **140**, 9 (1993) 2540-2546.
- [183] Harman S.K. and Santhanam K.S.V., *Thin Solid Films*, **238** (1994) 21-26.
- [184] Grozdanov I., *Synthetic Metals*, **63** (1994) 213-216.
- [185] Mondal A. and Pramanik P., *Journal of Solid State Chemistry*, **47** (1983) 81-83.
- [186] Mondal A. and Pramanik P., *Journal of Solid State Chemistry*, **55** (1984) 116-119.
- [187] Padam G.K., *Thin Solid Films*, **150** (1987) L89-L92.
- [188] Early, *Am. Mineral.*, **35** (1950) 337.
- [189] Swanson F., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.* 539, **11** (1953) 23.
- [190] Morimoto K., *Science*, **152** (1966) 345.
- [191] De Montreuil L., *Econ. Geol.*, **70** (1975) 384.
- [192] Effenberg H., Pertik, *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, **197** (1981).
- [193] Stevels J., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **90** (1971) 273.

- [194] Chen W.S., Stewart J.M. and Mickelson R.A., *Appl. Phys. Lett.*, **46** (1985) 1.
- [195] Hedestrom J., Ohlsen H., Bodegard M., Kylner A., Slofts L., Hariskos D., Ruckh M. and Schock H.W., 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Louisville, KY, (10-14 may 1993) p. 364.
- [196] Mitchell K.W. and Lui H.I., Proc. 20th. IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Las vegas, (26 - 30 sept. 1988) p. 1461.
- [197] Adurodija F.O., Carter M.J. and Hill R., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **37** (1995) 203-216.
- [198] Miyake H. and Sugiyama K., *J. of Crystal Growth*, **156** (1995) 404-409.
- [199] Miyake H., Ohtake H. and Sugiyama K., *J. of Crystal Growth*, **125** (1992) 548.
- [200] Chung Yang L., Xiao H.Z., Rockett A., Shafarman W.N. and Birkmire R.W., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **36** (1995) 445-455.
- [201] Pal R., Chattopadadhyay K.K., Chadhri S. and Pal A.K., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **33** (1994) 241-251.
- [202] Garg Archana, Balakrishan K.S. and Rastogi A.C., *J. Electrochem. Soc.*, **146** 6 (1994) 1566-1572.
- [203] Schock H.W., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **34** (1994) 19.
- [204] Zweigart S., Schmid D., Kessler J., Dittrich H. and Schock H.W., *J. of Crystal Growth*, **146** (1995) 233.
- [205] Suri D, Negpal K. and Chadha G, *J. Appl. Crystallogr.*, **22** (1989) 578.